

杯[8]芳烃及其 C₆₀ 络合物有序阵列的构筑*

潘革波 万立骏[†] 白春礼

(中国科学院化学研究所 分子纳米结构与纳米技术重点实验室 北京 100080)

摘要 文章介绍了最近作者对杯芳烃及其 C₆₀ 络合物有序阵列的研究结果. 以多孔的杯[8]芳烃阵列为模板, 通过主客体相互作用, 在 Au(111) 表面上成功构筑了高度有序的 C₆₀ 阵列. 这一结果为富勒烯等功能分子有序阵列的制备、表面可控组装以及纳米信息存储器件的构筑等提供了又一可能性.

关键词 杯[8]芳烃, 富勒烯, 电化学扫描隧道显微镜

Ordered arrays of calix[8]arene and C₆₀/calix[8]arene complex

PAN Ge-Bo WAN Li-Jun[†] BAI Chun-Li

(Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract We report our recent studies on ordered arrays of calix[8]arene and C₆₀/calix[8]arene complex. With the ordered calix[8]arene array as a porous template, a highly ordered array of C₆₀ on an Au(111) surface has been constructed through host-guest interaction. This provides another possible means for the preparation of ordered arrays of functional molecules such as fullerenes, as well as the controllable self-assembly and construction of nanoscale information storage devices.

Key words calix[8]arene, fullerene, electrochemical scanning tunneling microscopy

杯芳烃是目前超分子化学研究中的最重要受体之一, 是制备化学传感器、非线性光学材料、热电材料等的理想化合物^[1,2]. 杯芳烃纳米结构, 如纳米有序点阵、纳米线、纳米管等的可控制备及其利用, 对纳米科技具有重要意义. Atwood 等利用对磺酸杯[4]芳烃阴离子的结构特点, 制备了球状和管状的纳米尺度超分子^[3]. Kim 等利用杯[4]氢醌纳米管阵列, 制备了宽度为 0.4 nm 的单晶 Ag 纳米线, 为研究一维现象及设计纳电子器件提供了一个模型体系^[4].

另一方面, 自从 1985 年 C₆₀ 被发现以来, 就因为它独特的分子结构和化学、物理性质, 成为了构筑纳米器件、分子器件等的一类理想化合物, 掀起了广泛的研究热潮^[5-8]. 如果能将 C₆₀ 分子放入到杯芳烃的空穴中, 并形成有序的排列, 将有利于对其进行操纵, 有可能构筑纳米电子电路等. 作为先决条件, 需要了解杯芳烃及其 C₆₀ 络合物在固体表面上的构象. 本文将简要介绍我们最近对这个问题所进行的研

究^[9], 论证了一种构筑富勒烯有序阵列的新方法, 具体细节请参阅文献[9].

利用电化学扫描隧道显微镜(electrochemical scanning tunneling microscopy, ECSTM), 我们首先研究了杯[8]芳烃在 Au(111) 表面上的吸附结构. 图 1(a) 是一张大范围的 STM 图像, 说明杯[8]芳烃形成了高度有序的排列, 图中最明显的特征是有有序的黑洞, 四周为环状的突起. 从图 2(a) 所示的高分辨率 STM 图像中可以清晰地观察到这一结构特征. 相邻两黑洞之间的距离约为 1.2 和 1.7 nm, 与计算得到的杯[8]芳烃分子的实际大小相近. 化学结构式显示, 杯[8]芳烃倾向于直立在 Au(111) 表面之上, 即下沿羧基与 Au(111) 表面的相互作用在形成有序阵

* 国家自然科学基金(批准号: 20025308, 20177025, 20121301)资助项目, 国家重点基础研究发展计划(批准号: G2000077501; G2000078100)资助项目

2003-09-30 收到

[†] 通讯联系人. E-mail: wanlijun@iccas.ac.cn

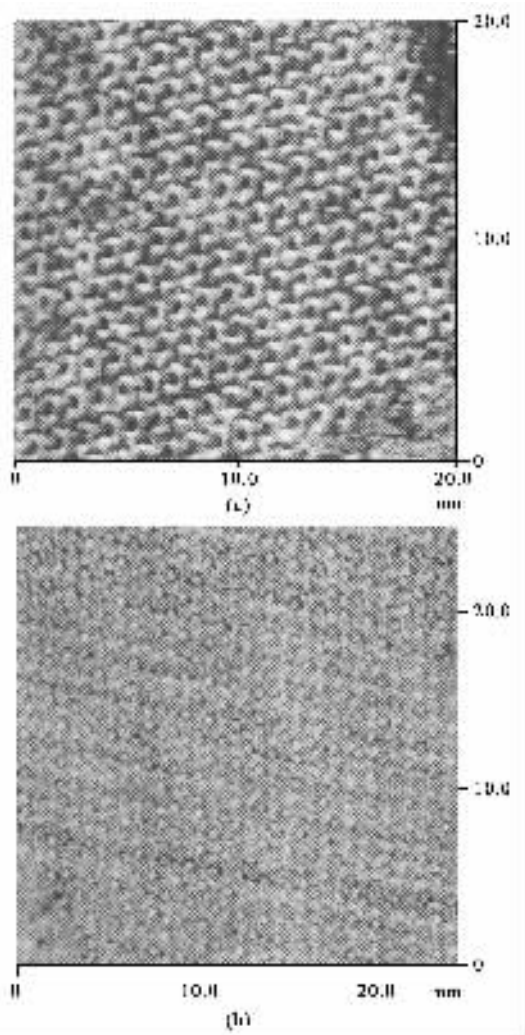


图1 大范围STM图像
(a) [8]芳烃阵列 (b) C_{60} 络合物阵列

列时起到了重要的作用。因此,高分辨率STM图像中观察到的杯子可以归结为一个[8]芳烃分子,四周的突起对应[8]芳烃的苯基单元,中心的黑洞对应分子中心的空穴。图2(b)是通过计算模拟得到的[8]芳烃有序阵列的结构模型,每个[8]芳烃分子通过下沿羧基直立在Au(111)表面上,形似一个杯子。

利用相同方法,我们进一步研究了[8]芳烃/ C_{60} 络合物在Au(111)表面上的吸附。图1(b)是 C_{60} 络合物阵列的大范围STM图像,有序畴的范围最大可达 100nm^2 。图中最明显的特征是高度有序的圆形突起,不同于[8]芳烃阵列中的黑洞,这在某种程度上证明了 C_{60} 的存在。从图3(a)的高分辨率STM图像中可以看出,每一个亮点实际上被环形的突起所包围,相邻两个亮点之间的距离约为 1.4nm ,与 C_{60} 络合物的实际大小相近。化学结构式显示, C_{60} 络合物也倾向

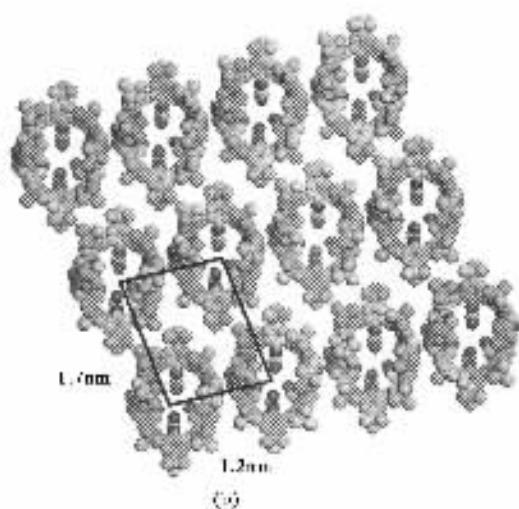
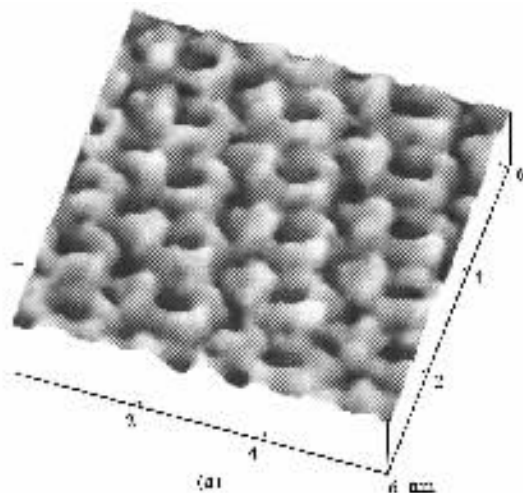


图2 (a) [8]芳烃阵列的高分辨率STM图像 (b) 有序阵列的结构模型(成像条件:基底电势 -0.6V ,偏压 -213mV ,隧道电流 670pA)

于直立在Au(111)表面之上。因此,STM图像中出现的大亮点可以归结为 C_{60} 分子,而环形突起对应于[8]芳烃,说明[8]芳烃分子中心的空穴已经被 C_{60} 所占据,在STM图像中表现为一亮点。分子列之间的夹角为 60° 或 120° ,这说明 C_{60} 络合物形成了六方晶格,与[8]芳烃阵列明显不同。从图3(b)所示的结构模型中,可以清楚地看到这一结构特征。

总之,我们的研究提供了一种新的构筑 C_{60} 有序阵列的方法,以多孔的[8]芳烃阵列模板,成功构筑了 C_{60} 的有序阵列,并首次从实验上确定了[8]芳烃及其 C_{60} 络合物的构象。该研究为制备富勒烯阵列提供了一种全新的思路,更为重要的是,通过主客体相互作用,有可能在[8]芳烃阵列中填充其他功能分子,如金属团簇等。

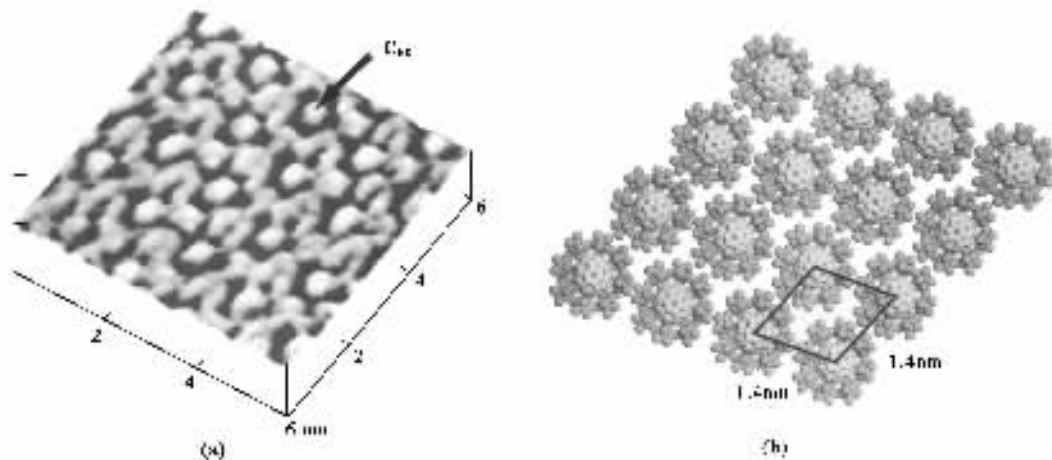


图3 (a) C_{60} 络合物阵列的高分辨率 STM 图像 (b) 有序阵列的结构模型
(成像条件: 基底电势 -0.6 V , 偏压 -140 mV , 隧道电流 1.0 nA)

参 考 文 献

[1] Gutsche C D. Calixarenes Revisited. Cambridge : Royal Society of Chemistry , 1998
 [2] Mandolini L and Ungaro R. Calixarenes in Action. London : Imperial College Press , 2000
 [3] Orr G W , Barbour L J , Atwood J L. Science , 1999 , 285 : 1049
 [4] Hong B H , Bae S C , Lee C-W *et al.* Science , 2001 , 294 : 348

[5] Kroto H W , Heath J R , O'Brien S C *et al.* Nature , 1985 , 318 : 162
 [6] Papageorgiou N , Gratzel M , Enger O *et al.* J. Phys. Chem. B , 2002 , 106 : 3813
 [7] Sun D , Tham F S , Reed C A *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2002 , 124 : 6604
 [8] Yamada H , Imahori H , Nishimura Y *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2003 , 125 : 9129
 [9] Pan G-B , Liu J-M , Zhang H-M *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. , 2003 , 42 : 2747

· 信息服务 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy , New York , U. S. A.

March , 2004

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics , Applied Physics , and Astronomy

Areas of research : Terahertz Imaging and spectroscopy , Terascale Electronics and photonics , Nano-Particles Physics , Bio-physics , Origins of Life , Astronomy , Elementary Particles Physics. Teaching , research assistantships , and fellowships are available.

Application : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

E-mail : gradphysics@rpi.edu