

中国科学技术大学

学士学位论文



含溴芳香化合物在 Au(111) 表面自组装的 STM 研究

姓 名： 张泽坤

院 系： 少年班学院

学 号： PB10000824

导 师： 赵爱迪 副教授

完成时间： 二〇一四年六月

University of Science and Technology of China
A dissertation for bachelor's degree



**STM investigation of self-assembly
of bromide aromatic compounds
on Au(111)**

Author :	Zekun Zhang
Department :	School for Gifted Young
Student ID :	PB10000824
Supervisor :	Prof. Aidi Zhao
Finished Time :	June 2014

致 谢

自从 2012 年 10 月进入合肥微尺度国家实验室赵爱迪老师研究组以来，我所从事的学习和研究工作，都是在导师以及组内其他老师与师兄师姐的帮助下完成的。在完成本科毕业论文之际，请容许我对他们表达诚挚的谢意。

首先感谢我的指导老师赵爱迪副教授在学习和科研上给予我的指引，是他把我引入了科学的大门，教会我实验与思考的方法，让我从一个没有任何经验的学生成长为能独立完成毕业论文的入门研究者。赵老师严谨细致的研究态度，实事求是的治学精神，认真踏实的工作作风，都将使我受益终身。

感谢单欢师兄传授的宝贵经验，让我能在短短一年半时间里学会实验室中各种复杂仪器的原理和操作方法，并在课题进行过程中与我讨论实验进展，寻找问题发生的原因，制定下一步工作计划。同样感谢周春生、韩清华、邓家梁各位师兄在实验上给我的指导，在我遇到问题时给予我的协助。

感谢家人对我的支持和鼓励。感谢各位老师和同学给我的关怀和帮助。

张泽坤

二〇一四年六月

目 录

致 谢	I
目 录	II
表格索引	III
插图索引	IV
摘 要	V
ABSTRACT	VI
第一章 扫描隧道显微学简介	1
1.1 扫描隧道显微镜的发明	1
1.2 隧道效应	1
1.3 STM 的基本结构	3
1.4 实验所用 LT-STM 的基本操作方法	5
第二章 共轭分子的自组装	7
2.1 原子和分子在固体表面的吸附	7
2.2 分子自组装与手性	7
2.3 共轭分子间相互作用	9
第三章 TBTT 分子在 Au(111) 表面的自组装研究	10
3.1 TBTT 分子与 Au(111) 表面简介	10
3.2 TBTT 分子在 Au(111) 表面的自组装及手性	11
3.3 结论	13
参考文献	15
附录 A 实验所用 STM 照片	16

表格索引

1.1 几种金属的功函数	3
3.1 手性对映体自组装的二维晶胞参数	13

插图索引

1.1	一维方势垒的电子隧穿	2
1.2	针尖 - 真空 - 样品隧道结	3
1.3	STM 分析腔示意图	4
1.4	样品架示意图	6
1.5	蒸发源示意图	6
2.1	周期性表面的能量变化	7
2.2	分子的吸附手性	8
2.3	苯分子的 $\pi - \pi$ 堆积	9
3.1	TBTT 分子示意图	10
3.2	TBTT 分子的吸附手性示意图	10
3.3	Au(111) 表面金原子重构示意图	11
3.4	溅射并退火处理后的 Au(111) 面 STM 图像	11
3.5	TBTT 分子岛, 扫描偏压 -1.00V, 电流 50.0pA	12
3.6	TBTT 分子在 Au(111) 面的自组装, 扫描偏压 -0.50V, 电流 100.0pA	14
A.1	STM 扫描腔	16
A.2	STM 制备腔	17
A.3	STM 进样腔	18

摘要

表面吸附体系在电子学、器件制作、催化等领域有着广泛的应用，典型的二维吸附体系中存在吸附物种与衬底以及吸附物种之间两种相互作用，其共同作用的结果常常形成规则的二维结构。若吸附物种的结构满足一定的条件，本来不存在手性的分子会在吸附过程中分成两种手性异构体，异构体之间复杂的作用可能产生多种不同的结果。本文利用扫描隧道显微镜研究了 2,3,5,6-Tetrabromo-thieno[3,2-b]thiophene (TBTT) 分子在 Au(111) 表面的吸附与自组装现象，并观察到了手性分离现象。

第一章中我们简要介绍了扫描隧道显微镜的发明与原理，并对实验所用的超高真空低温扫描隧道显微镜的结构和操作方法进行了说明。第二章简要回顾了表面吸附研究的历史，并重点介绍了共轭分子在金属单晶表面的吸附体系，讨论了自组装与吸附手性的一般情况。

第三章中我们用扫描隧道显微镜研究了 TBTT 分子在 Au(111) 表面的吸附与自组装体系。同一层台阶之内存在大范围连续的分子岛，通过对岛内分子的小范围扫描，我们发现 TBTT 分子以平躺的方式密排形成平行四边形晶格结构。分子吸附时发生了手性准拆分，且同一个分子条带内的分子手性相同，分子岛整体同样存在手性。经过讨论我们认为分子间的范德华力和较高的覆盖度共同导致了这样的结果。

关键词： 扫描隧道显微镜， TBTT， 自组装， 吸附手性

ABSTRACT

Two-dimensional adsorption systems have wide application in electronics, device manufacturing and catalysis. Structured and stable arrangement of adsorbed molecules could be found under various conditions, formed by both interaction between molecule and substrate and interaction within molecules. After being constrained on the surface, some non-chiral molecules could spontaneously show 2-D chirality and form chiral structure. In this article we investigated the adsorption system of 2,3,5,6-Tetrabromo-thieno[3,2-b]thiophene (TBTT) on Au(111) using scanning tunneling microscope. Self-assembly lattice and chiral molecular domains were observed.

In **chapter I** we gave a brief introduction of scanning tunneling microscope, including its invention, basic principles, main structure and operation methods. In **chapter II** we reviewed the research history of adsorption on surfaces, and discussed self-assembly and surface chirality system generally.

In **chapter III**, result of the STM investigation was discussed. TBTT molecules “lied down” on the atomic steps of Au(111) surface and formed large molecular domains. In each ribbon molecules with the same chirality formed parallelogram two-dimensional lattice, made the domains performed overall chirality. We concluded that molecules were driven by Van der Waals force on a highly occupied surface to form this structure.

Keywords: STM, TBTT, Self-Assembly, Surface Chirality

第一章 扫描隧道显微学简介

1.1 扫描隧道显微镜的发明

探寻物质世界在更小尺度下的结构一直是科学技术发展过程中的重要目标之一。十七世纪，利用玻璃对可见光的折射作用，Robert Hooke 和 Antoni van Leeuwenhoek 通过组合透镜制造出了最早的实用光学显微镜，后来发展出来的种类繁多的光学显微镜一直遵循同样的原理。由于衍射的存在，光学显微镜的分辨率极限为：

$$d = \frac{\lambda}{2NA} \quad (1.1)$$

其中 λ 为观测光的波长， NA 是镜头的数值孔径，是物体与物镜间媒质的折射率与物镜孔径角的一半的正弦值之积，可见光范围内光学显微镜能分辨的物体一般不能小于 200nm。为了突破光学分辨率的极限，Ernst Ruska 利用电子的波动性使用电子束和磁透镜发明了电子显微镜。由于电子的波长很短，在某些研究体系中电子显微镜可以获得极高的分辨率 [1]，极大地拓展了人类对于微观世界的认识。

由于电子显微镜对于样品的要求比较严格，很难实现实时观测。1982 年 Gerd Binnig、Heinrich Rohrer 及其同事根据隧道效应，利用一根尖锐的导体针尖扫描待测样品表面同时测量隧穿电流得到了样品的表面形貌信息 [2, 3]，这标志着扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 的发明。随着 STM 技术的发展，现在已经可以达到 0.1nm 的横向成像精度，足以分辨出单个原子。利用针尖还可以对表面进行电子结构的分析，并操控表面分子和原子的移动，调控表面化学反应，在物理、化学、生物和微电子等领域都有着重要的应用。

1.2 隧道效应

经典力学中，粒子在势场中的运动满足：

$$T + U(\vec{r}) = E \quad (1.2)$$

其中 T 、 U 、 E 分别是动能、势能和总能量。由于动能必须大于等于 0，粒子不可能出现在 $U > E$ 的区域。粒子不能进入的区域被称为势垒，相对的其他位置被称为势阱。如果势阱之间不是连通的，粒子的运动范围只能局限在初始状态位于的势阱当中。

量子力学中粒子的状态用波函数来描述，波函数满足 Schrödinger 方程。以电子在一维方形势场中的运动为例，势场如图 1.1 所示。该体系的波函数 $\psi(x)$ 满足：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (1.3)$$

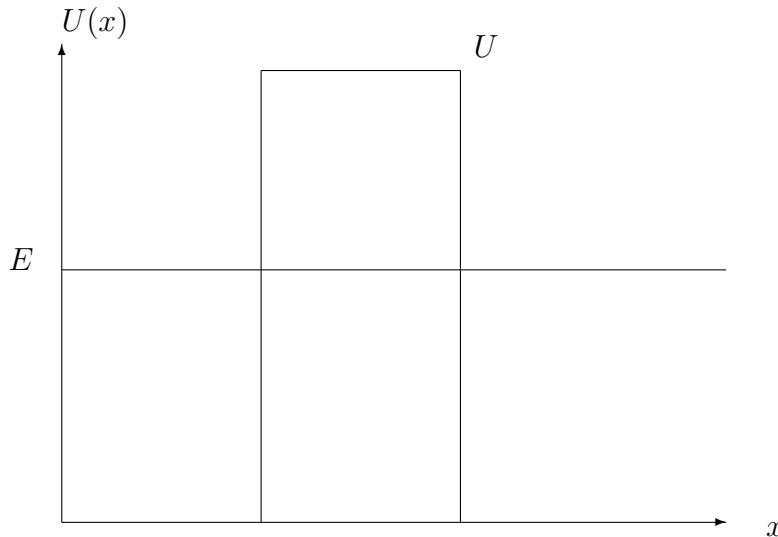


图 1.1: 一维方势垒的电子隧穿

根据波函数的连续性和归一性，可以解出在经典情况下无法进入的势垒中存在不为零的波函数：

$$\psi(x) = \psi(0)e^{-\kappa x} \quad (1.4)$$

其中

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar} \quad (1.5)$$

这样电子可以越过势垒从势垒左侧进入势垒右侧，完成经典力学上无法发生的隧穿，这种现象称为隧道效应（即量子隧穿，Quantum Tunneling），产生隧道效应的结构称为隧道结。一般而言隧道效应只有在体系的尺度足够小的时候才能被观测到。

STM 扫描中针尖 - 真空 - 样品构成的隧道结如图 1.2 所示。为便于讨论，假设针尖和样品都为理想一维金属，且二者的功函数同为 ϕ ，针尖与样品间的电势差称为针尖偏压。当偏压为零时，体系处于平衡，没有隧道电流。当针尖上加上偏压 V 且 $eV \ll \phi$ 时，样品中能量位于 $E_F - eV$ 和 E_F 之间本征能量为 E_n 的电子出现在针尖表面的几率为：

$$\omega \propto |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad (1.6)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (1.7)$$

达到针尖表面的电子以恒定速率流入针尖，针尖的隧道电流是 $E_F - eV$ 和 E_F 之间所有电子态产生电流之和：

$$I \propto \sum_{E_n=E_F-eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad (1.8)$$

由于偏压很小，该段能量范围内的电子态密度可以看成某个定值，称为局域态密度 (Local Density of States, LDOS):

$$\rho_s(x, E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_n=E-\epsilon}^E |\psi_n(x)|^2 \quad (1.9)$$

$$I \propto V \rho_s(0, E_F) e^{-2\kappa d} \quad (1.10)$$

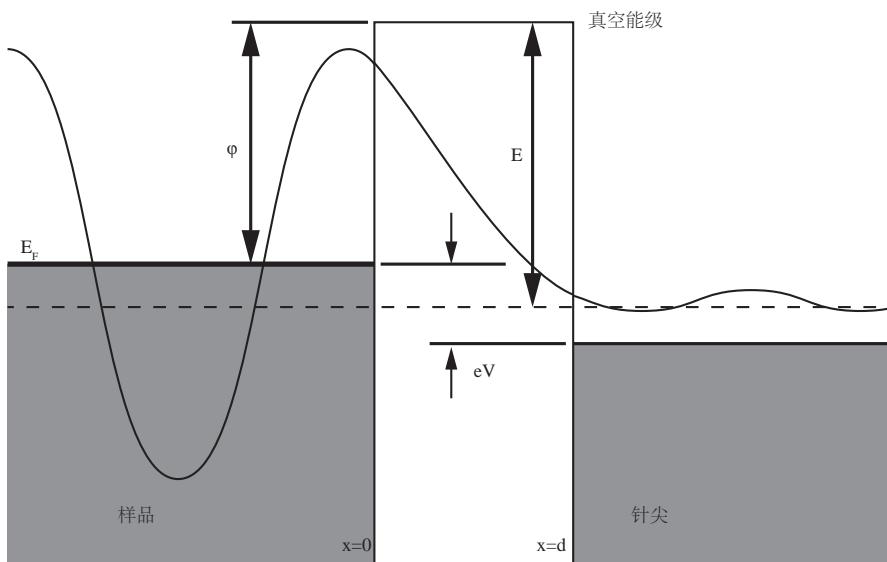


图 1.2: 针尖 - 真空 - 样品隧道结

一些常见金属的功函数如表 1.1 所示 [5]。以 $\phi = 5eV$ 估计，针尖与样品的距离每增加 1\AA ，隧道电流减小约 7 倍。这样即可通过隧道电流的大小得到针尖与样品表面的距离。由于这种变化十分灵敏，距离的测量可以达到很高的精度。

金属表面	Cu(111)	Ag(111)	Au(111)	W(111)	p-Si(111)
功函数 $\phi(eV)$	4.94	4.74	5.31	4.45	4.60

表 1.1: 几种金属的功函数

1.3 STM 的基本结构

实验平台为德国 Omicron NanoTechnology 生产的超高真空 (Ultra High Vacuum, UHV) 低温 (Low Temperature, LT)STM，由中国科学技术大学微尺度国家实验室与 1998 年购买。该 STM 主体由进样腔、制备腔 (Preparation Chamber) 和分析腔 (Analysis Chamber) 构成，各个腔体之间由闸板阀隔开，并可以用磁力传送杆互相传递样品。

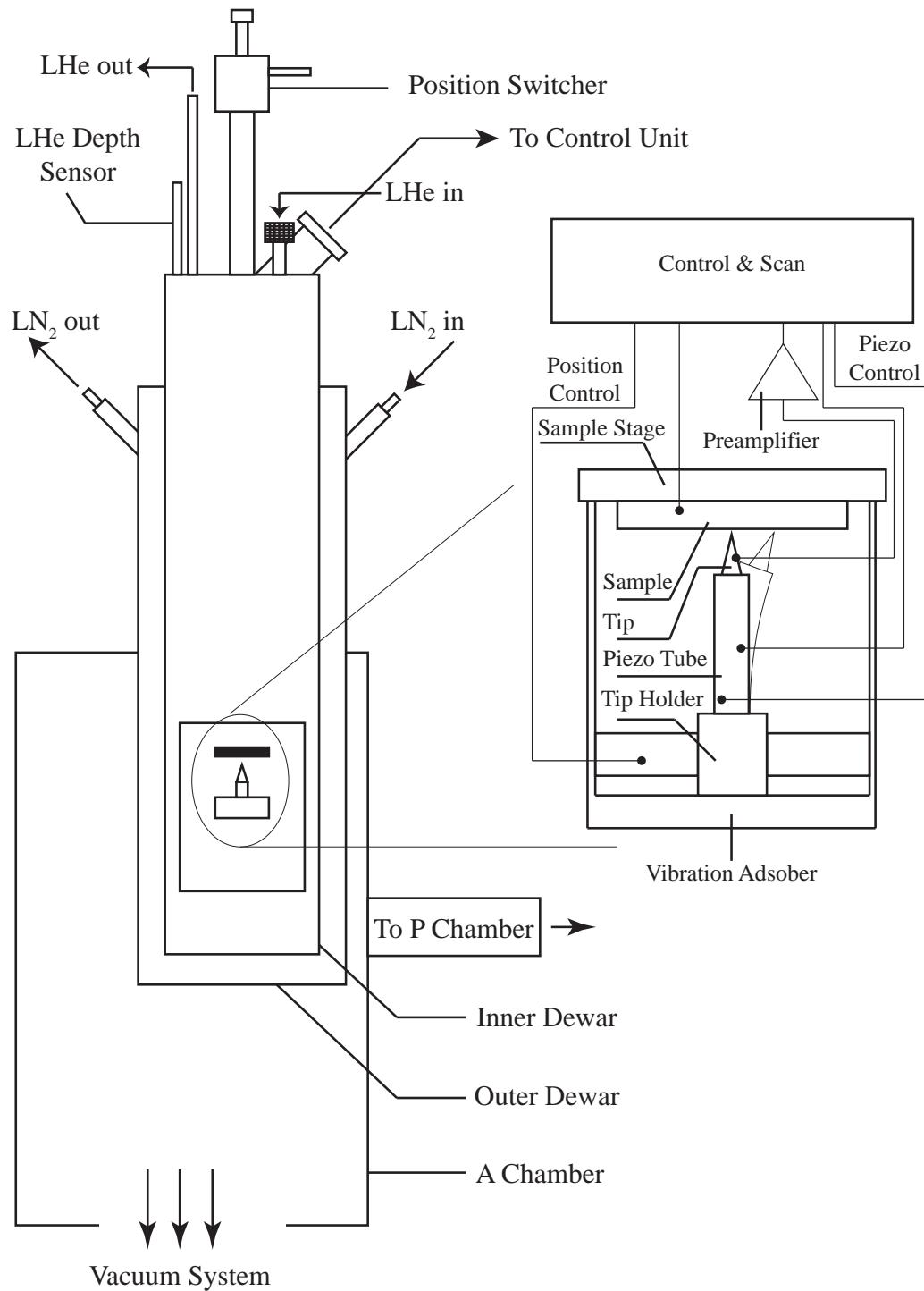


图 1.3: STM 分析腔示意图

分析腔如图 1.3 所示。实验平台置于真空腔体中，腔体与多级真空装置相连，经过一定顺序的交替烘烤和抽气步骤后可以达到 10^{-11}mbar 量级的真空度，此真空度下可以基本排除空气分子和其他杂质对实验的影响，并隔绝了空气流动造成的干扰。由针尖和样品组成的扫描单元位于内外两层杜瓦内部，外杜瓦灌

注液氮，内杜瓦灌注液氮或液氦，经过冷却可以使样品和针尖处于 77K(-196°C) 或 4K(-269°C) 温度下。在这样的温度下，分子的热运动远远低于室温时的水平，更容易得到清晰的扫描结果。待扫描的样品固定在样品架上置入扫描台。采用电化学腐蚀的方法处理钨丝得到针尖，尖端的曲率半径可达 30nm 左右 [6]，然后将针尖置于针尖架上。针尖架由三维步进器和压电陶瓷管构成。步进器的每个方向由压电陶瓷和步进电机组合而成，可以以尺蠖运动的方式在较大范围(约 5mm) 内移动针尖。通过在压电陶瓷管上加控制电压，可以使它弯曲和伸缩，在较小范围(约 1 μ m) 内移动针尖。二者结合可以实现整个样品表面的扫描。实验中利用控制器控制针尖的位置和高度，并加上一定的偏压，产生隧道电流，电流经过放大后可被观测到。扫描状态由针尖在样品平面上的位置 x 、 y ，针尖高度 z ，针尖和样品距离 d ，针尖和样品间偏压 V ，以及隧道电流 I 确定。常用的扫描模式有恒高模式、恒流模式和点模式。

恒高模式扫描时在一定的 z 和 V 下，测量 I 随针尖位置的变化，从而得到样品表面的三维形貌。如果样品表面起伏较大，恒高模式扫描会产生较大的误差，而且针尖容易撞到样品，实验中一般采用恒流模式扫描。恒流模式中加入隧道电流和针尖高度的反馈，使得扫描时 V 与 I 保持不变，这样针尖的高度变化即是样品表面的高度变化。点模式下将针尖固定在样品某一点上方一定高度处，均匀改变偏压的值，得到 I 与 V 的关系。外接锁相放大器滤去噪声后，可以得到 dI/dV 及 d^2I/dV^2 谱图，可以反映样品表面的电子结构信息。也可以保持 V 不变，测量 I 随时间的变化，研究表面的动力学过程。

1.4 实验所用 LT-STM 的基本操作方法

实验基本遵循样品制备 - 扫描两步过程。样品基底一般采用铜族金属的单晶或薄膜，固定在样品架上，如图 1.4 所示。待研究的分子可以通过涂溶液、蒸发等方式转移到基底上。涂溶液不容易控制分子在金属表面的量，而且容易引入大量杂质，对精度要求较高的实验一般采用蒸发的方法在制备腔中制备样品。

制备腔中样品架放在加热台上，加热台可以在三个方向上调节位置并可以旋转，使样品朝向不同方向。样品架背面有加热丝和热电偶，配合控制器可以实现程控加热。蒸发前一般需要通过氩离子溅射除去基底表面的杂质，并通过加热退火得到平整的单晶表面。实验所用蒸发源如图 1.5 所示，少量高纯度(一般要求 99.9%) 的样品置于坩埚底部，在真空中向加热丝中通入较小的电流，在较低温度下除去其中吸附的气体。制样时，调节加热台使基底正对蒸发源，在通水冷却条件下给加热丝通电，用热偶检测温度变化。待观测样品发生气化后，旋转挡板轴打开挡板，使样品沉积在基底上。控制加热电流和蒸发时间可以调节蒸发样品的量。由于热偶置于坩埚表面，其显示温度会与样品的实际温度有一定差别。蒸发时可以改变加热台温度产生不同的沉积结构。

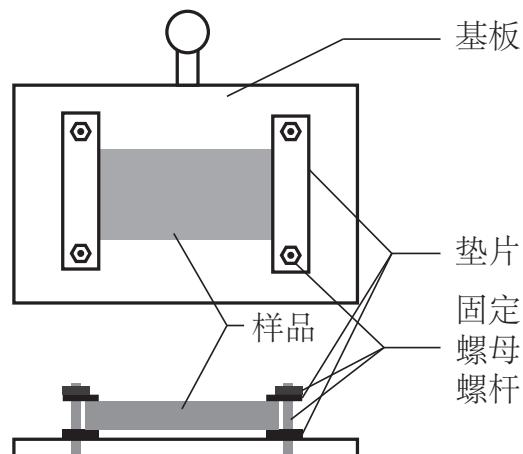


图 1.4: 样品架示意图

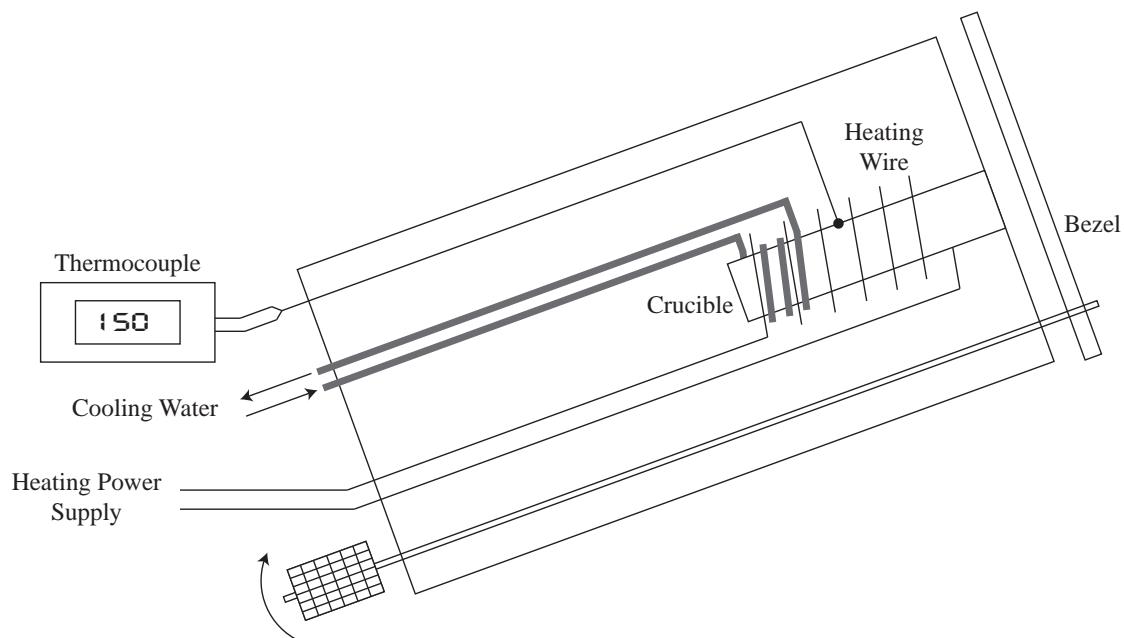


图 1.5: 蒸发源示意图

第二章 共轭分子的自组装

2.1 原子和分子在固体表面的吸附

在金属晶体的体相中，每个原子周围与一定数目的其他原子相邻接，外层电子共同构成一定的能带结构。在金属表面，原子的一侧没有其他原子，导致配位数不饱和，表面原子表现出较强的反应活性，可以与其他原子和分子相互作用，使之吸附在金属表面，表面原子配位数越低的晶面活性越高。表面吸附由表面结构、吸附物种、温度、气压等多种因素共同决定，并可以由多种模型来描述。晶体表面原子成周期性排列，形成一系列活性位点，原子和分子往往吸附在这些活性中心上。同时分子中每个原子的吸附活性也有区别，活性较强的原子的分布决定了分子吸附的某种对称性。分子对称性和表面周期性共通决定了吸附方式。

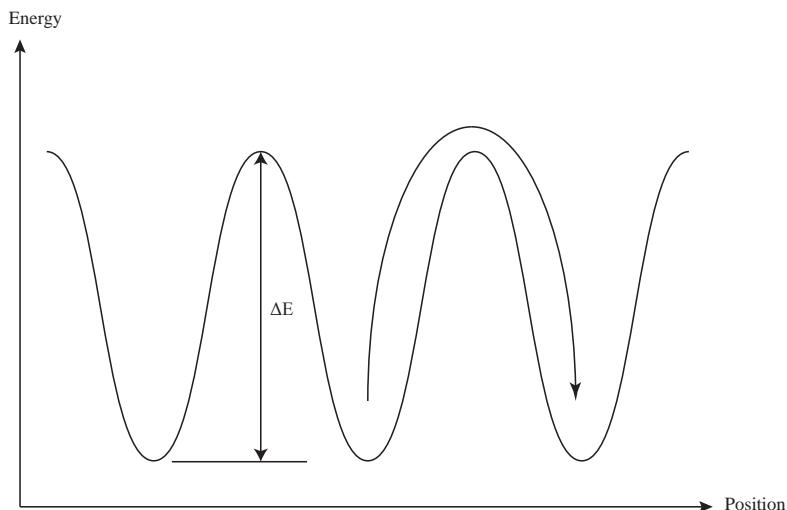


图 2.1: 周期性表面的能量变化

周期性表面上吸附物种的能量也呈现出周期函数的特征，如图 2.1 所示。吸附在活性位点(能量曲线极小点)的物种可以向其他位点转移，温度越高转移越容易。同时物种本身可以发生构型变化、旋转、翻转以及振动。这样可以通过改变表面种类和温度控制吸附物种的吸附情况，并用 STM 进行扫描和分析。下面讨论有机分子在金属单晶表面的吸附。

2.2 分子自组装与手性

当表面的分子较多时，除了与金属的吸附作用，分子间也会相互作用，产生特定的表面结构。一定条件下分子会自发达到稳定的、非共价结合的有序平衡状态，这个过程称为分子的自组装(Molecular Self-assembly)。有些情况下体系

由于动力学原因无法达到平衡状态，而是被限制在某个能量极小点附近产生一定的结构，这个过程称为自组织 (Self-organisation)[8]。

分子自组装总是选取能量最低的结构，此结构与表面活性位点的对称性以及分子活性原子的对称性密切相关。常见的基本有分子岛、分子条带和团簇。分子岛常见于大环共轭化合物的自组装，如酞菁分子在 Ag(111) 表面自组装 [9]。条形分子容易形成分子链或条带，如 PVBA 分子在 Ag(111) 表面的组装 [10]。数个分子聚集在一起可以形成分子团簇，这些基本结构相互结合可以形成分支和网格等更为复杂的自组装结构。

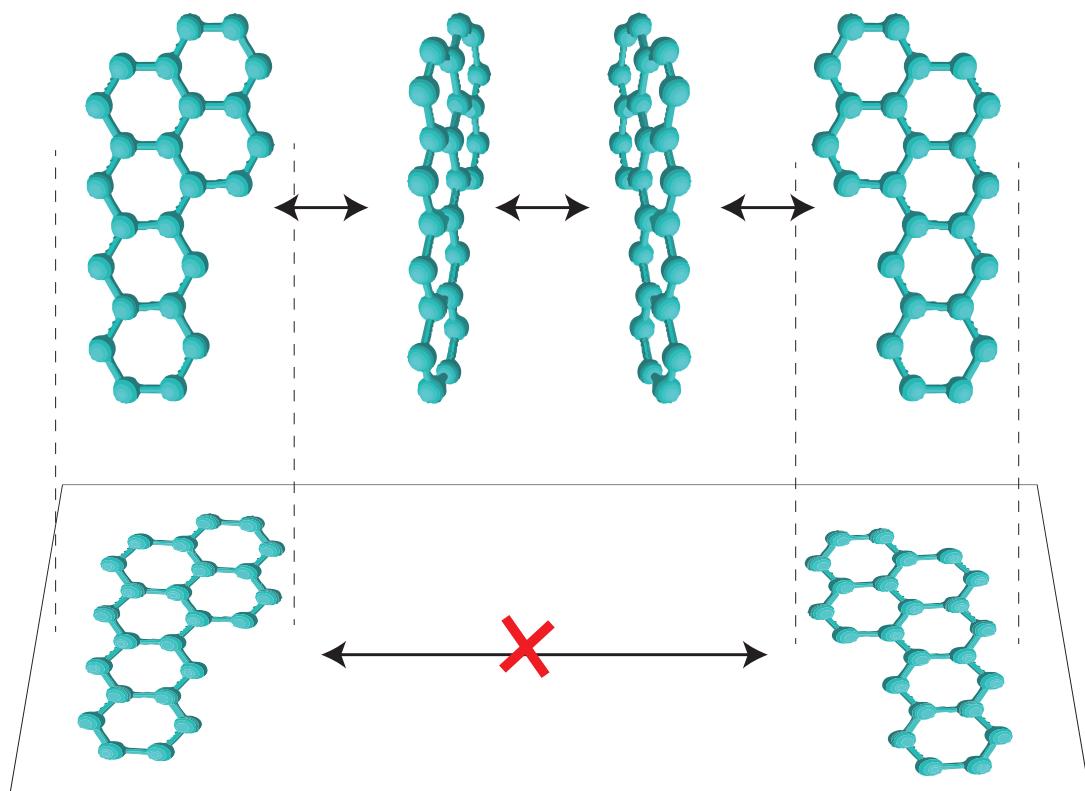


图 2.2: 分子的吸附手性

一些情况下分子会发生手性自组装，手性可以来源于分子本身的手性，也可以来自于表面对分子的限制。对于较大的有机分子而言，一旦吸附在金属表面，上下翻转需要克服非常高的势垒，在室温条件下很难完成，这导致一些镜像对称的分子（没有手性）被限制在表面后产生手性。以萘并芘分子为例 [11]。如图 2.2 所示，在三维空间中分子可以自由翻转，不存在手性。但是当分子吸附到表面后，就会产生两种无法互相转化的对映异构体，这样的分子称为前手性分子。由于分子吸附方向是随机的，一般表面上两种异构体各占一半。手性分子自组装时常常两种异构体交替排列形成外消旋的分子岛 [12]，也可能分别组装成两种手性分子岛 [13]。手性自组装在电学、磁学、光学和催化方面有着重要的应用前景。

2.3 共轭分子间相互作用

吸附分子之间主要存在范德华力(包括取向力、诱导力和色散力)及氢键。如果吸附物种存在共轭结构, π 键会在相互作用中起重要作用, 其中 $\pi - \pi$ 堆积作用($\pi - \pi$ Stacking)具有较强的方向性。以苯分子为例, 如图 2.3 所示, 其 $\pi - \pi$ 堆积分为平行和垂直两种。这使得共轭分子在金属表面除了“平躺”方式外, 还可能以“直立”方式组装, 如噻吩分子在 Au(111) 表面的自组装 [14]。此外, 当金属表面的活性位被共轭分子占满后, 分子可以借助 $\pi - \pi$ 堆积在已沉积的单分子层上继续沉积并自组装, 形成多层分子膜。

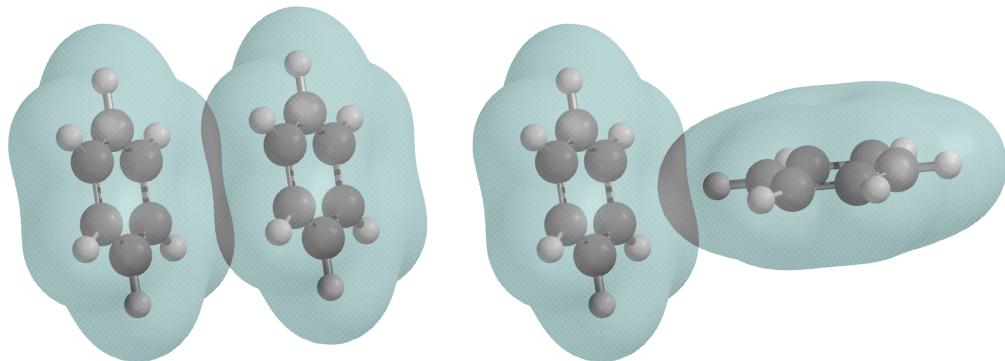


图 2.3: 芳香分子的 $\pi - \pi$ 堆积

第三章 TBTT 分子在 Au(111) 表面的自组装研究

3.1 TBTT 分子与 Au(111) 表面简介

2,3,5,6-Tetrabromo-thieno[3,2-b]thiophene ($C_6Br_4S_2$, TBTT, CAS No 124638-53-5) 分子是一种稠环双噻吩分子，并含有四个溴原子，如图 3.1 所示。模拟可得四个溴原子核构成的平行四边形的边长分别为 3.53\AA 、 6.73\AA ，钝角角度为 101° 。溴原子和硫原子都是吸附中心原子，芳香环含有大 π 键，使得 TBTT 分子可能以多种不同的方式吸附在金属表面。由之前的讨论可知，TBTT 分子若以“平躺”方式吸附到表面，将表现出吸附手性，如图 3.2 所示，为便于讨论将两种构型称为 R-TBTT 与 L-TBTT。

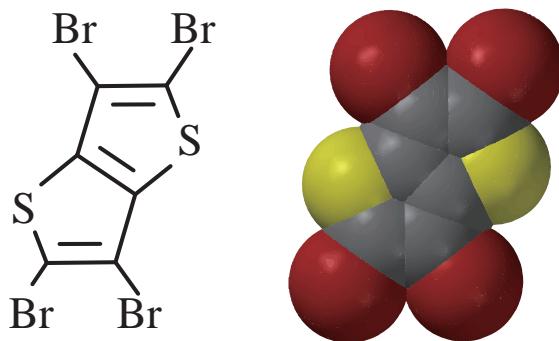


图 3.1: TBTT 分子示意图

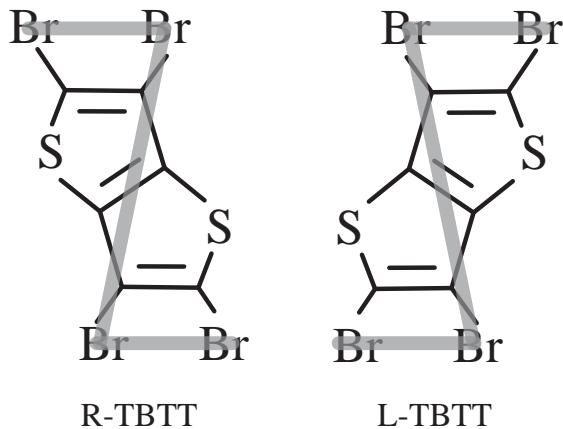


图 3.2: TBTT 分子的吸附手性示意图

实验采用的基底为重构的 Au(111) 表面，金原子六方密排。不同位置金原子层数不同，交界处会形成单原子的台阶 (Monoatomic Step)，台阶高度略小于金原子直径，约为 0.2nm 。表层金原子会发生 23 个原子进入 22 个空位的情况从而发生重构，如图 3.3 所示 [15]。这样在 STM 扫描图像中会形成两条亮纹，称为 herringbone。双亮纹遍布表面，互相之间不会交叉，末端会形成 U 型联结，平行的 herringbone 之间相距约 6.3nm 。

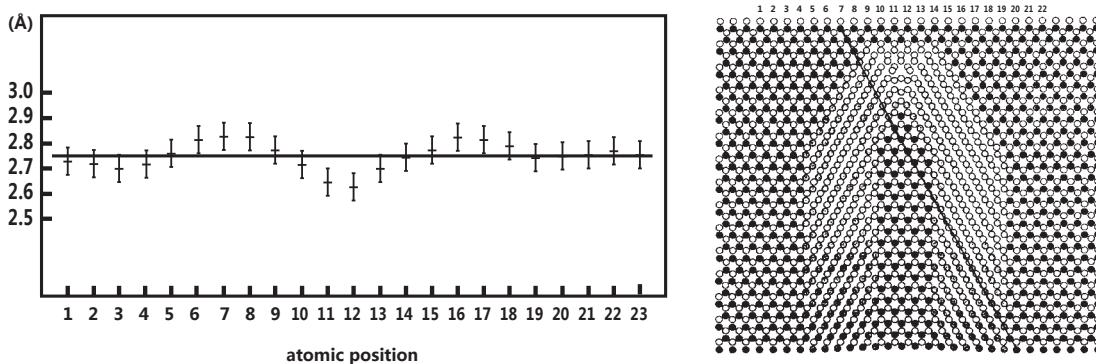
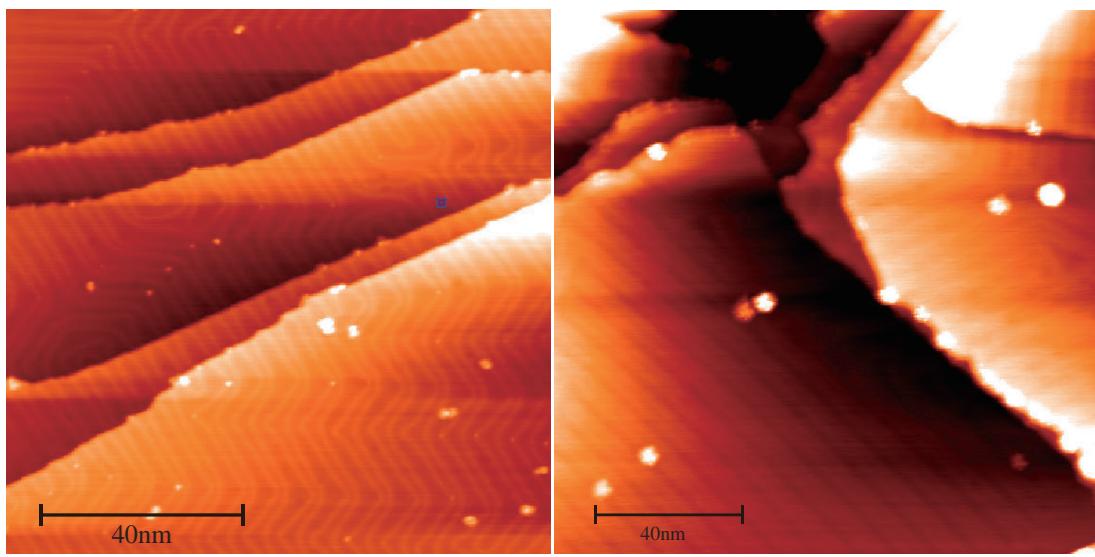


图 3.3: Au(111) 表面金原子重构示意图

实验中采用氩离子溅射并退火的方式获得重构的 Au(111) 表面。可以将高纯 Au 蒸发到云母片上，由于云母的解理面与 Au(111) 匹配，得到的金膜表面也为 Au(111)；也可使用购得的大小约 $2\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的整块金单晶。离子溅射源为 Omicron NanoTechnology 公司生产的 ISE 10 Sputter Ion Source，在 $3.6 \times 10^{-6}\text{mbar}$ 的氩气气氛下，以 1000V 高压加速的氩离子轰击金表面 10min。之后将金膜或单晶加热至 300°C 并保持 30~60min，随后自然冷却至室温。可以多次重复以上过程，直到得到大范围平整的 herringbone 分布规则的 Au(111) 表面。典型的处理并重构过的 Au(111) 面经 STM 扫描如图 3.4 所示。



(a) 单晶表面, 扫描偏压 -1.00V, 电流 100.0pA (b) 金膜表面, 扫描偏压 -1.00V, 电流 50.0pA

图 3.4: 溅射并退火处理后的 Au(111) 面 STM 图像

3.2 TBTT 分子在 Au(111) 表面的自组装及手性

实验所用 TBTT 购买自 TCI 公司，纯度 98.0%，为白色粉末状固体。取出有机蒸发源坩埚后，取约 30mg 粉末置于其中，将蒸发源连同坩埚安装到 STM 制

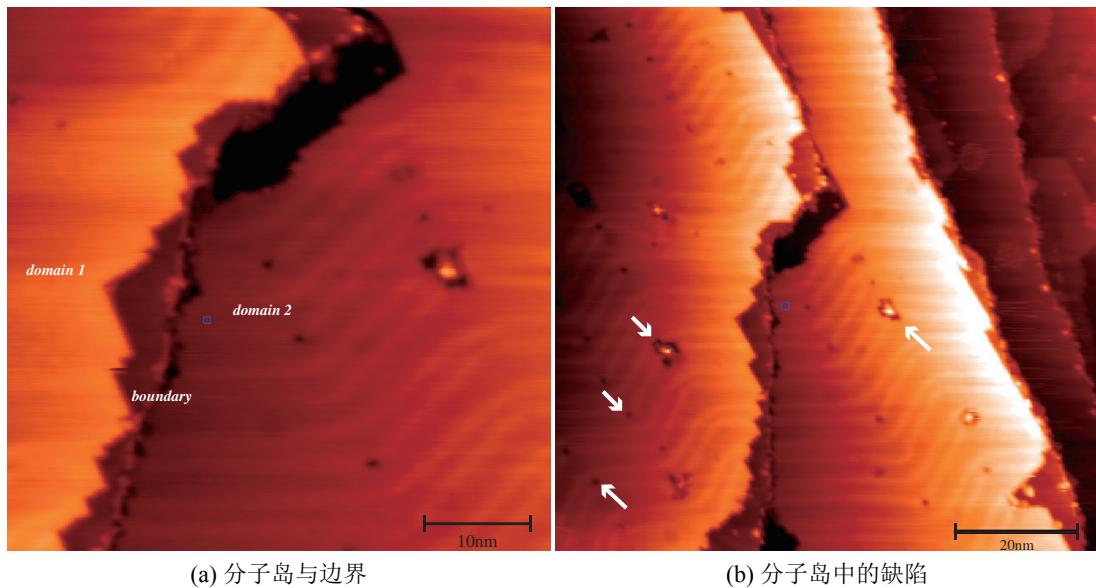


图 3.5: TBTT 分子岛, 扫描偏压 -1.00V, 电流 50.0pA

备腔中。待对制备腔抽气、烘烤完毕后(真空度小于 1×10^{-9} mbar)，在通冷却水的条件下向蒸发源加热丝通电流，待温度升至60°C，对蒸发源去气30min。减小电流到零，使蒸发源冷却至室温，同时等待真空度降至 10^{-10} mbar量级，将金单晶基底转移到加热台上。通加热电流使蒸发源温度升至39°C，并保持在此温度 ± 3 °C范围内，使气压升高 2×10^{-10} mbar，调节加热台位置和方向使基底正对蒸发源，打开蒸发源挡板，蒸发并沉积10min。蒸发结束后关闭挡板，冷却蒸发源，将样品传入分析腔冷却至液氮温度并扫描。

由扫描结果可知, TBTT 分子覆盖度 $>85\%$, 在 Au(111) 表面形成了大规模的分子岛, 如图 3.5 所示。分子岛的高度分布与下方的 Au(111) 面一致, 在分子岛上显现出了 herringbone 条纹。如图 3.5a 所示两个分子岛 *domain 1* 与 *domain 2*, 分别位于单晶表面的两层台阶上, *domain 1* 形成了近似直角的规则边缘, *domain 2* 则一直延伸到台阶边缘, 和台阶紧密接触。更大范围的扫描结果如图 3.5b 所示, 显示出分子岛上存在周期性的缺陷结构。缺陷主要位于 herringbone 的转折点上, 此处金原子的化学环境与非重构表面区别最大, 容易吸附小分子物质。较大的缺陷是由于杂质改变了周围的化学环境, 使得 TBTT 分子未能吸附, 产生了孤立的亮点。小缺陷则是由于化学环境的变化导致 TBTT 分子本身的缺位所致。

更小范围的扫描显示出单个 TBTT 分子的轮廓，如图 3.6a。从分子图像的大小和分子岛的厚度可以判断，TBTT 分子是以平躺的方式吸附在表面的，分子密堆积构成二维平行四边形晶格结构。这样形成的分子岛可以看成多条平行的分子条带构成，从扫描结果可知，每条分子条带内部分子的手性是一致的，相邻条带的分子手性相反。在较大范围的扫描结果图中任取 2 个平行四边形二维晶胞，如图 3.6b 所示，得到晶胞参数如表 3.1 所示。在实验误差范围内两个晶胞的参数是一致的。

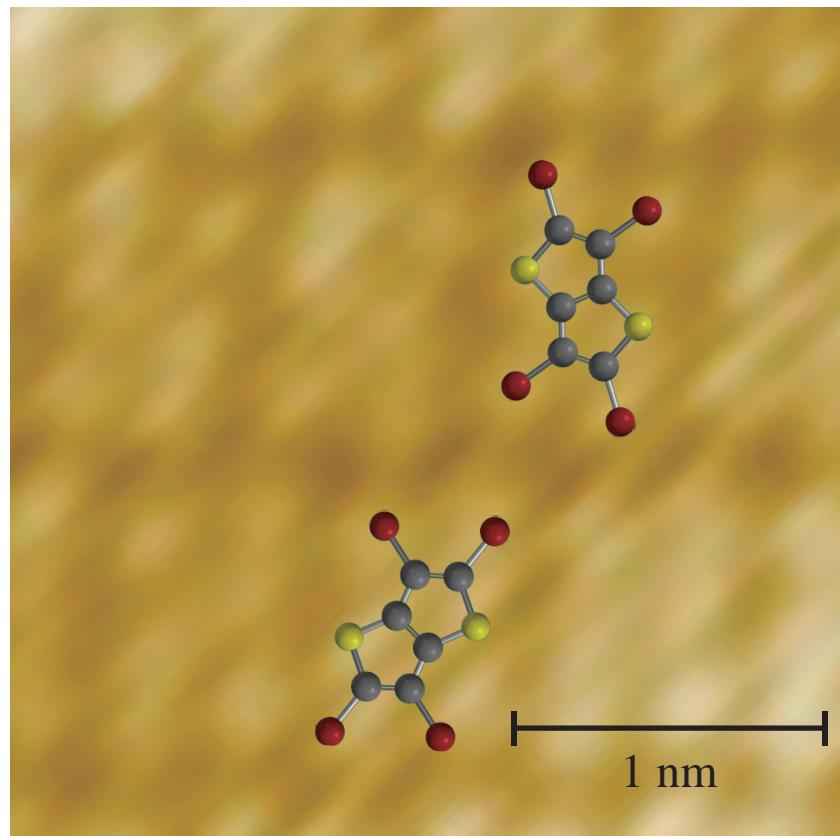
	晶轴 $a_1(\text{\AA})$	晶轴 $a_2(\text{\AA})$	夹角 $\phi(^{\circ})$
<i>lattice 1</i>	6.8	10.3	77.5
<i>lattice 2</i>	6.4	10.5	76

表 3.1: 手性对映体自组装的二维晶胞参数

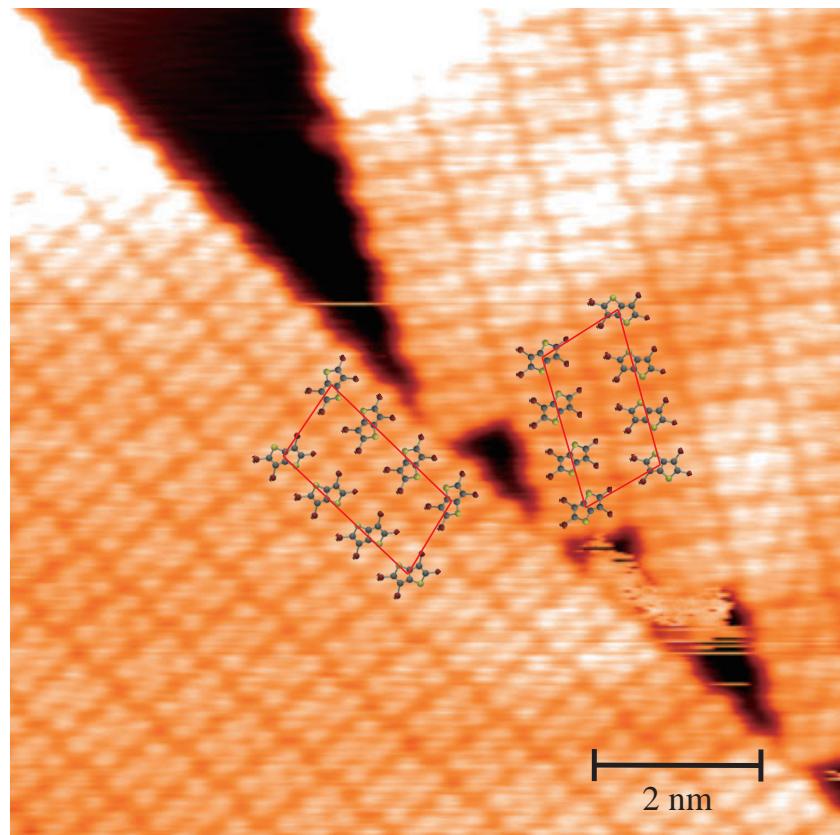
由分子结构可知，分子间不存在氢键，平躺吸附下也没有 $\pi - \pi$ 堆积，分子结构对称不存在偶极矩，分子间主要以范德华力相互作用。溴原子半径较大，分布在分子的外围，溴原子之间存在很强的相互排斥作用，这种排斥驱动了分子的自组装，形成了二维密堆积的晶格结构。

3.3 结论

实验中通过将 TBTT 分子蒸发至重构过的 Au(111) 表面，制得了大范围的分子薄膜。通过 UHV-LT-STM 扫描我们发现分子是以平躺方式吸附，产生了吸附手性，并发生了手性准分离现象，产生了两种手性的条带。不同手性的条带交替排列形成了大范围的分子岛，岛内分子形成了平行四边形的二维晶格。手性准分离是分子结构、表面结构、分子覆盖度共同决定的结果。制得的手性薄膜在电子学、器件制作和手性催化领域有着潜在的应用价值。



(a) TBTT 分子取向与手性



(b) TBTT 二维晶格

图 3.6: TBTT 分子在 Au(111) 面的自组装, 扫描偏压 -0.50V, 电流 100.0pA

参考文献

- [1] R. Erni, M. Rossell, C. Kisielowski, U. Dahmen, *Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe*, Physical Review Letters, **102**, 096101, 2009.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Applied Physics Letters, **40**, 178, 1982.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters, **49**, 57, 1982.
- [4] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [5] D. Lide, et al, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, CRC Press, Florida, 2003.
- [6] J. Ibe, P. Bey Jr., S. Brandow, R. Brizzolara, N. Burnham, D. DiLella, K. Lee, C. Marrian, R. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science and Technology A, **8**, 3570, 1990.
- [7] G. Ertl, *Reactions at Solid Surfaces*, Wiley, New York, 2009.
- [8] A. Kühnle, *Self-assembly of organic molecules at metal surfaces*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, **14**, 157, 2009.
- [9] M. Koudia, M. Abel, C. Maurel, A. Bliek, D. Catalin, M. Mossoyan, JC. Mossoyan, L. Porte, *Influence of Chlorine Substitution on the Self-Assembly of Zinc Phthalocyanine*, Journal of Physical Chemistry B, **110**, 10058, 2006.
- [10] J. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux, K. Kern, *Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding*, Angewandte Chemie International Edition, **39**, 1230, 2000.
- [11] C. France, B. Parkinson, *Naphtho[2,3-a]pyrene Forms Chiral Domains on Au(111)*, Journal of the American Chemical Society, **125**, 12712, 2003.
- [12] T. Huang, Z. Hu, A. Zhao, H. Wang, B. Wang, J. Yang, JG. Hou, *Quasi Chiral Phase Separation in a Two-Dimensional Orientationally Disordered System: 6-Nitrospiropyran on Au(111)*, Journal of the American Chemical Society, **129**, 3857, 2009.
- [13] L. Pérez-Garcíaa, D. Amabilino, *Spontaneous resolution, whence and whither: from enantiomeric solids to chiral liquid crystals, monolayers and macro- and supra-molecular polymers and assemblies*, Chemical Society Reviews, **36**, 941, 2007.
- [14] J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara, *High-Resolution STM and XPS Studies of Thiophene Self-Assembled Monolayers on Au(111)*, Journal of Physical Chemistry B, **106**, 7139, 2002
- [15] J. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. Behm, *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*, Physical Review B, **42**, 9307, 1990

附录 A 实验所用 STM 照片

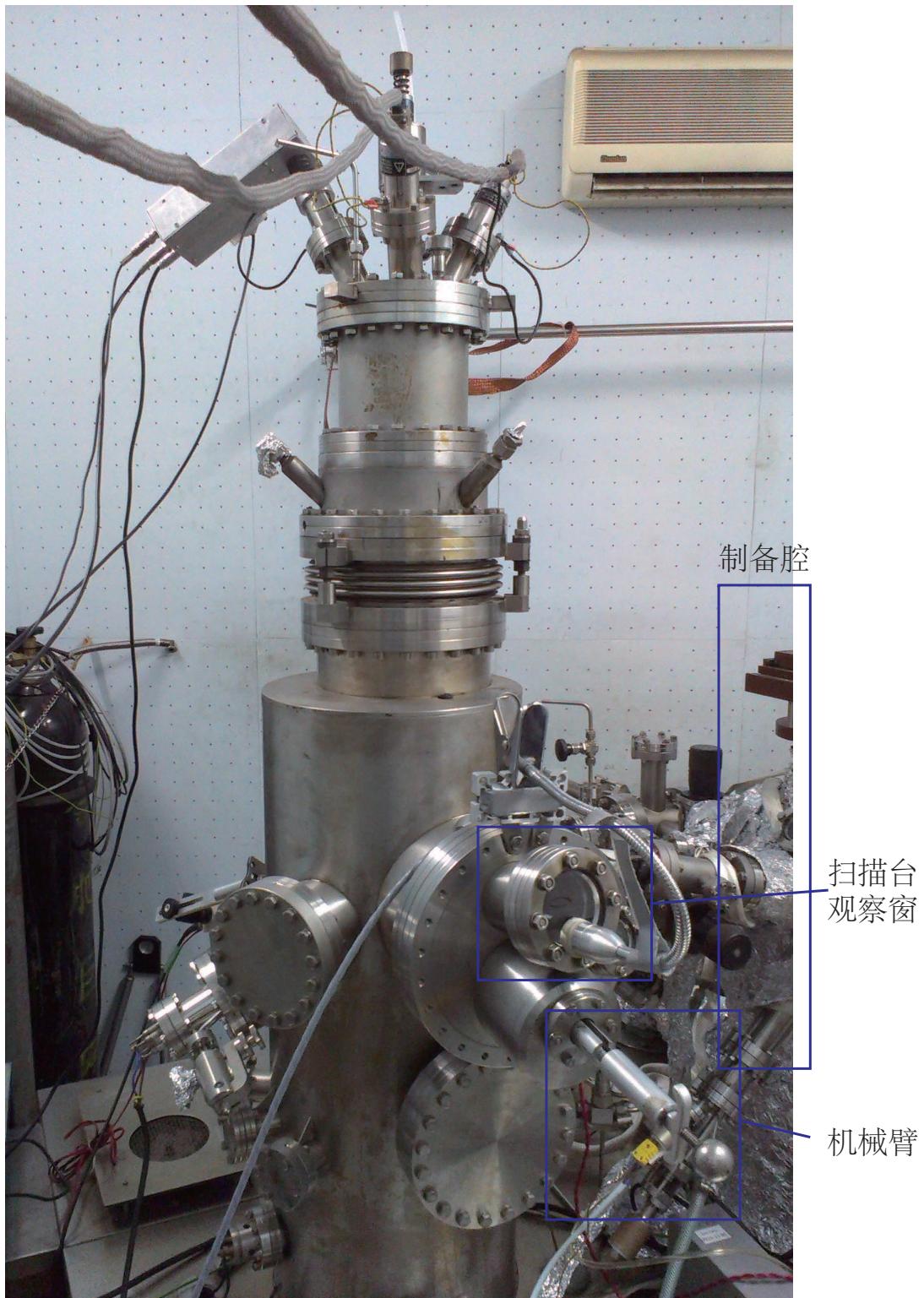


图 A.1: STM 扫描腔

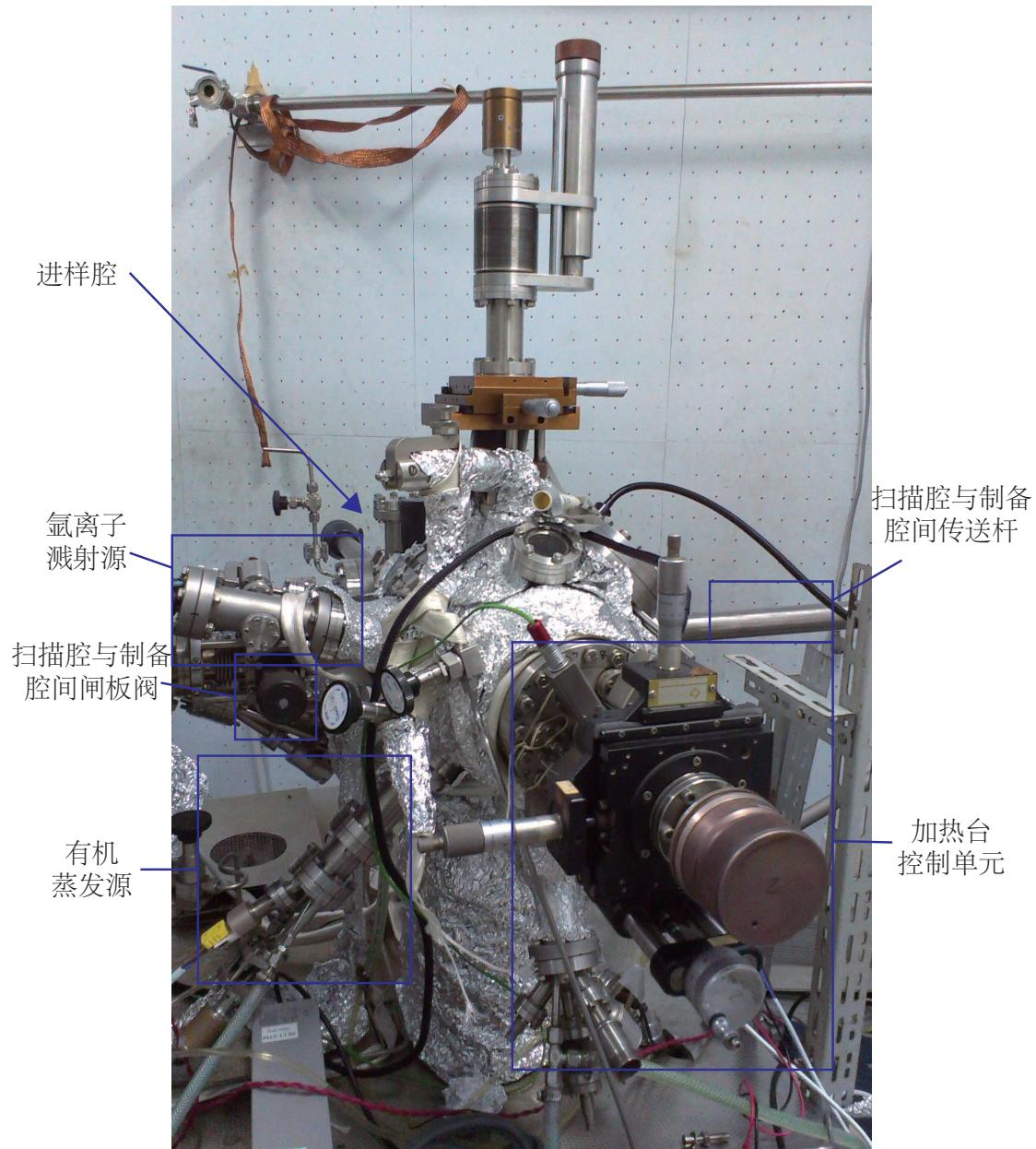


图 A.2: STM 制备腔

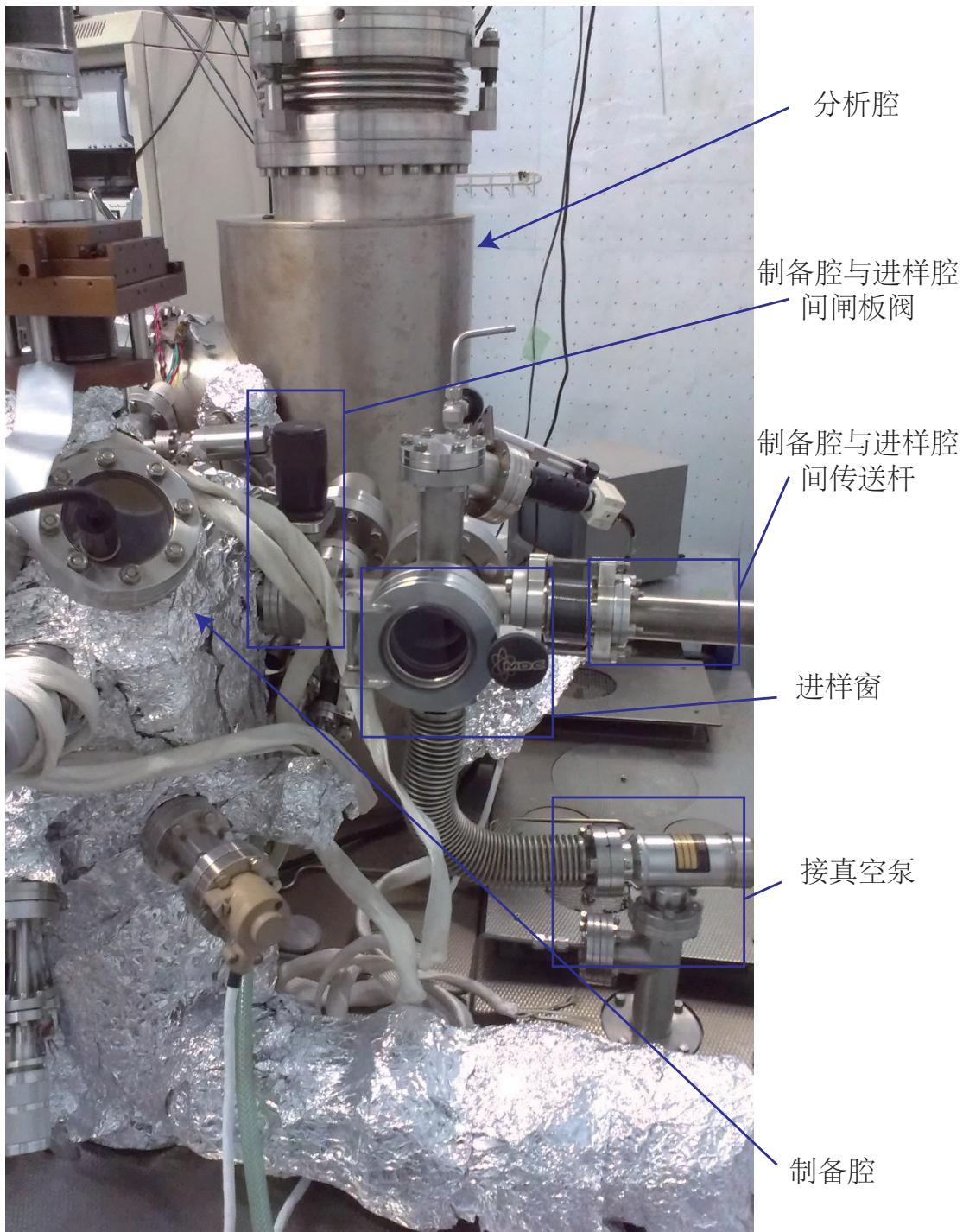


图 A.3: STM 进样腔