表面非周期有序结构的扫描隧道显微镜研究

吴天昊¹, 李若宁¹, 李娜¹, 薛娜², 侯士敏^{1,2*}, 王永锋^{1,2*}

1. 北京大学电子学系, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871

2. 北京大学(天津滨海)新一代信息技术研究院, 天津 300450

*通讯作者, E-mail: smhou@pku.edu.cn; yongfengwang@pku.edu.cn

收稿日期: 2018-08-20; 接受日期: 2018-11-22; 网络版发表日期: 2019-01-17

国家自然科学基金(编号: 21522301, 21403008, 61621061)资助项目

摘要 基于分子自组装的分形、准晶等非周期有序结构的表面制备在近年来取得了一系列进展. 本文综述了基于扫描隧道显微镜对表面谢尔宾斯基三角分形结构和准晶结构的研究. 通过改变前驱体类型, 可在不同基底上分别实现基于卤键、氢键、配位键、共价键的谢尔宾斯基三角分形结构的制备, 并结合模板法和共组装法, 突破生长动力学的限制, 使得分形结构的级数达到五级. 利用羧基间的氢键作用, 可通过分子自组装构建表面分子准晶结构, 并通过有机分子与稀土原子间的配位作用, 成功实现金属有机配位准晶的制备.

关键词 分子自组装, 谢尔宾斯基三角形, 分形, 准晶, 扫描隧道显微镜

1 引言

自组装现象在自然界中普遍存在, 如DNA的双螺旋结构、蛋白质的四级结构和复杂而精妙的细胞结构. 深入了解自组装机理是人工合成复杂生物结构的前提与基础. 自组装结构形成的驱动力主要是氢键和范德华力等各种弱相互作用. 这些作用对分子的电磁结构影响微弱, 从而限制了基于电、光、磁信号的传统表征手段对自组装过程的研究. 扫描隧道显微镜 (STM) 具有亚分子尺度分辨能力, 是研究自组装过程的理想工具^[1,2]. 过去三十余年, 人们通过使用STM对表面分子结构进行了系统的研究, 对表面分子组装的热力学与动力学已经有了较深入的认识^[3~7].

早期表面分子自组装所研究的体系主要是二维晶体结构. 近年来, 一些非周期但有利的结构在单晶表面

被成功构建, 如分形^[8~11]和准晶体^[12]. 基于表面制备所获得的分形主要包括无序枝杈状结构和有序谢尔宾斯基三角分形结构. 通过对衬底样品温度、分子沉积速率等动力学参数的精确控制, 在吸附限制扩散的影响下, 某些沉积物可以形成枝杈状无序分形结构. 最近人们通过对分子设计、衬底选择、退火温度、退火速率等的调控, 在表面构筑了基于卤键^[9]、氢键^[13]、金属有机配位键^[14]、共价键^[15]等作用力的有序谢尔宾斯基三角分形结构. 并通过模板法, 在Au(100)重构表面上制备了一维双链分形阵列^[16], 结合模板法和共组装法, 获得了级数高达五级的谢尔宾斯基三角分形结构^[17]. 相比于分形, 准晶体在表面上的研究则较少^[12,18,19]. 基于分子自组装方法获得的准晶体目前只有两例, 分别是基于羧酸五聚体的氢键^[12]以及有机分子与稀土元素间的配位键^[19].

引用格式: Wu T, Li R, Li N, Xue N, Hou S, Wang Y. Aperiodic ordered surface structures investigated by scanning tunneling microscopy. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 480–491, doi: 10.1360/N032018-00187

2 表面分形结构

从树叶、雪花到河流、闪电, 分形结构在自然界中无处不在. 分形是一种具有非整数维的结构, 在20世纪70年代由数学家Mandelbrot^[20]提出. 通常分形被定义为“一个几何形状, 可以分成数个部分, 且每一部分都(至少近似地)是整体缩小后的形状”. 可以看出, 分形结构的第一个主要特点是具有自相似性. 海岸线和土星环就是典型的例子, 逐步放大它们, 结构看起来没有明显的变化. 这决定了分形结构的第二个特点是其维度为非整数维, 这与直线、平面、立方体的维度分别为一维、二维、三维不同. 例如, 根据Hausdorff的定义, 谢尔宾斯基三角(Sierpinski triangle)分形结构的边长变为2倍的时候, 面积变为原来的3倍, 其维度为 $\text{Log}_2 3 \approx 1.58$.

谢尔宾斯基分形结构有着严格的数学形式, 受到各领域研究人员的广泛关注. 这里将着重论述基于扫描隧道显微镜的谢尔宾斯基分形结构的研究, 既包括液相合成的谢尔宾斯基六角分形结构, 也包括真空制备的谢尔宾斯基三角分形结构.

2.1 谢尔宾斯基六角分形结构

早期的分形结构在实验上被成功制备主要是通过液相化学合成的方法实现, 如枝杈状的高分子聚合物分形结构^[10]、一级谢尔宾斯基三角分形结构^[11]、谢尔宾斯基六角分形结构^[8]等. 如图1所示, 以双三联吡啶分子作为配体、金属钌(Ru)与铁(Fe)为配位中心, 合成了谢尔宾斯基六角分形结构. 结合原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、STM(图2), 人们在纳米尺度观察到了单个谢尔宾斯基六角分形结构. AFM与TEM的分辨率相对较低, 而在Au(111)表面的STM图像则能实现亚分子分辨. 这些液相合成实验往往需要复杂的结构单元以及多步合成才能实现, 这种方法获得的分形结构级数往往较低.

2.2 共价键谢尔宾斯基三角分形结构

谢尔宾斯基三角形是一种典型的分形结构, 由波兰数学家Sierpiński在1915年提出. Nieckarz和Szabelski^[21]通过蒙特卡罗(Monte Carlo)模拟, 对谢尔宾斯基三角分形结构的构建在理论上进行了论述. 研究人员基于文章中所提到的具有120°折线型分子骨架、节点

图1 (a) 谢尔宾斯基六角分形结构示意图; (b) 蛇形“Kolam”图案; (c) 级数从一到三的树枝分支图案^[8] (网络版彩图)
Figure 1 (a) Sierpiński hexagonal fractal structure. (b) Image of the snakelike “Kolam” pattern. (c) The 1→3 branching pattern of a tree^[8] (color online).

图2 谢尔宾斯基六角分形结构在不同表征手段下的成像. (a) AFM图像(图像尺寸分别为 $1.12\ \mu\text{m} \times 1.12\ \mu\text{m}$ 和 $100\ \text{nm} \times 100\ \text{nm}$); (b) TEM图像(比例尺分别表示50 nm和20 nm); (c) 超高真空STM图像(图像尺寸为 $100\ \text{nm} \times 100\ \text{nm}$, 插图中比例尺表示3 nm)^[8] (网络版彩图)

Figure 2 Images of Sierpiński hexagon fractal structures measured by AFM (a), TEM (b), and STM (c)^[8] (color online).

处连接数为3等特点的分子, 通过环卤键和氢键的协同作用, 在超高真空表面上成功制备了四级无缺陷谢尔宾斯基三角分形结构^[9]. 实验中以4,4'''-二溴-1,1':3',1''-4'',1'''-四联苯(B4PB)和4,4''-二氰基-1,1':3',1''-三联苯

(C3PC)为基本单元, 分别在Ag(111)表面实现了分形结构的构建, 并通过低温STM进行表征, 同时还在特定覆盖度条件下, 从生长动力学的角度探究了降温速率对分形结构形成的影响。

但由于环卤键的作用较弱, 所形成的分形结构只能在固氮温度(65 K)下才能稳定成像。为了形成更稳定的分形结构, 研究人员引入了金属有机配位键的作用。通过带有双氰基的C3PC有机分子与金属铁(Fe)的配位作用, 在Au(111)表面实现金属有机物谢尔宾斯基三角分形结构的制备^[14]。顾高臣等^[22]撰写的综述文章中已经对以上两种三角分形的构建进行了详尽的论述, 在此不再加以赘述。

为了制备更稳定的谢尔宾斯基三角分形结构, 本课题组选取相互作用力更强的共价键作为分子间结合方式, 并在Au(111)表面通过席夫碱反应实现了二级共价键谢尔宾斯基三角分形结构的制备^[15]。席夫碱(Schiff base)反应是指由胺和活性羰基缩合得到含有亚胺或甲亚胺特性基团($-\text{RC}=\text{N}-$)的有机化合物。研究人员通过席夫碱反应先后在液相^[23-25]、气相^[26]中实现了多种共价结构的合成。实验中所采用的结构单元是4,4''-二醛基-1,1':3',1''-间三联苯(TPDAL)和1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)这两种分子, 通过醛基-氨基席夫碱反应形成共价键, 从而实现共价键分形结构的制备。所得到的分形结构在退火温度达500 K时仍能稳定存在, 这说明共价键分形结构相较于其他分形而言具有更好的热稳定性。

实验中首先在Au(111)表面上蒸镀TPDAL分子和TAPB分子, 样品经380 K退火处理后, 分子间发生席夫碱反应, 并形成如图3所示的结构, 在每个三重节点处对应的是三个碳氮双键的形成。图3(a, c, e)为STM图像, 依次对应于零、一、二级分形结构, (b, d, f)是相应的分子结构模型。但实验所得最高分形级数为二级, 而卤键分形级数可达四级。其原因在于由相对较弱的卤键等所组成的分形结构中, 卤键可逆性强, 非分形结构可以转化为分形结构; 而共价键分形所处的真空环境中缺乏水分子, 从而降低了醛氨耦合反应的可逆程度, 这在一定程度上降低了分形形成过程中的自我修正能力, 导致风车状顺排节点的产生, 使得更高级数分形的生长受到限制。实验从前驱体的脱附、反应的可逆程度以及三重对称节点异构体的形成等多个方面对共价键分形结构形成的影响因素进行了探究。

图3 (a, c, e) 零级到二级共价键谢尔宾斯基三角分形结构的STM图像, (b, d, f) 相应的分子结构模型^[15] (网络版彩图)

Figure 3 STM images of covalently bonded Sierpinski triangles with the order from 0 to 2 (a, c and e) and their molecular models (b, d and f) ^[15] (color online).

2.3 氢键谢尔宾斯基三角分形结构

通过一系列的实验探究和理论模拟, 我们发现形成三角分形结构的重要条件是具有 120° 分子间作用方式以及能够形成三重连接节点。为了从分子间相互作用力的角度对分形和晶体结构的竞争及转化机制进行进一步的探究, 本课题组对1.58维谢尔宾斯基三角分形结构与二维分子晶体结构共存的这种情况展开实验研究, 选用4,4''-二羟基-1,1':3',1''-三联苯(H3PH)分子, 在两端羟基官能团间氢键的作用下, 分子体系在Au(111)表面实现1.58维分形和二维晶体这两个维数构型之间的相互转化, 并通过调节基底等一系列条件来对其构型转化过程进行了研究^[13]。

H3PH分子在室温下以较低覆盖度蒸镀到Au(111)基底后, 分子在环氢键的作用下, 形成了级数高达三级的谢尔宾斯基三角分形结构。随着分子覆盖度的增加,

除了分形结构, 准一维的链状结构和二维晶体结构也共存于基底表面, 如图4(a)所示. 图4(b)中的周期排布链状结构是由图4(d)这种异构的杂排四聚体所构成的. 推测这种结构的形成是由Au(111)表面鱼骨重构的面心立方区域的宽度限制所引起的. 而图4(c)中的二维分子晶体结构则是由图4(e)这种排列相同的风车状的顺排四聚体紧密排布形成的. 为了表征分形相和晶体相之间的竞争关系, 通过改变分子的表面覆盖度, 对分形和晶体这两种相所对应节点的相对数量进行了统计. 如图4(f)所示, 在低覆盖度情况下, H3PH分子自组装形成分形结构以及少量的链状结构, 随着覆盖度的增加, 有序二维分子晶体开始出现, 并最终占据主导地位. 在较高覆盖度情况下通过高温退火处理, 可以实现二维晶体结构到1.58维分形结构的可逆转化.

2.4 基于线型分子的谢尔宾斯基三角分形结构

谢尔宾斯基三角分形结构除了可以通过具有 120° 折线型骨架分子进行构建, 本课题组通过蒙特卡罗模拟, 还预测了基于线型分子的谢尔宾斯基三角分形结构的存在^[27]. 我们以具有线型骨架的有机分子1,1';4',1'';4''-四联苯-3,4''-二甲腈(QPDCN)作为结构单元, 结合Co原子在金属有机配位作用下, 在Au(111)表面实现了谢尔宾斯基三角分形结构的构建, 这对分形组装体系的拓展有重要价值. QPDCN分子以线型四联苯作为主链, 两个氰基基团分别存在于链末端苯环的对位和间位. 由于界面吸附, 限制了分子在三维空间的翻转, 存在着两种对映异构体, 分别定义为图5(a)中的L和R手性结构. 如图5(a, b)所示为QPDCN分子在Au(111)表面的自组装结构, 分子间通过氢原子与氰基上的氮原子间的C-H...N氢键作用结合. 而随着Co原子蒸镀到被分子覆盖的表面后, 经过退火处理, 在金属有机配位作用下形成分形结构. 图5(c, d)中分别展示了两种手性结构. 在STM图像中未观察到Co原子的存在是由于有机分子距离针尖更近, Co原子的波函数与针尖波函数交叠程度相对较低. 通过观察图5(e, f), 可以发现除了三角形最顶端位置之外, 其他构成三角分形结构的有机分子均采用同一种手性的吸附构型.

本研究中所构建的三角分形结构的级数被限制在了二级. 分子通过间位或对位的氰基以两种不同的对映异构体与金属Co原子相结合, 理论上存在着64种节点构型. 但这其中只有8种节点吸附状态可以构成更高

图4 (a) 准一维分子链、1.58维三角分形、二维晶体共存于Au(111)基底表面的STM图像; (b) 准一维分子链STM图像; (c) 二维晶体结构STM图像; (d) 通过密度泛函理论计算优化得到的异构杂排四聚体节点模型; (e) 通过密度泛函理论计算优化得到的风车状顺排四聚体节点模型; (f) 分形相氢键三聚体和晶体相氢键四聚体的相对数量随着覆盖度变化的关系^[13] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Coexistence of Sierpiński triangles and 2D crystals on Au(111). (b) Quasi 1D molecular wires. (c) 2D crystalline patterns. (d, e) DFT-optimized heterotactic and homotactic molecular tetramer models observed in STM images. (f) Influence of surface coverages on the relative abundance of Sierpiński triangles and 2D crystals ^[13] (color online).

级数的分形结构, 剩余类型节点的形成会产生错误的组装结构. 由此可知, 多种类型节点状态的共存正是分形级数被限制为二级而无法形成高级数分形结构的原因.

图 5 (a, b) Au(111)表面上QPDCN分子自组装结构的STM图像; (c, d) Au(111)表面QPDCN分子与Co所形成的金属有机配位键三角分形结构的STM图像; (e, f)对应于(c, d)中分形结构的分子模型, 其中①、②代表两种不同的三重节点^[27] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Self-assembled structure of QPDCN on Au(111). (b) Molecular models overlaid on the magnified STM image. (c, d) High-resolution STM images of STs composed of QPDCN molecules and Co atoms on Au(111) and their molecular models (e, f). The two different types of three-fold coordination nodes are marked by ① and ②^[27] (color online).

2.5 配位键分形结构生长过程的蒙特卡罗模拟

为了对谢尔宾斯基三角分形体系的形成机制有更进一步的理解和认识, 我们以铁原子和C3PC分子形成配位键谢尔宾斯基三角分形结构体系为例, 进行了蒙特卡罗模拟及分析^[14]. 如图6(a)所示, 将C3PC分子简化为120°折线型分子连接体, 图中的橙色箭头代表分子间作用力的方向. 由于实验中的金属有机配位分形体系具有较好的自我修复能力, 使得不利于分形结构形成的风车状顺排节点可以被消除, 因此在蒙特卡罗模拟过程中假定不会产生风车状顺排节点.

图6(b)为蒙特卡罗模拟700个铁原子和1050个

图 6 (a, b) 蒙特卡罗模拟过程; (c) 结合不同配体数节点的占比随温度的变化关系; (d) 六边环形单元数目及比热随温度的变化关系^[14] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Mapping of the components of the metal-organic self-assembly onto a triangular lattice representing the Au(111) surface. (b) Snapshot of the metal-organic overlayer adsorbed on a triangular lattice. (c) Temperature dependence of the relative abundance of metal coordination centers with a given number (0–3) of attached linker molecules. (d) Number of hexagonal pores occurring in the aggregates and the corresponding specific heat plotted as functions of temperature^[14] (color online).

C3PC分子自组装所得结果, 共执行了 10^7 次蒙特卡罗计算步数. 模拟所得多级分形结构的形成与实验结果符合较好. 图6(c)为结合不同配体数节点的占比随温度的变化关系, 可以看到温度较低时三配体节点占比比较高, 零、一、二配体节点均较少, 此时对应于分形结构的形成; 但随着温度升高, 三配体节点对应占比迅速减小, 二配体节点占比在经历一个极大值点之后也逐渐减小. 而在温度较高情况下, 分形结构尚未形成, 二配体节点仍会有少量存在. 图6(d)是对由三个金属原子和三个分子连接体所组成的六边环形单元数目的统计, 可以看到在温度较高时, 六边环形单元基本消失. 从图中红色的比热曲线可以看出三重节点的存在对分形结构的形成起着重要作用, 比热曲线出现峰值表示二维气相向超分子相的转变达到极大值. 通过一系列分析可知在三角分形结构形成过程中, 不同结构的生长机制是存在多种情况的.

3 基底表面结构对构筑分形结构的影响

通过一系列的实验探究, 我们发现分子之间的相互作用在分形结构形成的过程中发挥着重要作用, 但

分形结构的构建需要分子之间的作用力和分子与基底间的作用力达到精细的平衡. 本节将对基底对分形结构构建的影响及通过模板法构建高级数分形结构的研究进展进行总结.

3.1 基底对构筑不同分子体系分形结构的影响

之前文章中所论述的一系列关于谢尔宾斯基三角分形的构建都是在Ag(111)和Au(111)表面进行的, 主要是为了实现分形结构与基底表面晶格对称性的匹配. 而基底对分形结构形成的影响对不同体系而言存在着一定的差异, 本课题组就基底对称性对分形的影响开展了一系列的探究. 张雪等^[28]以H3PH分子单独沉积以及Fe原子共沉积至Ag(111)和Ag(100)表面, 进行分形结构构建的对比. 其中有机分子单独沉积对应的是由羟基基团所形成的氢键作用, 共沉积则对应的是金属有机配位键的作用. 通过理论计算优化构型发现, 由于Ag(111)表面为三重对称性结构, 无论是氢键三聚体还是配位键三聚体, 均可以形成120°角的三重轴结构, 与基底的对称性实现较好的匹配. 而Ag(100)表面具有四重对称性, 且氢键作用弱于配位键的作用, 对称性的失配使得氢键三聚体内分子间的夹角偏离120°.

图7为实验中所得到的STM图像. H3PH分子单独沉积到Ag(111)表面时, 通过羟基间的环氢键实现了三角分形结构的构建, 而在同样实验条件下, 沉积到Ag(100)表面的H3PH分子没有形成分形结构, 有的分子则形成了风车状的四重对称性结构, 这说明分子体系与基底对称性的失配抑制了分形的形成. 而当H3PH分子与Fe原子共沉积时, 经退火处理后, 均形成了谢尔宾斯基三角分形结构. 相较于Ag(111)表面所形成的分形结构, 在Ag(100)表面形成的分形结构出现轻微的扭曲形变, 这是分形节点的三重对称性与基底表面四重对称性失配所导致的. 实验中还发现了配位键三角分形在Ag(100)表面实现跨越台阶的连续生长, 证明了在该分形体系的构建中, 相较于分子与基底间的作用力, 分子间的配位键作用起着主导作用. 而对于分子间作用力是氢键的体系, 基底对自组装过程的影响则更为显著.

3.2 基于模板法的一维双链分形阵列构建

在金属单晶的(111)表面, 分形结构生长的成核中

图7 H3PH分子单独沉积以及Fe原子共沉积至Ag(111)和Ag(100)表面后所得STM图像^[28] (网络版彩图)

Figure 7 H3PH molecules could grow to form H-bonded STs only on Ag(111), not on Ag(100) H3PH molecules and Fe atoms formed STs on both Ag(111) and Ag(100) surfaces ^[28] (color online).

心是随机分布的. 利用模板的限域效应, 将C3PC分子与Co原子共沉积至Au(100)面上, 我们获得了一维有序分形阵列^[16]. Au(100)的重构表面具有呈周期性排布的垄状结构, 重构方向沿[011]晶向. 重构Au(100)表面作为基底模板在表面物理化学等领域的研究中有着诸多应用^[29,30]. 在重构Au(100)表面蒸镀一定覆盖度的C3PC分子之后, 将Co原子升华至被分子覆盖的基底表面, 并进行退火处理, 在金属有机配位键的作用下, 谢尔宾斯基三角分形结构开始形成.

实验中观察到了如图8(a, c)所示的结构, 即由一级或二级三角分形所组成的一维双链结构. 每一个链中三角分形作为结构单元通过一个有机分子与相邻的三角分形相连接, 双链的生长方向沿着重构方向. 图8(b, d)两幅图是(a, c)所对应的分子结构模型. 图中的绿色虚线表示重构行的位置, 可以看到Co原子的位置与重构行较为接近. 在上面的三角分形中的Co原子稍高于重构行, 下面的分形中的Co原子稍低于行的位置. 图8(e)是实验中所观测到的由二级三角分形所构成的最长链状结构, 共包含了22个重复结构单元. 图8(f)是链状结构自组装过程的示意图. 首先是类似常规多级分形的形成, 之后在基底作用下最终形成一维双链结构.

这种分级组装的有序双链分形结构是在重构Au(100)表面的模板效应作用下所形成的. 由于在重构表面上的分子沿不同晶向扩散的难易程度不同, 这种各向异性的存在抑制了较高级数三角分形的形成, 同时促进链状结构沿[011]方向的延长. 分子链与表面重

图 8 (a~e) 双链一级、二级谢尔宾斯基三角分形阵列的 STM 图像和结构模型图, STM 图像中的白色箭头代表 Au(100) 表面的 [011] 晶向; (f) 双链三角分形阵列自组装过程示意图^[16] (网络版彩图)

Figure 8 (a, b) STM images and models of double-chain of STs of the first order (DCT-1). (c, d) Topography and model of DCT-2. The white arrows in STM images indicate the surface [011] direction. (e) The longest DCT-2, which includes 22 repeating units. (f) Illustration of the typical hierarchically self-assembling process^[16] (color online).

构较好的匹配也增强了其存在的稳定性。

为了进一步探究基底模板效应的影响, 在重构 Au(111) 表面以及具有台阶结构的 Au(111) 表面上进行了相同的实验操作, 实验过程只是改变了模板衬底而其他实验参数保持不变。Au(111) 表面具有规则的鱼骨重构, 但重构后的表面还是保持了表面的近三重对称性结构, 而 Au(100) 表面重构后, 其对称性从四重变为近六重, 表面原子起伏很大, 使得 Au(111) 重构表面的各向异性相对于 Au(100) 面较弱, 因此没有表现出明显的模板效应。在 Au(111) 表面上以离散的谢尔宾斯基三角分形为主, 有序的分形阵列结构畴区往往都比较小。Au(111) 单晶在处理过程中会出现密排的台阶阵列, 其结构类似高密勒指数 Au 单晶表面, 如 Au(788) 晶面。由于台阶处具有较高的化学反应活性和较大的扩散势垒, 二级分形所组成的一维链状结构嵌套在表面的台阶之中, 一维链状结构之间进一步通过氢键作用, 形成二维阵列。受限于台阶面的尺寸, 这种二维分形阵列的尺寸往往也比较小。

3.3 基于模板法与共组装法构筑五级分形结构

之前通过各种方法制备的谢尔宾斯基三角分形结

构, 其级数最高只能到四级, 虽然尝试多种实验条件却始终无法突破该级数的限制。经过仔细分析发现, 这主要是由于分形结构随机成核和顶端生长两项动力学生长因素的限制造成的。结合模板法和共组装法, 本课题组最近成功实现了五级谢尔宾斯基三角分形结构的构建, 其横向尺度达到了 $0.05\ \mu\text{m}$ ^[17]。通过这种方法并加以优化, 有望进一步提高分形结构的级数。实验中的配位分形结构由 Fe 原子和图 9(a) 左上角所示的 C3PC 分子和 BPyB 分子构成。所选取的模板基底为重构的 Au(100) 表面。图 9(a) 中的图像所示为一个高级数分形结构, 包括两个五级分形和一个二级分形, 其中图像的右下角用模型分子予以补全。图 9(b) 是在基底表面构建的级数从零到五的谢尔宾斯基三角分形结构的 STM 图像和模型。

实验中还对共组装对分形生长的影响进行了探究。通过单独沉积 C3PC 分子和 Fe 原子以及单独沉积 BPyB 分子和 Fe 原子与共组装的实验结果进行对比, 发现只有在三种物质共组装情况下才能实现五级分形结构的制备。并在保持其他实验参数不变的情况下, 在 Au(111) 表面难以制备高级数分形, 这说明模板衬底也起着关键作用。最终以重构 Au(100) 面的模板效应为基

图 9 Au(100) 表面的高级数谢尔宾斯基三角分形结构的 STM 图像(图中白色箭头代表 [011] 晶向)^[17] (网络版彩图)

Figure 9 (a, b) STs up to the fifth order on Au(100). The white arrow indicates the surface [011] direction^[17] (color online).

础, 在金属与有机物配比超过2:3且C3PC与BPyB分子配比为3:1左右时, 制备的谢尔宾斯基三角分形的级数最高.

4 基于分子体系的准晶结构

4.1 构建分子间氢键作用的准晶结构

近年来, 研究人员对自组装过程的认知不断加深, 除了传统的具有周期性的晶体结构, 还构建了大量新奇的非周期有序结构. 在上面论述的分形结构之外, 另外一种典型的非周期有序结构——准晶, 也在表面上实现了成功制备^[12,18,19].

准晶体是一种介于非晶体和晶体之间的固体, 它具有长程有序、短程无序的结构特点^[31,32]. 准晶图案可以在空间内连续填充, 但不具有周期性晶体结构所具备的平移对称性. 早期为了解决能否由非周期图形镶嵌排布构成平面这一问题, 一系列的非周期排布图案被提出, 其中由两种结构单元所构成的彭罗斯镶嵌(Penrose tiling)图形, 显示出了传统周期结构所不具备的五重对称性. 2011年诺贝尔奖得主Shechtman正是因为其于1982年首次在铝锰合金中发现准晶结构而获奖. 而天然的准晶体也于2009年在矿物中被发现^[33]. 准晶体的发现及研究对数学、材料科学等诸多领域均有着重要意义.

研究人员先前对于准晶体的研究主要基于金属、液晶等纳米粒子的组装^[34,35], 直到2014年, Wasio等^[12]通过STM对二茂铁甲酸的自组装进行研究, 发现二茂铁甲酸分子在羧基间氢键的作用下能够形成环氢键五聚体, 进而通过分子自组装在Au(111)表面实现了具有五重对称性的二维准晶结构的构建.

Wasio等对二茂铁乙酸和二茂铁甲酸分子自组装体系进行了实验研究, 发现在羧基团双氢键的作用下, 二茂铁乙酸分子以二聚体的形式密堆积排布成有序的周期结构. 二茂铁甲酸分子则未形成长程有序的周期性结构, 而是相互结合形成了环状五聚体, 并且在五聚体之间还存在着信号较为暗淡的分子. 由以前的实验结果可知, 当二茂铁的环戊二烯基即茂基环平行于基底时信号较强, 茂基环垂直于基底时信号相对暗淡^[36].

图10(a)所示为二茂铁甲酸分子所形成的有序准晶结构的STM图像, 图10(b)所示为彭罗斯镶嵌图案,

图10 (a) 二茂铁甲酸分子自组装形成准晶结构的STM图像; (b) 彭罗斯镶嵌图案; (c) 二维傅里叶变换; (d) 二维空间相关性函数^[12] (网络版彩图)

Figure 10 (a) STM images of ferrocenecarboxylic acid (FcCOOH) monolayer quasicrystal structure. (b) Penrose tiling. (c) Two-dimensional Fourier transform. (d) Two-dimensional spatial correlation function Quasicrystal structure formed by ferrocenecarboxylic acid and the Penrose tiling^[12] (color online).

其中的五聚体结构以及五聚体间隙中的菱形、船形、星形结构等均与STM图像较好地对应. 同时, 实验发现五聚体的排布取向只有两个方向, 这也与彭罗斯镶嵌图形相吻合. 准周期性和排布取向有序被认为是准晶结构的两个基本条件. 图10(c)是自组装结构对应的二维傅里叶变换, 最里面的环的产生正是由体系中局域的五重和十重对称性所引起. 图10(d)中的二维空间关联函数也显示出了这种对称性的存在.

对于二茂铁甲酸分子所形成的特殊结构, 研究人员结合理论模拟进行了如下推断: 五聚体是在分子间环氢键的作用下形成的, 如图11(b)所示. 虽然从熵的角度考虑, 形成环氢键所对应的 $C=O \cdots H$ 键角并不是最优的, 但羰基与茂基环上的氢原子之间的 $CH \cdots O$ 成键可能抵消这种体系上的不足. 他们结合密度泛函理论计算对这种说法进行了论证. 图11(a)中红色的线是结构优化后二茂铁甲酸二聚体随 $C=O \cdots H$ 键角变化所对应的体系能量的变化, 图中蓝色虚线表示的则是甲酸所对应的能量, 图中竖线分别对应于形成环三聚体到环六聚体所需的键角. 对于这两种分子而言, 在 $C=O \cdots H$ 键角为 124.3° 时能量存在一个极小值, 这对应于双氢键二聚体构型. 随着键角的增大, 一个羰基与氢原子形成的键断裂, 体系能量逐渐增加. 而对于二茂铁甲酸分子体系在键角为 224.8° 时则存在着另外一个能

图 11 (a) 通过理论计算所得二茂铁甲酸分子二聚体随着分子间键角改变的能量变化; (b) 二茂铁甲酸分子五聚体所对应的最低能量结构; (c) 二茂铁甲酸分子二聚体与五聚体共同构成的结构模型^[12] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Calculated energies for FcCOOH dimers as a function of bond angle. (b) Minimum-energy structure of (FcCOOH)₅ calculated by DFT. (c) Proposed structures for FcCOOH dimers and pentamers^[12] (color online).

量极小值, 这与形成环氢键五聚体所需的键角值相符. 此时的极小值相对较浅的原因可能为模型优化是对二聚体进行的, 而不是一个完整的环五聚体, 环五聚体对应的能量应更低、更稳定. 蓝色虚线与红色实线在键角达到200°前均较好地吻合, 之后的差异说明二茂铁甲酸分子间CH...O键的形成, 而在甲酸分子体系中则无法形成. 图11(c)中在环氢键五聚体的周围存在着五

个二聚体, 对应着茂基环垂直于基底, 信号相对暗淡, 这使多重CH... π 氢键得以建立^[37], 五聚体之间能够以顶点对顶点的方式交联在一起. 而构成五聚体分子的茂基环则平行于基底, 较为明亮. 由此对所得STM图像进行了合理的解释. 而对于二茂铁乙酸分子而言, 推测是由于亚甲基的存在, 使其无法形成像二茂铁甲酸分子体系这样额外的氢键作用.

4.2 通过镧系元素诱导的配位键构建准晶结构

除了通过分子间氢键作用实现了准晶结构的构建, 研究人员还在二维配位网络体系中制备了准晶结构. Urgel等^[19]通过稀土元素诱导下的分子组装, 以有机分子与稀土元素(Eu)构建了网格状正方形与三角形相混合的镶嵌图案, 在Au(111)表面实现了金属有机配位准晶的制备.

图12(a)为含有两个氰基的对位-四联苯-二甲腈(p-NC-Ph₄-CN-p, qdc)分子的结构模型. 图12(b~e)表示随着稀土元素Eu与qdc分子沉积化学计量比从2:3变化至2:6, 自组装体系在Au(111)表面形成了不同的金属有机配位网络结构. 图12(f~i)为不同化学计量比形成的网格所对应节点处连接方式的原子结构模型, 发现通过改变镧系稀土元素Eu和qdc分子的计量比, 可以形成三重至六重节点, 由此实现对金属有机配位数的调控.

实验发现在元素Eu和qdc分子计量比近似为2:5时所形成的金属有机配位网络中, 四重、五重、六重节

图 12 在Au(111)表面由镧系元素Eu诱导自组装形成的金属有机配位网络^[19]. (a) 对位-四联苯-二甲腈分子结构模型; (b~e) 不同化学计量比的金属与有机分子所形成配位网络的STM图像; (f~i) 为(b~e)中配位节点所对应的原子结构模型(网络版彩图)

Figure 12 Eu-directed assembly of metal-organic coordination networks on Au(111). (a) The para-quaterphenyl-dicarbonitrile (qdc) molecule. (b~e) High-resolution STM images of the distinct coordination networks designed at varying Eu:linker stoichiometries, 2:3 (b), 2:4 (c), 2:5 (d) and 2:6 (e). (f~i) Atomistic models of (b~e) highlighting the distinct coordination nodes that stabilize the assemblies: three-fold (f), four-fold (g), five-fold (h) and six-fold (i)^[19] (color online).

图 13 (a) 十二边形随机镶嵌准晶结构的STM图像; (b)为(a)所对应的球棍模型; (c)为(b)所对应的快速傅里叶变换; (d)理想十二边形随机镶嵌准晶结构的快速傅里叶变换; (e)为(b)图中金属节点的径向分布函数^[19] (网络版彩图)

Figure 13 (a) STM image of dodecagonal random-tiling quasicrystal. (b) Ball-and-stick model of (a). (c) Two-dimensional fast Fourier transform of (b). (d) Ideal fast Fourier transform of a dodecagonal random-tiling quasicrystal. (e) Radial distribution function of the metal nodes in (b) ^[19] (color online).

点共存, 组成了正方形与三角形混合镶嵌的十二边形网格结构. 图13(a)是十二边形随机镶嵌准晶结构的STM图像, 图13(b)是其对应的球棍模型. 从图13(c)中

快速傅里叶变换所得结果可以看出分子体系具有十二重轴旋转对称性. 图13(d)是由原子节点和分子连接单元所组成的理想十二边形随机镶嵌准晶结构的快速傅里叶变换. 图13(e)为(b)图中金属节点的径向分布函数^[38], 其中斜体表示不同特征长度的连接方式, 横轴单位长度代表Eu原子之间的距离. 理论模拟所得结果与实验结果较好的符合, 进一步验证了在镧系稀土金属Eu的诱导下, 通过金属有机配位作用组装实现了十二边形随机镶嵌准晶结构的实验构建.

5 结论与展望

本文综述了近年来基于扫描隧道显微镜的表面分子体系的非周期有序分形与准晶的研究, 重点阐述了表面谢尔宾斯基三角分形结构的构筑方法、生长动力学、高级数分形的形成机制等. 目前对有序分形结构的研究还处于谢尔宾斯基三角分形结构的实验制备阶段, 未来可能的发展方向包括深入探究谢尔宾斯基三角分形结构的物化性质与可能的应用以及制备其他种类的有序分形结构. 目前基于分子体系的表面准晶结构只实现了由含羧基的五聚体构成的氢键准晶结构以及基于稀土元素的五重六重配位键准晶结构. 制备更多的表面准晶体系并探究它们的特殊性质是未来值得关注的研究方向.

表面制备分形与准晶等非周期有序结构, 需要对其生长热力学和动力学有深刻的理解. 目前对表面分子分形和准晶的研究还主要局限在低温扫描隧道显微镜的研究中. 与其他实验方法诸如原子力显微镜、光电子能谱、X射线磁圆二色谱等研究方法的结合, 将使对分子分形与准晶的性质有更深入的认识.

参考文献

- 1 Binning G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57–61
- 2 Gimzewski JK, Joachim C. *Science*, 1999, 283: 1683–1688
- 3 Ye Y, Sun W, Wang Y, Shao X, Xu X, Cheng F, Li J, Wu K. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 10138–10141
- 4 Yokoyama T, Kamikado T, Yokoyama S, Mashiko S. *J Chem Phys*, 2004, 121: 11993–11997
- 5 Yokoyama T, Yokoyama S, Kamikado T, Okuno Y, Mashiko S. *Nature*, 2001, 413: 619–621
- 6 Schlickum U, Decker R, Klappenberger F, Zoppellaro G, Klyatskaya S, Ruben M, Silanes I, Arnau A, Kern K, Brune H, Barth JV. *Nano Lett*, 2007, 7: 3813–3817
- 7 Cyr DM, Venkataraman B, Flynn GW. *Chem Mater*, 1996, 8: 1600–1615
- 8 Newkome GR, Wang P, Moorefield CN, Cho TJ, Mohapatra PP, Li S, Hwang SH, Lukyanova O, Echegoyen L, Palagallo JA, Iancu V, Hla SW.

- Science*, 2006, 312: 1782–1785
- 9 Shang J, Wang Y, Chen M, Dai J, Zhou X, Kuttner J, Hilt G, Shao X, Gottfried JM, Wu K. *Nat Chem*, 2015, 7: 389–393
- 10 Newkome GR, Shreiner C. *Chem Rev*, 2010, 110: 6338–6442
- 11 Sarkar R, Guo K, Moorefield CN, Saunders MJ, Wesdemiotis C, Newkome GR. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12182–12185
- 12 Wasio NA, Quardokus RC, Forrest RP, Lent CS, Corcelli SA, Christie JA, Henderson KW, Kandel SA. *Nature*, 2014, 507: 86–89
- 13 Zhang X, Li N, Gu GC, Wang H, Nieckarz D, Szabelski P, He Y, Wang Y, Xie C, Shen ZY, Lü JT, Tang H, Peng LM, Hou SM, Wu K, Wang YF. *ACS Nano*, 2015, 9: 11909–11915
- 14 Li N, Zhang X, Gu GC, Wang H, Nieckarz D, Szabelski P, He Y, Wang Y, Lü JT, Tang H, Peng LM, Hou SM, Wu K, Wang YF. *Chin Chem Lett*, 2015, 26: 1198–1202
- 15 Gu G, Li N, Liu L, Zhang X, Wu Q, Nieckarz D, Szabelski P, Peng L, Teo BK, Hou S, Wang Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 66548–66552
- 16 Li N, Gu G, Zhang X, Song D, Zhang Y, Teo BK, Peng LM, Hou S, Wang Y. *Chem Commun*, 2017, 53: 3469–3472
- 17 Li C, Zhang X, Li N, Wang Y, Yang J, Gu G, Zhang Y, Hou S, Peng L, Wu K, Nieckarz D, Szabelski P, Tang H, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13749–13753
- 18 Förster S, Meinel K, Hammer R, Trautmann M, Widdra W. *Nature*, 2013, 502: 215–218
- 19 Urgel JJ, Ćija D, Lyu G, Zhang R, Palma CA, Auwärter W, Lin N, Barth JV. *Nat Chem*, 2016, 8: 657–662
- 20 Mandelbrot BB, Wheeler JA. *Am J Phys*, 1983, 51: 286–287
- 21 Nieckarz D, Szabelski P. *Chem Commun*, 2014, 50: 6843–6845
- 22 Gu GC, Li N, Zhang X, Hou SM, Wang YF, Wu K. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016, 32: 195–200
- 23 Liu XH, Guan CZ, Wang D, Wan LJ. *Adv Mater*, 2014, 26: 6912–6920
- 24 Yu Y, Sun J, Lei S. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 16777–16784
- 25 Xu L, Zhou X, Yu Y, Tian WQ, Ma J, Lei S. *ACS Nano*, 2013, 7: 8066–8073
- 26 Jiang L, Papageorgiou AC, Oh SC, Sağlam Ö, Reichert J, Duncan DA, Zhang YQ, Klappenberger F, Guo Y, Allegretti F, More S, Bhosale R, Mateo-Alonso A, Barth JV. *ACS Nano*, 2016, 10: 1033–1041
- 27 Zhang X, Li R, Li N, Gu G, Zhang Y, Hou S, Wang Y. *Chin Chem Lett*, 2017, 29: 967–969
- 28 Zhang X, Li N, Liu L, Gu G, Li C, Tang H, Peng L, Hou S, Wang Y. *Chem Commun*, 2016, 52: 10578–10581
- 29 Alemani M, Selvanathan S, Ample F, Peters MV, Rieder KH, Moresco F, Joachim C, Hecht S, Grill L. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10509–10514
- 30 Trembulowicz A, Ehrlich G, Antczak G. *Phys Rev B*, 2011, 84: 245445
- 31 Levine D, Steinhardt PJ. *Phys Rev Lett*, 1984, 53: 2477–2480
- 32 Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn JW. *Phys Rev Lett*, 1984, 53: 1951–1953
- 33 Bindi L, Steinhardt PJ, Yao N, Lu PJ. *Science*, 2009, 324: 1306–1309
- 34 Fischer S, Exner A, Zielske K, Perlich J, Deloudi S, Steurer W, Lindner P, Förster S. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 1810–1814
- 35 Talapin DV, Shevchenko EV, Bodnarchuk MI, Ye X, Chen J, Murray CB. *Nature*, 2009, 461: 964–967
- 36 Zhong D, Wedeking K, Blömker T, Erker G, Fuchs H, Chi L. *ACS Nano*, 2010, 4: 1997–2002
- 37 Nishio M. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 13873–13900
- 38 Dotera T, Oshiro T, Zihlerl P. *Nature*, 2014, 506: 208–211

Aperiodic ordered surface structures investigated by scanning tunneling microscopy

Tianhao Wu¹, Ruoning Li¹, Na Li¹, Na Xue², Shimin Hou^{1,2*}, Yongfeng Wang^{1,2*}

¹ Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, Ministry of Education, Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China

² Peking University Information Technology Institute (Tianjin Binhai), Tianjin 300450, China

*Corresponding authors (email: smhou@pku.edu.cn; yongfengwang@pku.edu.cn)

Abstract: In recent years, much progress has been made in aperiodic ordered surface structures such as fractal and quasicrystal that can be synthesized by molecular self-assembly. Here we review the research progress of Sierpiński triangle fractal structures and quasicrystal structures on metal surfaces investigated by scanning tunneling microscopy. Constructions of Sierpiński triangle fractals with halogen, hydrogen, coordination and covalent bonds were realized on different basal surfaces via changing the precursor types, and complete fifth-order fractals were successfully prepared by a combination of the templating and co-assembly methods overcoming the surface kinetic limitations. Surface molecular quasicrystals were fabricated by utilizing the hydrogen bond between carboxylic acid groups through molecular self-assembly for the first time, and metal-organic coordination quasicrystals were successfully prepared by the coordination between organic molecule and rare-earth atoms.

Keywords: molecular self-assembly, Sierpiński triangle, fractal, quasicrystal, scanning tunneling microscopy

doi: [10.1360/N032018-00187](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00187)