

液固界面的 1,9-二苯基-1,3,6,8-壬四烯-5 酮分子的 STM 研究*

王忠怀 张平城 朱传凤 白春礼

(中国科学院化学所, 北京 100080)

对于固液界面分子行为的研究在以下几个方面有着重要意义, 如对润滑和吸附的更深入的了解、液晶在表面的取向、界面的分子的识别现象、催化、电荷及物质在超薄有机层中的传输等。从理论角度来说, 单分子层的有序性也是人们非常感兴趣的课题。

扫描隧道显微镜 (STM) [1] 是 80 年代初发展起来的一种新型表面分析工具, 对于单分子层行为的确定是非常合适的。与其它以高分辨电子为基础的表面探测工具相比, STM 的重要优点在于: (1) 它真正是在原子尺度上能与分子发生局域的相互作用。它允许研究单个的非晶态的分子以及在单个分子层内的缺陷; (2) 它不仅能工作于超高真空环境下而且能在各种液体环境中, 因而也允许对导电固体和液体之间的相互作用进行研究; (3) 它能实现液固界面现场成像, 允许对分子动态过程进行直接的观察。这些分子动态过程包括分子识别或在单个分子层内的反应。最近这方面的工作已取得了一些进展 [2]。

STM 研究方法的局限性在于分子吸附物的导电性差以及吸附物的流动性。

实验方法

我们所用仪器为本所研制的大气工作下的 CSTM-9000 型 STM [3], 针尖为机械剪切的 Pt/Ir (Pt/Ir 比为 80:20) 合金针尖, 基底是高定向裂解石墨 (HOPG)。

选用的样品是 1,9-二苯基-1,3,6,8-壬四烯-5 酮 (c1ccc(cc1)/C=C/C=C/C(=O)C=C/c2ccccc2)

用邻苯二甲酸二丁酯溶解。取一滴此溶液滴到新鲜剥离的 HOPG 表面, 立即进行测量。STM 测定是在是邻苯二甲酸二丁酯中进行。

结果与讨论

图 1 为一幅典型的 1,9-二苯基-1,3,6,8-壬四烯-5 酮的 STM 原始图像, 扫描范围为 $5.0\text{nm} \times 4.0\text{nm}$ 。箭头所指的方向为链的走向。实验所采用的条件是恒高模式扫描, 针尖偏压为 22mV , 采用的电流为 0.05nA 。选用小电流的目的是为了减小针尖与样品的相互作用。

图 2 为图 1 的数据经平滑处理的图像。

从图中可看出分子排列得非常有序, 用石墨表面的原子校准, 所测得的分子的链的长度为 $\sim 2.0\text{nm}$, 这与理论长度基本相吻合。而且分子吸附在石墨的缺陷旁边。分子链上可看出一些集团, 而两边苯环则看得不太清楚。吸附于缺陷旁的分子是非常稳定的。分子在液固界面中形成这种二维有序的排列是很自然的, 从能量角度来讲, 这种排列较为稳定。图 1 的 STM 图像反映的是隧道电流的幅度随位置的一种函数关系。STM 研究吸附于 HOPG 表面的分子时, 一方面这些分子不导电, 同时它们与表面也没有形成化学键, 所以 STM 对这些分子的成像机制是很奇异的。

目前关于 STM 成像机制有以下几个方面进行的解释: (1) 共振隧道贯穿 [4] 以及其它形式的谱; (2) 局域势垒高度或衬底的有效功函数 [5]; (3) 针尖与样品之间的强大压力和共振效应 [6]。

* 1992 年 11 月 27 日收稿。

STM 关于吸附分子的成像机制是非常复杂的, STM 图像的反差是针尖、衬底和吸附分子的力学和电学性质的复杂函数关系。通常不能简单地从分子的高度上来对图像加以解释。

我们在 HOPG 表面上对该分子进行了重复实验, 排除了石墨表面的缺陷干扰^[7]。另外, 分子这种二维有序排列特征是缺陷不可能形成的。

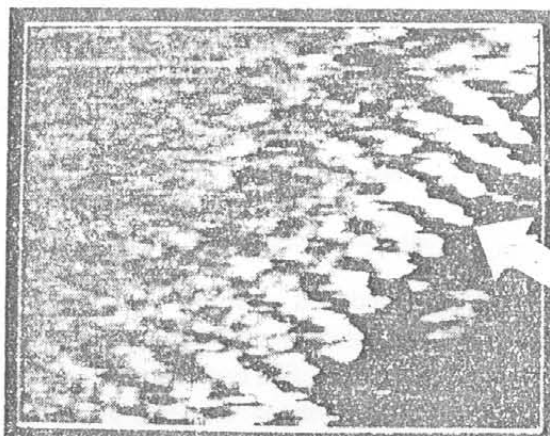


图 1 典型的 1,9-二苯基-1,3,6,8-壬四烯-5 酮的 STM 原始图像
扫描范围为 $5.0\text{nm} \times 4.0\text{nm}$; 针尖偏压为 22mV ; 采用的电流为 0.05nA ;
箭头所指的方向为链的走向

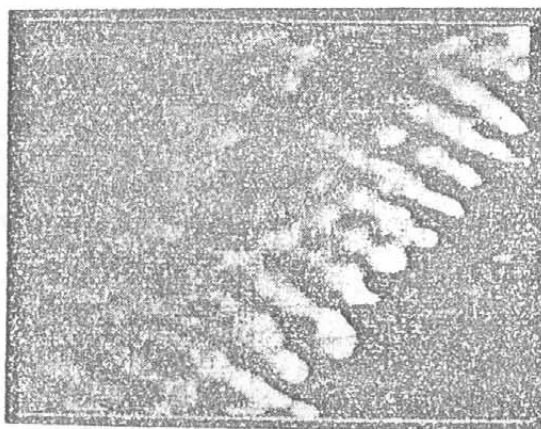


图 2 图 1 的数据经平滑处理的图像

参 考 文 献

- [1] G.Binnig,H.Rohrer,et al.,*Phys. Rev. Lett.*,**49**,47(1982).
- [2] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(16), 2096(1991).
- [3] 白春礼, 科学通报, **34**(5), 339(1989).
- [4] M. Salmeron, T. Beebe, et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, A8(1), 635(1990).
- [5] J. K. Spong, H. A. Mizes, et al., *Nature*, **338**, 137(1989).
- [6] S. M. Lindsay, O.F. Sankey et al., *The Journal of phys.Chem.*, **94**(11), 4655(1990).
- [7] C. R. Clemmer, T. P. Beebe, *Science*, **251**, 640(1991).