

Tuning the Supramolecular Coordination Self-Assembly on Au(111) Surface by Molecular Flexible Side Chains

Yang Song, Yuxu Wang, Kun Zhou

Center for Soft Condensed Matter Physics & Interdisciplinary Research, Soochow University, Suzhou Jiangsu
Email: 1259040452@qq.com

Received: Jun. 1st, 2017; accepted: Jun. 19th, 2017; published: Jun. 22nd, 2017

Abstract

In this paper, we studied the effect of molecular flexible side chains on the supramolecular coordination self-assembly on metal surface, by using an ultra-high vacuum-scanning tunneling microscope (UHV-STM). The organic molecule L is composed of a carbazole skeleton with two pyridyl group and a tetradecyl side chain. On the Au (111) surface with predeposited Cu atoms, the molecules L coordinate with Cu *via* the pyridyl terminals into chains, while. STM study shows that the tetradecyl side chain of the molecule L oscillates on the surface due to its thermal energy at room temperature. Analysis based on high-resolution images reveals that the steric hindrance caused by the side chain oscillation regulates the arrangement of the assembled metal-organic coordination chains. This experiment is of great significance for understanding and using the flexible side chains in the surface self-assembly structure.

Keywords

Scanning Tunneling Microscope, Supramolecular Self-Assembly, Metal-Organic Coordination, Steric Hindrance

分子柔性侧链对Au(111)表面超分子配位自组装的调控

宋 洋, 王余旭, 周 坤

苏州大学, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 江苏 苏州
Email: 1259040452@qq.com

收稿日期: 2017年6月1日; 录用日期: 2017年6月19日; 发布日期: 2017年6月22日

摘要

在本文中,我们借助超高真空-扫描隧道显微镜(UHV-STM),研究了分子柔性侧链(flexible side chain)对金属表面超分子配位自组装的调控作用。有机分子L由带吡啶基(pyridyl(py))的咔唑骨架和一条十四烷基侧链构成。在预先沉积了Cu的Au(111)表面上,分子L可以通过py-Cu-py配位方式连接成链。STM研究显示,室温下有机分子L的十四烷基侧链由于自身热能而在衬底表面高速摆动。实验发现这种由侧链的摆动引起的空间位阻(steric hindrance)效应能够调控金属有机配位分子链的间距。本实验对于理解和利用柔性侧链在表面自组装结构中的调控作用具有重要的意义。

关键词

扫描隧道显微镜, 超分子自组装, 金属有机分子配位, 位阻

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 绪论

如今纳米科技在很多领域得到广泛研究和应用,如数据存储[1]、药物开发[2] [3]、水的净化[4]等。超分子自组装在制备原子级精确的功能性纳米材料上独具优势[5]。超分子自组装是分子(或原子)间通过氢键、范德瓦尔斯作用、金属有机配位键等非共价键的连接方式,经过自我识别、自我修复组装成超分子结构的过程[5] [6] [7]。尽管金属表面受限的超分子自组装与三维(固相或液相)的超分子组装体系之间存在不同,但是研究二维受限的超分子自组装系统可以利用一系列现代表面探测技术,得到单原子单分子层次的关键信息,对理解三维超分子自组装的相关机制有重要意义。同时,二维受限的超分子自组装比三维多了一个重要的相互作用——分子与衬底间的作用力,因而呈现出很多与空间受限相关的新的物理化学特性,代表了一类新型的低维材料。金属有机配位键是一种键能较强(0.2~2 eV) [8]的非共价键,因此其自组装结构比较稳定。近十多年利用金属有机配位键进行表面自组装的研究有很多[8],如 S. L. Tait 等人利用 py-Cu 二重配位方式在 Cu(110)衬底上构筑一维分子链[9], D. Kühne 等人利用-CN-Co 二重配位方式在 Ag(111)衬底上构筑了二维蜂窝状结构[10], J. I. Urgel 等人利用-COO-Gd 四重配位方式在 Cu(111)衬底上构筑了方形网络结构[11]。基于科研者大量出色的配位自组装研究工作,已经总结出一些配位规则 [8]。我们可以利用这些配位规则,通过改变配位金属和配位分子来调控配位自组装结构。除此之外还有很多常用的调控自组装结构的方法,如使用不同衬底[12]、加入 guest 分子[13]、改变分子覆盖率[14]等。

在本文中,我们借助超高真空-扫描隧道显微镜(UHV-STM),研究了分子柔性侧链[15]对金属表面超分子配位自组装的调控作用。有机分子 L(2,7-di(pyridin-4-yl)-9-tetradecyl-9H-carbazole)由带吡啶基团(-py)的咔唑骨架和一条十四烷基侧链构成(见图 1(a)插图)。在预先沉积了 Cu 的 Au(111)表面上,分子 L 可以通过 py-Cu-py 配位方式连接成链。STM 研究显示,室温下有机分子 L 的十四烷基侧链由于自身热能而在衬底表面高速摆动。实验发现这种由侧链的摆动引起的空间位阻(steric hindrance [15])效应能够调控金属有机配位分子链的间距。

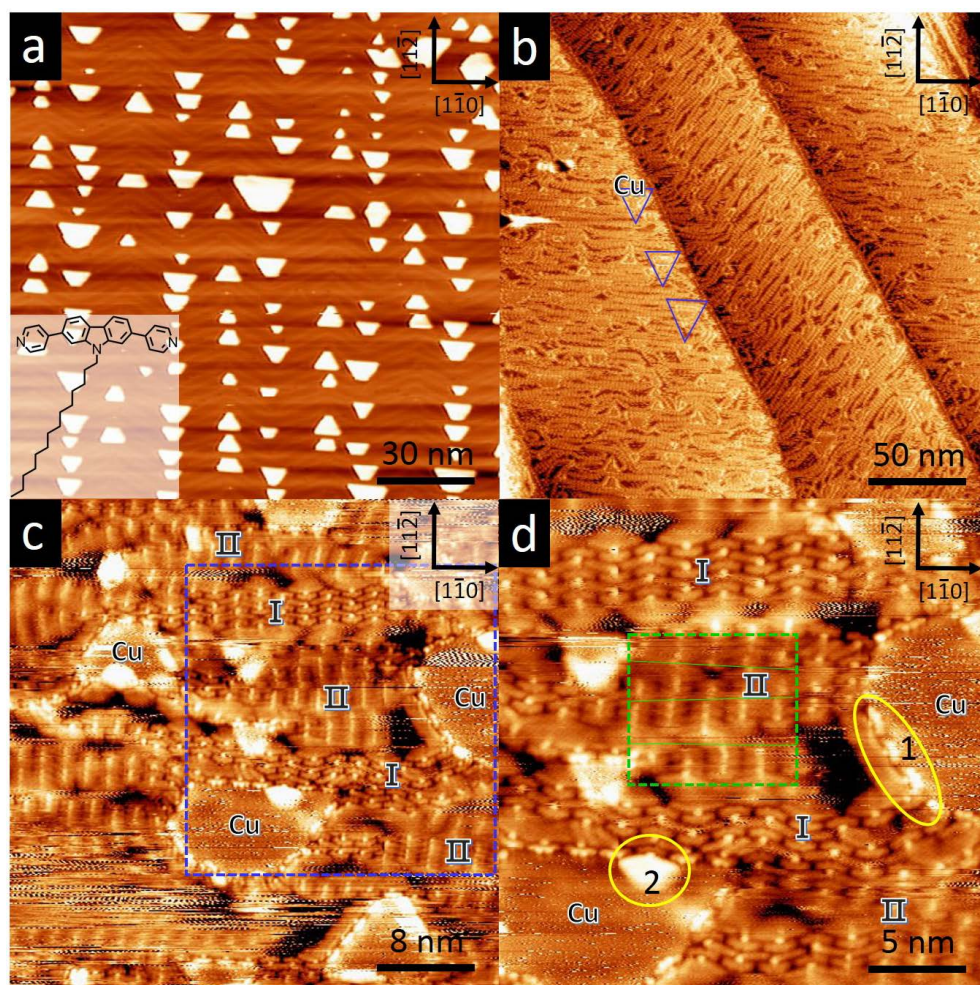


Figure 1. STM diagram of self-assembly of flexible molecule L and Cu on Au (111). (a) Cu islands on Au (111). The image at lower left corner shows the molecular structure formula of molecule L. (b) Molecule L and Cu atoms are self-assembled into a chain structure. (c), (d) high resolution STM diagram: the letter “Cu” represents the Cu islands on the surface of Au (111), and the letter “I” represents molecular chains in the stationary state, and the letter “II” represents molecular chains in the moving state. Tunneling parameters: (a) $U = 0.8 \text{ V}$, $I = 200 \text{ pA}$; (b) $U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$; (c) $U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$; (d) $U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$

图 1. 柔性分子 L 与 Cu 在 Au(111) 上配位自组装的 STM 图。(a) Cu 岛在 Au(111) 表面, 左插图为分子 L 结构式; (b) L 分子与 Cu 原子自组装为链状结构。(c) (d) 高分辨率的 STM 图: 字母 “Cu” 表示 Au(111) 表面的 Cu 岛, 字母 “I” 表示静止状态的分子链, 字母 “II” 表示运动状态的分子链。STM 扫描条件: (a) $U = 0.8 \text{ V}$, $I = 200 \text{ pA}$; (b) $U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$; (c) $U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$; (d) $U = -1 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$

2. 实验方法

实验均在超高真空扫描隧道显微镜(UHV-STM, Aarhus 150, Specs GmbH)系统中进行。UHV-STM 系统工作气压在 $3 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ 左右。干净的单晶金属衬底 Au(111)是经过多次 Ar⁺束轰击衬底表面和对衬底退火处理(800 K, 15 min)得到的。样品冷却到室温后, 利用有机分子束蒸发源把有机分子 L 以气态形式蒸发到衬底表面。参与配位的 Cu 原子利用电子束蒸发源蒸发到衬底表面。衬底表面上的分子和原子在非共价相互作用力的驱动下自组装为一定的结构。所有的 STM 图都是在室温($\sim 20^\circ\text{C}$)时 STM 工作在恒流模式下得到的。

3. 实验结果与讨论

3.1. 分子 L 与 Cu 原子在 Au(111)表面配位自组装

在处理干净的 Au(111)表面沉积 Cu 原子, 可以看到 Cu 原子在 Herringbone 的弯角处聚集成岛, 如图 1(a)。同时, herringbone 结构是与 Au(111)表面的晶向相关的, 我们因此确定了 Au(111)表面的晶格方向(见图 1(a)右上角)。在图 1(a)所示的样品上蒸发沉积 L 分子, 实验结果如图 1(b)。大范围内我们可以看到大量一维链状结构以近似相互平行的方式覆盖在 Au(111)表面。由于 py-Cu 的配位作用[16] [17], 我们推断这些链状结构是分子 L 与 Cu 原子通过“Cu-py-Cu”连接而成的分子链。在该样品中, Cu 的覆盖率较高, 除用于与分子配位的铜外(STM 图未显示), 表面上存在多余的 Cu 岛(图 1(b)中用蓝色线框标出部分 Cu 岛)。可以看到大部分链状结构是从 Cu 岛边缘延伸生长并有一定取向。通过仔细观察发现“Cu-L”分子链在衬底上只有三个方向, 这三个方向与衬底的三个 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶向一致。从自组装结构的方向与衬底晶向的高度一致可以判断分子与衬底间的吸附作用对自组装结构起到了重要作用[18]。

进一步地, 我们在小区域的 STM 图 1(c)中发现, 分子链有两种组合状态。在图 1(c), 图 1(d)中, 字母“Cu”表示 Au(111)表面的 Cu 岛, 字母“I”表示一维分子链的静止状态, 字母“II”表示一维分子链的运动状态, 右上角标出衬底晶向。从 STM 图上看到处于 II 状态的一维分子链模糊不清, 这是 STM 扫描速度相对于高速运动的分子比较迟缓造成的。这样随着 STM 扫描的进行, 得到的图像可以呈现同一分子不同时刻的多个像。即扫描一个点可能变成多个点, 甚至可能变成一条线, 如图 1(d)中绿色点线框标出的区域中的亮线实际是振动的亮点。实际上整个绿色区域内只有 4 条分子链, 已用绿色直线大体分开。大多数的分子链处于不稳定的 II 态, 少数的分子链处于稳定的 I 态。在大尺寸的图中看不清楚分子的细节, 但是可以从分子链的形貌来判断是 I 态还是 II 态, 例如图 1(b)中大多数分子链间有一定的间隙, 不是宽而清晰的 I 态, 我们可以判定多数区域是运动的 II 态。分子链处于运动状态的原因是分子的动能大于衬底表面阻碍分子运动的势垒的能量, 这样分子链就可以跃过势垒在衬底上运动[6]。所以在一些研究中增大自组装分子的动能可以使静止的分子变成运动的分子, 例如在自组装实验中通常采取退火的手段得到稳态结构也是根据这个原理[17] [19] [20]。Cu 岛边缘比分子亮一些, 这是因为与 Cu 岛相连接的 L 分子的一部分(咪唑端或烷基链)在 Cu 岛上(图 1(c), 图 1(d))。咪唑端如图 1(d)中黄圈 1 所示, 烷基链如图 1(d)中黄圈 2 所示。

如前文所述, 从自组装结构的方向与衬底高对称性晶向的一致性可以推断分子与衬底间的作用力对自组装结构起到了重要作用[18]。我们首先从静止的分子链——I 态出发, 分析分子链与衬底的关系。如图 2(a)、图 2(b)分别是相同尺寸的严格校准后的 STM 图和相对应的模型图。由图 2(a)的 STM 图测得分子链的周期(Cu-L-Cu)为 1.88 nm, 分子链的间距(Cu-Cu)为 1.02 nm。模型中(图 2(b))把配位的 Cu 原子都置于衬底的 bridge 位, 这样摆模型的好处是所有分子都位于相同的衬底吸附位置, 而且既符合 STM 测量值又与衬底有较好周期性的模型结构仅此一个。图 2(b)的模型图可通过衬底的晶格常数—— 2.88 \AA 计算得分子链的周期(Cu-L-Cu)为 1.87 nm, 分子链的间距(Cu-Cu), 也是垂直于分子链方向上的周期, 为 1.00 nm。可见模型值与测量值吻合, 即模型是合理的。图 2(b)中用圆圈代表 Au(111)衬底的第一层原子, 最近邻圆心距表示单晶 Au 的最近邻原子距 2.88 \AA , 对应尺寸的分子模型摆到衬底上。这里分子模型中侧链位置的确定是综合考虑了三个方面的因素得出的: 1) 侧链离两边 H 原子不能太近; 2) 侧链在 STM 图的实际位置; 3) 侧链只能绕 C-C 单键转动。在图 2(b)提出的模型中给出的所有 L 分子在衬底的吸附位置都相同, 同一分子链中相邻分子虽然方向相反, 但是在衬底的吸附位置也是相同的。这样的全同吸附反映的是衬底对分子的限制作用。根据以上, 我们验证了推测: 分子(配位原子)与衬底的相互作用决定了分子链方向。

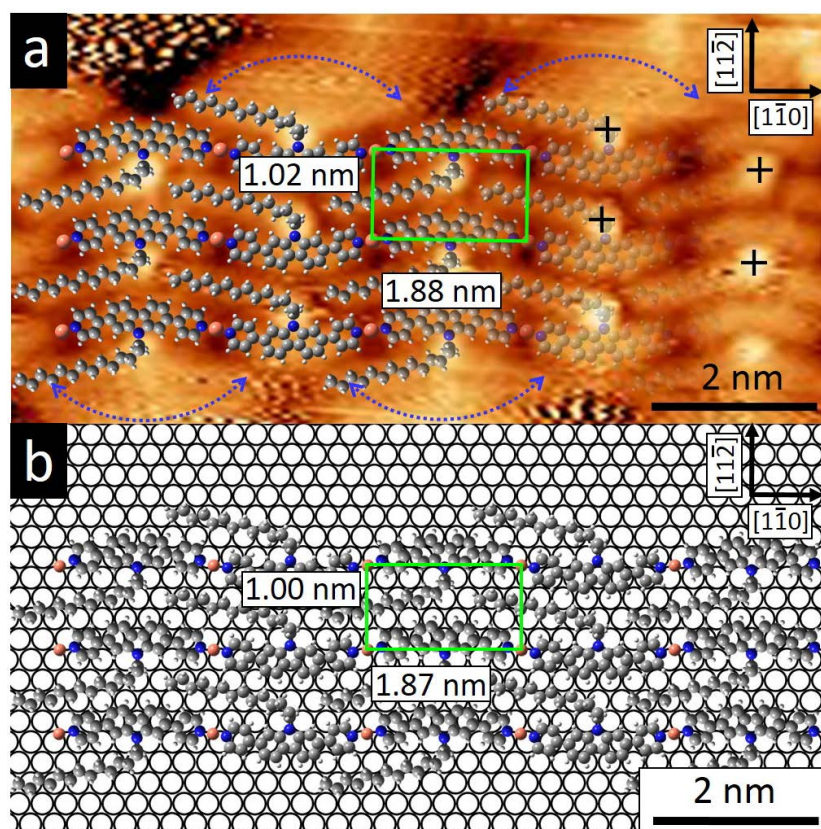


Figure 2. An STM image and a model image of state I. (a) The molecular model image of state I is on the STM image. Molecules coordinate by Py-Cu-Py style. The green rectangle indicates that the cycle of molecular chain is 1.88 nm, and the distance between molecular chains is 1.02 nm. (b) Model image of state I and Au (111) substrate. The green rectangle indicates that the cycle of molecular chain is 1.87 nm, and the distance between molecular chains is 1.00 nm. Tunneling parameters: (a) $U = -1$ V, $I = 50$ pA

图 2. I 态的 STM 图以及模型图。(a) 分子模型放到 I 态的 STM 图上。分子配位方式为 Py-Cu-Py，绿色长方形框指示了分子链的周期为 1.88 nm、分子链间距为 1.02 nm。(b) I 态与 Au(111) 衬底的模型图。绿色长方形框表示了分子链的周期为 1.87 nm、分子链间距为 1.00 nm，右上角标出衬底晶向。STM 扫描条件：(a) $U = -1$ V, $I = 50$ pA

图 2(a)中可以观察到分子 L 上有一个明显的亮点，位于靠近咪唑的位置，如图 2(a)四个黑色十字标记处。通过对应的分子模型知不是 N 原子的位置，而是在第二个 C 原子的位置。N. Hauptmann 等人的一项工作中对这种现象给出了详细的说明[21]。他们认为这是由于分子沉积到衬底上后第二个 C 原子和相邻苯环上的 H 原子的位阻排斥作用使 C 原子离开衬底表面向上。分子为了重新回到衬底表面与衬底有相互作用，第三个 C 原子与第二个 C 原子采取 *gauche* 构型而高于周围原子。通过等比例的模型图与 STM 图的对比知第二个 C 原子与第三个 C 原子位置对应于 STM 图亮点处，如图 2(a)。

如上所述，L 分子与 Cu 原子自组装成金属有机配位分子链，大多数的分子链处于 II 态，少数的分子链处于 I 态。下面我们来具体讨论 II 态的结构，发现分子链的状态与分子 L 的侧链的状态相关。I 态分子岛边缘的侧链在衬底上高频率地摆动成扇形区域(如图 2(a)中蓝色点弧线)，II 态中侧链都处于这种摆动状态。图 1 中明确表示了 II 态的分子链在衬底表面振动。因此，L 分子侧链的摆动加上分子链整体的振动就是 II 态的结构特点。图 3 中，虽然分子形状模糊不清，但是大多数分子的位置能分辨出来。仔细观

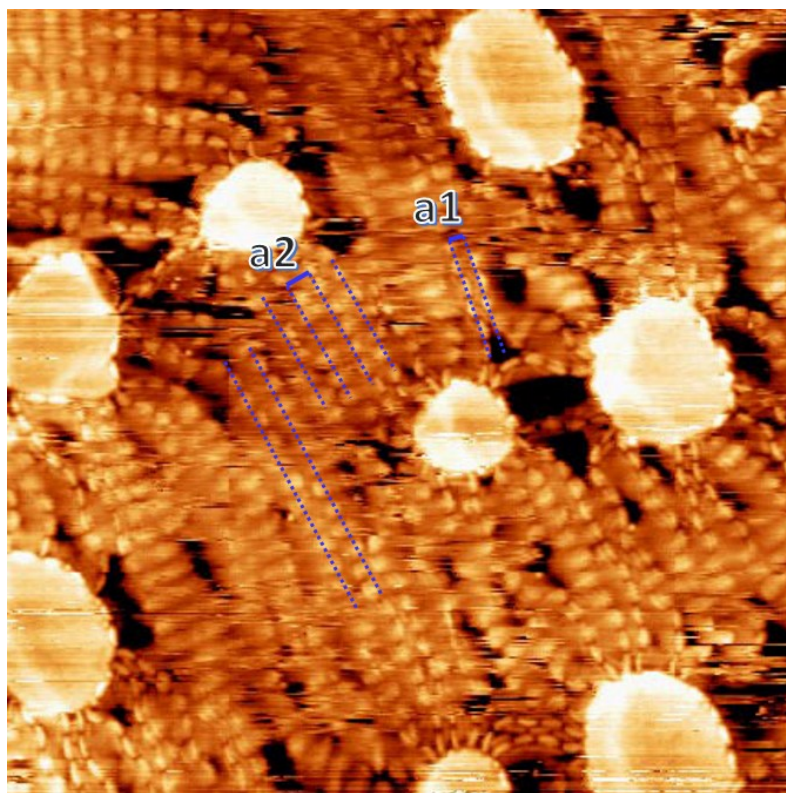


Figure 3. STM image of state II. The bright approximate circular regions are Cu islands, and the rest regions are the molecular chains in state II. The size of STM image is $60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$. Tunneling parameters: $U = -1\text{ V}$, $I = 50\text{ pA}$

图 3. II 态的 STM 图。亮的近似圆形区域是 Cu 岛，其余部分是 II 态的分子链。图尺寸： $60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$ 。STM 扫描条件： $U = 1.4\text{ V}$ ， $I = 50\text{ pA}$

察发现 II 态比 I 态的分子链间距大得多(这里是把咪唑的位置看作分子链的位置)。图 3 中蓝色虚线粗略表示分子链的位置，I 态的分子链间距 a_1 为 1.02 nm (图 2(a))，II 态的分子链间距 a_2 约为 $2.0\sim 3.0\text{ nm}$ ，可见 a_2 比 a_1 大许多。从图 3 中可以看出 II 态中分子链之间填满了高速摆动的分子侧链，所以侧链的存在对分子链间距起到了调控作用。这里侧链对结构的影响类似于 H. Cun 等人利用侧链引起的位阻对自组装结构进行调控[15]。H. Cun 的研究利用了增大分子覆盖率，从而产生位阻(steric hindrance)，迫使侧链上摆。不同的是本实验中侧链的摆动是由分子侧链在室温下具有一定的热能导致的，不需要增大分子覆盖率来制造位阻。

3. 结论

本文利用柔性分子 L 与 Cu 原子在 Au(111)表面通过 Py-Cu-Py 配位键实现了金属有机分子链自组装。分子链在衬底上有两种状态：一个是静止于衬底表面的 I 态，另一个是在表面摆动的 II 态。I 态中 L 分子或 Cu 原子在衬底上有特定的吸附位，从而使分子链的三个方向与 Au(111)衬底上的三个 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶向一致。经过测量发现 II 态比 I 态的分子链间距大得多，这是因为 II 态中分子链之间填满了高速摆动的侧链，这些侧链利用摆动产生的位阻把分子链隔开。实验发现这种由侧链的摆动引起的空间位阻效应能够调控金属有机配位分子链的间距。所以侧链的存在对分子链间距起到了调控作用，这种利用侧链调控结构的方法也可以用到其他长链有机分子的自组装中。这种利用分子侧链对自组装结构的调控作用需要在其他类型的自组装结构中，如二维多孔的网络结构中，进行更加深入和广泛的研究。

参考文献 (References)

- [1] Menon, A.K. and Gupta, B.K. (1999) Nanotechnology: A Data Storage Perspective. *Nanostructured Materials*, **11**, 965-986.
- [2] Farokhzad, O.C. and Langer, R. (2009) Impact of Nanotechnology on Drug Delivery. *ACS Nano*, **3**, 16-20. <https://doi.org/10.1021/nn900002m>
- [3] Shi, J., Votruba, A.R., Farokhzad, O.C. and Langer, R. (2010) Nanotechnology in Drug Delivery and Tissue Engineering: From Discovery to Applications. *Nano Letters*, **10**, 3223-3230. <https://doi.org/10.1021/nl102184c>
- [4] Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J. and Mayes, A.M. (2008) Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades. *Nature*, **452**, 301-310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
- [5] Lehn, J.M. (1993) Supramolecular Chemistry. *Science*, **260**, 1762-1763.
- [6] Kühnle, A. (2009) Self-Assembly of Organic Molecules at Metal Surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **14**, 157-168.
- [7] Yang, Y. and Wang, C. (2009) Solvent Effects on Two-Dimensional Molecular Self-Assemblies Investigated by Using Scanning Tunneling Microscopy. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **14**, 135-147.
- [8] Dong, L., Gao, Z.A. and Lin, N. (2016) Self-Assembly of Metal-Organic Coordination Structures on Surfaces. *Progress in Surface Science*, **91**, 101-135.
- [9] Tait, S.L., Langner, A., Lin, N., Stepanow, S., Rajadurai, C., Ruben, M. and Kern, K. (2007) One-Dimensional Self-Assembled Molecular Chains on Cu(100): Interplay between Surface-Assisted Coordination Chemistry and Substrate Commensurability. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 10982-10987. <https://doi.org/10.1021/jp071100v>
- [10] Kühne, D., Klappenberger, F., Decker, R., Schlickum, U., Brune, H., Klyatskaya, S., Ruben, M. and Barth, J.V. (2009) High-Quality 2D Metal-Organic Coordination Network Providing Giant Cavities within Mesoscale Domains. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3881-3883. <https://doi.org/10.1021/ja809946z>
- [11] Urgel, J.I., Cirera, B., Wang, Y., Auwärter, W., Otero, R., Gallego, J.M., Alcamí, M., Klyatskaya, S., Ruben, M., Martín, F., Miranda, R., Eciija, D. and Barth, J.V. (2015) Surface-Supported Robust 2D Lanthanide-Carboxylate Coordination Networks. *Small*, **11**, 6358-6364. <https://doi.org/10.1002/sml.201502761>
- [12] Sirtl, T., Schlögl, S., Rastgoo-Lahrood, A., Jelic, J., Neogi, S., Schmittel, M., Heckl, W.M., Reuter, K. and Lackinger, M. (2013) Control of Intermolecular Bonds by Deposition Rates at Room Temperature: Hydrogen Bonds versus Metal Coordination in Trinitrile Monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 691-695. <https://doi.org/10.1021/ja306834a>
- [13] Sun, J., Yu, Y., Liu, C. and Lei, S. (2017) Surface- and Guest-Promoted Product Selection from a Dynamic Covalent Library: A Scanning Tunneling Microscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 3437-3444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12180>
- [14] Shen, Y., Tian, G., Huang, H., He, Y., Xie, Q., Song, F., Lu, Y., Wang, P. and Gao, Y. (2017) Chiral Self-Assembly of Nonplanar 10,10'-Dibromo-9,9'-Bianthryl Molecules on Ag(111). *Langmuir*, **33**, 2993-2999. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00218>
- [15] Cun, H., Wang, Y., Du, S., Zhang, L., Zhang, L., Yang, B., He, X., Wang, Y., Zhu, X., Yuan, Q., Zhao, Y.-P., Ouyang, M., Hofer, W.A., Pennycook, S.J. and Gao, H.-J. (2012) Tuning Structural and Mechanical Properties of Two-Dimensional Molecular Crystals: The Roles of Carbon Side Chains. *Nano Letters*, **12**, 1229-1234. <https://doi.org/10.1021/nl203591t>
- [16] Adisojoso, J., Li, Y., Liu, J., Liu, P.N. and Lin, N. (2012) Two-Dimensional Metallo-Supra molecular Polymerization: Toward Size-Controlled Multi-Strand Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 18526-18529. <https://doi.org/10.1021/ja308480x>
- [17] Shi, Z., Liu, J., Lin, T., Xia, F., Liu, P.N. and Lin, N. (2011) Thermodynamics and Selectivity of Two-Dimensional Metallo-Supramolecular Self-Assembly Resolved at Molecular Scale. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 6150-6153. <https://doi.org/10.1021/ja2010434>
- [18] Fan, Q., Wang, C., Han, Y., Zhu, J., Kuttner, J., Hilt, G. and Gottfried, J.M. (2014) Surface-Assisted Formation, Assembly, and Dynamics of Planar Organometallic Macrocycles and Zigzag Shaped Polymer Chains with C-Cu-C Bonds. *ACS Nano*, **8**, 709-718. <https://doi.org/10.1021/nn405370s>
- [19] Han, P., Akagi, K., Federici Canova, F., Shimizu, R., Oguchi, H., Shiraki, S., Weiss, P.S., Asao, N. and Hitosugi, T. (2015) Self-Assembly Strategy for Fabricating Connected Graphene Nanoribbons. *ACS Nano*, **9**, 12035-12044. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04879>
- [20] Kong, X.-H., Deng, K., Yang, Y.-L., Zeng, Q.-D. and Wang, C. (2007) Effect of Thermal Annealing on Hydrogen Bond Configurations of Host Lattice Revealed in VOPc/TCDB Host-Guest Architectures. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 9235-9239. <https://doi.org/10.1021/jp070328f>

-
- [21] Hauptmann, N., Scheil, K., Gopakumar, T.G., Otte, F.L., Schütt, C., Herges, R. and Berndt, R. (2013) Surface Control of Alkyl Chain Conformations and 2D Chiral Amplification. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 8814-8817. <https://doi.org/10.1021/ja4036187>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org