

表面手性现象的 STM 研究

王 栋 万立骏* 白春礼

(中国科学院化学研究所, 北京 100080. * 联系人, E-mail: wanlijun@infoc3.icas.ac.cn)

摘要 表面手性现象研究是一与表面物理、表面化学、结构化学、立体化学等学科密切相关、在基础和应用研究方面均具意义的重要领域. 近年来, 利用 STM 等现代分析手段, 该领域的研究取得了显著进展. 结合我们的近期研究工作, 概述了目前利用 STM 技术进行表面手性现象研究的代表性结果, 包括表面手性分子的绝对构象判定、二维组装结构和由分子吸附引起的特殊手性表面结构等, 并对该领域的未来发展进行了展望.

关键词 手性 表面与界面 STM 自组装 重构

1848 年, Pasteur 在显微镜下用镊子实现了酒石酸钠铵盐的对映异构体的成功分离, 为近代立体化学和有机化学的发展奠定了基础. 经过一百多年来的不懈努力和探索, 科学家在分子手性识别、手性化合物和手性药物的合成与分离、手性催化、手性化合物的特殊光电磁性能以及与手性相关的生命现象等领域取得了诸多重要成果. 随着研究的深入和拓展, 发生在表面和界面的二维手性现象日益引起人们的广泛注意. 这一领域的研究不仅在研究立体选择性异相催化剂的催化机理和手性物质的分离与拆分等方面有重要价值, 而且可能与物质世界和生命体中的手性起源等重要问题有关.

以扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)为代表的扫描探针显微术是 20 世纪 80 年代发展起来的新型表面分析技术. 该技术具有原位、实时、实空间及原子或分子分辨的特点, 是研究各种表面和界面物理化学现象的重要手段, 十分适合于表面手性问题的研究. 近 10 年来, 借助 STM, LEED, TPD 等多种先进表面表征技术, 科学家在表面手性这一领域进行了多方面的探索, 建立了研究二维手性现象的方法学, 发现了一些不同于三维体系的有关二维手性现象的规律, 并在立体选择性异相催化机理等应用研究方面取得了新的进展, 为研究表面不对称催化、生命起源等重要课题提供了实验依据. 本文简述 STM 在手性表界面研究中的代表性研究成果, 并对表面手性研究的未来发展做出展望.

1 分子绝对手性的识别

对手性分子的识别是研究表面手性现象的前提条件. Lopinski 等最早用 STM 实现了单个分子手性的

识别^[1,2]. Si(100)表面存在着由未饱和的 Si 悬键形成的二聚体, 2-丁烯的烯键能够与重构的 Si(100)-(2×1)表面的 Si 二聚体发生反应. 由于吸附及反应过程中的立体化学控制, 反式 2-丁烯能够生成两种手性的对映异构体. 在 STM 图像中(图 1), R,R 型异构体与硅

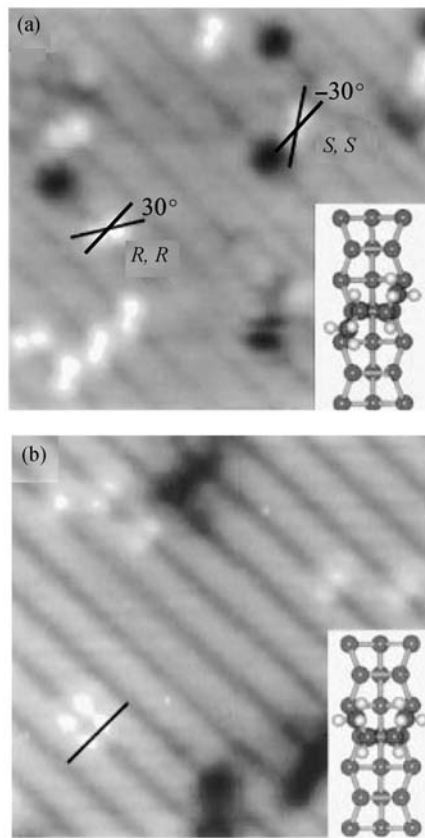


图 1

(a) 反式 2-丁烯在 Si(100)-2×1 表面反应后的两个对映异构体的 STM 图像. (b) 顺式 2-丁烯在 Si(100)-2×1 表面反应后的 STM 图像

表面的二聚体成 30° , 而 *S,S* 型与二聚体的夹角为 -30° , 即它们在表面上成镜像关系. 与之相反, 顺式 2-丁烯的反应产物与二聚体平行, 表现为非手性. 这一结果同时也验证了烯键与硅表面的[2+2]反应原理.

用 STM 进行表面分子手性识别常用的方法有内标法和外标法^[3,4]. 内标法就是利用分子中与手性中心联系的一些标记基团(化学官能团)来达到分辨或判断分子手性目的的方法. 在进行 STM 成像时, 不同官能团因具有特定的电子结构、尺寸以及空间构型而具有不同的反差, 通过对具有不同反差的基团的归属就可能达到识别分子手性的目的.

Fang 等利用了两个标识基团—COOH 和—Br, 成功地确定了吸附在石墨表面的 2-溴-十六酸的两个对映异构体的绝对手性^[5]. 在 2-溴-十六酸中, 连接在手性碳原子上的 4 个基团为: 暗的羧基基团, 亮的溴原子, 烷基链和氢原子. 分子在固液界面组装时, 通过头部羧基基团的氢键相互作用和溴原子间存在的非键弱作用, 形成二维有序的组装结构. 如图 2 的

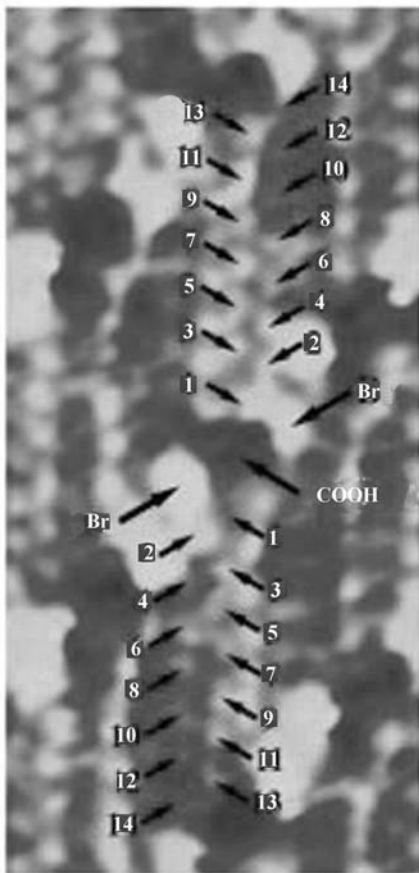


图 2 内标法确定 1-溴-十六酸的手性

高分辨 STM 图像所示, 通过连在手性碳上呈现为亮点的一Br, 暗点的一COOH 以及线形的烷基链可辨别出分子的绝对手性. 最近, Xu 等利用电化学 STM 研究了吸附在 Cu(111)电极表面的 2-苯基-丙酰胺分子的两个对映异构体^[6]. 图 3(a)和(b)分别是 *R* 型和 *S* 型分子的 STM 图像, 可以看出它们都形成相似的具有 (4×4) 对称性的吸附层. 而从分子的高分辨 STM 图像中则可以确定分子的绝对构象. 例如, 图 3(a)中 3 个亮点对应于分子中的苯基, 而 M 和 N 分别对应于甲基和 CONH₂ 基团, 这样, 通过连接于手性碳上的 3 个基团的位置关系就能够确定分子的绝对手性为 *R*. 而图 3(b)中的分子特征与图 3(a)中的具有镜像的对应关系, 也就是说其绝对手性为 *S*. 这一结果成功地证明了利用工作于溶液环境下的电化学 STM 判定吸附于固液界面的手性分子的绝对手性的可能性, 并为我们进一步研究广泛存在的发生在固体表面或固液界面的手性催化过程奠定了基础.

当连接于手性中心的官能团在 STM 图像中特征不够明显时, 用内标法判断单个分子的手性具有一定的困难, 使用外标法则可以解决这一问题. 所谓外标法就是在被研究分子的吸附层或组装结构中混入其他更容易标识的分子来协助表征和推测被研究分子的手性. Yablon 等研究了十六酸与外消旋的 2-溴十六酸的共混体系^[7,8]. 十六酸虽然本身不具有手性, 但当它在石墨上吸附时存在两种不同的吸附构象, 并自发形成两种具有镜像对映关系的手性组装结构. 由于—COOH 基团在图像中为暗点, 在单个手性区域中不能明确区分分子在组装结构中的绝对构象. 而对于 2-溴十六酸则可以通过内标法确定其绝对手性. 当两者的共混物(1:1)在石墨表面吸附时, 十六酸的排列方式控制了整个自组装膜的结构, 共混物仍然自发形成了两个镜像区域. 如图 4 所示, 2-溴十六酸插在十六酸形成的条垄中. 2-溴十六酸与十六酸之间存在氢键. 从能量的角度, 考虑自组装过程中的氢键、烷基与石墨基底的匹配相互作用等, 发现外消旋溴代酸的 *R* 或 *S* 构型分子只能分别混杂在十六酸特定手性构型的区域中才能使体系的能量最低. 这样十六酸的手性构象就可以通过溴代酸的手性推出. 相似的工作还有 Steven 等利用 1-十七醇与 5-[10-(2-甲丁基)十烷氧基-间苯二酸共吸附研究间苯二酸的手性堆积^[9].

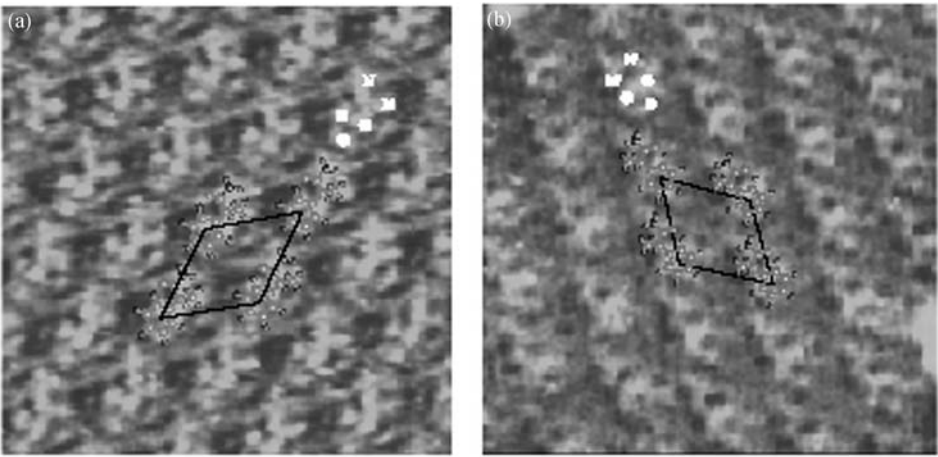


图 3 R-2-苯基-丙酰胺(a)和 S-2-苯基-丙酰胺(b)在 Cu(111)表面的 STM 图像
扫描范围 4.5 nm × 4.5 nm

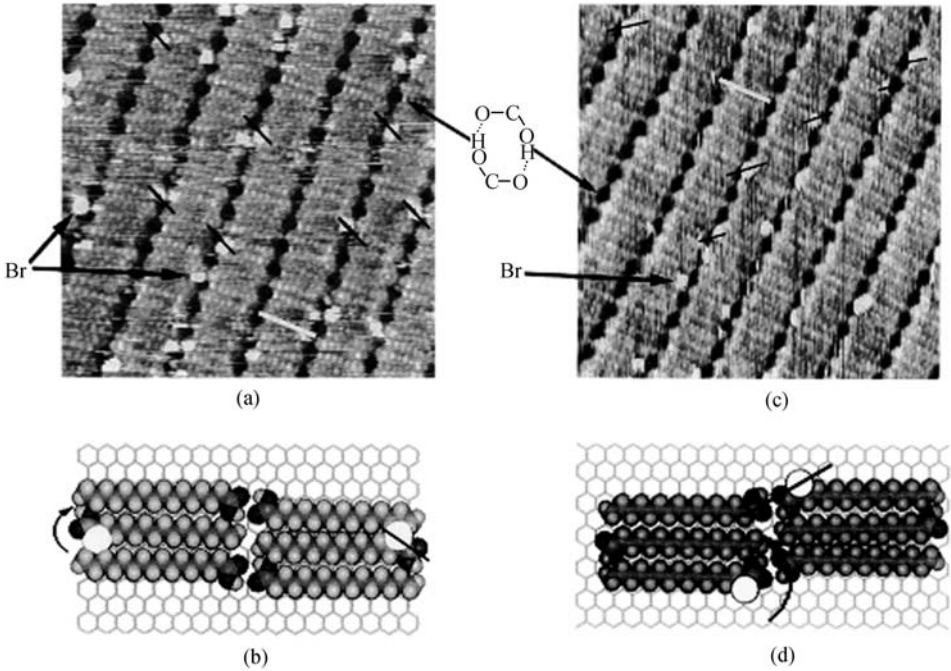


图 4 R-2-溴-十六酸插入十六酸自组装单层的 STM 图像(a)及模型(b)和
S-2-溴-十六酸插入十六酸自组装单层的 STM 图像(c)及模型(d)
图(a)及(c)中的亮点对应于溴，暗点对应于羧基。扫描范围 4.5 nm × 4.5 nm。从图(b)和(d)的模型中可以看出，
从标记分子的手性可以推断十六酸在表面的吸附构象

Qian 等利用 4,4'-联吡啶作为标识物，研究了十八酸及其衍生物在石墨表面吸附时的手性^[10]。当十八酸与 4,4'-联吡啶共混时，联吡啶分子插入到头-头排列的两个十八酸分子的羧基中，形成 2 : 1 的盐。

由于联吡啶在 STM 图像中为亮带，通过联吡啶分子在组装结构中的排列方向就可以很容易地得到十八酸分子的羧基的位置。在这个例子中，联吡啶将十八酸衍生物的手性特征放大了。

表面分子的手性识别除了对吸附(或反应)于表面的手性分子对映异构体绝对手性的识别和确认,还包括对吸附于表面的前手性分子的识别.所谓前手性(prochiral),是指某些在三维空间中的非手性分子吸附在表面时,由于表面对称性的限制,其吸附构象具有手性的对映关系,也就是说分子在二维空间中具有手性.前面提到的十八酸或十六酸都是在二维具有手性的分子,都是前手性分子,因而不赘述.值得指出的是,对于前手性分子的识别同样可以借助于不同官能团在 STM 图像中对比度的差异进行.例如, Böhrlinger 研究了 1-硝基萘在 Au(111)表面的吸附行为. 1-硝基萘本身不具有手性,但在表面吸附时,由于硝基位置的不同,存在两种具有对映关系的吸附结构,通过 STM 观察并结合理论模拟,能够明确地确认这两种表面的对映异构体^[11,12].

2 手性分子的二维组装结构

在三维空间中,存在着由手性或非手性分子形成的具有手性空间群的晶体.当分子在表面或界面吸附时,因为各种分子间相互作用,如范德华作用、静电作用、极性相互作用及氢键作用等的影响,其组装结构也可能在二维形成具有镜像关系的对映结构^[3,4,13].这种表面结构有时是分子手性在二维的表现形式,有时则决定于分子在二维的堆积方式,与分子的手性关系不大.实际上,在三维空间中同样存在许多由手性分子或非手性分子形成的手性晶体.手性分子二维组装结构的研究在分子催化不对称合成、外消旋分子的手性拆分等领域有重要的应用价值.

二维手性组装结构研究的一个重要方面是对具有不同手性的对映异构体组装结构的比较和对外消旋体自组装结构的考察. Stevens 考察了手性的联苯苯甲酸盐两种对映异构体在石墨表面的自组装结构^[14],结果如图 5 所示.联苯在 STM 图像中表现为棒状的亮带.单个分子的手性中心基团不能明确区分,但是 *R* 型和 *S* 型分子取向不同,形成两种手性的超分子堆积.当把外消旋体的溶液滴在石墨上时,同种构型的分子自动聚集在一起,形成两个具有镜像关系的组装结构. Qian 等在石墨表面研究了 1,2-二羟基十八烷手性化合物^[15]. *R* 型和 *S* 型分子分别自组装形成有序条垄状结构.所有分子之间通过—OH 形成

氢键,分子采取头(羟基)对头,尾(烷基链)对尾的排列结构.当外消旋体吸附在石墨表面时,分成了两个对映的畴.这种外消旋体自发分畴形成手性堆积的现象在其他许多体系中也观察到^[16~18].

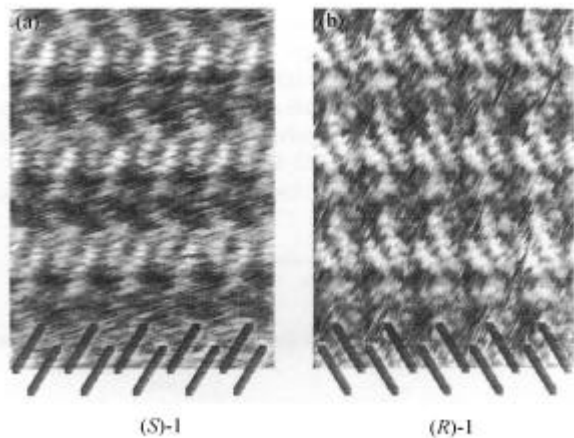


图5 联苯苯甲酸盐的两种对映异构体在石墨表面的 STM 图像
扫描范围 8 nm × 11.5 nm

前手性分子在表面吸附时有两种具有镜像对映关系的吸附结构,所以前手性分子类似于外消旋体. Barth 等研究了平面 PVBA 分子在 Ag(111)表面的吸附行为^[19~21]. PVBA 在表面存在两种具有镜像关系的吸附构象 λ 和 δ . 在中等覆盖度时,分子在表面形成高度有序的双分子线.高分辨的 STM 图像(图 6)和理论模拟的结果表明,双分子线是由同种构象的分子通过的分子间氢键连接的.由 λ 和 δ 两种构象的分子形成的双分子线存在镜像对映关系.在另一个相似的分子 PEBA 的吸附层中,由于分子结构不同,一维分子线不能形成.但其二维吸附层中同样存在具有镜像对映关系的手性二维晶畴. Böhrlinger 在研究 1-硝基萘在 Au(111)表面的吸附时发现了由 10 个分子组成的分子团簇(图 7(a)). 高分辨 STM 图像(图 7(b))和理论模拟(图 7(c))确认团簇由两个具有同种吸附构象的分子(*R* 或 *L*)及围绕其周围的 8 个具有相反手性吸附构象的分子(*L* 或 *R*)组成.核心为 *R* 构象,周围为 *L* 构象的团簇与核心为 *L* 构象,周围为 *R* 构象的分子簇在表面上具有镜像关系^[22].

手性分子的两个对映异构体间的唯一区别是连接于手性中心的官能团的立体位置存在镜像关系.当分子吸附于表面时,对映异构体将保持这种镜像

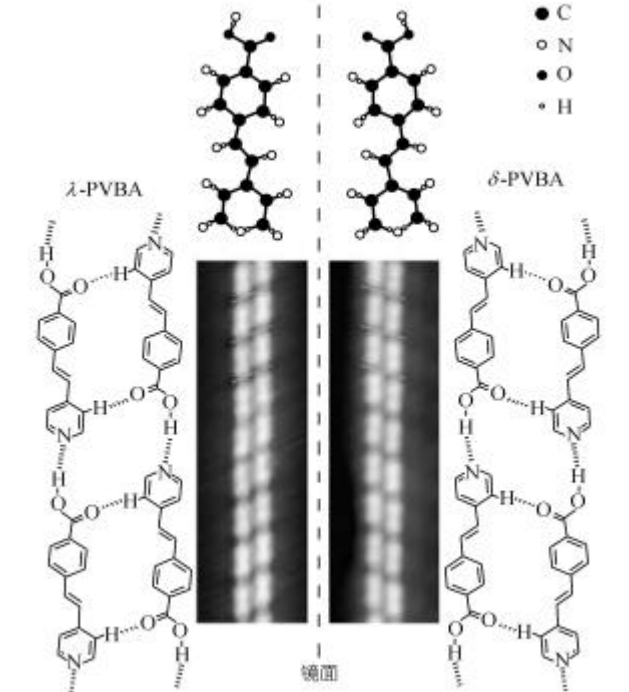


图6 PVBA分子在Ag(111)表面形成的一维对映双分子线

的吸附构象。当它们采取镜像的吸附构象时，其吸附能完全相同。类似地，当同一手性的分子通过分子间相互作用形成有序的二维结构时，其对映异构体将形成与之成镜像关系的组装结构。而当外消旋的分子在表面吸附时，如果同一手性的分子间的相互作用较强时，将得到手性分离的结构，反之将得到与单独的对映异构体组装结构完全不同的二维结构。例如，Chen等用超高真空STM研究了甘氨酸在Cu(110)表面的吸附^[23]。甘氨酸分子存在一个镜面对称元素，但当其吸附于二维表面时，其镜面与表面平行，因此甘氨酸具有两种在二维具有手性的对映构象。当甘氨酸在表面组装时，某些畴区的单胞由两个不同手性构象的分子组成，即异手性二维晶畴(如图8(a))；同时发现另外的畴区的单胞则由两个同一手性构象的分子组成，即同手性二维晶畴(如图8(b))。对单胞中的分子氨基、羧基等官能团的位置关系的分析表明，在这两种单胞中分子间的氢键数相同。也就是说由于这两种结构的能量上没有大的差异，所以同手性和异手性的二维晶畴都能形成。类似地，Feyter等在研究某种酰氨衍生物外消旋体的组装结构时，也发现了异手性的晶畴，而且这种二维晶畴在一定程度上与其三维晶体结构有匹配关系^[24]。实际上，二维

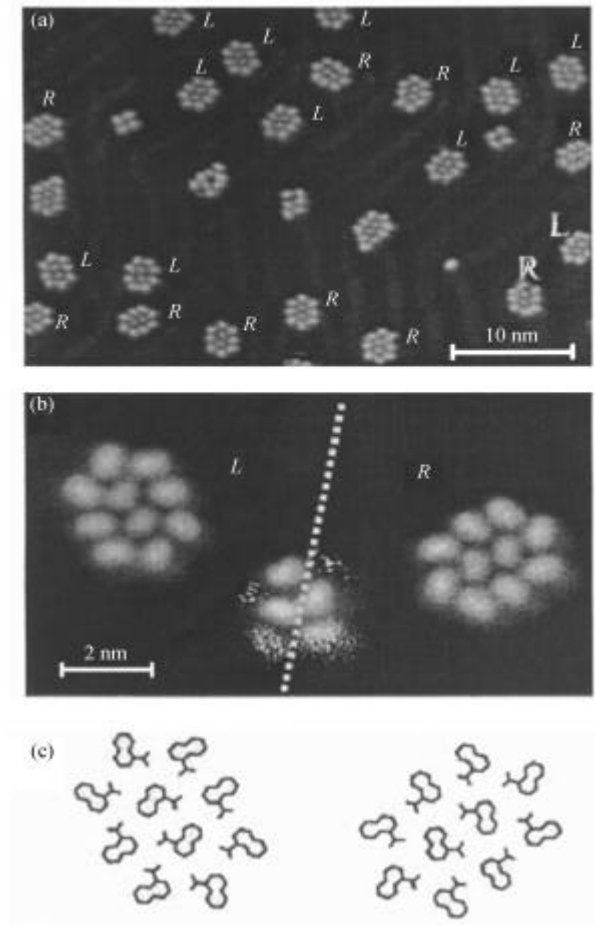


图7
(a) 1-硝基萘在重构的Au(111)表面形成的十聚体簇；(b) 不同吸附构象的分子组成的十聚体簇具有镜像对映关系；(c) 理论模拟得到的十聚体簇结构模型

组装结构的手性如何表现与分子结构的关系十分密切，以至于分子结构的细微区别就可能影响组装结构的手性。例如，Hibino发现脂肪酸在石墨表面组装结构具有奇偶效应：偶数个碳的脂肪酸能自发形成两个镜像区域(图9(a))，而在奇数碳脂肪酸的自组装结构没有手性(图9(b))^[25]。由于羧基基团的存在，脂肪酸分子以头(羧基)对头，尾(烷基)对尾的形式形成氢键二聚体。这种二聚体在表面存在两种吸附构象，具有前手性。在偶数碳脂肪酸的组装结构中，同一晶畴中只存在一种吸附构象的二聚体，所以其组装结构具有手性。而在奇数脂肪酸的单胞中，一个碳原子影响了单胞的结构，不同构象的二聚体在临近的分子垄中交替排列，使得单胞中产生了一个滑移面，整个排列结构没有手性。

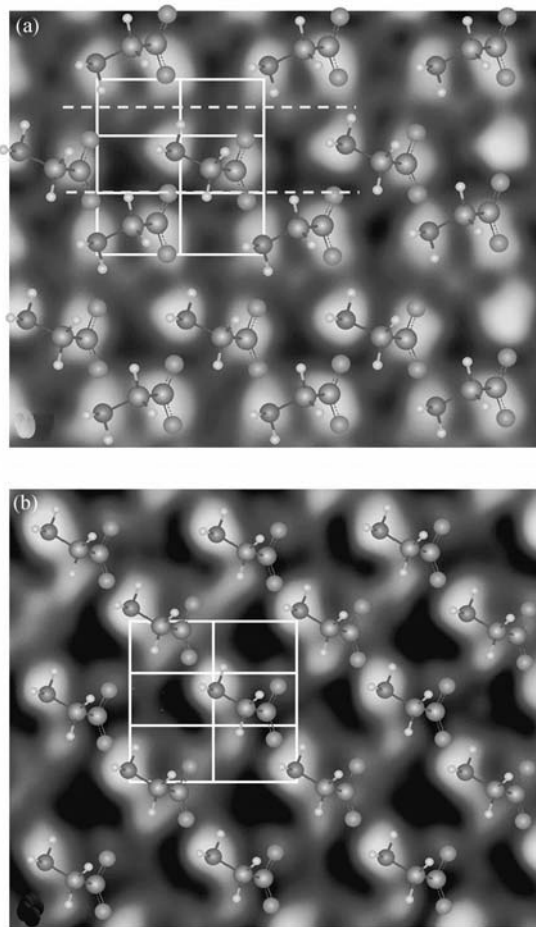


图8 甘氨酸在 Cu(110)表面的异手性畴(a) (2.5 nm × 1.8 nm)和同手性畴(b)(2.5 nm × 1.8 nm)

(a) 中的虚线为滑移面; 图中的实线示出分子吸附层与 Cu(110)的匹配关系为(3 × 2)

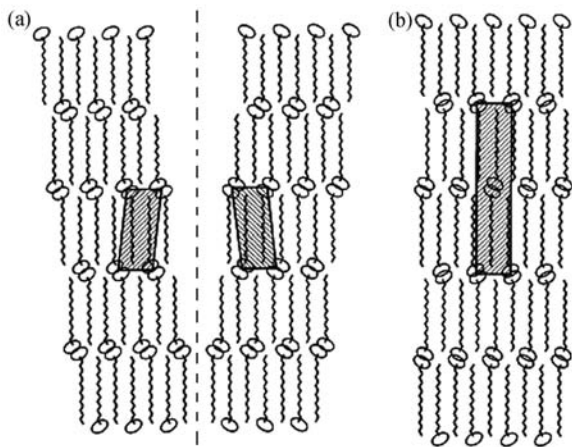


图9

(a) 偶数碳脂肪酸在表面吸附形成具有镜象对映关系的同手性畴;
(b) 奇数碳脂肪酸在表面吸附形成的畴中存在滑移面, 没有手性

在三维空间中存在着由非手性分子形成的具有手性空间群的晶体. 而在表面上, 非手性分子同样可能形成手性二维结构. 例如: Charra 等研究了一种盘状液晶(六烷氧基取代的苯并[9,10]菲)分子的组装结构, 当取代烷基数为 9 和 11 时, 其超分子组装结构具有手性特征, 而当取代烷基数为 5 和 7 时, 其超分子组装结构没有手性^[26]. 六取代的三苯分子具有高的对称性, 不是前手性分子. 其组装结构由于立体阻碍效应、超晶格形成等因素而具有特殊的二维手性对称性.

3 手性分子修饰形成的特殊表面结构

利用手性分子修饰的催化剂进行异相不对称合成反应是催化研究领域关注的重要问题, 而揭示异相不对称催化反应的机理也正是进行手性表面研究的目标之一, 因此研究手性分子修饰的表面结构对于理解异相不对称催化反应的机理十分关键. 而在对一些模型体系和真实催化体系的表面结构的研究中, 已经发现了一些可能与不对称催化有关的由手性分子吸附引起的特殊表面结构, 如手性分子在表面组装形成的手性空位、手性分子吸附引起的手性重构等. 这些结构的发现为进一步探索不对称催化过程的机理提供了重要线索.

酒石酸修饰的 Ni 催化剂是进行不对称氢化反应的有效体系. Lorenzo 等人将酒石酸/Cu(110)作为这一催化剂的模型体系, 用超高真空 STM 研究了酒石酸的两种手性异构体在表面的吸附结构^[27]. 如图 10 所示, *R, R*-酒石酸在表面形成 $\begin{pmatrix} 9 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ 的结构, 而 *S, S*-酒石酸在表面形成 $\begin{pmatrix} 9 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ 的结构, 具有对映关系. 其共同特征为每隔 3 列分子存在一个手性的分子通道, 这一通道为底物分子提供一个手性的环境, 从而有利于具有特定手性的产物的生成. 随后的理论模拟研究证实分子内的氢键是酒石酸分子在表面形成稳定的手性吸附结构的主要原因. 另外, 由于分子吸附引起表层基底原子在 <110> 方向产生压缩应力, 而周期性的分子通道有利于这一应力的释放, 使得整个吸附结构更为稳定^[28]. 特别值得一提的是由于分子对称性、基底对称性和吸附结构对称性的特殊关系,

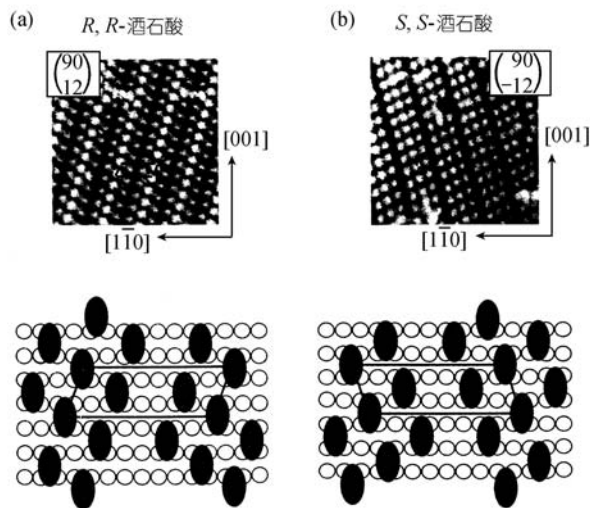


图 10 *R,R*-酒石酸(a)和 *S,S*-酒石酸(b)(10 nm × 10 nm)在 Cu(110)表面的 STM 图像及结构模型

在整个金属表面,没有由对称操作或旋转操作相关联的不同畴存在,也就是说,酒石酸分子在 Cu (110)表面形成均一的、完全等同的手性表面.随后,这一研究小组又结合 STM 和理论计算研究了酒石酸/Ni(110)这一更具现实意义的体系,结果表明,吸附分子引起的表面重构可能是这一体系具有不对称催化能力的原因^[29].另一个手性分子自组装形成手性环境的例子是 2-2'-二巯基联二萘(BNSH)在 Au(111)表面的吸附结构.与前述其他手性分子不同的是 BNSH 具有轴手性,但它的两个对映异构体的吸附结构同样具有镜像关系.值得注意的是 BNSH 在 Au(111)表面吸附结构中存在类似于前述分子通道的分子孔^[30].这种手性的分子孔同样可能作为其他手性分子选择性吸附的活性中心.

一般地,具有高对称性的金属单晶(大部分为面心立方 fcc)的低密勒指数面($h, k, l = 0, 1$)存在反映操作元素,是非手性的.而某些高密勒指数($h, k, l > 1$)的金属表面由于存在周期性的扭折点而具有手性.这种表面对于手性分子的选择性吸附和电化学响应已经被证实^[31,32].当手性分子修饰于非手性表面金属时,由于分子与基底的相互作用,表面的原子可能发生重排或重构,使分子的不同官能团与基底更好地匹配,也就是说手性分子修饰于非手性表面也能得到手性金属表面. Zhao 等人^[33]发现 *L*-赖氨酸吸附在 Cu(100)表面时,表面发生手性的面化.即只有 4

个 *R* 构象的 {3 1 17} 面产生,而与之具有对映关系的 *S* 构象的 {3 1 17} 并没有发现. Besenbacher 等人研究了 HtBDC(六特丁基十环烯)分子在 Cu(110)表面的吸附. HtBDC 分子在表面吸附时由于吸附构象的不同而具有手性(图 11).将吸附分子用 STM 针尖移开后发现表面的原子被吸附分子挤出,以适应分子的吸附构象,由于分子的吸附构象具有手性,所以形成的表面沟槽也具有手性的扭折点^[34,35].

4 结论与展望

利用 STM 等先进的表界面分析技术,人们对于在表面发生的手性现象的研究取得了新的进展.从对于分子手性的判断,到手性分子堆积形成的组装结构,到分子吸附引起的特殊表面结构的研究获得了许多重要成果,这些结果对于不同手性异构体的分离、催化不对称合成的机理研究以及对于手性起源的探索都具有十分重要的价值.

手性修饰的表面最直接的应用价值在于对不对称异相催化机理的理解和新型催化剂的探索.例如 Lorenzo 等在 *R,R*-酒石酸/Cu(110)体系中发现的手性分子通道就为一些不对称催化反应的机理提供了很好的模型.事实上, Nakanishi 等证实 BNSH/Au(111)表面的手性孔的确具有立体选择性.他们用石英天平研究了不同手性的氨基酸在修饰表面的吸附,结果发现 *D*-Phe 在 *S*-BNSH 表面有较高的吸附稳定性,而 *L*-Phe 在 *R*-BNSH 表面具有较高的吸附稳定性^[36].

利用 STM 进行手性对映异构体的识别与分离也具有重要价值.对于手性分子绝对手性的判别和不同对映异构体的分离一直是立体化学研究的重点问题.如前所述,利用 STM 的高分辨成像能力,并结合理论模拟等手段能够对一些分子的绝对手性进行判别.另外,由于具有特定结构的手性分子能够自发形成手性分离的二维晶畴,利用 STM 进行外消旋体的分离和拆分是可能的.例如, Böhringer 用 STM 针尖将不同手性的 1-硝基萘的十聚体进行了移动操纵.这一工作被认为是在二维表面进行的 Pasteur 手性分离实验^[22]. Besenbacher 等^[37]以半胱氨酸为模型分子研究了表面的手性识别现象. STM 结果表明,同一手性的两个分子以二聚体形式吸附在 Au(110)表面,当外消旋的半胱氨酸吸附在表面时,同种手性的分子互相识别形成二聚体,而不会发生错配.理论模拟证

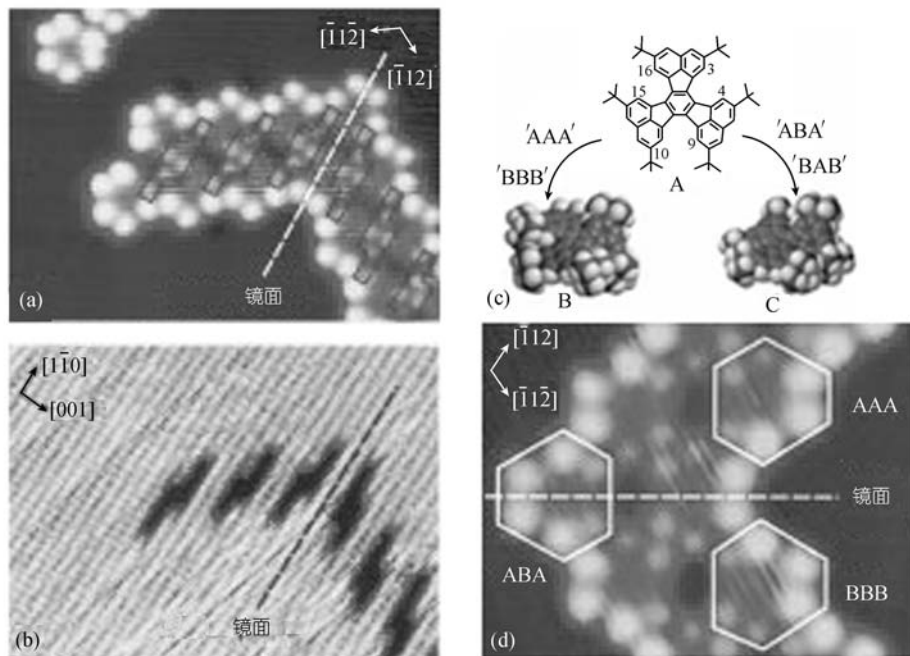


图 11

(a) HtBDC 在 Cu(110) 表面的 STM 图像 (11 nm × 8 nm); (b) 用 STM 针尖将分子移走后得到的手性原子沟槽. (c) HtBDC 的分子结构及在表面的不同构象; (d) HtBDC 在表面的吸附模型

明, 这种识别现象是分子间相互作用(羧基与羧基)和分子与基底相互作用(氨基与金, 巯基与金)的共同结果. 在手性识别研究中广泛应用的三点识别原理要求主体分子至少与客体异构体的 3 个基团同时发生作用才能发生手性识别, 而这一结果被认为在分子级别上证实了这一重要原理.

表面的手性现象具有某些与立体手性不同的物理化学现象和规律, 并可能具有特殊的应用. 例如, 前手性分子在表面的两种不同的对映构象实际上在空间中是不能区分的. Böhringer 等利用 STM 的操纵能力, 将附加于 1-硝基萘十聚体簇上的一个分子移开后再放回去, 它的手性发生了翻转^[22]. 利用这种现象, 就可能构筑一个在表面的手性分子开关.

总之, 对于表面的手性现象研究是一个与表面物理、表面化学、结构化学及立体化学等学科密切相关, 在基础研究和应用研究两方面都具有重要价值的全新领域. 利用 STM 等现代实验手段, 我们研究室在这一领域开展了一些研究工作, 并取得了初步成果. 但是, 应该指出, STM 技术在图像解释、研究各种官能团与表面相互作用等方面也存在一定的不足. 而结合多种实验手段和理论研究等手段, 则能使

研究工作更为全面和完善. 例如, 结合理论模拟, 不仅可以解决 STM 的图像解释问题, 而且可以从吸附能量的角度对各种表面手性结构的形成机理提出解释. 可以预见, 在分子尺度揭示表面手性现象的客观规律将是未来研究工作的重点问题.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20025308, 20177025)和国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000077501)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Lopinski G P, Moffatt D J, Wayner D D M, et al. Determination of the absolute chirality of individual adsorbed molecules using the scanning tunnelling microscope. *Nature*, 1998, 392: 909 ~ 911
- 2 Lopinski G P, Moffatt D J, Wayner D D M, et al. Asymmetric induction at a silicon surface. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(18): 4532 ~ 4533
- 3 De Feyter S, Gesquière A, Abdel-Mottaleb M M, et al. Scanning tunneling microscopy: A unique tool in the study of chirality, dynamics, and reactivity in physisorbed organic monolayers. *Acc Chem Res*, 2000, 33(8): 520 ~ 531
- 4 Giancarlo L C, Flynn G W. Raising flags: Applications of chemical marker groups to study self-assembly, chirality, and orientation of interfacial films by scanning tunneling microscopy. *Acc Chem Res*, 2000, 33(7), 491 ~ 501

- 5 Fang H, Giancarlo L C, Flynn G W. Direct determination of the chirality of organic molecules by scanning tunneling microscopy. Direct determination of the chirality of organic molecules by scanning tunneling microscopy. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7311 ~ 7315
- 6 Xu Q M, Wang D, Wan L J, et al. Discrimination chiral molecules of (R)-PPA and (S)-PPA in aqueous solution by ECSTM. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 3408 ~ 3411
- 7 Yablon D G, Giancarlo L C, Flynn G W. Manipulating self-assembly with achiral molecules: an STM study of chiral segregation by achiral adsorbates. *J Phys Chem B*, 2000, 104(32): 7627 ~ 7635
- 8 Yablon D G, Guo J S, Knapp D, et al. Scanning tunneling microscopy investigation of a chirally pure molecule at the liquid-solid interface: Unambiguous topographic markers. *J Phys Chem B*, 2001, 105(19): 4313 ~ 4316
- 9 De Feyter S, Grim P C M, Rucker M, et al. Expression of chirality by achiral coadsorbed molecules in chiral monolayers observed by STM. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 1223 ~ 1226
- 10 Qian P, Nanjo H, Yokoyama T, et al. Chiral molecular patterns of self-assembled ion pairs composed of (R, S), (S)-16-methyloctadecanoic acid and 4,4'-bipyridine. *Chem Commun*, 2000, 2021 ~ 2022
- 11 Böhrringer M, Morgenstern K, Schneider W D, et al. Separation of a racemic mixture of two-dimensional molecular clusters by scanning tunneling microscopy. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 821 ~ 823
- 12 Böhrringer M, Schneider W D, Berndt R. Real space observation of a chiral phase transition in a two-dimensional organic layer. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 792 ~ 795
- 13 Walba D M, Stevens F, Clark N A, et al. Detecting molecular chirality by scanning tunneling microscopy. *Acc Chem Res*, 1996, 29(12): 591 ~ 597
- 14 Stevens F, Dyer D J, Walba D M. Direct observation of enantiomorphous monolayer crystals from enantiomers by scanning tunneling microscopy. *Angew Chem Int Ed*, 1996, 35: 900 ~ 901
- 15 Qian P, Nanjo H S, Yokoyama T, et al. STM observation of chiral 1, 2-dihydroxyoctadecane monolayer self-assembled on the graphite surface. *Chem Lett*, 1998, 1133 ~ 1134
- 16 De Feyter S, Grim P C M, De Schryver F C. Expression of chirality and visualization of stereogenic centers by scanning tunneling microscopy. *Langmuir*, 1999, 15(8): 2817 ~ 2822
- 17 Lim R, Li J, Li S F Y. The formation of two-dimensional supramolecular chiral lamellae by diamide molecules at the solution/graphite interface: a scanning tunneling microscopy study. *Langmuir*, 2000, 16(17): 7023 ~ 7030
- 18 Qian P N, Nanjo H S, Yokoyama T, et al. STM observation of 12-hydroxyoctadecanoic acid and its 4, 4'-bipyridinium salt self-assembled on a graphite surface. *Chem Commun*, 1999, 1197 ~ 1198
- 19 Barth J V, Weckesser J, Cai C, et al. Building supramolecular nanostructures at surfaces by hydrogen bonding. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1230 ~ 1234
- 20 Barth J V, Weckesser J, Trimarchi G, et al. Stereochemical effects in supramolecular self-assembly at surfaces: 1-D versus 2-D enantiomorphic ordering for PVBA and PEBA on Ag(111). *J Am Chem Soc*, 2002, 124(27): 7991 ~ 8000
- 21 Weckesser J, Vita A D, Barth J V, et al. Mesoscopic correlation of supramolecular chirality in one-dimensional hydrogen-bonded assemblies. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 096101
- 22 Böhrringer M, Morgenstern K, Schneider W -D. Two-dimensional self-assembly of supramolecular clusters and chains. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 324 ~ 327
- 23 Chen Q, Frankel D J, Richardson N V. Chemisorption induced chirality: glycine on Cu{110}. *Surf Sci*, 2002, 497: 37 ~ 46
- 24 De Feyter S, Gesquière A, Wurst K, et al. Homo- and heterochiral supramolecular tapes from achiral, enantiopure, and racemic promesogenic formamides: Expression of molecular chirality in two and three dimensions. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 3217 ~ 3220
- 25 Hibino M, Sumi A, Tsuchiya H J, et al. Microscopic origin of the odd-even effect in monolayer of fatty acids formed on a graphite surface by scanning tunneling microscopy. *J Phys Chem B*, 1998, 102(23): 4544 ~ 4547
- 26 Charra F, Cousty J. Surface-induced chirality in a self-assembled monolayer of discotic liquid crystal. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 1682 ~ 1685
- 27 Lorenzo M O, Baddeley C J, Muryn C, et al. Extended surface chirality from supramolecular assemblies of adsorbed chiral molecules. *Nature*, 2000, 404: 376 ~ 378
- 28 Barbosa L A M M, Sautet P. Stability of chiral domains produced by adsorption of tartaric acid isomers on the Cu(110) surface: A periodic density functional theory study. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(27): 6639 ~ 6648
- 29 Humblot V, Haq S, Muryn C, et al. From local adsorption stresses to chiral surfaces: (R, R)-tartaric acid on Ni(110). *J Am Chem Soc*, 2002, 124(3): 503~510
- 30 Ohtani B, Shintani A, Uosaki K. Two-dimensional chirality: Self-assembled monolayer of an atropisomeric compound covalently bound to a gold surface. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(27): 6515 ~ 6516
- 31 Attard G A. Electrochemical studies of enantioselectivity at chiral metal surfaces. *J Phys Chem B*, 2001, 105(16): 3158 ~ 3167
- 32 Horvath J D, Gellman A J. Enantiospecific desorption of chiral compounds from chiral Cu(643) and achiral Cu(111) surfaces. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(10): 2384 ~ 2392
- 33 Zhao X Y. Fabricating homochiral facets on Cu(001) with L-lysine. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(50): 12584 ~ 12585
- 34 Schunack M, Lægsgaard E, Stensgaard I, et al. A chiral metal surface. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2623 ~ 2626
- 35 Schunack M, Petersen L, Kühnle A, et al. Anchoring of organic molecules to a metal surface: HtBDC on Cu(110). *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 456 ~ 459
- 36 Nakanishi T, Yamakawa N, Asahi T, et al. Enantioselective adsorption of phenylalanine onto self-assembled monolayers of 1, 1'-binaphthalene-2, 2'-dithiol on gold. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(5): 740 ~ 741
- 37 Kühnle A, Linderroth T R, Hammer B, et al. Chiral recognition in dimerization of adsorbed cysteine observed by scanning tunnelling microscopy. *Nature*, 2002, 415: 891 ~ 893

(2002-12-13 收稿, 2003-02-10 收修改稿)