

Au(111) 表面 DCDPP 分子 π - π 堆叠的 自组装特性研究

许望伟 郝振亮 赵 慧 卢建臣 蔡金明*
(昆明理工大学 材料科学与工程学院 昆明 650000)

Self-Assembly of Organic Molecules with π - π Interactions on Gold Surfaces

XU Wangwei ,HAO Zhenliang ,ZHAO Hui ,LU Jianchen ,CAI Jinming*

(School of Materials Science and Technology Kunming University of Science and Technology Kunming ,Yunnan 650000 ,China)

Abstract The self-assembly behavior of 4,6-dichloro-2,5-bis(benzene)pyrimidine (DCDPP) molecules on Au(111) surface was investigated with ultra-high vacuum scanning tunneling microscope for manipulation of self-assembly structure via π - π interaction. The influence of the DCDPP molecular coverage on the self-assembly nanostructures was experimentally measured and theoretically analyzed. The preliminary results show that the molecular coverage made the difference. For instance, the rotating 5-benzene ring in DCDPP molecule was responsible for the π - π interactions; a low coverage of DCDPP molecule self-assembled into stable chains and well-ordered 2D structures; a higher coverage self-assembled into different high density 2D islands, possibly because of the localized stress. We suggest that the results be of some basic and technological interest in development of molecular electronic devices.

Keywords Surface chemistry ,STM ,Self-assemble , π - π interaction

摘要 为了研究存在 π - π 堆叠对自组装结构的调控行为,本文利用超高真空扫描隧道显微镜研究了 4,6-二氯-2,5-联苯嘧啶 (DCDPP) 分子在 Au(111) 上的自组装行为。DCDPP 分子中旋转的 5-苯环使分子中间能够存在 π - π 相互作用。在 π 堆叠、氢键等多种分子相互作用的竞争下,低覆盖度时,DCDPP 在 Au(111) 上会形成一种链状结构和一种二维有序结构。而高覆盖度下,DCDPP 将通过更高密度的自组装结构来克服高覆盖度带来的应力。这种由于不同分子间作用力和覆盖度导致不同的自主装结构的研究,对于有机电子器件的制备具有指导意义。

关键词 表面化学 扫描隧道显微镜 自组装 π - π 堆叠

中图分类号: O613.71; O647.11

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202004005

分子自组装是超分子化学内一个重要的研究领域,是潜在的实现选择性制备功能纳米材料的重要方法^[1-2]。通过分子间各种弱相互作用力,比如 π - π 堆积、氢键、卤键和有机金属配位等,分子可以形成稳定的有序超分子结构^[3-4]。超分子结构比单分子具有更加独特的性质和功能^[5-6]以及模板效

应^[7]。超分子结构可以用于研究受体-配体系统,有希望应用于分子的选择性吸收与释放^[8-9]。在上面提到的研究中,都需要精确制备出特定的自组装结构。因此,理解自组装的机理以及尝试调控自组装结构就成为了分子自组装研究领域的重要方向。

π - π 堆叠是一种重要的分子间作用力^[10-11]。在

收稿日期: 2020-04-05

基金项目: 中国国家自然科学基金项目(Nos. 11674136,61901200 和 5162023); 中组部千人计划青年项目(No. 13231097600); 中国科学院 B 类先导专项(No. 618820190014); 云南省百名海外高层次人才(No. 132314119401); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才(No. 2017HB010)

* 联系人: E-mail: j. cai@kust.edu.cn

具有芳香基团的有机体系中,如蛋白质、DNA, π - π 相互作用对自组装结构有很大影响^[12-15]。表面超分子结构大致由两类芳香性分子构成,一种是类并苯分子,另一种是类联苯分子^[16-19]。类联苯分子中共轭环之间存在 σ 键, σ 键可以自由旋转,允许共轭环之间不共面。共轭环旋转带来的额外自由度,使得类联苯分子在表面的自组装结构存在多种可能性^[20-23]。

超高真空低温扫描隧道显微镜(ultra-high vacuum low temperature scanning tunneling microscope, UHV-LT-STM)是观测分子自组装结构最有力的仪器。本文利用UHV-LT-STM系统地研究了4,6-二氯-2,5-联苯嘧啶(4,6-Dichloro-2,5-diphenylpyrimidine, DCDPP)分子在Au(111)单晶基底上的多种自组装行为。DCDPP分子结构如图1(a)所示,存在苯环、嘧啶和Cl原子,虽然结构简单,但是分子间能通过各种相互作用形成丰富的自组装结构,这些相互作用包括 π - π 堆叠、氢键以及Cl与嘧啶N之间的作用等。多种的分子间作用力相互竞争,加上不同覆盖度对分子的影响,让DCDPP分子在Au(111)表面上呈现多种自组装结构。本文研究了这些结构的分子排列方式,并讨论了这些结构中存在的分子间作用力,解释了DCDPP分子自组装结构的形成机理,对于利用DCDPP分子制备有机电子器件有一定的指导意义。

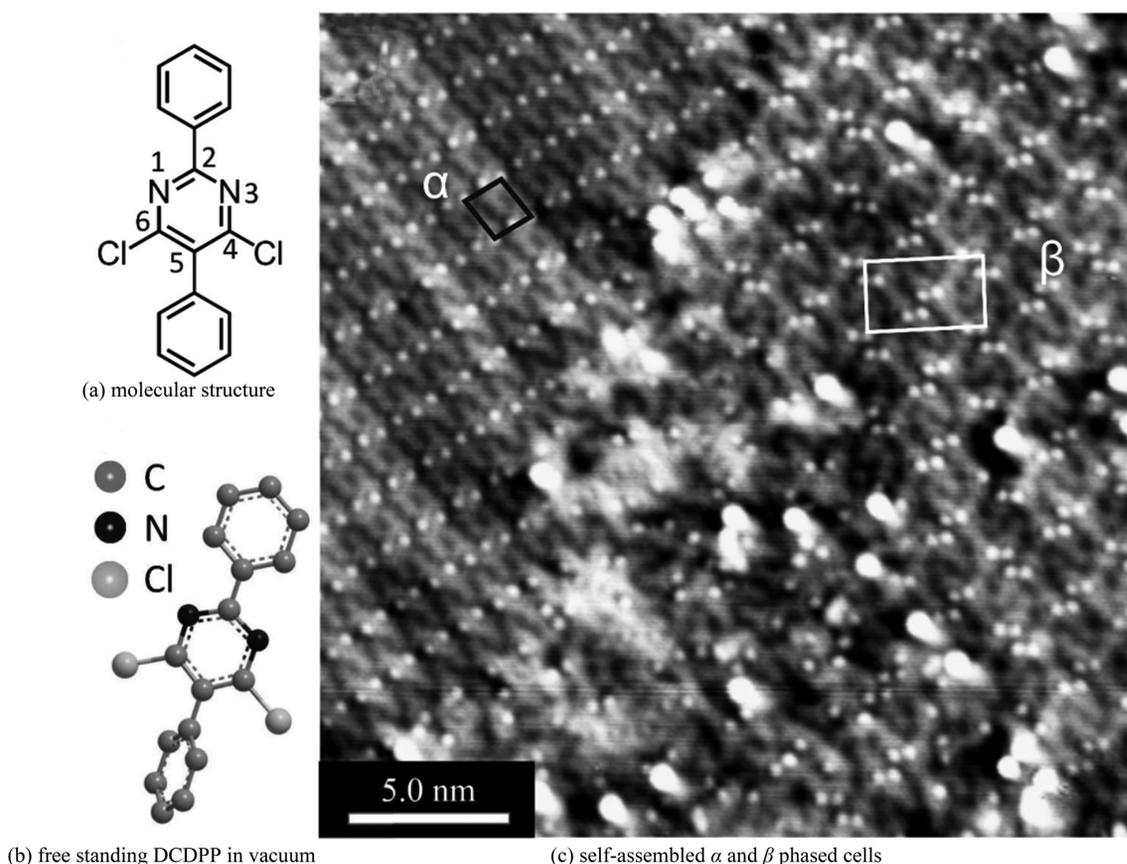


图1 DCDPP的分子结构和自组装 α 和 β 相细胞的STM图像

Fig.1 Molecular structures of DCDPP and the self-assembled α and β phased cells in STM images

1 方法

利用 Ar^+ 溅射轰击Au(111)单晶基底,然后在780 K退火,多次循环直至获得干净的表面。DCDPP分子从Sigma-Aldrich购买,纯度>99%,制备样品前,在克努森容器型分子蒸发源低温提纯,之后在超高真空的环境(6×10^{-8} Pa)下将DCDPP分子升至310 K,沉积在保持在室温的干净的Au(111)基

底下,蒸发时间决定样品覆盖度。

UHV-LT-STM是德国Scienta-Omicron公司生产的,具有分子束外延样品制备腔和STM分析腔,保证样品从制备到STM测试都在高真空环境下进行,图像扫描温度为77 K。测试中采用化学腐蚀的钨针尖,测试模式为恒流模式,偏置电压加在基底上。扫图参数为偏置电压0.5 V,电流35 nA。STM图像

使用 WSxM 软件处理^[24]。

2 结果与讨论

如图 1(a) 所示, DCDPP 分子中 Cl 原子与 5-苯环的 H 原子存在空间位阻。因此, 自由状态下 DCDPP 分子的三个共轭环不共面, 5-苯环相对噻啉环旋转(图 1(b)), 即便在表面上, 这个空间位阻导致的旋转也是存在的。图 1(c) 是 DCDPP 分子在室温的 Au(111) 表面上沉积形成的两种大范围自组装结构的 STM 图, 两种结构分别定义为 α 相和 β 相。从图 1(c) 中可以看出, 两相中的 DCDPP 分子都存在明显的两个高度, 分子整体是较暗的长条轮廓, 轮廓一端存在一个较亮的点。相比自由状态下的分子, 在 α 相和 β 相中分子存在分子-基底的相互作用和分子-分子之间的相互作用, 分子一端的亮点说明该苯环不是平行于基底, 而是旋转立起来, 结构类似于自由状态下的 DCDPP 分子。在图 1(c) 中测

量 α 相和 β 相的晶格常数。 α 相单胞晶格常数为 $a = 1.28 \text{ nm}$ $b = 1.43 \text{ nm}$ $\theta = 80^\circ$; β 相晶格常数测得 $a = 1.98 \text{ nm}$ $b = 3.67 \text{ nm}$ $\theta = 90^\circ$

图 2(a) 是 α 相的大面积 STM 图, 从图上的亮点及其间距, 可以判断 α 相中 DCDPP 分子是头尾相接错位排列的, 其分子的排列如图 2(b) 中化学结构图所示, 在金属基底上, 每个分子的 5-苯环都与两个相邻分子中的一个 Cl 原子相对, 其 π -Cl 相互作用维持了 5-苯环竖立的状态(图中圆圈所示), 图 2(b) 中水滴形阴影表示 π -Cl 相互作用, 可以看出在 α 相中, 平均每个分子受到两个 π -Cl 相互作用。而 2-苯环和噻啉上的 π 电子和金基底的自由电子相互作用, 使这两个环平行于基底。图 2(c) 是较小范围的 α 相 STM 图, 插入的四边形显示了一个单胞的大小, 从覆盖的分子排列图形可以看出, 每个单胞中有两个分子, 密度为每平方纳米 1.117 个分子。

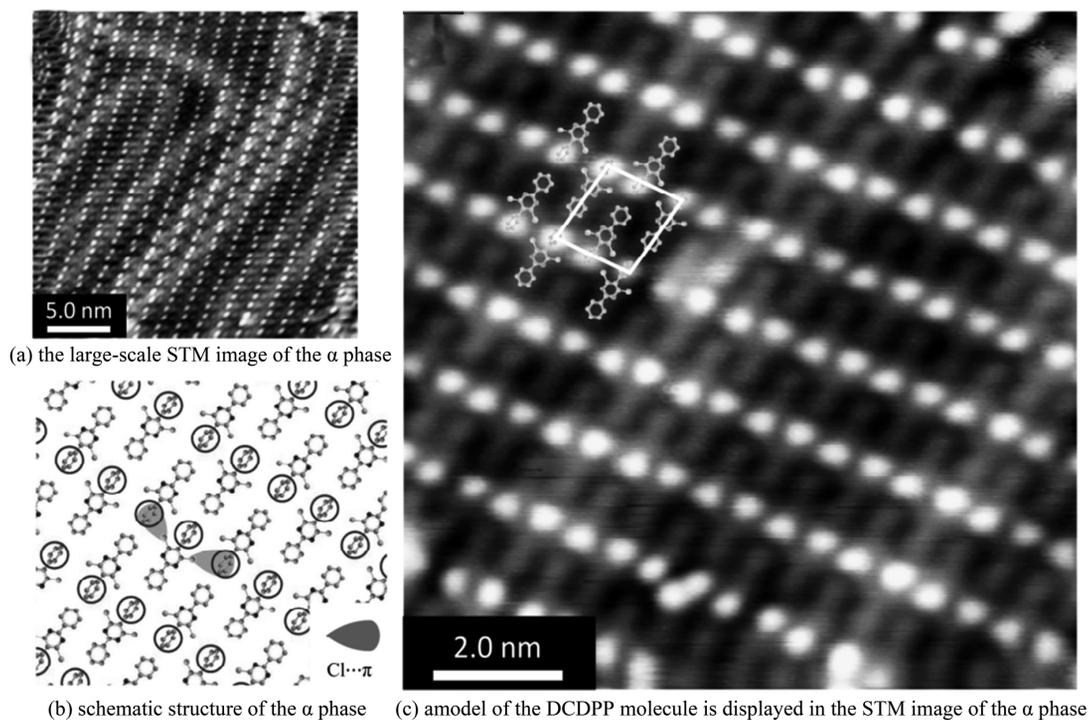


图2 α 相的 STM 图和结构示意图

Fig.2 Real/schematic and the blow-up of STM images of the α -phased cells with the bright C-ring spot

相较 α 相而言, DCDPP 分子的 β 相结构更加复杂。图 3(a) 显示了大面积 β 相的 STM 形貌图, 图的右上侧可看到一些缺陷, 缺陷周围的结构依然保持统一。图 3(c) 显示了 β 相局部域范围的 STM 图像, 可以清晰地看出结构 β 相单胞中有八个分子, 分子密度为每平方纳米 1.101 个分子, 比 α 相密度

稍小。 β 相中的 DCDPP 分子首先组成四聚体, 四聚体中, DCDPP 分子的 5-苯环依然旋转竖立, 在 STM 中呈现亮点, 而每个四聚体中四个亮点靠近排列成 Z 形, 这个 Z 形具有手性特征, 分别命名为 L 型四聚体和 R 型四聚体, 如图 3(c) 所示 β 相实际由 L 型和 R 型四聚体交替排列构成。 β 相结构中的相互作

用比 α 相更复杂。首先四聚体内部存在分子相互作用,四个分子的5-苯环间依次形成三个错位面对面堆叠,这三个堆叠中5-苯环面之间的距离分别为0.34、0.32和0.34 nm,如图3(c)中四条虚线间距所示。这三个堆叠中5-苯环面之间的距离分别为0.34、0.32和0.34 nm,如图3(c)所示。这三个距

离都处于 π - π 面对面堆叠(F-型堆叠)的可能距离范围内^[25]。5-苯环与嘧啶相连,同时嘧啶上有两个Cl取代基,因此嘧啶可以视为5-苯环上一个强的吸电子基团。吸电子基团的存在会进一步加强 π - π 相互作用的稳定性^[25-26]。

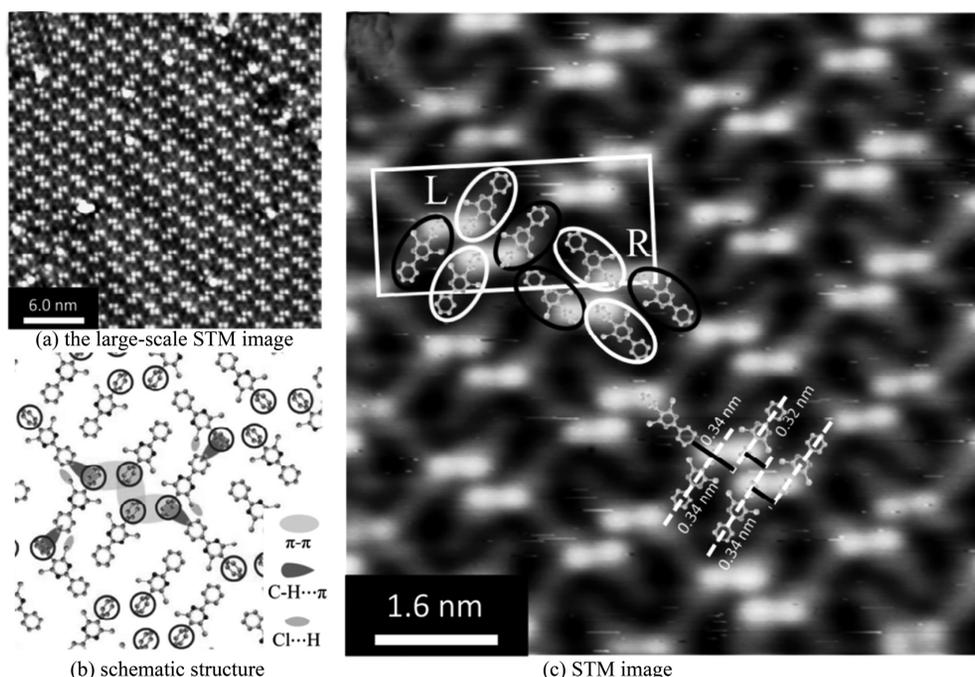


图3 β 相的STM图和结构示意图
Fig.3 STM images of the β -phased cells

β 相中除了四聚体内部的相互作用,还有四聚体之间的相互作用。四聚体中的分子按5-苯环的化学环境分为两类,外侧的两个分子为一类称为O-DCDPP(图3(c)中黑圈所示),内侧的两分子是另一类称为I-DCDPP(图3(c)中白圈所示)。图3(b)展示了 β 相的化学结构,其中圆圈中是每个DCDPP分子的5-苯环,以一个四聚体为例,其两个I-DCDPP分子只参与四聚体内F-型堆积,如图3(b)中大椭圆所示, π - π 相互作用维持了5-苯环的竖立状态。而图3(b)中水滴形阴影表示了四聚体中两个O-DCDPP分子的5-苯环会与近邻的四聚体的O-DCDPP分子中2-苯环之间形成边对面堆积(T-型堆积),同时一个Cl原子也与该2-苯环形成氢键(小椭圆所示)。总之,每个O-DCDPP不仅参与四聚体内的一个F-型堆积,还参与四聚体

之间两个T-型堆积和两个氢键。因此 β 相中分子间相互作用较 α 相更为复杂,那么这两相哪一种更稳定呢?

图4展示了不同覆盖度下的STM图,可以观察到,在低覆盖度(图4(a))下 β 相首先形成,继续提高覆盖度, β 相会一直增加,直到覆盖度达到1 mL(图4(b))继续沉积DCDPP分子,从图4(c)中可以看到密度更高的 α 相出现,与低密度的 β 相共存。继续增加分子沉积量, β 相最终消失,只能看到 α 相(图4(d))。在图4(d)中,还可以观察到在一些台阶上存在无序结构,这是分子过多形成团聚,未能充分组装形成有序结构。在 α 相中分子密度比 β 相更高,可以认为 β 相热力学更稳定,而在高分子沉积率时新的分子在 β 相中引入额外的应力,此时分子密度更高的 α 相形成并释放应力^[27-28]。

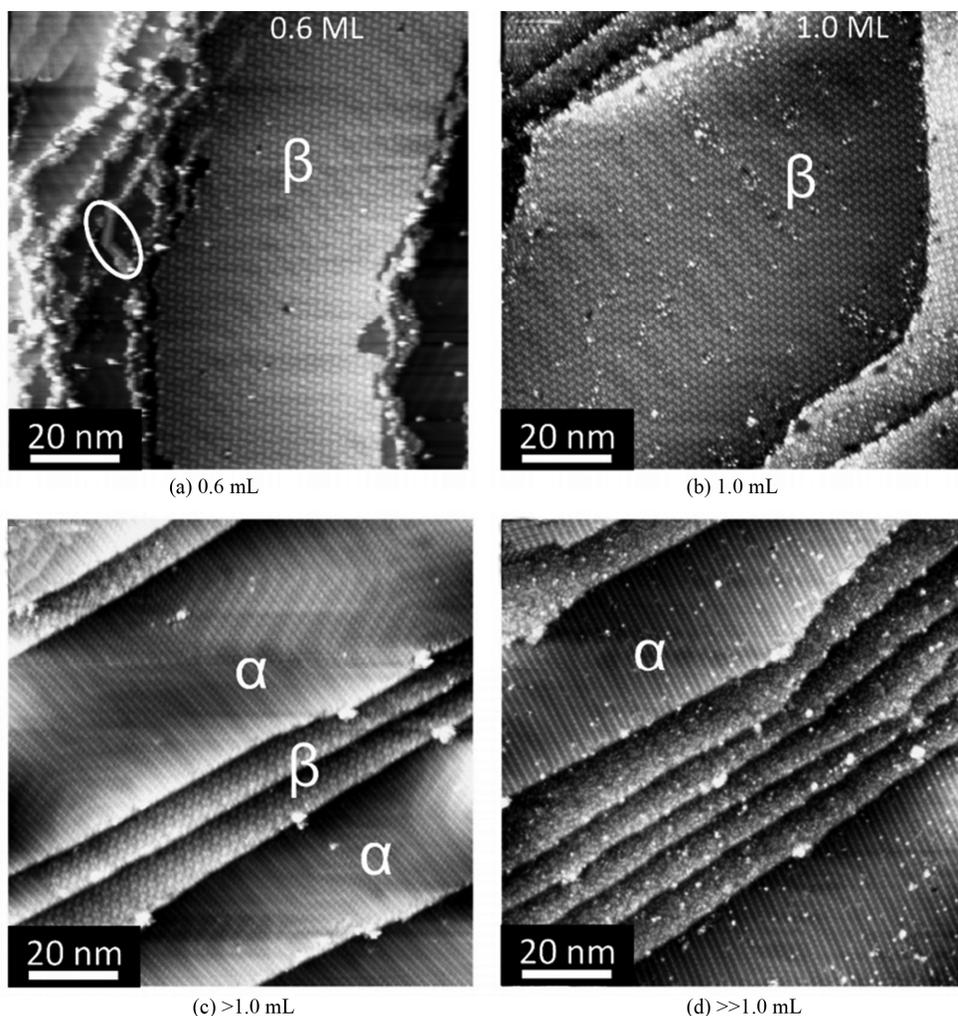


图4 不同覆盖下的自组装结构STM图

Fig.4 STM images of the self-assembled DCDPP with a coverage of 0.6, 1.0, >1.0 and 1.0 mL

在分子没有完全覆盖基底的时候,除了 β 相较空的基底上还能看到一种链状结构(图4(a)),当覆盖度达到1 mL之后,链状结构消失。图5显示了该链状结构的STM图。在DCDPP分子自由度较高的情况下,链状结构更容易形成,如单链(图5(a))或在 β 相分子岛的边缘处(图5(b))。图5(c)是图5(a)中单分子链的高分辨STM图,可以看到,链状结构中所有5-苯环都位于链中央,分子排列在链的两侧,2-苯环向外。沿图中白线测量分子高度发现,2-苯环与中央嘧啶环相对基底高度为0.08 nm,分子中亮点即5-苯环相对于基底高度为0.16 nm,证明该苯环竖立在基底上。参考图1(c)和图5(b), α 相和 β 相分子的衬度与链状结构相同,说明 α 相和 β 相的5-苯环确实在金表面上竖起。每个分子中的4-Cl原子指向一同侧分子的1-N原子。在嘧啶中,N发生不等性 sp^2 杂化,两个 sp^2 轨道填充一个电子,与相邻C形成 σ 键,还有一个杂化轨道中填充

一对电子,所以嘧啶N上存在一对孤对电子。该孤对电子与指N的Cl原子可以产生相互作用,因此链状结构中还存在 $Cl\cdots N$ 相互作用。

与 β 相类似,链状结构同样是低覆盖度下存在,高覆盖度下消失。链状结构外侧全是2-苯环。与和Cl原子存在空间位阻的5-苯环不同,2-苯环难以旋转在基底上竖立。因此,2-苯环之间难以形成 π 堆叠。而链状结构的Cl原子也都位于链中央,无法与其他链的2-苯环形成氢键。由此,当链状结构靠近时,两个链的边缘会存在排斥力,让链状结构难以组装成二维结构。在图5(b)中也可以看到 β 相边缘存在一个链状结构,而靠近链状结构的分子不再遵循 β 相的结构排列。上文分析得出 β 相热力学稳定,破坏 β 相结构意味着局域的能量升高。可以推测,当覆盖度继续升高接近1 mL时,无论是链状结构与 β 相挤压,或者链状结构之间相互挤压,都会造成结构不稳定。最终链状结构消失,重新组装为为

β 相。随着覆盖进一步上升,为了克服应力,自组装结构又从 β 相转变为 α 相。

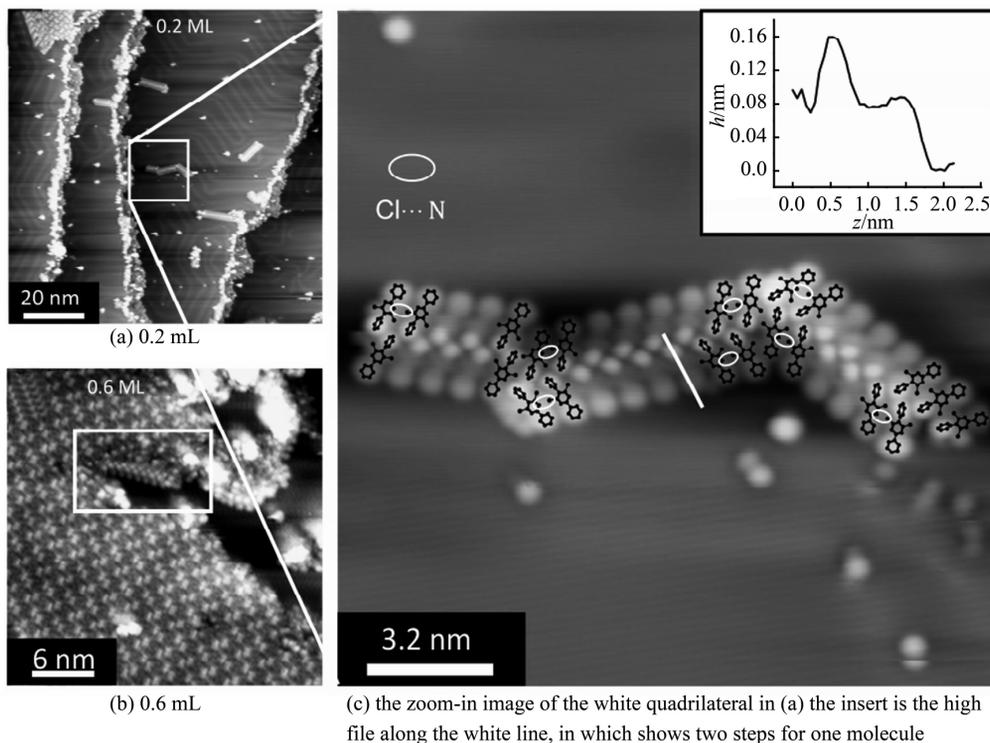


图5 分子在Au(111)上覆盖度为0.2和0.6 mL的自主装结构STM图

Fig.5 STM images of the DCDPP with a coverage of 0.2, 0.6 mL, (c) the blow-up of chain structure and the insert of STM line-scan

3 总结

本文利用STM研究了DCDPP分子在Au(111)表面的自组装结构,并分析了各结构中的分子间相互作用力。其中在低覆盖度分子较少的情况下,会形成一维分子链的稳定结构,只存在Cl与嘧啶N之间的相互作用。随着覆盖度和分子沉积量的增加,会形成有序的低分子密度的 β 相岛状结构和高分子密度的 α 相岛状结构。 β 相中存在5-苯环间的F型堆叠,5-苯环与2-苯环的T型堆叠和氢键,是三种结构中分子作用力种类最复杂的结构。而在 α 相中,分子密度最大,因此 α 相能够释放高分子覆盖度带来的应力。 α 相之中只存在Cl与5-苯环 π 电子的相互作用。在三种稳定结构中,DCDPP分子中的5-苯环都是旋转竖立于表面的。研究进一步证明了有机分子自组装行为中存在多种相互作用的竞争,在分子覆盖度和密度下应力对自组装结构会产生影响,这为未来了解有机分子自组装结构的形成机理提供了路径,并为进一步调控有机分子自组装结构的物理化学特性,最终应用到光电器件中提供了可能。

参考文献

- [1] Qian Y, Liu B, Duan W, et al. Assemblies of Porphyrin and Phthalocyanine Derivatives Studied by STM [J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2018, 22: 717 - 725
- [2] 蓝碧健, 沈 淼, 吕银祥, 等. 基于分子自组装的单分子层整流器 [J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(1): 12 - 15
- [3] Abb S, Harnau L, Gutzler R, et al. Two-Dimensional Honeycomb Network Through Sequence-Controlled Self-Assembly of Oligopeptides [J]. Nat Communications, 2016, 7(1): 10335
- [4] Camilli L, Jørgensen J H, Tersoff J, et al. Self-Assembly of Ordered Graphene Nanodot Arrays [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 47
- [5] El Garah M, Santana Bonilla A, Ciesielski A, et al. Molecular Design Driving Tetraporphyrin Self-Assembly on Graphite: a Joint STM, Electrochemical and Computational Study [J]. Nanoscale, 2016, 8(28): 13678 - 13686
- [6] Velpula G, Teyssandier J, De Feyter S, et al. Nanoscale Control over the Mixing Behavior of Surface-Confined Bi-

- component Supramolecular Networks Using an Oriented External Electric Field [J]. ACS Nano, 2017, 11(11): 10903 – 10913
- [7] 梁 风, 戴永年, 姚耀春, 等. 模板法合成孔状纳米级锂离子电池正极材料 LiFePO₄ [J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(s1): 9 – 11
- [8] Cometto F, Frank K, Stel B, et al. The STM Bias Voltage-Dependent Polymorphism of a Binary Supramolecular Network [J]. Chem Communications, 2017, 53(83): 11430 – 11432
- [9] Mahmood A, Saeed M, Chan Y, et al. Synergic Effect: Temperature-Assisted Electric-Field-Induced Supramolecular Phase Transitions at the Liquid/Solid Interface [J]. Langmuir, 2019, 35(24): 8031 – 8037
- [10] Debenedetti W J I, Hines M A. Breaking π - π Interactions in Carboxylic Acid Monolayers on Rutile TiO₂ (110) Leads to Unexpected Long-Range Ordering [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(14): 8836 – 8842
- [11] Fu T, Smith S, Camarasa-Gomez M, et al. Enhanced Coupling Through π -Stacking in Imidazole-Based Molecular Junctions [J]. Chem Sci, 2019, 10(43): 9998 – 10002
- [12] Maekawa M, Tominaga T, Okubo T, et al. Novel Cu/Ethylene Complexes with 6,6'-Diphenyl-4,4'-bipyrimidine Three-Dimensionally Self-Assembled by an Intermolecular π - π Stacking Interaction and a C-H \cdots N Contact [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 2009(28): 4225 – 4231
- [13] Stockl Q S, Hsieh Y C, Mairena A, et al. Aggregation of C70-Fragment Buckybowls on Surfaces: π -H and π - π Bonding in Bowl Up-Side-Down Ensembles [J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(19): 6111 – 6114
- [14] Zhang Z, Huang H, Yang X, et al. Tailoring Electronic Properties of Graphene by π - π Stacking with Aromatic Molecules [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(22): 2897 – 2905
- [15] Mcgaughey G B, Gagné M, Rappé A K J J O B C. π -Stacking Interactions Alive and Well in Proteins [J]. 1998, 273(25): 15458 – 15463
- [16] Hu Y, Miao K, Zha B, et al. STM Investigation of Structural Isomers: Alkyl Chain Position Induced Self-Assembly at the Liquid/Solid Interface [J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(1): 624 – 634
- [17] Mairena A, Parschau M, Seibel J, et al. Diastereoselective Self-Assembly of Bisheptahelicene on Cu(111) [J]. Chem Communications, 2018, 54(63): 8757 – 8760
- [18] Dai H, Wang S, Hisaki I, et al. On-Surface Self-Assembly of a C₃-Symmetric π -Conjugated Molecule Family Studied by STM: Two-Dimensional Nanoporous Frameworks [J]. Chem Asian J, 2017, 12(19): 2558 – 2564
- [19] Lee S L, Wu H J, Hsu Y J, et al. Biaxial Aromatics with Face-on/Edge-on Stacking Adaptability: an STM/STS Study of 1D Nanowires Assembled Via Rotatable Ethynyls [J]. Chem Communications, 2014, 50(91): 14093 – 14096
- [20] El Garah M, Dianat A, Cadeddu A, et al. Atomically Precise Prediction of 2D Self-Assembly of Weakly Bonded Nanostructures: STM Insight into Concentration-Dependent Architectures [J]. Small, 2016, 12(3): 343 – 350
- [21] Makoudi Y, Beyer M, Jeannot J, et al. Supramolecular Self-Assembly of Brominated Molecules on a Silicon Surface [J]. Chem Communications, 2014, 50(43): 5714 – 5716
- [22] Nijs T, Klein Y M, Mousavi S F, et al. The Different Faces of 4'-Pyrimidinyl-Functionalized 4,2':6',4''-Terpyridines: Metal-Organic Assemblies from Solution and on Au(111) and Cu(111) Surface Platforms [J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(8): 2933 – 2939
- [23] Qin Y, Yang Y, Yao M, et al. Self-Assembly of an Oligo (P-Phenylenevinylene)-Based Molecule on an HOPG Surface: Insights From Multi-Scale Simulation and STM Observation [J]. RSC Advances, 2018, 8(56): 31868 – 31873
- [24] Horcas I, Fernández R, Gomez-Rodriguez J, et al. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology [J]. 2007, 78(1): 013705
- [25] Janiak C. A Critical Account on π - π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands [J]. Journal of the Chemical Society-dalton Transactions, 2000, 21: 3885 – 3896
- [26] Grimme S. Do Special Noncovalent π - π Stacking Interactions Really Exist [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(18): 3430 – 3434
- [27] Seitz M E, Burghardt W R, Faber K, et al. Self-Assembly and Stress Relaxation in Acrylic Triblock Copolymer gels [J]. Macromolecules, 2007, 40(4): 1218 – 1226
- [28] Azzam W, Zharnikov M, Rohwerde M, et al. Functional Group Selective STM Imaging in Self-Assembled Monolayers: Benzeneselenol on Au(111) [J]. 2018, 427(581) – 586