



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

固体表面分子组装

万立骏 著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

固体表面分子组装

万立骏 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

固体表面分子吸附组装/自组装是化学、物理、材料、纳米和生物等科学领域的重要研究课题,也是创造新物质的重要手段和技术方法之一。本书介绍固体表面分子吸附组装的基础知识、研究方法,以及利用扫描隧道显微技术研究组装结构和过程的实例,强调组装体系的结构形成和变化、组装体系的功能等,并探讨相关组装体系的组装规律。

本书可供高等院校物理、化学、纳米科技等相关专业本科生、研究生,以及从事该领域研究的科研人员参考,也适合对 STM 技术、表面分子成像和图案化感兴趣的非专业读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

固体表面分子组装 / 万立骏著. —北京:科学出版社,2014.5

(纳米科学与技术 / 白春礼主编)

ISBN 978-7-03-040416-9

I. ①固… II. ①万… III. ①固体表面-分子-组装-研究 IV. ①O486

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 074022 号

丛书策划:杨 震/责任编辑:杨 震 张淑晓 刘 冉/责任校对:张小霞

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 5 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 5 月第一次印刷 印张:22 1/2 插页:2

字数:450 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

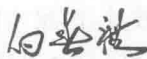
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

关于原子、离子、分子等物种(以下统称为分子)在固体表面吸附聚集的研究由来已久,其吸附聚集将引起表面结构的变化,导致表面性质的不同,是表面科学、材料科学和物理化学等科学领域的重要研究课题,具有重要的理论意义和实际应用意义,已有大量研究结果问世。一般说来,分子在固体表面首先吸附,然后聚集,或者同时发生,聚集也是组装(organization 或是 assembly),通过该过程分子形成特定结构。20 世纪 80 年代,扫描隧道显微技术(scanning tunneling microscopy, STM)的问世,极大地推动了固体表面分子组装的研究。利用 STM,人们可以直接“看”到表面的原子、分子,“看”到表面的组装结构,原子级分辨的表面结构图像清晰地呈现在人们面前,解开了此前的诸多“谜团”,澄清了许多“猜想”,使表面分子吸附组装的研究取得了史无前例的成果,进入一个新的境地。

吸附组装的研究内容包含分子在固体表面的吸附、迁移、结构形成、结构转变、结构稳定性,以及结构的性质等等。研究的是分子依其本身性质,在不同环境下的表面行为,实际上已有“自组装”(self-assembly)的意义。不过,随着纳米科学技术的发展,自组装一词出现的频率大大增加,自组装引起了人们空前的关注,这一来可能源于自组装的“新概念”成分,二来可能来自人们对“自”的期待。人们希望通过对分子体系的设计达到这样的目的:该体系可以在启动后自行、自发工作,然后形成特定的结构,实现需要的功能。又希望把自组装当成纳米技术中“自下而上”(bottom-up)技术的一个基本方法,实现纳米加工和表面图案化。经过多年不断努力,科学家已经克服了重重困难,在研究自组装方面成果颇丰。这些成果也可以看做是研究固体表面分子组装的重要进展。

我和表面分子组装研究结缘还需追溯到 STM 技术。1992 年,我在日本东北大学(Tohoku University)留学,有幸参加电化学 STM 设备的研制,并利用设备进行电化学研究,包括电化学环境下电极表面分子的吸附组装和表面电化学反应研究等。2005 年,在科学出版社杨震编辑的帮助下,我出版了《电化学扫描隧道显微术及其应用》一书,随后于 2011 年再版。该书主要介绍电化学 STM 技术、实用实验方法以及必备的相关理论知识(如晶体学和电化学等)和电化学实验技术等,也介绍了相关的电化学研究成果。多年来,在研究组各位同仁和研究生的共同努力下,将电化学 STM 技术拓展到多领域的研究,技术上也发展成为化学环境下的 STM 技术,包括大气、水溶液、有机溶液、气氛可控等。利用该技术有选择地系统研究了多个系列的分子表面组装,今日再受杨震编辑鼓动和鼓励,结集出版《固体

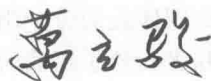
表面分子组装》，是对相关工作的归纳总结。

多年来，本人的研究组开展固体表面分子组装研究，不但发展表面组装方法，还一直试图找到分子结构-固体种类-组装结构间的关系，也不放过发现组装结构中重要现象的机会并阐明原因，意欲探索表面分子组装规律，利用分子组装实现表面功能化。书中在介绍固体表面的结构特点和 STM 技术等表面分子组装基础知识之后，顺序介绍了简单烷烃/烷烃衍生物分子的组装结构、复杂配合物分子的组装、主客体组装以及功能化组装等，随后介绍结构转化研究、手性结构研究、电化学环境下的组装和相变化，最后是可能的表面功能化，内容安排尽量承上启下、先易后难且逻辑相关。

借此机会，我要感谢我研究组的研究生们，他们倾心科学，随我多年耕耘于固体表面分子组装研究领域，努力工作，夜以继日，他们终学有所成，也留下了丰富的科研结果。陈婷、严会娟、殷雅侠、陈庆、张旭、崔博、管翠中、郑轻娜等还参与了书稿内容整理、文献核对等工作。感谢科学出版社杨震、张淑晓和刘冉诸位编辑的悉心指导，感谢国家出版基金对本书的出版资助。感谢国家自然科学基金委员会、科技部和中国科学院，多年来，我的研究工作一直得到他们的支持，本书中的研究内容大多是在他们的资助下获得的科研成果。

还要感谢我的妻子姜红，她不厌其烦地整理我写下的零散片段，帮助打字输入我的手写书稿，保存相关资料，愿本书的出版给她带去一份快乐！

分子组装研究历史已久，内容丰富，且时有挑战课题出现，也有轰动性和里程碑性成果问世。限于水平和时间，书中不妥之处在所难免，恳请各位前辈和同行不吝赐教。出版本书意在抛砖引玉，以诱导、鼓励更多的科技工作者，尤其是青年科技工作者加入该研究行列，发展新技术，探索规律，攻坚克难；同时，发现新问题和解决新问题，推动分子组装研究不断发展。



2014 年 2 月于北京中关村

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 固体表面分子吸附	3
1.1.1 固体表面	3
1.1.2 物理吸附和化学吸附	6
1.2 分子组装	7
1.3 表面分子组装结构的形成	10
1.3.1 组装形成的典型作用力	10
1.3.2 影响表面分子组装结构的主要因素	13
参考文献	15
第 2 章 分析表征组装结构的常用技术	20
2.1 STM 与电化学 STM	20
2.1.1 STM	20
2.1.2 电化学 STM	24
2.1.3 扫描隧道谱	27
2.2 AFM	29
2.3 电化学技术	33
2.3.1 循环伏安法及循环伏安曲线	33
2.3.2 循环伏安曲线的分析	35
2.4 谱学技术	38
2.4.1 紫外-可见光谱	38
2.4.2 椭圆偏振光法	38
2.4.3 拉曼光谱法	39
2.4.4 红外光谱法	39
2.5 其他典型显微学成像方法	41
2.5.1 扫描电子显微技术	41
2.5.2 透射电子显微技术	42
2.6 低能电子衍射法	43

2.7 X 射线光电子能谱方法	43
参考文献	44
第 3 章 烷烃及其衍生物分子的组装	48
3.1 烷烃类分子在石墨表面的组装	48
3.1.1 正构烷烃在石墨表面的自组装	48
3.1.2 烷烃自组装层的稳定性	52
3.1.3 烷基衍生物在石墨表面的吸附组装	54
3.2 烷烃类化合物分子在其他基底表面的组装	66
3.2.1 烷烃分子在 MoS_2 和 MoSe_2 表面的组装	66
3.2.2 烷烃分子在 $\text{Au}(111)$ 表面的组装	67
3.2.3 烷基醇分子在 $\text{Au}(111)$ 表面的组装	69
3.3 烷烃类化合物分子自组装结构的奇偶效应	70
3.3.1 在 HOPG 表面组装结构的奇偶效应	71
3.3.2 在金属表面组装结构的奇偶效应	77
参考文献	79
第 4 章 金属配合物分子的组装与调控	84
4.1 分子尺寸对组装结构的影响	85
4.2 分子形状和构型对组装膜结构的影响	88
4.3 基底材料对组装膜结构的影响	92
4.4 配体及其配合物分子表面组装膜结构比较	94
4.4.1 配体分子 BPMB 及其螺旋形配合物的组装	94
4.4.2 配体分子 BPMmB 及其三角形配合物的组装	97
4.5 基于分子模板控制的金属配合物在石墨表面的单分散	99
4.6 酞菁分子配合物的组装	101
4.6.1 双层酞菁锗配合物结构	102
4.6.2 双层酞菁锗分子的组装结构	103
4.6.3 双层酞菁锗配合物分子与八辛基酞菁共存的组装结构	104
4.6.4 双层酞菁锗配合物、八辛基酞菁及寡聚苯乙炔三元共存的组装结构	106
参考文献	110
第 5 章 分子模板与主客体组装	117
5.1 分子模板的构筑	118
5.1.1 氢键网格结构	118
5.1.2 范德华力网格结构	126
5.1.3 配位键网格结构	128
5.1.4 共价键网格结构	132

5.1.5 大环化合物网格结构	134
5.2 客体分子的填充与主客体结构的形成	136
5.2.1 尺寸匹配性	136
5.2.2 位点匹配	138
5.3 分子模板和主客体结构的调控	142
5.3.1 基底	142
5.3.2 客体分子的影响	144
5.3.3 组分比例	146
5.3.4 覆盖度(浓度)	146
5.3.5 溶剂	148
5.3.6 外界因素	150
5.4 主客体组装结构的功能化	153
参考文献	157
第6章 功能体系的组装	166
6.1 模拟光电器件的组装体系	166
6.1.1 BT, <i>m</i> -BT, TPBI 分子的自组装结构	168
6.1.2 退火作用下的 TPBI/BT 复合层结构与发光强度	170
6.1.3 自组装层的电子特性	172
6.2 石墨烯分子的组装	175
6.2.1 构象诱导的正反交替组装结构	177
6.2.2 烷基取代对组装的影响及机理研究	180
6.2.3 单分子电学性质研究	184
6.3 二元分子的图案化组装	186
6.3.1 长方形杂化结构与单组分 DTT 结构并存	188
6.3.2 长方形-菱形杂化结构	190
6.3.3 菱形杂化结构与正方形杂化结构	192
6.3.4 长菱形杂化结构和 PBP 单组分组装结构并存	194
参考文献	197
第7章 组装结构的转化	201
7.1 热诱导产生的寡聚噻吩组装结构转化	202
7.1.1 4T-3-8T 在石墨表面的组装	203
7.1.2 4T-3-8T 在石墨表面组装结构的转变	206
7.1.3 4T-3-8T 在 Au(111) 表面的组装结构	207
7.2 温度对表面组装结构的手性特征的影响	208
7.3 手性结构多样性	213

7.3.1	OPV ₃ -CHO 的手性结构多样性	213
7.3.2	温度对 OPV ₃ -CHO 的组装手性结构的影响	218
7.3.3	OPV ₃ -CHO 与 C ₁₈ H ₃₇ Br 共吸附调控手性结构	219
7.4	光诱导组装	222
7.4.1	电化学循环伏安曲线	223
7.4.2	AOCA 在 Au(111) 表面吸附结构的 STM 研究	224
7.4.3	AOCA 在 Au(111) 表面光照后的吸附结构	226
7.4.4	AOCA 在 Au(111) 表面吸附结构的红外光谱研究	228
	参考文献	229
第 8 章	表面组装结构的手性	235
8.1	表面手性现象的产生和表现形式	236
8.2	分子绝对手性的研究	238
8.2.1	中心手性分子	238
8.2.2	轴手性分子	239
8.2.3	前手性分子	241
8.3	表面手性结构的构筑	241
8.3.1	固有手性分子的表面组装	241
8.3.2	外消旋体在表面上的自拆分	243
8.3.3	非手性分子构筑的表面手性结构	244
8.4	表面手性结构的转化和调控	248
8.4.1	分子结构对表面手性结构的影响	248
8.4.2	溶剂对表面手性结构的影响	250
8.4.3	温度对表面手性结构的影响	250
8.4.4	分子共吸附对表面手性结构的调控	251
8.5	结论和展望	253
	参考文献	254
第 9 章	电化学环境下的分子吸附组装	257
9.1	富勒烯类分子在 Au(111) 表面的吸附组装	257
9.1.1	富勒烯衍生物分子吸附层的循环伏安曲线	258
9.1.2	Re(C ₆₀ Me ₅)(CO) ₃ 在 Au(111) 表面的吸附结构	259
9.1.3	Ru(C ₆₀ Ph ₅)Cp 分子在 Au(111) 表面的吸附结构	260
9.1.4	C ₆₀ (C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ -COOH) ₅ Me 分子在 Au(111) 表面的吸附结构	261
9.1.5	C ₆₀ (C ₆ H ₄ -C≡C-SiMe ₂ C ₁₂ H ₂₅) ₅ Me 分子在 Au(111) 表面的吸附结构	263
9.2	有机配体及其配合物分子在 Au(111) 表面的组装	264
9.2.1	有机配体及其 Cu ²⁺ 络合物在 Au(111) 表面的循环伏安研究	265

9.2.2 有机配体分子在 Au(111)表面组装的 ECSTM 研究	266
9.2.3 配合物分子在 Au(111)表面组装的 ECSTM 研究	268
9.3 杯芳烃分子在 Au(111)表面的组装及分子识别	270
9.3.1 杯芳烃分子在 Au(111)表面的组装	271
9.3.2 Au(111)表面杯芳烃分子与 Zn^{2+} 的相互作用	276
9.3.3 杯芳烃分子与蒽的共吸附组装	278
9.4 联吡啶类分子在 Cu 单晶表面的吸附组装及位向调控	280
9.4.1 BiPy 分子在 Cu(111)表面的吸附组装及位向调控	280
9.4.2 BiPy 分子在 Cu(100)表面的吸附组装	287
参考文献	290
第 10 章 表面功能化	296
10.1 硝基苯类分子在 Au(111)表面的组装图案化	297
10.1.1 TNT 在 Au(111)表面的组装及电化学行为	298
10.1.2 硝基苯在 Au(111)表面的组装及电化学行为	302
10.1.3 三硝基苯酚在 Au(111)表面的组装及电化学行为	308
10.2 烷基硫醇分子组装的动力学及表面接触角变化	310
10.2.1 十硫醇分子在 Au(111)表面的自组装膜层	311
10.2.2 戊烷基硫醇分子层形成的动力学规律	320
10.3 芳香族硝基化合物的高灵敏度电化学检测	322
10.3.1 稠环芳烃分子在石墨表面的组装结构	323
10.3.2 稠环芳烃分子溶液的浓度及浸泡时间对检测灵敏度的影响	323
10.3.3 蒽、菲分子自组装膜修饰电极用于 NACs 的电化学检测	325
10.3.4 苊、三苯、芘分子自组装膜修饰的玻碳电极用于 NACs 的电化学检测	328
10.3.5 苯并苊、蒽分子自组装膜修饰玻碳电极用于 NACs 的电化学检测	330
参考文献	335
索引	339
彩图	

第 1 章 绪 论

自组装(self-assembly)得到了前所未有的关注,似乎无所不在;自组装被赋予了出乎意料的威力,似乎在多个学科领域无所不能。请看,分子可以通过自组装形成,材料可以通过自组装制备,表面改性可以通过自组装实现,细胞有望通过自组装获得,甚至期待生命体可以通过自组装产生,等等。为何如此?探其原因,可能与 2005 年美国《科学》(Science)杂志的一个专辑不无关系。

2005 年 7 月,美国《科学》杂志在庆祝创刊 125 周年之际,发布了当今世界最具挑战性的 125 个科学问题(如图 1.1 所示)^[1]。其中的 25 个科学问题又被列为重大科学问题(The top 25),25 个重大科学问题的其中之一是“我们能推动化学自组装走多远?”(How far can we push chemical self-assembly?)纵览化学发展历史,在过去的 100 多年里,化学家们利用形成或打断共价键的方法,成功合成了多种结构丰富、性质多样的化合物。从尺寸和体积上看,不仅有各种各样的有机小分子,还有由 1000 多个原子组成的化合物。这些结构和性质多样的新物质为五彩缤纷的客观世界增添了新的光彩,为化学创造美好生活作出了重要贡献。在利用共价键的同时,在过去的几十年里,化学家们还致力于学习和利用非共价键,利用弱相互作用,以此构筑新的复杂结构,创造新物质,这些具有非共价键的弱相互作用通常包括氢键、范德华(van der Waals)力、 π - π 相互作用、偶极作用、静电作用、亲疏水作用等。科学家们利用具有不同弱相互作用的原子/分子或原子/分子集团、



图 1.1 美国《科学》杂志在庆祝创刊 125 周年之际,发布了当今世界最具挑战性的 125 个科学问题,其中 25 个被列为重大科学问题^[1]

纳米尺度聚集体、纳米材料等“装配”组合,可以构筑得到具有复杂的或多级的结构集合体。这些材料或集合体具有不同性质,从而具有潜在的功能。这就是化学自组装(chemical self-assembly)所包含的基本内容。

通常所述的自组装,应属于化学自组装的范畴。从此意义上讲,尽管自组装并不是万能的,但确实有其不可替代的作用。通过利用自组装技术,研究自组装结构及其性质,可以为创造新物质提供一种新的技术途径和方法,可以获得更多的具有特定功能的组装体系。因此,对化学自组装的深入研究被提到了科学研究的重要议事日程之上,得到科学家们的高度重视。

化学自组装或创造新物质的自组装可以发生在不同环境之中,例如溶液中或固体表面。以固体表面分子组装为例,如图 1.2 所示,存在于溶液中的各种分子或分子聚集体通过吸附可以停留在固体表面,这些分子或分子聚集体会在表面发生自组装,它们根据分子间相互作用和分子与基底间相互作用的不同会在表面进行结构调整,最终形成稳定的、有层次的、具有特定结构的组装体系。通过改变外界条件还可以影响分子组装,可以在一定程度上对所产生的结构进行调控以获得新的结构。众所周知,固体表面改性的一个重要途径是进行表面修饰。表面自组装结构的形成将对固体表面性质产生影响,例如改变其浸润性、耐蚀性、光学和电学性质等。同时利用组装形成的表面结构,可以实现表面图案化,对电子、信息等领域具有重要的科学和应用意义。



图 1.2 存在于溶液中的各种分子或分子聚集体根据分子间相互作用和分子与基底间相互作用的不同,会吸附在固体表面,并在表面进行结构调整,最终形成稳定的、有层次的、具有特定结构的组装体系

从传统意义上讲,固体表面科学研究的内容包括多种物种,例如原子、分子、离子,甚至它们的集团等在固体表面的吸附、结构形成、最终结构、结构的性质和功能等。在固体表面科学研究中经常用到的术语是组装(assembly 或 organization)而不是自组装,与组装有关的组织常被称为吸附层(adlayer)或者超晶格(adlattice)。不过这里的组装其实已经包含自组装的意义。本书拟名为“固体表面分子组装”。书中叙述的内容与传统意义的组装相近,和现代意义的自组装既有区别,又有联系。这里“自组装”强调了组装单元本身的“自动”作用。而“组装”则既着眼于弱相互作用的“自动”功能,又扩展到在外界条件下诱导产生的“被动”作用,例如在热、

光、电或磁场的作用下,组装体可以打破原有的平衡状态,实现一种新的结构或组装体系,此时组装基元间的作用可能为弱相互作用,或以弱相互作用为主,但也可能是共价键的强相互作用。

本书主要论述固体表面的分子组装,集中了利用扫描隧道显微技术(scanning tunneling microscopy, STM)研究固体表面分子组装的部分工作,包括固体表面分子吸附组装的一般知识,组装层制备的常用方法和组装层表征的常用技术,并以笔者自己研究组的研究工作为主,分类列举了其中的典型实验结果。分子种类涉及简单的烷烃或硫醇分子,也有结构复杂的配合物分子等。研究体系既有单组分的组装体系,也有主客体组装的多元体系。在此基础上,强调组装体系的结构形成和变化,组装体系的功能等,并探讨了相关组装体系的组装规律。其中一些研究结果已经在相关学术期刊发表,在此结集出版,是对本组近年在固体表面分子组装方面工作的阶段性归纳总结,更是抛砖引玉,以期引起更多科学家的研究兴趣,加入分子吸附组装研究队伍,并产生更好更多的新成果,达到推进学科发展之目的。

1.1 固体表面分子吸附

固体表面是分子吸附的基础和载体,其性质常与固体内部的结构不同,对表面分子结构的形成非常重要。因此,研究固体表面分子组装,首先要了解固体表面的特点。

1.1.1 固体表面

自然界的常见物质按存在形态划分基本可以被分为固态、液态及气态等三种状态,固体表面是指固态物质表面的一个或几个原子层,有时还指深度为几纳米甚至几微米的表面层。固态物质的性质不仅取决于其本体的结构与性质,还与其表面和界面的结构与性质密不可分。

固体表面是固体体相内部三维周期性结构的终止,客观表现在表面原子向外的一侧所处环境与体内原子不同,没有相邻原子,原子的配位数发生改变。表面原子的部分化学键无法饱和,从而伸向空间形成悬空键。表面区内还易于产生和存在各种缺陷、形变及化学组成变化等,例如空位、间隙原子、台阶、畴界等各种偏离二维周期性的结构。另外,固体内部的三维势场在表面中断,导致表面原子的电子状态也和体内原子的电子状态不同。除了少数理想情况,固体表面常处于热力学非平衡状态,且趋向于热力学平衡状态的速度极为缓慢。这些均对固体表面的物理化学性质产生很大的影响。由于具有上述特点,表面实际上不是固体体相结构的简单终止,这种终止引起的结果赋予了表面与体相内部不同的性质。例如:①由于固体表面有悬空键存在,因而表面具有剩余成键能力。②为了降低表面能,所有

固体表面的原子都会离开它们原来在体相中应占有的位置而进入新的平衡位置,使得表层原子的键长和键角均与体内不同,可能产生各向异性,也可能产生表面弛豫或表面重构(或表面再构)^[2-4]。弛豫现象是指表面层之间以及表面和体内原子层之间的垂直距离,和体内原子层间距相比有所膨胀或压缩的现象。而重构现象是指晶体表面原子层在水平方向上的周期性不同于体相内部晶体周期性的现象^[5]。③固体表面除在原子排列和电子能级方面与体相有显著不同之外,其表面化学组成往往也与体相存在差别,容易产生表面偏析。即由多种元素组成的固体,由于具有趋向于最小的表面自由能及吸附质的作用,使其中某一元素的原子从体相向表层迁移,并在表层富集,导致该元素在表面的含量高于在体相中平均含量的现象。

图 1.3 至图 1.5 是发生在金属和半导体表面的典型重构现象。图 1.3 是发生在 Au(111)表面的重构现象。大家知道,Au(111)是面心立方结构,晶体中原子紧密堆积形成具有六次对称的排列。但是在加热后以一定的速度冷却时会发生表面重构。在表面层 Au(111)-(1×1)结构会变成 Au(111)-(23×√3)结构,如图 1.3 所示,其中(a)为 Au(111)-(23×√3)结构模型示意图,(b)为 STM 图像。

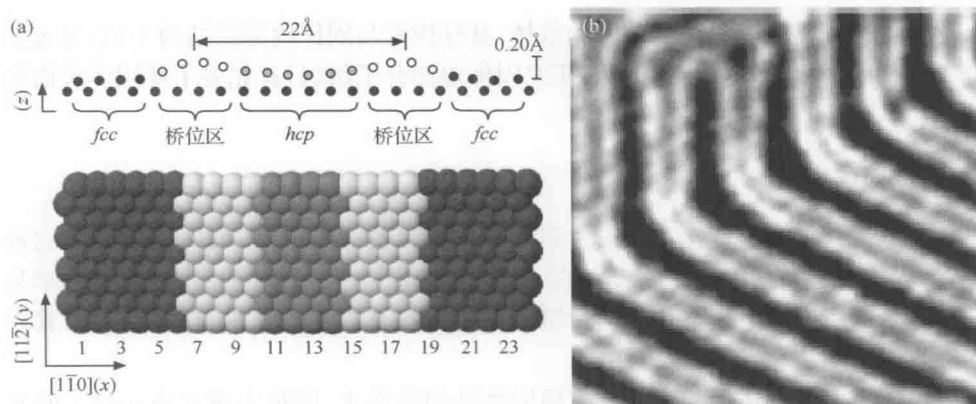


图 1.3 (a)Au(111)-(23×√3)结构模型示意图,(b)Au(111)-(23×√3)结构的 STM 图像(扫描范围:40 nm×40 nm)^[2]

与 Au(111)类似,研究发现,无论是 n 型还是 p 型 Si(111),经真空退火处理后,其表面都会产生(7×7)重构,图 1.4 和图 1.5 分别是 Si(111)-(7×7)重构表面在超高真空中的 STM 图像和描述重构结构的二聚体-吸附原子-堆积层错模型示意图。但如果向真空室内通入氢气或将 Si 单晶放在溶液中,其(7×7)重构消失,变成(1×1)结构。

了解固体表面的性质对研究分子组装非常重要。固体表面是分子吸附的载