

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520061151983

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氢键等弱相互作用自组装及其STM研究

STM Studies on the Self-assemblies Linked by Lateral
Hydrogen Bonds and Other Weak Interactions

裴祖奎

指导教师姓名: 谢兆雄 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 月

论文答辩日期: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009年 6 月



**STM Studies on the Self-assemblies Linked by Lateral
Hydrogen Bonds and Other Weak Interactions**

A Dissertation

Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of
Master Science

By

Zukui Pei

Supervised by

Prof. Zhaoxiong Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
§ 1.1 自组装(表面自组装)	1
1.1.1 自组装概述及其分类	1
1.1.2 自组装膜的特征及制备方法	2
1.1.3 表面弱相互作用自组装(氢键)研究实例	5
§ 1.2 表面自组装研究的新领域	8
§ 1.3 本论文的研究目的和内容	14
参考文献	15
第二章 研究方法 with 实验简介	20
§ 2.1 扫描隧道显微术	20
§ 2.2 自组装实验方法	23
§ 2.3 实验	24
2.3.1 通用试剂、气体	24
2.3.2 实验技术	24
2.3.3 实验方法	25
参考文献	27
第三章 萘二羧酸与联苯二甲酸的表面自组装	29
§3.1 萘二羧酸 (NDC) 分子在HOPG表面的自组装	30
§3.2 萘二羧酸 (NDC) 分子在Au(111)表面的自组装	32
§3.3 联苯二甲酸 (BDC) 分子在HOPG表面的自组装	33

§3.4 联苯二甲酸 (BDC) 分子在Au(111)表面的自组装	35
§3.5 本章小结	37
参考文献	38
第四章 三氰酸密胺超分子单层膜的制备及 STM 表征	41
§4.1 三聚氰胺 (M) 分子在HOPG表面的自组装	42
§4.2 三聚氰酸 (CA) 分子在HOPG表面的自组装	44
§4.3 三氰酸密胺自组装单分子层的自组装	46
§4.4 本章小结	51
参考文献	52
第五章 方酸(SQA),Bpye及Bpyp在Au(111)表面的自组装	55
§5.1 方酸分子在Au(111)表面的自组装	55
§5.2 Bpye(Bpyp)分子在Au(111)表面的自组装	58
§5.3 本章小结	61
参考文献	62
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文	63
致谢	64

Contents

Abstract in English	I
Abstract in Chinese	II
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Self-assembly on surfaces.....	1
1.1.1 Self-assembly and its classification.....	1
1.1.2 The characteristics and preparation of Self-assembled monolayers	2
1.1.3 The examples of Self-assembled monolayers (SAMs) directed by weak interactions (hydrogen bonds)	5
§ 1.2 New research areas in surface-assisted self-assembly	8
§ 1.3 Objective of this thesis	14
References	15
Chapter 2 Experimental	20
§ 2.1 Scanning Tunneling Microscopy (STM).....	20
§ 2.2 Experiment methods of self-assembly.....	23
§ 2.3 Experiment	24
2.3.1 Reagent and gases	24
2.3.2 Experiment technique.....	24
2.3.3 Experiment method	25
References	27
Chapter 3 Self-assembled monolayers of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid(NDC) and 4,4'-biphenyldicarboxylic acid(BDC)	29
§ 3.1 Self-assembly of NDC on HOPG surfaces	30
§ 3.2 Self-assembly of NDC on Au(111) surfaces	32
§ 3.3 Self-assembly of BDC on HOPG surfaces	33
§ 3.4 Self-assembly of BDC on Au(111) surfaces.....	35

§ 3.5 Conclusion	37
References	38
Chapter 4 Preparation and STM studies on the SAMs of CA·M	41
§ 4.1 Self-assembly of melamine on HOPG surfaces	42
§ 4.2 Self-assembly of cyanuric acid on HOPG surfaces	44
§ 4.3 Self-assembly of CA·M on HOPG surfaces	46
§ 4.4 Conclusion	51
References	52
Chapter 5 Self-assembly of Squaric acid (SQA), Bpye and Bpyp on	
Au(111) surface	55
§ 5.1 Self-assembly of SQA on Au(111) surface	55
§ 5.2 Self-assembly of Bpye (Bpyp) on Au(111) surface	58
§ 5.3 Conclusion	61
References	62
Publications during M. Sc. Study	63
Acknowledgements	64

摘要

纳米技术的实用化需要一种高效便捷的大规模制备方法,表面自组装正是一种可以获得大范围有序纳米结构的可控方法,也是一种在固体表面上实现纳米器件化以及纳米体系的装配和功能化的重要手段。并且这些经过自组装膜修饰的固体表面在化学及生物传感、分子识别以及纳米电子学上都有潜在的应用。本论文利用扫描隧道显微镜 (STM) 系统地研究分子间不同强度非共价键作用下的表面分子(或超分子)自组装,通过对比探讨自组装分子的构型、基底表面结构等对自组装单分子膜结构的影响,加深我们对表面自组装分子吸附行为、自组装方式、自组装规律的认识和理解。主要研究内容和结论如下:

1. 我们通过 STM 实验系统地对比研究了结构相似的两种分子:2,6-萘二羧酸(NDC),4,4'-联苯二甲酸(BDC)分别在高定向热解石墨(HOPG)和 Au(111)表面上的单分子层自组装。研究结果表明它们在 Au(111) 上皆形成与基底匹配的自组装单分子层膜(SAMs)。但在 HOPG 上,NDC 分子形成了周期性亮暗变化的 Moiré 条纹结构,BDC 分子则形成了匹配结构(BDC SAMs 中出现了滑移结构)。这些结构都是由吸附物-吸附物,吸附物-基底相互作用力之间的微妙平衡导致的。

2. 成功地在 HOPG 表面上构建具有较高热稳定性且与基底形成不匹配的三聚氰胺(CA·M) SAMs。同时,分别对三聚氰胺以及三聚氰酸分子在 HOPG 表面的自组装进行相应的研究分析。STM 实验表明在三聚氰胺 SAMs 中可以观察到其分子有手性结构,三聚氰酸 SAMs 则形成网状的 Moiré 条纹结构。通过一系列的高分辨 STM 图并结合理论化学计算构建了 CA·M SAMs 的结构模型。

3. 初步探索了功能有机小分子 SQA 和 Bpy 同系物(Bpye, Bpyp)在 Au(111)上的SAMs结构,同时讨论了 pH 值对其的影响。

关键词: 自组装, 扫描隧道显微镜, 羧基, 自组装单分子层, 氢键

Abstract

An effective and simple preparation is needed to make nanotechnology more practical. Self-assembled monolayers (SAMs) on solid surfaces is such a “bottom up” and controllable method that can help to obtain a large and well-ordered layer, and it is also a significant means to assemble and functionalize nano-devices and nano-systems on solid surfaces. Furthermore, the potential applications on sensors, molecular recognition and nanoelectronics of the assembled solid surfaces make this controllable fabrication method more significant. In this thesis, we systematically studied a series of SAMs directed by lateral non-covalent bonds with different strength by using Scanning Tunnelling Microscopy (STM). By carefully studying the effect of the Self-assembly molecules structure and the surface structure on the structure of SAMs, we would get a deeper understanding of the adsorption behavior of adsorbed molecules, and characteristics of the self-assemblies of those molecules. The main conclusions can be summarized as follows:

1. We systematically investigated the self-assemblies of two structurally similar molecules, 2,6 - naphthalene dicarboxylic acid (NDC), 4,4 '- biphenyldicarboxylic acid (BDC). The SAMs of BDC and NDC were respectively assembled on high pyrolytic graphite (HOPG) and Au (111). The results show that the SAMs of NDC and BDC on the Au (111) surface matched well with the substrate. However, on the HOPG surface, NDC molecules formed Moiré pattern that appeared as a waving contrast along the **b** direction, and BDC moleculars formed a commensurate structure. These structural features are the results of the delicate balance between adsorbate - adsorbate, adsorbate - substrate interactions.

2. Incommensurate CA·M SAMs with high thermal stability were successfully constructed on the HOPG surface. In addition to the assembly of CA·M, the self-assembly of melamine molecules and cyanuric acid molecules have been respectively investigated on HOPG. Chiral structure was observed in the SAMs of melamine molecules, while Moiré pattern was found in the SAMs of cynauric acid molecules in STM images. The structure model of CA·M SAMs were established with the help of the high resolution STM images and density functional theoretical (DFT) calculations.

3. We preliminary studied the self-assemblies of Squaric acid (SQA) and the derivatives of Bpy (Bpye, Bpyp) on the Au(111) surfaces. Possible models of the SAMs of (SQA) and the derivatives of Bpy (Bpye, Bpyp) on the Au(111) surfaces were proposed. The influence of the pH value on the structure of the SAMs was also discussed.

Key words: Self-assembly, STM, carboxyl ,SAMs, hydrogen bonds

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

§ 1.1 自组装(表面自组装)

1.1.1 自组装概述及其分类

广义上的自组装是指分子或分子基团通过自发作用力形成高度有序的多级复杂结构过程。这个概念由 Wald 在1954年首次提出,即在缺少必要的作用机理、催化剂、遗传信息的情况下,生物体中的简单构造单元能自发的装配成完整的细胞,也就是说,每一个包含必要信息的构造单元分子都可以与其它合适的单元分子相互识别和作用在一起[1]。这样一个过程就是目前被公认的自组装过程。现今,自组装不仅被认为是生命进化过程中的重要组成部分,还被视为生物体合成中的关键部分。而其中的分子有序自组装化学,尤其是分子有序单层及多层自组装膜,因为其与分子识别、材料科学、晶体工程、纳米技术、超分子化学[2]等广泛的科学领域相关,且在这些相关领域都有广阔的应用前景,所以越来越受到人们的关注。

分子有序自组装化学一般指功能有机分子(单组分或多组分分子)的自组装,其自组装膜的形成主要包括三种不同性质的相互作用力:功能有机分子与基底的相互作用力,成膜分子间的范德华相互作用力以及链内特殊官能团之间的相互作用力[3]。正是这三种不同的相互作用力使得自组装膜具有高度的空间有序性和热力学稳定性。自组装有多种分类方法,按照分子与基底的作用力类型一般分为共价作用自组装和非共价作用自组装。具体讲共价作用自组装一般是指基底原子(分子)参与成键的自组装(强相互作用力下的自组装)。例如被广泛研究的硫醇分子在Au表面上的自组装以及有机硅烷衍生物分子在二氧化硅、云母、玻璃等表面上的自组装[3-6],这些分子都与基底表面形成了较强的化学键,其键能大小如典型的S-Au键为160 kJ/mol[6]。而非共价作用自组装一般是指氢键或范德华力作用下的自组装(弱相互作用力下的自组装),例如烃类及其衍生物在高定向热解石墨(HOPG)表面上的自组装。这些概念大都来自于溶液和体相的研究[7-13]。近几年来,非共价作用自组装受到越来越多的关注,这主要基于以下的

考虑:自组装技术需要吸附在基底表面的分子能够较自由的旋转和移动以形成在给定温度下热力学最稳定的膜结构[14],由于这种结构的形成过程受吸附物—吸附物作用力和吸附物—基底作用力的综合影响,从一个方面讲增大了自组装单分子层制备的难度,但从另一方面讲也引入了调控、设计自组装单分子层结构的可能。在没有特殊说明下,本论文所讨论的表面自组装都是指这种非共价作用下的自组装。迄今,超分子化学的发展启发我们利用非共价作用力来设计合成人们需要的各种结构,这种利用具有选择性和方向性的非共价作用力来获得所需结构的方法已经被大量应用在溶液以及晶体合成中[15, 16],而对于表面上的2D(二维)研究还没有获得全面、完善的发展。最近三十年来,受益于扫描微探针显微术(SPM)的发展,二维表面的构筑研究逐渐兴起,特别是近年来纳米科技的迅速发展,迫切需要建立一种高效的纳米结构构筑方法,而自组装技术正由于其高效、稳定的特点而逐渐被广泛应用于表面科学中。在表面上构筑有序、可控、具有特殊物理、化学性质的结构或模板已经成为表面自组装研究中的热点。比如,研究者利用范德华力、氢键、静电力等非共价作用力,大量在表面构筑了分子簇[17-19],单分子线[20-23],六角孔洞结构 [24-26]等多种有序结构,这种通过自组装方式在高度有序的表面上的单分子膜结构被称为自组装单分子层(SAMs)。

1.1.2 自组装膜的特征及制备方法

上节提到的自组装过程并非大量的原子、离子或分子之间弱相互作用力的简单叠加,而是若干个体之间同时自发的发生关联并集合在一起形成一个紧密而又有序的整体,是一种整体的复杂协同作用。从自组装膜的形成过程可以看出它具备以下几个特点:

(1)原位自发形成,简便易得。当基底浸入到待研究物质的溶液或气氛中,由于其分子在基底表面的吸附作用(化学或物理吸附),使得待研究物质自发成膜。

(2)取向有序。由于待研究物质分子间的范德华力等相互作用,它们会在基底表面上形成有序排列的自组装结构。

(3)热力学稳定。自组装膜是原位自发形成的,它一般是能量最低的热力学稳定体系。

(4) 可根据预期获得到具备特殊理化性质的自组装膜，接着再来设计单元分子的结构。

众所周知，纳米技术各个方面的研究归根结底都是创造和应用在0.1-100 nm (包含原子、分子和大分子尺度) 范围内的结构、器件和体系。从20多年前STM被发明的那一刻起，我们就开始观测和操控单个原子或分子的历程[27, 28]，这宣告了我们已经步入大量具有特殊功能性质纳米材料的新时代，比如，半导体量子点，碳纳米管[29, 30]等新一代功能性材料都得到了广泛的研究，而其他一些纳米功能性材料的调控制备也正处于逐渐成长的阶段。由于具备纳米尺寸的特点，纳米技术的新发现及新成果也许会满足工业化的迫切需求。然而，随着工业技术不断的小型化，它的发展面临着许多困难，尤其在微电子学[31]和磁性数据存储[32]方面更是难题重重。如果纳米体系和纳米器件在应用方面是可行的，它将创造巨大的实际经济价值，因此，我们需要去研究开发功能原子或分子自组装的可控方法，以便得到具有应用价值的宏观体系和器件。

一般而言，在基底表面形成纳米结构可采用两种基本方法：“自上而下”和“自下而上”[33] (如Figure 1-1所示)。前者是指一些和现代技术相似的方法，如平板印刷术、打印或冲压，通常能够达到100 nm以内的尺度[34]。其中，电子束“写作”虽然在合理的经济效益上有很高的发展空间，但是由于连续的操作过程是受限制的 (虽然电子发射方法也许会克服这种困难)，使它的应用具有一定的局限性。半导体工业领导的下一代产品是基于可以平行操作的X-ray平板印刷术，它需要高真空环境、短波光、放射源等，即需要大型的设备和广阔的空间才能提高水平。而“自下而上”的方法是以Self-Assembling (SA, 自组装) 成膜技术为典型代表，就目前而言，比较成熟的有Langmuir-Blodgett (LB) 成膜技术和SA成膜技术[35]。这两种成膜技术是目前研究比较广泛、对固体表面进行修饰最为有效的分子有序自组装方法，下面将对它们做简要的介绍。

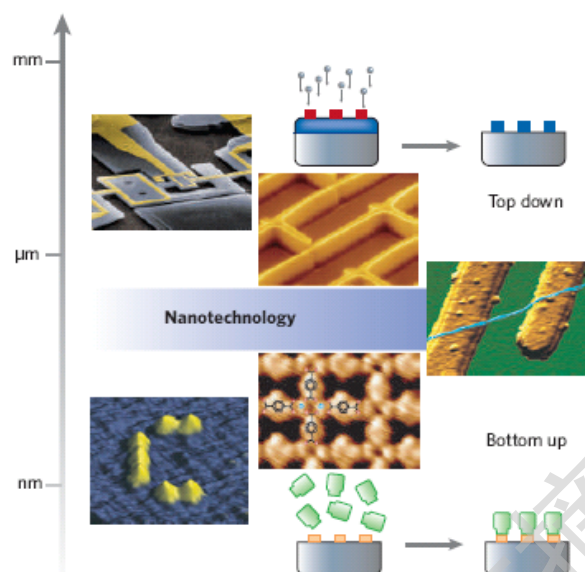


Figure 1-1. 制备纳米尺寸结构的两种基本方法。

LB膜技术诞生于20世纪初，是制备有机分子超薄膜的传统方法。它的基本原理是将带有亲水基和疏水长链的两亲分子在亚相表面铺展开来并形成单分子膜，然后将这种气/液界面上的单分子膜在恒定压力下转移到基片上形成LB膜。LB膜技术实质上是一种人工控制的特殊吸附方法，可在分子水平上实现某些组装设计，完成一定空间秩序的分子组合。

与LB膜的制备原理不同的是：SA法成膜的动力来源于分子自身的自组装作用，它是将基底浸入到含表面活性物质的溶液或气氛中，分子通过化学键或范德华力相互作用自发吸附在液/固或气/固界面而形成的热力学稳定、能量最低且高度有序的单分子层的方法。比如，Figure 1-2A,2B显示了具有遗传性质的碱基鸟嘌呤和另一个生物分子尿嘧啶通过非共价键（氢键）在液/固（正辛醇/HOPG）界面上形成的特殊超分子结构[36]。Figure 1-2C是其相应的结构模型图。因此倘若吸附的分子在表面可以保持功能基团（如氢键）的化学性质，就可以形成2D自组装的超分子结构。SA技术的兴起和人们对SA膜的广泛研究始于20世纪80年代，通过现代有机合成与各种先进的表面分析手段相结合，成膜技术和膜的表征方法等方面取得了长足进展。但SA技术在制备方面仍存在很大的局限性，唯有克服这一缺点，才能使其具有更加广阔的应用，从而真正满足工业不断小型化的需求。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库