



表界面分子自组装与调控*

万立骏 刘 嘉

(中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘要 表界面分子自组装与调控是分子科学研究的前沿课题之一。研究表界面分子组装与调控有助于深入理解对分子吸附、分子间相互作用和吸附组装结构等科学问题,有助于发展新型纳米材料,制备新型纳米器件。本文以本课题组近年研究为主,介绍利用扫描隧道显微技术研究固体表面分子吸附组装以及如何调控分子组装结构的部分结果,包括分子吸附,主客体分子组装,组装结构调控等内容,并分析展望了该研究领域的发展趋势。

关键词 表面分子吸附,自组装,表界面,扫描隧道显微技术,纳米科学技术

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2011.07.008



万立骏院士

自 组 装 组 织 (self-assembly) 或自组装单层 (self-assembled monolayer, SAM) 是指源于原子、分子以及原子集团或分子集团间的相互作用,由原子、分子以及它们的集团构成的结构。自组装是一过程,多是原子、分子、分子团以及纳米颗粒

等结构单元在一定条件下依赖非共价键的作用力,如氢键、范德华力、静电力、疏水作用力、 π - π 堆积作用、阳离子- π 吸引作用等自发结合成热力学稳定、结构确定、性能特定的聚集体的过程。自组装的结果是得到自组装组织。自组装也具有方法学意义,一方面它涉及化学、材料及生物学中的重要问

题,另一方面被认为是制备分子纳微型器件的技术。这种技术有很多特点,例如它能消除人类劳动可能产生的失误和损耗,新的组装结构可能产生新奇的性能。近 10 余年,科学家开始有意识地设计包含自组装原理的结构和功能系统。

表面自组装是指原子或分子,或它们的集团在物质表面(如固体表面或液体表面)发生的自组装。除了与原子或分子,或它们的集团的本身性质有关之外,表面自组装还与基底有关,即组装结构的形成,除了与非共价键的作用力(如分子间的相互作用)有关之外,还与分子或原子与基底之间的相互作用等化学作用有关。表面自组装和调控是构筑表面纳米结构的重要技术方法,也是分子科学和表面纳米研究的重要前沿领域^[1]。

近年来,我们将实验、仪器改造和理论研究相结合,利用电化学隧道扫描显微镜 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 技术和分子组装技术,以表界面的分子吸附、组装和反应为重点,对表界

* 收稿日期:2010 年 11 月 23 日

面的形成、结构和性质进行了系统研究。本文简要综述本课题组近年在分子吸附,主客体分子组装,组装结构调控等方面的研究内容,分析并展望了该领域未来的发展趋势。

1 表面分子吸附和主客体自组装

表面分子结构的形成始于分子在表面的吸附。吸附的过程是平衡过程,稳定的吸附以及组装和结构形成与热力学和动力学有关,直接影响表界面的性质。研究其中的科学问题,必须首先将分子吸附组装在表面。通过不断探索,我们建立和发展了表面分子组装的系列方法,包括电位控制法、溶剂调控法、浸渍法等,并建立了结构设计、结构构筑、理论模拟、原位电化学 STM 表征和性能测量的系统研究表面分子组装的方法,成功实现了多种分子在多种基底表面的有序组装。

1.1 基于形状选择性的主客体自组装^[2]

在主客体化学中,主体分子空穴的大小、形状以及和客体分子的匹配程度对主客体复合物的形成起了决定性的作用。通常而言,主体空穴与客体分子的形状、大小匹配得越好,形成的主客体复合物的结构就越稳定。这也是指导人们选择合适的主客体模板和客体功能性分子的基本原则。

利用寡聚亚苯基乙炔撑作为主体分子模板,构建了与蒽分子配合的主客体组装结构^[3]。主体模板形成的空穴宽度与蒽分子的直径大小相匹配,空穴长度与两个蒽分子的直径大小相匹配,空穴中可以填入 1—2 个蒽分子(图 1)。通过在制备样品时调控主体模板分子与客体分子的比例,获得了填入不同数量的蒽分子的主客体复合结构。

陈婷等使用了一种大环分子作为主体分子模板,在此模板的上面固定了形状与大环分子对称性相匹配的大环配合物客体分子,图 2(a)和 2(c)分别是大环分子分别与正方形和长方形的配合物形成的主客体双层结构 STM 图。主体分子的单胞在客体分子加入前后并没有改变,客体分子外延生长在主体分子模板上面,说明主客体分子形状的匹配程度非常好^[4]。该工作系统研究了第一层自组装单

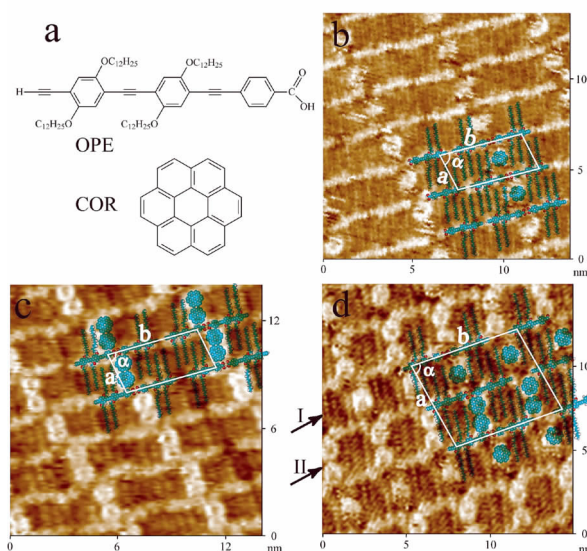


图1 主体寡聚亚苯基乙炔撑与客体蒽分子形成的主客体自组装结构

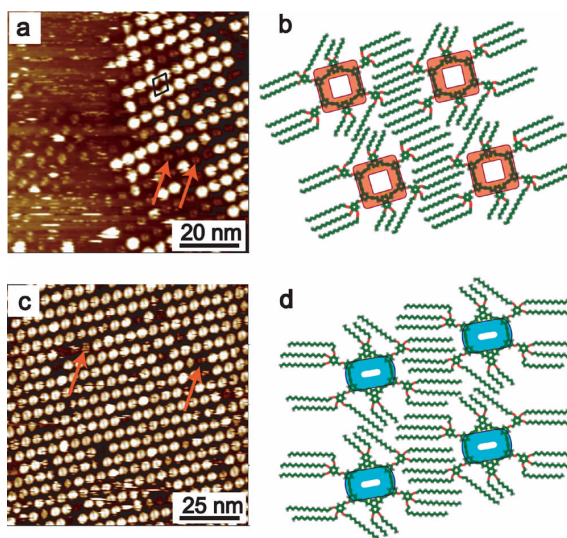


图2 大环化合物作为模板与配合物客体分子形成主客体自组装结构

层膜模板对第二层客体分子自组装选择性的问题,对于以自组装单层膜为基底生长三维复杂的自组装结构具有重要的科学意义。

1.2 基于作用位点的主客体自组装

影响主客体组装识别的另一因素是主体分子和客体分子之间存在的选择性作用位点。当主体分子与客体分子含有相互作用位点(如氢键、配位键等)时,合理利用这些位点的方向性和选择性,就可以得到不同的主客体组装结构,如图 3。

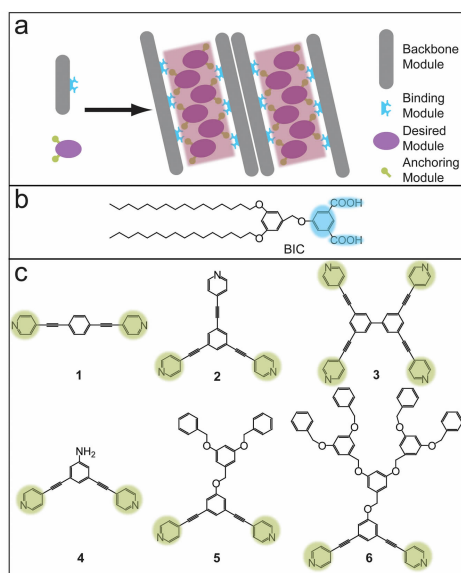


图3 利用主体分子与客体分子相互作用位点的方向性和选择性,设计构筑不同尺寸的线状主客体自组装结构

张旭等利用 BIC 分子(分子结构见图 3(b))在高定向裂解石墨表面(HOPG),利用主体分子和客体分子含有的相互作用位点,设计构筑了一种柔性的线状主体分子模板,主体模板内侧含有带能形成氢键的羧基,如图 3(a),这些羧基可以作为选择客体分子的作用位点,通过氢-氮原子间的氢键和含有双吡啶基团的不同客体分子进行自组装,如图 3(c),将含有双吡啶基团的不同客体分子成功地填入主体分子模板,并且发现主体线状模板可以根据客体分子形状的不同调整模板的宽度^[5]。这种柔性主体分子模板使人们在表面引入各种功能分子成为了可能。通过改变与双吡啶基团相连接的官能团,可以达到对表面自组装膜“功能可控”的目的。

2 表面调控

实现表面组装结构的调控是当前分子科学和纳米科学研究的又一挑战,对于探索分子反应规律,对催化、电化学、光化学以及研制分子纳米器件

等具有重要意义。我们利用电化学 STM 技术和外场诱导技术(包括改变溶剂,引入热场、光激发及电场等)原位研究了多种分子吸附组装体系的表面反应,并在某些体系中实现了组装结构的调控^[1]。

2.1 溶剂诱导

溶剂在自组装过程中一般起分散溶质分子的作用,但在研究树枝状分子在 HOPG 表面的自组装过程中发现,溶剂辛醇发挥了协同自组装的作用(图 4)^[6]。当溶质的浓度逐渐降低时,其在 HOPG 表面的自组装结构由紧密排列的线状结构转变到比较疏松排列的四边形结构,最后转变为结构疏松的六边形结构。在分子自组装过程中,溶剂辛醇与树枝状分子发生氢键和范德华相互作用,对自组装结构起到了稳定作用。这项工作使人们对溶剂在分子自组装过程中发挥的作用有了更深入、更全面的理解。

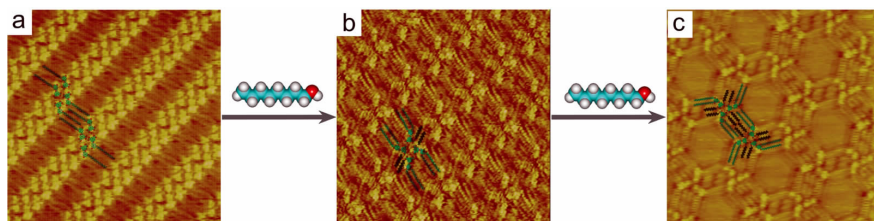


图4 由于溶剂共吸附导致树枝状分子在 HOPG 表面自组装结构的一系列转变

2.2 利用热调控表面自组装结构

分子在固体表面吸附形成自组装结构的过程中,依靠分子-基底及分子-分子之间作用力的协同作用,受控于分子组装的动力学过程和热力学过程,最终趋于表面自由能较小的稳定或亚稳定结构。在温度较高时,分子的热运动比较显著,因而能够更充分地调整自身的精细结构以达到热力学最稳定的状态。另外,已知的许多化合物随温度的不同能够改变结构,甚至发生反应。因此,热调控是调控分子表面自组装结构的一种有效方法。

我们利用热调控研究了表面自组装分子的顺反异构及手性变化^[7]。DOB 分子 BF_2 取代的联碳酰基类衍生物,在电致发光、电子输运等领域具有应

用价值。室温下,DOB 分子在石墨表面的自组装结构如图 5 所示。DOB 分子形成高度有序的条垄状结构。图中的亮垄对应 DOB 分子的核部分,而暗槽对应分子的烷基链部分。分子采取肩并肩的方式形成条垄,这与分子顺式结构核的近直线型及氟原子和相邻分子苯环上的氢原子形成氢键有关。这一分子结构对应于 DOB 分子的反式结构。同时,发现该分子组装组织具有手性结构。

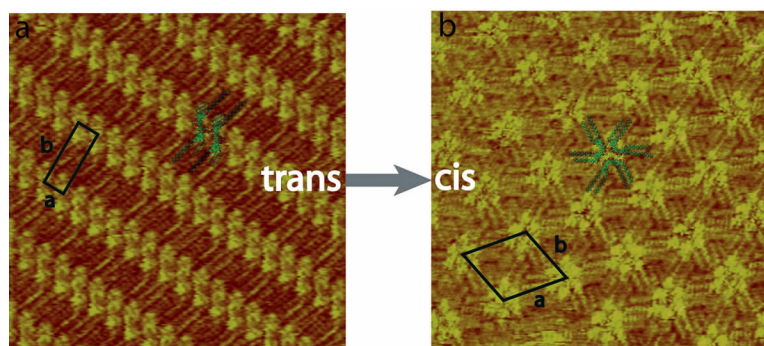


图 5 DOB 自组装结构加热后由反式结构转变为顺式结构

当样品在 130℃ 退火后降至室温,DOB 分子的组装结构发生了显著的变化,如图 5b 所示。分子在表面形成了花状的聚集体,以这种聚集体为基本单元,DOB 分子形成了有序的六次对称结构。高分辨 STM 图像显示,每个花状聚集体的基本单元是由 3 个 DOB 分子通过氢键作用形成。分子形貌与顺式结构的近似直线型不同,呈顺式的“V”型结构,且每个分子的四条烷基链全部吸附于石墨表面。这说明加热使分子发生反式到顺式的转变,而这种转变导致分子在石墨表面由条垄状结构转变为花状六次对称结构。同时,手性结构也转变为非手性结构。

2.3 利用光激发调控表面自组装结构

光反应在光信息存储、光电器件、传感器和光催化等许多领域扮演着重要的角色。

利用光激发可以有效地调控表面组装结构,并显示出在分子纳米器件研究方面巨大的潜在应用价值。

二苯乙烯或偶氮类分子的光致顺反异构是一类比较简单的光反应。许利苹等利用光激发调控了偶氮苯并 15-冠-5 在 Au(111) 表面的吸附结构^[8]。分子的光异构反应如图 6(a) 所示,反应前后分子结构变化十分明显。图 6(b) 是反式分子在金表面吸附结构的高分辨 STM 图,其左上角的小插图是 Au

(111) 基底的 STM 图像。可以看出,分子在 Au(111) 表面形成有序的组装结构,每个分子呈哑铃形且平躺于 Au(111) 表面,具有凹陷的环形结构对应于冠醚环部分,连接两个环的亮线则是偶氮苯部分。图 6(c) 是根据高分辨 STM 图像和理论模拟得到的分子吸附模型。

在离位对样品进行紫外光照射后,偶氮苯并 15-冠-5 发生光异构化。图 7(a) 是光异构化后分子在 Au(111) 表面的吸附结构。分子的自组装组织是由许多小畴区组成,其对称性明显不同于光照前。分子形状也发生了变化。图 7(b) 是图 7(a) 中框线区域的放大图,每个分子表现为由两个椭圆形长点组成的“V”型,这与分子的顺式结构相对应。图 7(c) 是吸附层的结构模型。光照后,偶氮苯并 15-冠-5 的顺式异构体对称性和排列方式比较复杂,这导致了其分子组装结构缺陷增加,有序畴区尺寸减小。这一结果为分子的光异构化提供了直接证据。

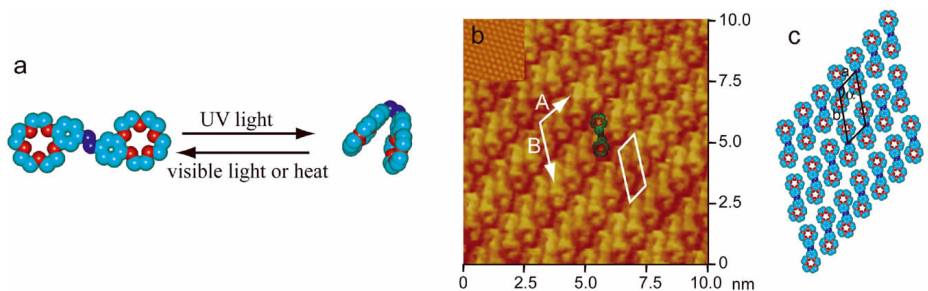


图 6 (a)偶氮苯并 15-冠-5 分子的光异构可逆反应原理,(b)光反应前,分子在 Au(111)表面的自组装 STM 图,(c)自组装的结构模型

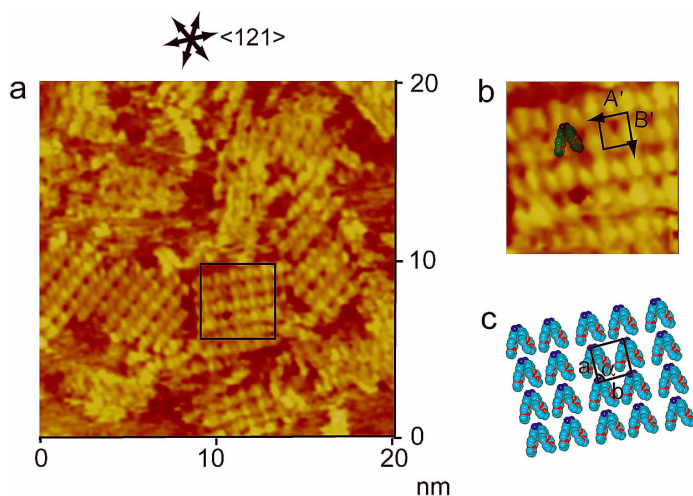


图 7 (a)光异构反应后偶氮苯并 15-冠-5 分子在金表面的自组装 STM 图,(b)高分辨图,(c)结构模型

3 电位控制下的表面自组装

许多化学反应以及生物现象都发生在溶液中。人们对溶液中的分子组装以及界面现象同样进行了广泛的研究,例如电极表面及吸附物结构的观测、调控,表面电化学反应观察等。

3.1 金属配合物分子的组装与调控

大环金属配合物分子具有丰富的磁学、电学和光学等性质,手性和低维对称性的配合物晶体或薄膜有可能在非线性光学材料和化学传感器研究中得以应用,具有电磁性质的配合物超分子有望应用于信息存储领域。研究大环金属配合物超分子还可

以为研究和模拟生物分子的结构,模拟生物分子的互补识别过程提供一条有效的途径。但是由于该类分子结构复杂、尺寸很大、立体性强,特别是在某些溶剂中容易分解等特点,导致分子的吸附及组装性能差,对分子的高分辨 STM 成像困难等。我们利用浸渍法和电位控制法,使一系列大环金属配合物分子成功吸附组装于固体表面,并利用电化学 STM 揭示了分子结构,研究了分子间的位向关系和结构转变等^[9]。

图 8 是金属配合物正方形分子在 Au(111)表面组装形成的结构。结果表明,配合物分子在表面仍保持原有分子结构,组装成长程有序的表面吸附层。

3.2 表面电化学反应与结构转化

在电化学环境下,表面分子在电极表面的吸附状态与其所处的电场或电位密切相关,电场方向可以影响分子在基底表面的排列方向和吸附位点,分子的电氧化-还原反应亦受电极电位控制,从而产生不同的表面分子吸附结构。

利用电位调控方法,我们成功开展了利用有机分子(如硝基苯类分子)通过还原沉积反应,在固体表面形成有序分子纳米线的研究^[10]。实验首先研究了 Au(111)电极在含有硝基苯溶液中的电化行为,然后控制电极电位,在双电层区域中发现硝基苯分子在 Au(111)表面形成如图 9(a)所示的吸附结

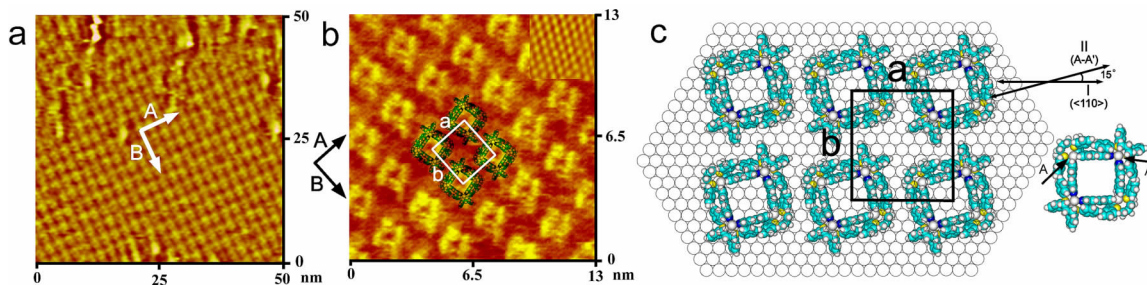


图 8 (a)是正方形分子在 Au(111)表面吸附层的大范围 STM 图像,分子在 Au(111)电极上形成长程有序分子阵列;(b)在高分辨率图像中能清晰观察到表面分子吸附层的细节,每个配合物分子呈正方形,尺寸与分子的理论数据一致。分子保持原有结构,平行吸附于 Au(111)表面。对比基底原子和分子图像可以发现,分子列 A 的方向平行于基底<110>的方向。由对称性和相邻分子间距可以确定吸附层具有的周期;(c)为分子的表面吸附模型,是正方形金属配合物分子的化学结构

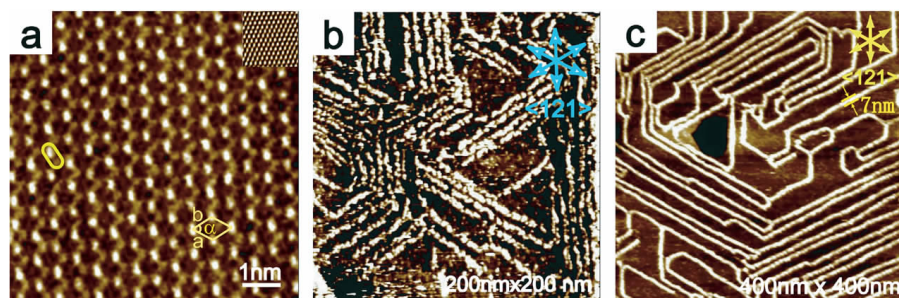


图9 (a)硝基苯分子在Au(111)表面吸附形成的有序结构;(b)由于电化学反应硝基苯分子在Au(111)表面形成的分子纳米线;(c)三硝基苯酚在Au(111)表面还原沉积所形成的分子纳米线

构。从图像分析可知,硝基苯分子形成高度有序分子吸附层。当改变电极电位为 200mV 后,硝基苯分子发生电化学还原反应,分子聚集在 Au(111)表面形成如图 9(b)所示的稳定的纳米线结构。经过与金基底的原子列方向对比,发现这些纳米线取 Au(111)表面的 $\langle 121 \rangle$ 晶向,沿重构线生长。分子在反应后改变了原来的表面取向,形成可以在表面移动的很小的分子聚集颗粒。为降低系统总能量,这些聚集颗粒趋于向重构线处富集,重构线起到类似分子模板的作用,不断的富集导致有序分子纳米线的产生。与此类似,通过电位调控,我们还得到了三硝基苯酚在 Au(111)表面还原沉积所形成的纳米线结构,如图 9(c)所示。该过程中,Au(111)表面的重构线同样起到模板作用,通过表面反应诱导有序分子纳米线的产生。这一研究提出了利用电位调控制备定向有机纳米线的简单有效方法,对于分子组装结构的调控提供了又一途径。

4 结论与展望

研究有机功能分子在固体表面的组装行为,发展构筑和调控表面分子自组装结构的方法,进而研究表面分子的光学、电学等性质,是实现分子器件的重要前提。精确地控制表面分子组装和超分子结构,仍是分子科学研究和纳米科技领域亟待解决的重要问题。利用外界因素调控表面分子自组装结构,如本文所介绍的溶剂调控、热调控、光激发调控和电场/电位调控等,不但具有简单易行、高效的特

点,而且可以有效调控诸如主客体复合结构等多组分复合体系结构。不仅如此,表面分子组装结构的外界调控与分子器件对外界刺激的响应之间有内在的联系。因此,利用 STM 从分子层次研究表面自组装结构的外界调控对于研究分子科学基本科学问题,研制分子器件具有重要的指导意义。

义。

尽管表面分子自组装技术已经取得了很大进展,设计构筑和调控新颖并具有功能性的表面自组装结构,如主客体复合结构、表面手性结构、光/电响应结构等,仍然是当前分子科学和纳米科技的重大挑战之一。未来表面分子自组装技术的发展会在更深入理解诸如组装分子之间以及分子和基底的作用力与表面分子本征性质的变化等基本问题的同时,更加强调结构的调控和控制以及功能性的实现。作为调控表面自组装结构的重要手段,外界调控还需要进一步的研究和发展,尤其是与分子电子器件相关较大的光激发调控和电场/电位调控的研究和可逆型调控体系的研究与拓展等。

主要参考文献

- 1 Wan L J. Fabricating and controlling molecular self-organization at solid surfaces: Studies by scanning tunneling microscopy. *Accounts of Chemical Research*, 2006, 39(5): 334-342.
- 2 Wang D, Wan L J, Bai C L. Formation and structural transition of molecular self-assembly on solid surface investigated by scanning tunneling microscopy. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2010, 70(3): 169-187.
- 3 Gong J R, Yan H J, Yuan Q H et al. Controllable distribution of single molecules and peptides within oligomer template investigated by STM. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(38): 12 384-12 385.

- 4 Chen T, Pan G B, Wettach H et al. 2D assembly of metallacycles on HOPG by shape-persistent. *Journal of The American Chemical Society*, 2010, 132(4): 1 328-1 333.
- 5 Zhang X, Chen T, Yan H J et al. Engineering of linear molecular nanostructures by a hydrogen-bond-mediated modular and flexible host-guest assembly. *ACS nano*, 2010, 4(10): 5 685-5 692.
- 6 Zhang X, Chen T, Chen Q et al. One solvent induces a series of structural transitions in monodendron molecular self-assembly from lamellar to quadrangular to hexagonal. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(38): 9 669-9 673.
- 7 Rohde D, Yan C J, Yan H J et al. From a lamellar to hexagonal self-assembly of bis (4,4'-(m, m-di(dodecyloxy) phenyl)-2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborin) molecules: A trans-to-cis-isomerization-induced structural transition studied with STM. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(24): 3 996-4 000.
- 8 Xu L P, Wan L J. STM investigation of the photoisomerization of an azobis-(benzo-15-crown-5) molecule and its self-assembly on Au(111). *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(7): 3 185-3 188.
- 9 Yuan Q H, Wan L J, Jude H et al. Self-organization of a self-assembled supramolecular rectangle, square, and three-dimensional cage on Au(111) surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(46): 16 279-16 286.
- 10 Wen R, Pan G B, Wan L J. Oriented organic islands and one-dimensional chains on a Au(111) surface fabricated by electrodeposition: An STM study. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(36): 12 123-12 127.

Fabricating and Controlling Molecular Assembly on Solid Surface

Wan Lijun Liu Jia

(Institute of Chemistry, CAS 100190 Beijing)

Abstract Molecular assembly is an important issue in chemistry and molecular science. As a powerful surface analysis technique, scanning probe microscope (SPM) plays an important role in the investigation of surface assembly. This review paper is mainly based on the research works reported by our group in recent years with an emphasis on the self-assembly of molecules and how to control the assembly. Host-guest assembly, assembly controlling as well as the assembly under electrochemical condition are explored. Finally, the prospects of future development in this promising field are outlined.

Keywords molecular adsorption, self-assembled structure, solid/liquid interface, scanning tunneling microscopy, nanoscience and nanotechnology

万立骏 中国科学院化学研究所所长,研究员,博士生导师,中科院院士,发展中国家科学院院士,中科院分子纳米结构与纳米技术重点实验室主任。1982年毕业于大连理工大学,1996年在日本东北大学获博士学位,曾任日本科学技术振兴事业团(ERATO/JST)研究员、日本东北大学及北海道大学的助理教授及访问教授等。1998年入选中科院“百人计划”后回国,到中科院化学所工作。长期从事电化学扫描隧道显微学、电化学和表面科学的交叉科学研究,将实验、仪器改造和理论研究相结合,开展了表面电化学反应、表面分子组装和调控等研究,探索了电化学和纳米交叉研究新方向。在包括 *PNAS*、*Angew. Chem.*、*JACS* 等学术刊物发表论文 200 余篇,曾获 2009 年发展中国家科学院化学奖,2007 年度国家自然科学奖二等奖,2005 年度北京市科学技术奖一等奖,2001—2002 年获中国化学会—巴斯夫青年知识创新奖等奖项。E-mail: wanlijun@iccas.ac.cn