固体表面分子的自组装结构与调控机制

陶蕾¹, 张余洋^{1,2}, 杜世萱^{1,2*}

1. 中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学物理科学学院, 中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: sxdu@iphy.ac.cn

收稿日期: 2018-09-03; 接受日期: 2018-10-31; 网络版发表日期: 2019-01-09

国家重点研发计划“纳米科技”重点专项(编号: 2016YFA0202303)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(编号: XDB30000000)和中国科学院率先行动“百人计划”资助项目

摘要 固体表面有机分子自组装是合成低维超分子材料和对固体表面进行功能化的重要途径。本文主要介绍了利用理论计算与扫描隧道显微镜实验相结合的手段研究固体表面分子自组装机制及结构与物性调控的相关工作。主要聚焦于几种由弱相互作用主导的分子自组装过程, 从影响固体表面功能分子自组装过程的基本要素出发, 如固体表面性质、功能分子的结构、功能分子间相互作用的类型和强度以及有卤族元素增原子参与的组装等, 介绍了这些要素在构筑并调控分子自组装结构中的作用, 理解固体表面功能分子自组装结构的调控机制, 最后对如何实现分子自组装结构及物性的可控调制进行了展望, 为设计新型低维超分子网格结构提供思路。

关键词 有机分子自组装, 扫描隧道显微镜, 第一性原理计算

1 引言

低维超分子结构在纳米功能器件^[1~3]、能源^[4]、催化^[5~7]等领域中有非常重要的应用。通过有机分子在固体表面自组装的方式来构筑低维超分子结构是表面化学中常用的一种简单有效的方法^[8~10]。利用固体表面自组装所构筑的低维超分子结构, 其性质与有机分子在固体表面形成的自组装图案密切相关^[11]。通过改变低维超分子自组装图案的形状、结构和组分, 能够灵活地对其物理性质进行调控。因此, 研究固体表面分子自组装过程和调控机制, 是制备相关低维超分子材料的基础。

有机分子在固体表面的自组装是分子自发排列成

具有一定规律的稳定结构的行为, 其自组装行为同时受分子与分子之间、分子与表面之间相互作用的调制, 自组装形成的结构是多种相互作用竞争的结果^[12]。有机分子在固体表面自组装过程中涉及的相互作用类型主要有: 共价键^[13~15]、配位键^[16~18]、氢键(氟键/卤键)^[19,20]以及其他范德华相互作用^[21~23]。当分子与金属表面之间的相互作用主导时, 分子自组装结构主要由固体表面性质决定^[24,25]。当分子间的相互作用比分子与固体表面之间的相互作用强劲而起主导作用时, 分子形成的自组装结构将较少地依赖固体表面的形貌而由分子间的相互作用决定^[26,27]。由于分子间相互作用对分子之间的距离十分敏感, 有机分子在固体表面的覆盖度同样会影响分子之间的距离、成键类型和成键

引用格式: Tao L, Zhang Y, Du S. Construction and manipulation of self-assemble structures on solid surfaces. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 441–454, doi: 10.1360/N032018-00203

强度^[28]。这些相互作用在分子自组装过程中同时存在, 影响分子在固体表面的自组装结构^[29]。研究在固体表面分子的自组装过程, 能够加深对表面化学研究中固体表面-有机分子相互作用机制的理解。

本文从影响分子自组装的因素出发, 以代表性的有机分子在金属表面上的自组装行为为例, 具体介绍了在金属表面调控分子形成自组装结构的方法。主要聚焦于由弱相互作用控制的有机分子自组装行为, 首先以酞菁铁分子在Au(111)表面和Ru(0001)上石墨烯表面的自组装为例, 介绍了通过调节固体表面电子性质调控分子自组装结构的方法。以喹吡啶酮衍生物分子在Ag(110)和Au(111)表面的自组装为例, 阐述了取代烷基链长度和分子覆盖度对分子自组装结构图案和性质的影响。以六苯并蔻和氯化分子在Au(111)表面自组装为例, 展示了氢键和卤键相互作用对分子自组装过程和自组装图案的影响。最后, 介绍了在自组装过程中由卤族元素增原子辅助合成的卤族元素增原子-有机分子的分子网格, 同时, 通过改变覆盖度、固体表面种类以及有机分子结构等方法可实现自组装结构的调制。这些合成和调控的策略能够广泛应用于多种固体表面-有机分子相互作用的体系中, 对设计具有新奇特性的新型低维有机分子网格结构起到指导作用。

2 固体表面电子性质对酞菁铁分子自组装的影响

有机分子在固体表面的吸附和自组装强烈依赖于固体表面的电子结构。以酞菁铁(iron phthalocyanine, FePc)分子为例, 根据固体表面形貌、结构、电子性质的不同, FePc在石墨^[30]、Au(111)^[31~34]、Au(110)^[35]、Ag(111)^[35]、TiO₂(110)^[36]、Bi₂Te₃^[37]等不同表面展现出不同的自组装行为。当FePc分子吸附在Au(111)表面时, 由于台阶缺陷处电子态更为活跃, 在极低覆盖度下, FePc分子优先吸附在Au(111)表面台阶边缘, 直到台阶边缘被完全占据^[34]。随着覆盖度增加, 由于Au(111)表面的重构, FePc分子倾向吸附于肘位^[38]。随后, FePc分子继续吸附在Au(111)表面的FCC区域。由于FePc在Au(111)表面吸附能较低, 扩散势垒较小, 当温度升高时, FePc分子可以沿着FCC区域扩散^[33,39]。随着FePc分子覆盖度继续增加, FePc分子开始吸附在HCP区域。FePc分子分散吸附在台面上的扫描隧道显

微镜(scanning tunneling microscopy, STM)图像及相应理论模型如图1(a, b)所示^[31], 理论计算发现这两种吸附取向之间能量差很小(93 meV), FePc分子中铁原子都处在Au(111)表面的一个金原子的正上方(top位)。STM实验也发现两种FePc分子的吸附取向同时存在, 如图1(a)中的虚线方框所标注。

当覆盖度增加, FePc分子之间的间距减小, 分子间的相互作用力影响分子组装图案, FePc分子形成二聚体、三聚体和多聚体, 如图1(c)中虚线圆框所示。当覆盖度继续增加, FePc分子间距进一步减小, 自组装图案是如图1(d)所示的密排结构。与低覆盖度下FePc分子呈现两种取向不同, 当覆盖度达到满层时, 所有FePc分子取向相同, 理论计算给出的原子构型如图1(e)所示。

在有机分子自组装过程中, 覆盖度始终是控制组装图案的一个至关重要的因素^[40,41]。从FePc分子在Au(111)表面上的自组装行为可以看出, 随着FePc覆盖范围的增加, 分子间距减小, 分子间相互作用变得比分子-固体表面相互作用更为重要。理论计算给出了在Au(111)表面上, FePc分子不同吸附构型的吸附能^[32], 如图2所示。FePc分子最稳定吸附位为存在转角的top位, 而能量最高的吸附位为top位, 两者能量差为60 meV。当温度升高, FePc分子在表面上自由扩散, 扩散势垒约为30 meV。而随着覆盖度增加, 分子间距减小, 分子间相互作用能增加。理论计算表明, 形成密排的FePc分子自组装结构, 体系的能量降低53 meV/每个FePc分子。因此当覆盖度增加时, FePc分子倾向于形成密排的自组装结构。

高定向裂解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)表面是一层平坦的排列成六角结构的碳原子。当FePc分子吸附在HOPG表面上时, FePc分子“平躺”在HOPG表面, FePc分子与HOPG表面之间存在弱的范德华(van der Waals, vdW)相互作用。在低覆盖度下, FePc分子呈链状分布; 而在高覆盖度下, FePc分子同时存在正方形格子和六角形格子两种自组装结构, FePc分子苯环的方向靠近邻近分子的氮杂桥区域, 分子间距减小, 排列比链状结构更紧密^[30]。

在Ru(0001)表面上生长的石墨烯(Gr/Ru(0001))同样具有蜂窝状碳原子结构, 原子结构如图3(a)所示, 然而由于与Ru(0001)表面之间的相互作用, 石墨烯展现出三角形各向异性的性质^[42]。由于石墨烯在Ru(0001)

图 1 FePc分子在Au(111)表面上的吸附和自组装结构^[31]. (a) 低覆盖度下FePc分子的STM图像. (b) FePc分子吸附在Au(111)表面的两种能量稳定的原子构型. (c) 覆盖度增加后FePc分子形成二聚体、三聚体和多聚体的STM图像. (d) 满覆盖度下FePc分子形成的密排图案. (e) 满覆盖度FePc密排结构的原子构型(网络版彩图)

Figure 1 Adsorption and self-assembly pattern of FePc molecules on a Au(111) surface ^[31]. (a) STM image of FePc molecules on Au(111) at low coverage (14 nm×14 nm). (b) Atomic structures of the two stable adsorption configurations for FePc molecules on Au(111). (c) STM image of typical molecular aggregations with an increased coverage (20 nm×20 nm). (d) STM image to show the self-assembly pattern of FePc on Au(111) at full coverage (6 nm×6 nm). (e) The atomic model of the self-assembly pattern of FePc on Au(111) (color online).

Adsorption site	Top	Top angle	Bridge-I	Bridge-II	Bridge-III
Atomic structure					
E_{ad} (eV)	-0.377	-0.436	-0.414	-0.379	-0.424
Adsorption site	Bridge-IV	Fcc	Fcc angle	Hcp	Hcp angle
Atomic structure					
E_{ad} (eV)	-0.407	-0.419	-0.397	-0.421	-0.403

图 2 FePc分子吸附在Au(111)表面上时, 不同吸附构型的吸附能^[32] (网络版彩图)

Figure 2 Adsorption energy of different configurations of FePc on a Au(111) surface ^[32] (color online).

上具有起伏结构, Ru(0001)表面分为远离Ru(0001)的区域(atop)和靠近Ru(0001)表面的区域(hcp和fcc), STM图像如图3(b)所示, 其中最亮的区域为atop区域,

次亮的为fcc区域, 最暗的为hcp区域. 理论计算表明, hcp区域功函数最低, atop区域比hcp区域功函数高0.32 eV, fcc区域比hcp区域功函数高0.04 eV^[43]. 另一

图 3 FePc分子在Gr/Ru(0001)表面的自组装. (a) 石墨烯在Ru(0001)表面上(Gr/Ru(0001))的原子结构^[42]. (b) Gr/Ru(0001)表面的STM图像^[43]. 其中atop、fcc和hcp区域分布用三角形、虚线六边形和实线六边形标记. (c) Gr/Ru(0001)表面atop区域周围侧向电偶极矩, 其方向和大小在图中标出^[43]. (d) 低覆盖度下, FePc在Gr/Ru(0001)表面吸附的STM图像^[43]. 所有分子都吸附在fcc区域. (e) 覆盖度增加后, FePc形成多聚体的STM图像^[43]. (f) FePc自组装形成六角格子的STM图像^[46] (网络版彩图)

Figure 3 Adsorption and self-assembly pattern of FePc molecules on a Gr/Ru(0001) surface. (a) The atomic structure of graphene on Ru(0001) [42]. (b) An STM image of three distinct regions, top, fcc, and hcp, marked by triangles and dashed and solid hexagons [43]. (c) A perspective view of the inhomogeneous lateral dipole moments of Gr/Ru(0001) [43]. Color arrows highlight different orientations and magnitudes. (d) An STM image of FePc molecules adsorbed at fcc regions at low coverage [43]. (e) An STM image of FePc molecules with an increased coverage. (f) Kagome lattice of FePc on Gr/Ru(0001) [46] (color online).

方面, 在Ru(0001)表面的石墨烯电荷分布不均匀, Gr/Ru(0001)表面上, fcc区域的侧向电偶极矩(侧向电场)强度最大, 如图3(c)所示.

Gr/Ru(0001)表面功函数分布不均匀与侧向电偶极矩同样都会影响有机分子的自组装行为^[44,45]. 对于FePc分子, 分子中心的铁原子会使FePc分子中存在很大的局域面内偶极矩. 虽然hcp区域的功函数最低, 但fcc区域的侧向电偶极矩更易于捕获FePc分子. 因此, 当FePc分子吸附在Gr/Ru(0001)表面上时, 在低覆盖度下, FePc分子首先吸附在fcc区域, 如图3(d)所示. 当覆盖度增加, 所有的fcc区域都被FePc分子占据后, FePc分子开始吸附在hcp区域, 形成六聚体, 如图3(e)所示. 当覆盖度继续升高, 所有的fcc和hcp区域都会吸附FePc分子, 形成规则的六角形图案^[46]. 然而, 对于生长在Pt(111)表面的石墨烯(Gr/Pt(111))来说, FePc分子在其表面形成与HOPG表面类似的正方形自组装结构^[47]. 综上所述, 与HOPG表面相比, Gr/Ru(0001)表面不同区域性质差别明显, 可以用作创建二维有机功能

分子网格^[48-50]和金属纳米团簇阵列^[51,52]等自组装结构的模板.

3 取代基对有机分子自组装结构的调控

喹吖啶酮(quinacridone, QA)衍生物分子(QAnC, n 是烷基链取代基中的碳原子个数)是一类常用的具有出色的光伏和光敏性质的染料分子^[53,54]. 通过改变QAnC分子的烷基链取代基长度, 可以改变QAnC分子间的距离和相互作用强度, 进而调控基于QAnC分子的器件的光传导和电子传导性能^[55].

以QAnC分子在Ag(110)表面上的吸附为例, 基于密度泛函理论的第一性原理计算得到QAnC分子骨架在Ag(110)表面上的吸附构型及吸附能如图4(a)所示^[56]. 由于QAnC分子骨架中的氧原子和金属表面原子之间存在很强的相互作用, 当QAnC分子骨架在Ag(110)表面上为吸附构型Ori-3时, 分子骨架中的氧原子与Ag(110)表面的Ag原子距离最近, 因此结构最稳定.

图 4 QAnC分子在Ag(110)表面上的吸附和组装^[56]. (a) QAnC分子骨架吸附在Ag(110)表面的几种吸附结构和吸附能. (b) QAnC分子两侧烷烃链夹角与烷烃链长度的关系. (c) 不同烷烃链长度的QAnC衍生物吸附在Ag(110)表面的侧视图. (d, e) 理论预测的QA4C和QA16C分子自组装构型. (f, g) 实验观测的QA4C和QA16C分子自组装的STM图像, 插图为理论模拟的STM图像及分子结构示意图(网络版彩图)

Figure 4 Adsorption and self-assembly pattern of QAnC molecules on Ag(110) surface [56]. (a) Several typical adsorption configurations and the corresponding adsorption energy of the functional core of QAnC on Ag(110). (b) Calculated angle between two alkyl chains as a function of the number of carbon atoms. (c) Side views of the predicted structures of QAnC with different alkyl chains on six layers of Ag(110). (d, e) Predicted atomic structures of QA4C and QA16C monolayers on Ag(110). (f, g) STM images of QA4C and QA16C which are in perfect agreement with the predictions in (d) and (e). The simulated STM image is in (f) (color online).

由于QAnC分子在金属表面的吸附取向与自组装结构会受两侧烷烃链取代基的影响, 因此可以通过改变取代的烷烃链长度, 调控QAnC分子在Ag(110)表面上自组装的结构. 图4(b)是分子力学计算得到自由QAnC分子与吸附在Ag(110)表面的QAnC分子, 两侧烷烃链夹角随烷烃链长度(即碳原子数)的变化. 无论是自由QAnC分子还是吸附在Ag(110)表面的QAnC分子, 当烷烃链取代基的长度增加时, 两侧烷烃链夹角都会增加. 当烷烃链长度增加至包含16个碳原子($n=16$)时, 自由QAnC分子烷烃链夹角增加至 106° . 对于吸附在Ag(110)表面上的QAnC分子, 这种趋势会因为与金属表面的相互作用而更加明显, 当碳原子数大于等于8时, 吸附在Ag(110)表面上的QAnC分子烷烃链夹角可以增加至 180° . 图4(c)是不同烷烃链长度的QAnC分子在Ag(110)表面吸附的侧视图, 短的烷烃链倾向于在分子平面翘起, 而长烷烃链倾向于与分子平面平行. 因此, QAnC分子中, 烷烃链和Ag(110)金属表面之间的相互作用使得烷烃链有平行于基底排列的趋势.

通过理论计算可以预测有机分子在金属表面的吸

附取向以及分子与金属表面相互作用对吸附构型的影响. 图4(d, e)是理论计算所预测烷烃链取代基长度不同的QAnC分子, 即烷烃链长度为4个碳原子(QA4C)的单分子层和烷烃链长度为16个碳原子(QA16C)的单分子层, 在Ag(110)金属表面形成周期性结构的原子构型, 图4(f, g)是实验观测得到的扫描隧道显微镜图像与根据几何构型得到的模拟图像. 理论预测和实验观测得到的自组装结构完全吻合. 因此, 通过改变烷基侧链的长度可调控芳香族分子自组装结构, 使金属表面上芳香族分子间距离连续可调, 进而得以调控自组装结构的性质.

除了通过改变烷烃链取代基长度调控QAnC分子间距离, 还可以通过控制QAnC分子吸附在金属表面上的覆盖度调控QAnC分子间距离. 当烷烃链长度为16个碳原子的QA16C分子吸附在Ag(110)表面时, 通过改变覆盖度, 分子的自组装结构会产生变化. 如图5(a)所示^[57], 根据覆盖度不同, QA16C分子在Ag(110)表面上存在8种自组装结构, 从构型I到构型VIII覆盖度依次增大. 低覆盖度时, QA16C分子的烷烃链平行于基

图 5 不同覆盖度下QA16C分子在Ag(110)表面上的自组装行为^[57]. (a) QA16C分子的8种自组装构型的原子结构. (b) QA16C分子自组装结构的应变能密度(U)与应变(ϵ)的关系, 拟合出的杨氏模量在图内标注. (c, d) QA16C分子不同部分间相互作用能对分子总相互作用能的贡献, (c)是相互作用能平均到每个分子上的统计结果, (d)是相互作用能平均到单位面积的统计结果(网络版彩图)

Figure 5 Self-assembly pattern of QA16C molecules on Ag(110) surface at different coverage^[57]. (a) Eight molecular configurations of QA16C on Ag(110). (b) The plot of strain energy density (U) as a function of strain (ϵ) for the corresponding structure from I to VIII. The fitted solid line gives an estimated Young's modulus of 0.92 ± 0.08 GPa. (c, d) Molecular interactions and total energy calculations. (c) Total energy per molecule as a function of the superstructure. (d) Total energy per unit area as a function of the superstructure (color online).

底排列. 随着覆盖度增加, QA16C分子的烷烃链逐渐在分子平面翘起, 烷烃链之间夹角减小.

随着覆盖度上升, QA16C分子两侧烷烃链的状态发生改变, 因此自组装分子膜的弹性状态也发生了变化^[28]. 图5(b)给出了对应图4(a)中8种QA16C分子自组装结构的应变能密度(U)与应变(ϵ)的关系. 计算表明所有的QA16C分子自组装结构均符合同一个二维各向同性系统应力-应变规律, 拟合出的杨氏模量为 0.92 ± 0.08 GPa. 同样的, 对于QA1C分子和QA4C分子, 拟合得到自组装结构的杨氏模量分别为 0.15 ± 0.01 与 0.20 ± 0.01 GPa. 因此, 分子自组装结构的力学性质, 不仅会因为分子中共轭结构的改变而改变^[23], 也会因为烷烃链取代基的长度而显著变化.

为了进一步分析QA16C分子两侧的烷烃长链对自组装结构的影响, 利用分子力场方法对分子的不同部分对相互作用能的贡献进行了统计. 理论上可以将

QA16C分子分为三个部分: QA16C分子骨架(backbone, BB)、平躺吸附在金属表面的烷烃链(fC)与翘起的烷烃链(upC), 分子间相互作用则由以下几项贡献: QA16C分子骨架与Ag(110)金属表面之间的化学键作用(BB-Ag-chem)、QA16C分子骨架与Ag(110)金属表面之间的范德华相互作用(BB-Ag)、平躺吸附在金属表面的烷烃链与Ag(110)表面的相互作用(fC-Ag)、翘起的烷烃链之间的相互作用(upC-upC), 以及相邻分子骨架之间的相互作用(BB-BB). 在这几种QA16C分子自组装结构中, 相邻分子骨架之间的相互作用(BB-BB)可以忽略. 图5(c)是将这几项相互作用能平均到每个分子上的统计结果, 图5(d)是这几项相互作用能平均到单位面积的统计结果. 从构型I到构型VIII, 图5(c, d)通过总相互作用能预测了几种自组装结构的稳定性随着覆盖度变化的趋势. 两种统计方法虽然有一定区别, 但翘起的烷烃链之间的相互作用(upC-upC)都可以

稳定QA16C分子的自组装结构。

有机分子自组装结构的手性也能够用通过改变覆盖度的方法进行调控^[58]。QA16C分子在溶液中本身不具备特定手性, 然而吸附在金属表面时, QA16C分子会因为表面对称性的限制, 呈现两种手性结构: *L*-QA16C和*R*-QA16C。两种结构是镜面对称的, 如图6(a)所示。对于吸附在Au(111)表面的QA16C分子, 在低覆盖度下出现与其在Ag(110)表面类似的自组装结构, 同时*L*-QA16C和*R*-QA16C两种吸附构型会在表面上形成两种镜面对称的自组装区域, 每个自组装区域里的QA16C分子手性都是相同的。当覆盖度增加, QA16C分子两侧烷基链翘起, 形成新的自组装结构。经理论计算, 可能形成的新的不同对称性的自组装结构的能量, 分别是如图6(b)所示的左右异向的外消旋体和如图6(c)所示的相同手性自组装结构。理论计算表明, 可能形成的外消旋体比可能形成的同手性自组装结构, 平均到每个分子上能量要低248 meV。因此, 外消旋体结构比同手性结构更容易形成, 这一点得到了实验验证。图6(d)是低覆盖度下形成的*R*-QA16C自组装结构, 图6(e)是覆盖度增加的过渡结构, 可以看出过渡结构中形

成了部分*L*-QA16C的分子, 图6(f)是当覆盖度继续增加, QA16C分子自组装结构已经完全变成了*L*-QA16C和*R*-QA16C两种吸附构型左右异向的外消旋体。

有机分子中烷基链取代对组装图案的影响广泛存在于多种有机分子自组装体系中。例如, 苯并[*c*]噻吩(benzo[*c*] cinnoline)及其烷氧基衍生物在HOPG表面的自组装结构中, 长链分子倾向于得到顺式的组装构型, 而短链分子只能得到反式的组装构型^[59]。有机分子中烷基链的数目和取代位置也会对自组装构型产生重要的影响, 如多环苯并二噻吩衍生物(polycyclic benzo-dithiophene derivatives)在HOPG表面的自组装, 随着烷基链数目和长度增加, 自组装结构从密排的线性排列转变成多孔密排结构^[60]。通过控制有机分子的取代基结构控制自组装图案的方法, 在有机分子器件的合成和调控等领域中具有非常重要的应用。

4 分子间相互作用调节分子自组装结构

氢键和卤键作用是作用范围较为局域的弱相互作用, 广泛存在于有机分子相互作用过程中^[61]。通过调

图6 QA16C分子在Au(111)表面的自组装^[58]。(a) 由于表面吸附造成的两种镜面对称的*L*-QA16C和*R*-QA16C的原子结构。(b, c) 覆盖度增加后可能形成的不同对称性的自组装结构的原子模型。(d) 低覆盖度下形成的*R*-QA16C自组装结构的STM图像。(e) 覆盖度增加后形成的过渡结构。(f) 最终形成外消旋体的STM图像(网络版彩图)

Figure 6 Self-assembly pattern and the chirality of QA16C molecules on a Au(111) surface [58]. (a) Atomic structures of QA16C enantiomers with a mirror symmetry. (b) The atomic model of close-packed layers with a heterochiral arrangement. (c) The atomic model of close-packed layers with a homochiral arrangement. (d–f) STM images of QA16C molecules on Au(111) for different coverages. (d) Homochiral *R*-lamella structure. (e) Coexistence of lamella and intermediate structures. (f) Racemic saturation structure (color online).

控氢键/卤键相互作用调节自组装结构的报道已经有很多. 例如, 调节溴化菲衍生物分子中Br原子取代位置以调节自组装图案^[62]; 利用STM针尖操纵的方法, 可以使乙炔基吡啶(ethynylpyridine)和芳基卤化物(aryl-halide)形成二元有机分子超结构^[63]. 与氢键相比, 有机卤化物中卤键的电荷分布对空间位阻更加敏感, 因此会显著影响分子自组装结构的形成^[64]. 以六苯并蔻分子(hexa-peri-hexabenzocoronene, HBC)与氯代六苯并蔻分子(perchlorinated hexa-peri-hexabenzocoronene, PCHBC)为例(分子式如图7(a, b)所示), 在低覆盖度下, HBC分子在Au(111)上吸附是无序的, 保持“平躺”在表面的吸附构型, 而在高覆盖度下, 如图7(c)所示, 分子形成的自组装结构晶格随着覆盖度增大而减小, 最终在Au(111)表面形成密排的自组装图案^[65]; PCHBC分子无论在高覆盖度下还是低覆盖度下, 都会形成相似的具有三重对称的自组装图案^[66], 如图7(d)所示.

HBC分子与PCHBC分子自组装结构不同, 是由于与HBC相比, PCHBC分子中卤键具有正负电荷空间各向异性分布的性质. 对于PCHBC分子, 由于空间位阻效应, 其在Au(111)上的吸附构型是具有三重对称的立体结构, 分子三个角上的苯环保持翘起, 而另外相邻三个角上的苯环向金属表面弯曲, 如图7(b)所示. 相应的STM图像模拟如图7(e)所示, 翘起的三个苯环亮度较高, 模拟得到的结果与实验观测一致.

由于PCHBC分子立体三重对称的吸附结构, 在形成的自组装结构中, 分子中C-Cl键正负电荷分布在空间上是不均匀的. 为了描述这种分子间卤键之间相互作用, 理论计算给出了PCHBC分子电荷密度差, 如图7(f)中所示, 其中红色是失电子区域, 蓝色是得电子区域. 从图7(f)得知, 分子间相互作用导致C-Cl键沿着键的方向两极区域失电子, 垂直键的方向的赤道区域得电子. 在PCHBC分子的自组装结构中, 根据氯原子的不同化学环境, 将PCHBC分子中的氯原子相互作用分为两类: Cl1-Cl1相互作用和Cl1-Cl2相互作用, 如图7(g)所示. 其中Cl1-Cl1间相互作用距离为4.3 Å, Cl1-Cl2间相互作用距离为4.1 Å. 根据相互作用距离和得失电荷大小, 理论计算显示, 比起HBC分子自组装结构中的氢键相互作用, PCHBC分子由于卤键之间各向异性的电荷分布^[67,68], 相互吸引的作用更为明显.

引入金属原子形成金属有机化合物配位网络是有机分子自组装的一种常用策略^[69,70]. 与金属-配体之间形成的配位键相比, 氢键(卤键)相互作用一般被认为强度较弱. 然而, 近年来有研究表明, 以弱的氢键相互作用连接的有机分子自组装结构, 在高覆盖度下比配位键连接的金属-有机分子网格结构更加稳定. 例如, 两种有机分子二甲腈三联苯分子([1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-dicarbonitrile)和二甲腈联苯分子([1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarbonitrile), 分别都可以在Cu(111)表面形

图 7 HBC和PCHBC分子在Au(111)表面的自组装. (a, c) HBC分子的原子结构与其在Au(111)表面上形成自组装的STM图像^[65]. (b, d) PCHBC分子的原子结构与其在Au(111)表面上形成自组装的STM图像. (e) PCHBC分子的STM图像模拟. (f) 自组装结构中PCHBC分子的电荷密度差, 红色是失电子区域, 蓝色是得电子区域. (g) PCHBC分子自组装结构中的卤键相互作用类型和距离(网络版彩图)

Figure 7 Self-assembly pattern of HBC and PCHBC molecules on Au(111) surface. (a, c) The atomic structure of a HBC molecule and an STM image of HBC on Au(111) [65]. (b, d) The atomic structure of a PCHBC molecule and an STM image of PCHBC on Au(111) [66]. (e) Simulated STM image of PCHBC molecule. (f) The calculated electron-density difference of the PCHBC molecule [66]. Red and blue indicate the distribution of positive charge and negative charge, respectively. (g) Halogen bonds in the close packed networks of PCHBC [66]. The red and blue dashed lines indicate the different Cl-Cl bonds (color online).

成多种自组装结构. 通过改变分子覆盖度, 两种有机分子各自的自组装结构都可以实现由配位键主导的金属-有机分子网络结构到氢键主导的有机分子自组装结构之间的相互转变^[71]. 当有机分子覆盖度较低时, 铜原子与有机分子间倾向于形成配位键, 进而形成金属-有机分子网络结构; 当覆盖度增加, 金属-有机分子网络结构消失, 有机分子间形成没有铜原子参与的、以氢键连接的自组装结构. 这是因为当覆盖度增加时, 单位面积中有机分子间相互作用强度和有机分子-金属表面相互作用能同时显著增加, 导致所形成的有机分子自组装结构比金属-有机分子网络结构更加稳定. 当对以氢键连接的自组装结构进行快速升温, 由于表面分子覆盖度降低, 以氢键连接的自组装结构又会转变为由配位键主导的金属-有机分子网络结构. 因此, 在有机分子自组装过程中相互作用的强度是相对的, 对组装结构起决定性作用的相互作用类型会随着分子覆盖度等的变化而改变.

5 非金属增原子参与的分子自组装

过渡金属增原子^[72~74]或碱金属增原子^[75]可以与有机分子间形成共价键或者配位键, 从而形成稳定的超分子网络结构. 对于非金属增原子, 如溴, 当二苯蒽分子(2,6-diphenylanthracene, DPA)吸附在Ag(111)或

Cu(111)上, 在溴原子的辅助下能够形成二维手性网格结构^[76]. 溴原子覆盖度不同, 所形成的自组装结构也不同. 当DPA分子吸附在Ag(111)表面时, 表面会形成两种具有镜面对称的自组装结构. 图8(a)是其中DPA分子在Ag(111)上形成的自组装结构的原子模型, 图8(f)是相应结构的STM图像. 当在金属表面沉积非金属卤素原子溴时, 自组装结构随DPA分子与溴原子的比例的不同而产生相应的改变. 图8(b~e)是溴原子的比例依次降低时, 4种Br-DPA分子形成的网格结构的原子模型(结构I、II、III、IV), 图8(g~j)是这4种结构的大面积STM图像. 在4种结构中, 溴原子的覆盖度依次降低, 其中溴和DPA分子的比例分别是3:1、5:3、4:3和1:3.

在其他金属表面和多种有机分子组合的体系中也观察到这种Ag(111)表面的Br-DPA分子形成的网格结构. 在Cu(111)表面上, 溴原子与DPA分子同样形成了类似的网格结构. 与Ag(111)上的结构I类似, Cu(111)上的Br-DPA分子网络同样具有两种镜面对称手性区域, 如图9(a)所示, 形成分子网络结构的STM图像与对应的理论模拟图像如图9(b)所示. 同样的, 在Ag(111)表面二双环己基苯蒽(DcC₆PA)分子与溴原子之间也可以形成网格结构, 如图9(c)所示. 理论计算分别对Ag(111)和Cu(111)表面的Br-DPA分子形成的网格结构中溴原子和有机分子之间的相互作用进行分析,

图 8 Ag(111)表面上DPA分子自组装和溴原子辅助形成的Br-DPA分子网络结构^[76]. (a, f) Ag(111)表面上DPA分子自组装的原子结构模型和大面积STM图像. (b~e) 4种不同的Br-DPA分子网络(结构I、II、III、IV). 溴原子和DPA分子的比例分别为3:1、5:3、4:3和1:3. (g~j) Br-DPA分子网络结构I、II、III、IV的大面积STM图像(网络版彩图)

Figure 8 Molecular network of self-assembled DPA on a Ag(111) surface with and without atomic-bromine ^[76]. (a, f) The atomic structure and a large-scale STM image of DPA self-assembled structure without atomic-bromine. (b~e) Atomic configurations of four different Br-DPA networks with atomic-bromines. The ratio of Br atoms and DPA molecules is 3:1, 5:3, 4:3 and 1:3, respectively. (g~j) Large-scale STM images of Br-DPA networks of Structure I, II, III and IV (color online).

图 9 溴原子和两种有机分子在金属表面形成的自组装结构^[76]. (a) Br-DPA分子在Cu(111)表面上自组装结构的大面积STM图像. (b) Br-DPA分子在Cu(111)表面上自组装结构的STM图像和相应的STM图像模拟. (c) Br-DcC₆PA分子在Ag(111)表面上自组装结构的STM图像. (d)和(e)是体系中溴与DPA分子之间的电荷密度差, 红色为得电子区域, 蓝色为失电子区域. 黑色虚线是DPA分子和溴原子之间的-C-H $\cdots$ Br键. (f) Ag(111)上Br-DcC₆PA分子网络的原子结构模型. 内部有十字的红色圆圈表示溴原子由于空间限制而不能吸附的位置(网络版彩图)

Figure 9 Various Br-organic molecule networks on different metal substrates [76]. (a) A large-scale STM image of Br-DPA network on Cu(111). (b) An STM image and corresponding simulated STM image of Br-DPA on Cu(111). (c) An STM image of Br-DcC₆PA network on Ag(111). (d, e) Calculated electron density difference of the Br-DPA networks on Ag(111) and Cu(111). Red and blue parts indicate the distribution of electron depletion and accumulation, respectively. The black dashed lines represent the possible -C-H $\cdots$ Br hydrogen bonds between DPA molecules and Br atoms. (f) The atomic structure of Br-DcC₆PA network on Ag(111). The red circles with a cross inside indicate positions where the Br atoms cannot reside because of the space limitation (color online).

比较相互作用过程中的得失电荷关系, 得到的电荷密度差如图9(d, e)所示, 可以发现溴原子与有机分子中的C-H键之间存在比较明显的电荷转移. 溴原子得到电子, 而DPA分子上的氢原子失去电子, 带负电荷的溴原子和带正电荷的氢原子之间存在静电相互作用. 同时, 这些特殊吸附位点的溴原子能与近邻6个C-H键之间都存在相互作用关系, 能形成最大数目的氢键数. 因此, 在这些位点的溴原子的辅助下, 溴原子与有机分子能够形成较为稳定的自组装结构. 与在Ag(111)表面的Br-DPA分子网格相比, Br-DcC₆PA分子网格由于分子间距较小, 溴原子占比较少, 如图9(f)所示.

有机分子间通过卤键相互作用(如-Br $\cdots$ Br-)或氢键相互作用(如-C-H $\cdots$ Br-C-)形成自组装结构的研究已经十分丰富^[77], 然而卤族元素原子, 一般认为与有机分子间的静电相互作用较弱. 近年来, 越来越多的工作指出, 卤族元素原子同样对有机分子的组装结构有重要的影响. 例如, 卤族元素原子在乙基鸟

嘌呤分子(9-ethylguanine, G)周围的吸附, 可以改变G分子与镍原子形成的金属-有机分子网格结构^[78]. G分子与过渡金属原子可以形成多聚体结构. 例如, G分子在Au(111)表面可以与单个铁原子^[79]、钠原子^[80]形成四聚体, 与两个钾原子形成分子网格结构^[75], 与氯化钠反应后, 由氯原子和钠原子在不同位置与分子相互作用形成的分子链状结构^[81]. 同样的, 如图10(a, b)所示, 根据镍原子配位数不同, G分子与镍原子相互作用可以形成G₃Ni₁和G₂Ni₂两种不同的多聚体菱形结构, 其高分辨率STM图像和原子结构如图10(e, f)所示. 通过调节G分子的覆盖度, G₃Ni₁和G₂Ni₂两种结构之间可以相互转换. 另外, 将Au(111)表面加热至430 K, 并且同时沉积G分子和镍原子, 可以形成G₃Ni₃结构, 如图10(c)所示, 其高分辨STM图像和原子结构如图10(g)所示. 值得注意的是, 这种G₃Ni₃结构无法通过简单的退火形成.

向以上G₃Ni₁、G₂Ni₂和G₃Ni₃三种金属-有机分子网格结构中, 通入碘蒸气并增加温度充分弛豫, 这三种

图 10 G分子、镍原子、碘原子形成的金属-有机分子网格结构^[78]. (a~c) G_3NiI 、 G_2Ni_2 和 G_3Ni_3 三种不同的结构, (e~g) 相应的原子结构图. (d) 沉积碘以后形成的 $G_3Ni_3I_3$ 蜂窝状网格结构, (h) 相应的高分辨率图像和原子结构图(网络版彩图)

Figure 10 Self-assembled structures constructed by G molecules, nickel atoms and iodine atoms [78]. (a~c) Large-scale STM images showing different structures of G_3NiI , G_2Ni_2 and G_3Ni_3 . (e~g) The high-resolution STM images and atomic structures corresponding to (a~c). (d) Honeycomb network structure composed of $G_3Ni_3I_3$ after doping iodine. (h) The high-resolution image and atomic structure of (d) (color online).

结构最终都会转变为如图10(d)所示的 $G_3Ni_3I_3$ 的蜂窝状网格结构. 由 $G_3Ni_3I_3$ 原子结构(图10(h))可见, $G_3Ni_3I_3$ 蜂窝状网格结构中, G分子和Ni原子之间的配位情况与图10(g)中 G_3Ni_3 结构一致, 碘增原子倾向于吸附在G分子间周围. 与形成没有碘增原子的 G_3Ni_3 结构的条件相比, $G_3Ni_3I_3$ 蜂窝状网格结构更容易形成, 并且在高温下更加稳定. 研究者进一步发现, 其他卤素原子(如氯、溴)同样可以参与形成G分子与过渡金属原子(如铁、镍)组成的金属-有机分子网格结构, 并形成与 $G_3Ni_3I_3$ 结构类似的 $G_3Fe_3I_3$ 、 $G_3Fe_3Br_3$ 和 $G_3Ni_3Cl_3$ 的蜂窝状网格结构. 利用卤素元素增原子与有机分子相互作用形成规则的自组装结构, 是一种调控分子自组装结构的新方法.

6 总结与展望

本文主要介绍了以弱相互作用为主导的有机分子自组装的过程, 以几种典型的有机分子在固体表面的自组装过程为例, 通过对影响固体表面自组装行为的基本因素进行控制, 如改变固体表面性质和分子前驱

体的结构、对自组装分子间相互作用的类型和强度进行调控以及引入金属或者非金属元素增原子等, 可有针对性地实现对有机分子在固体表面上自组装图案的调控, 进而实现对其物理性质的调控. 对这些因素进行综合考虑是未来设计新型低维超分子结构和精准调控自组装结构及其物理性质的有效途径.

固体表面有机分子组装结构的形成是多种相互作用竞争的结果, 其中弱相互作用在有机分子自组装过程中不可忽视, 在一些特殊结构的组装中甚至是决定性的关键因素. 弱相互作用往往与分子自身的结构、分子的覆盖度、吸附构型等因素密切相关, 这些因素使得分子所处的局域化学环境有所不同, 从而导致分子自组装结构产生相应的改变, 或多种自组装构型并存. 这种多种相互作用竞争下微妙的平衡是产生丰富的有机分子自组装结构的关键所在. 非金属元素的引入打破了多种弱相互作用之间的平衡, 引入了相对占据优势的相互作用类型(如氢键), 在一定程度上实现了对有机分子的自组装结构的调控, 为今后设计并构建复杂的多元有机分子自组装结构以及合成特殊的超分子结构提供了新的思路.

参考文献

- 1 Kubo Y, Maeda S, Tokita S, Kubo M. *Nature*, 1996, 382: 522–524
- 2 James TD, Samankumara Sandanayake KRA, Shinkai S. *Nature*, 1995, 374: 345–347

- 3 Zhang YY, Du SX, Gao HJ. *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 1255–1264 (in Chinese) [张余洋, 杜世萱, 高鸿钧. 科学通报, 2018, 63: 1255]
- 4 Rojas MT, Kaifer AE. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5883–5884
- 5 Mackintosh HJ, Budd PM, McKeown NB. *J Mater Chem*, 2008, 18: 573–578
- 6 Sorokin AB. *Chem Rev*, 2013, 113: 8152–8191
- 7 List B, Yang JW. *Science*, 2006, 313: 1584–1586
- 8 Böhlinger M, Morgenstern K, Schneider WD, Berndt R, Mauri F, De Vita A, Car R. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 324–327
- 9 Pawin G, Wong KL, Kwon KY, Bartels L. *Science*, 2006, 313: 961–962
- 10 Lin X, Nilius N. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 15325–15328
- 11 Dong L, Gao Z, Lin N. *Prog Surf Sci*, 2016, 91: 101–135
- 12 Barth JV, Costantini G, Kern K. *Nature*, 2005, 437: 671–679
- 13 Harikumar KR, Lim T, McNab IR, Polanyi JC, Zotti L, Ayissi S, Hofer WA. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 222–228
- 14 Gong Z, Yang B, Lin H, Tang Y, Tang Z, Zhang J, Zhang H, Li Y, Xie Y, Li Q, Chi L. *ACS Nano*, 2016, 10: 4228–4235
- 15 Liu XH, Mo YP, Yue JY, Zheng QN, Yan HJ, Wang D, Wan LJ. *Small*, 2014, 10: 4934–4939
- 16 Stepanow S, Lingenfelder M, Dmitriev A, Spillmann H, Delvigne E, Lin N, Deng X, Cai C, Barth JV, Kern K. *Nat Mater*, 2004, 3: 229–233
- 17 Liu J, Fu X, Chen Q, Zhang Y, Wang Y, Zhao D, Chen W, Xu GQ, Liao P, Wu K. *Chem Commun*, 2016, 52: 12944–12947
- 18 Zhou X, Dai J, Wu K. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 31531–31539
- 19 Theobald JA, Oxtoby NS, Phillips MA, Champness NR, Beton PH. *Nature*, 2003, 424: 1029–1031
- 20 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
- 21 Xiao W, Ruffieux P, Ait-Mansour K, Gröning O, Palotas K, Hofer WA, Gröning P, Fasel R. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21394–21398
- 22 Zhang YY, Wang YL, Meng L, Zhang SB, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6278–6282
- 23 Cai JM, Zhang YY, Hu H, Bao L H, Pan LD, Tang W, Li G, Du SX, Shen J, Gao HJ. *Chin Phys B*, 2010, 19: 067101
- 24 Dil H, Lobo-Checa J, Laskowski R, Blaha P, Berner S, Osterwalder J, Greber T. *Science*, 2008, 319: 1824–1826
- 25 Ren J, Bao DL, Dong L, Gao L, Wu R, Yan L, Wang A, Yan J, Wang Y, Huan Q, Sun JT, Du S, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 21650–21657
- 26 Barth JV, Weckesser J, Trimarchi G, Vladimirova M, De Vita A, Cai C, Brune H, Günter P, Kern K. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7991–8000
- 27 Marschall M, Reichert J, Weber-Bargioni A, Seufert K, Auwärter W, Klyatskaya S, Zoppellaro G, Ruben M, Barth JV. *Nat Chem*, 2010, 2: 131–137
- 28 Wu R, Yan L, Zhang Y, Ren J, Bao D, Zhang H, Wang Y, Du S, Huan Q, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 8208–8212
- 29 Han P, Mantooth BA, Sykes ECH, Donhauser ZJ, Weiss PS. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10787–10793
- 30 Åhlund J, Schnadt J, Nilson K, Göthelid E, Schiessling J, Besenbacher F, Mårtensson N, Puglia C. *Surf Sci*, 2007, 601: 3661–3667
- 31 Cheng ZH, Gao L, Deng ZT, Jiang N, Liu Q, Shi DX, Du SX, Guo HM, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 9240–9244
- 32 Zhang YY, Du SX, Gao HJ. *Phys Rev B*, 2011, 84: 125446
- 33 Jiang N, Zhang YY, Liu Q, Cheng ZH, Deng ZT, Du SX, Gao HJ, Beck MJ, Pantelides ST. *Nano Lett*, 2010, 10: 1184–1188
- 34 Zhang L, Cheng Z, Huan Q, He X, Lin X, Gao L, Deng Z, Jiang N, Liu Q, Du S, Guo H, Gao H. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 10791–10796
- 35 Petraki F, Peisert H, Aygöl U, Lattayer F, Uihlein J, Vollmer A, Chassé T. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11110–11116
- 36 Palmgren P, Yu S, Hennies F, Nilson K, Akermark B, Göthelid M. *J Chem Phys*, 2008, 129: 074707
- 37 Song YR, Zhang YY, Yang F, Zhang KF, Liu C, Qian D, Gao CL, Zhang SB, Jia JF. *Phys Rev B*, 2014, 90: 180408
- 38 Cheng ZH, Gao L, Deng ZT, Liu Q, Jiang N, Lin X, He XB, Du SX, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 2656–2660
- 39 Liu Q, Zhang YY, Jiang N, Zhang HG, Gao L, Du SX, Gao HJ. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 166101
- 40 Shen X, Wei X, Tan P, Yu Y, Yang B, Gong Z, Zhang H, Lin H, Li Y, Li Q, Xie Y, Chi L. *Small*, 2015, 11: 2284–2290
- 41 Wang Y, Fabris S, White TW, Pagliuca F, Moras P, Papagno M, Topwal D, Sheverdyayeva P, Carbone C, Lingenfelder M, Classen T, Kern K, Costantini G. *Chem Commun*, 2012, 48: 534–536
- 42 Pan Y, Zhang H, Shi D, Sun J, Du S, Liu F, Gao H. *Adv Mater*, 2009, 21: 2777–2780
- 43 Zhang HG, Sun JT, Low T, Zhang LZ, Pan Y, Liu Q, Mao JH, Zhou HT, Guo HM, Du SX, Guinea F, Gao HJ. *Phys Rev B*, 2011, 84: 245436
- 44 Zhang JF, Zhang M, Zhao YW, Zhang HY, Zhao LN, Luo YH. *Chin Phys B*, 2015, 24: 067101
- 45 Guo W, Du SX, Zhang YY, Hofer WA, Seidel C, Chi LF, Fuchs H, Gao HJ. *Surf Sci*, 2009, 603: 2815–2819
- 46 Mao J, Zhang H, Jiang Y, Pan Y, Gao M, Xiao W, Gao HJ. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14136–14137

- 47 Yang K, Xiao WD, Jiang YH, Zhang HG, Liu LW, Mao JH, Zhou HT, Du SX, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 14052–14056
- 48 Zhou H, Zhang L, Mao J, Li G, Zhang Y, Wang Y, Du S, Hofer WA, Gao HJ. *Nano Res*, 2013, 6: 131–137
- 49 Li G, Zhou HT, Pan LD, Zhang Y, Mao JH, Zou Q, Guo HM, Wang YL, Du SX, Gao HJ. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 013304
- 50 Zhang H, Xiao WD, Mao J, Zhou H, Li G, Zhang Y, Liu L, Du S, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11091–11095
- 51 Zhang LZ, Du SX, Sun JT, Huang L, Meng L, Xu WY, Pan LD, Pan Y, Wang YL, Hofer WA, Gao HJ. *Adv Mater Interfaces*, 2014, 1: 1300104
- 52 Liu LW, Xiao WD, Yang K, Zhang LZ, Jiang YH, Fei XM, Du SX, Gao HJ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 22652–22655
- 53 Shichiri T, Suezaki M, Inoue T. *Chem Lett*, 1992, 21: 1717–1720
- 54 Hiramoto M, Kawase S, Yokoyama M. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: L349–L351
- 55 Giancarlo LC, Flynn GW. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 491–501
- 56 Shi DX, Ji W, Lin X, He XB, Lian JC, Gao L, Cai JM, Lin H, Du SX, Lin F, Seidel C, Chi LF, Hofer WA, Fuchs H, Gao HJ. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 226101
- 57 Cun H, Wang Y, Du S, Zhang L, Zhang L, Yang B, He X, Wang Y, Zhu X, Yuan Q, Zhao YP, Ouyang M, Hofer WA, Pennycook SJ, Gao HJ. *Nano Lett*, 2012, 12: 1229–1234
- 58 Yang B, Wang Y, Cun H, Du S, Xu M, Wang Y, Ernst KH, Gao HJ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10440–10444
- 59 Shao X, Luo X, Hu X, Wu K. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15393–15402
- 60 Xu X, Yin J, Li H, Zhou Y, Li J, Pei J, Wu K. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 8844–8852
- 61 Gutzler R, Ivasenko O, Fu C, Brusso JL, Rosei F, Perepichka DF. *Chem Commun*, 2011, 47: 9453–9455
- 62 Hu X, Zha B, Wu Y, Miao X, Deng W. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 7208–7215
- 63 Zheng QN, Liu XH, Chen T, Yan HJ, Cook T, Wang D, Stang PJ, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6128–6131
- 64 Metrangolo P, Meyer F, Pilati T, Resnati G, Terraneo G. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 6114–6127
- 65 Wagner C, Kasemann D, Golnik C, Forker R, Esslinger M, Müllen K, Fritz T. *Phys Rev B*, 2010, 81: 035423
- 66 Zhang Y, Zhang Y, Li G, Lu J, Lin X, Tan Y, Feng X, Du S, Müllen K, Gao HJ. *J Chem Phys*, 2015, 142: 101911
- 67 Gutzler R, Fu C, Dadvand A, Hua Y, MacLeod JM, Rosei F, Perepichka DF. *Nanoscale*, 2012, 4: 5965–5971
- 68 Bui TTT, Dahanoui S, Lecomte C, Desiraju GR, Espinosa E. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3838–3841
- 69 Liu J, Lin T, Shi Z, Xia F, Dong L, Liu PN, Lin N. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18760–18766
- 70 Zhang H, Franke JH, Zhong D, Li Y, Timmer A, Arado OD, Mönig H, Wang H, Chi L, Wang Z, Müllen K, Fuchs H. *Small*, 2014, 10: 1361–1368
- 71 Cai L, Sun Q, Bao M, Ma H, Yuan C, Xu W. *ACS Nano*, 2017, 11: 3727–3732
- 72 Björk J, Matena M, Dyer MS, Enache M, Lobo-Checa J, Gade LH, Jung TA, Stöhr M, Persson M. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 8815–8821
- 73 Langner A, Tait SL, Lin N, Chandrasekar R, Ruben M, Kern K. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8835–8838
- 74 Ren J, Larkin E, Delaney C, Song Y, Jin X, Amirjalayer S, Bakker A, Du S, Gao H, Zhang YY, Draper SM, Fuchs H. *Chem Commun*, 2018, 54: 9305–9308
- 75 Xu W, Wang J, Yu M, Laegsgaard E, Stensgaard I, Linderorth TR, Hammer B, Wang C, Besenbacher F. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15927–15929
- 76 Lu J, Bao DL, Dong H, Qian K, Zhang S, Liu J, Zhang Y, Lin X, Du SX, Hu W, Gao HJ. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 326–331
- 77 Gilday LC, Robinson SW, Barendt TA, Langton MJ, Mullaney BR, Beer PD. *Chem Rev*, 2015, 115: 7118–7195
- 78 Xie L, Zhang C, Ding Y, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5077–5081
- 79 Wang L, Kong H, Zhang C, Sun Q, Cai L, Tan Q, Besenbacher F, Xu W. *ACS Nano*, 2014, 8: 11799–11805
- 80 Zhang C, Xie L, Wang L, Kong H, Tan Q, Xu W. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11795–11800
- 81 Xie L, Zhang C, Ding Y, E W, Yuan C, Xu W. *Chem Commun*, 2017, 53: 8767–8769

Construction and manipulation of self-assemble structures on solid surfaces

Lei Tao¹, Yuyang Zhang^{1,2}, Shixuan Du^{1,2*}

¹ Laboratory of Nanoscale Physical Devices, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation, School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: sxdu@iphy.ac.cn)

Abstract: Construction of two-dimensional (2D) molecular crystals on solid surfaces is an important way to synthesize supermolecular materials and functionalize solid surfaces. In this review, we provide an overview of the formation mechanism of the 2D self-assembled molecular crystals, and the control of the structures and electronic structures by combining theoretical calculations with scanning tunneling microscopy (STM). Here we focus on the molecular self-assembled structures dominated by weak interactions. Several key factors are listed, for example, the electronic structures of solid surfaces, the configuration of molecules, the interaction of molecules, the interaction between molecules and substrates, and the bromine adatom assisted self-assembly. Finally, we assess future directions of research in this field, where the overall consideration of all the aspects we discussed is important.

Keywords: self-assembly of organic molecule, scanning tunneling microscopy, first-principle calculations

doi: [10.1360/N032018-00203](https://doi.org/10.1360/N032018-00203)