

· 成果简介 ·

# 基于原子力显微技术的分子间相互作用的实空间观测研究

袁晓辉<sup>1\*</sup> 程志海<sup>1</sup> 季威<sup>2</sup>

(1 中国科学院纳米标准与检测重点实验室, 国家纳米科学中心, 北京 100190;

2 中国人民大学物理系, 北京 100872)

[关键词] 非接触式原子力显微术, qPlus 型力传感器, 分子间相互作用, 氢键

先进的纳米表征技术有力地推动了对微观物质世界的研究和探索。例如, 扫描探针显微分析技术, 尤其是扫描隧道显微术 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 和原子力显微术 (Atomic Force Microscopy, AFM) 赋予了科研人员在实空间看见原子和分子的能力, 逐渐成为在原子和分子尺度对材料结构和性质研究的一种关键实验方法。近年来, 非接触式原子力显微术 (Noncontact AFM, NC-AFM) 发展迅速。2009年, IBM公司的研究人员利用这一技术清晰分辨了并五苯分子内的组成原子和共价化学键, 实现了对分子化学结构的直观成像, 这一结果预示了可在单分子层次上进行化学识别的能力。

## 1 分子间局域相互作用

与共价键、离子键等原子间化学键相比, 分子间相互作用通常较弱, 包括氢键、配位键等典型的“弱键”作用<sup>[1,2]</sup>。这其中, 氢键是自然界中最重要的分子间相互作用形式之一。虽然氢键的强度相对化学键较弱, 但是对物质的性质有至关重要的影响<sup>[3]</sup>。例如, 氢键作用使得水在常温下以液态存在、DNA形成双螺旋结构、蛋白质形成二级结构等。长久以来, 科学界普遍认为氢键是一种弱的静电相互作用, 然而近年来有实验证据显示氢键似乎有类似共价键的特性, 即形成氢键的原子间也存在微弱的电子云共享。2011年, 国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 推荐了氢键的新定义, 但是有关氢键作用的本质这一问题的研究远没有结束。对氢键特性的精确

实验测量, 如作用位点、键角、键长、以及单个氢键强度, 不仅有助于阐明氢键的本质, 在原子/分子尺度上关于物质结构和性质的信息对于功能材料及药物分子的设计更有着重要意义。

目前研究分子间作用主要通过 x 射线衍射、红外和拉曼光谱、核磁共振、以及近边 x 射线吸收精细结构等方法获得一定的信息<sup>[1,2]</sup>, 这些实验方法通常对共价键的电子结构比较敏感, 然而对于氢键等弱作用则很难探测。虽然 STM 具有单原子、分子的分辨能力<sup>[4-6]</sup>, 但是其获得的主要是样品的电子态信息, 因此仍难以直观分辨分子的化学结构, 更难以实现对分子间相互作用的探测。

## 2 qPlus NC-AFM 原理、技术与仪器

NC-AFM 技术通过检测原子力传感器的共振频率偏移信号来实现对探针与样品间极微弱相互作用力的测量<sup>[7-9]</sup>。近几年, 新型 qPlus 探针的应用使得 NC-AFM 的空间分辨率获得了进一步的提升<sup>[10-12]</sup>。qPlus 技术的核心是使用石英音叉型力传感器代替传统的硅悬臂传感器。由于石英音叉悬臂的高弹性系数 ( $\sim 1800 \text{ N/m}$ ) 使得 NC-AFM 探针针尖可以在亚埃振幅下在离样品表面更近的距离下工作, 从而大幅提高了对获得高分辨图像中起主要作用的短程化学力的探测灵敏度。利用一氧化碳分子修饰 qPlus NC-AFM 探针的尖端化学状态, 使得针尖可以稳定地以亚埃振幅在短程泡利排斥力作用区域工作, IBM 公司的科研人员获得了分子内的原子分辨图像<sup>[10]</sup>。

\* Email: xhqu@nsfc.gov.cn

本文于 2013 年 10 月 29 日收到。

近来,我们利用 qPlus NC-AFM 技术,通过精确探测原子力探针与分子化学键的电子云之间的 Pauli 排斥力作用,获得了吸附基底表面的分子共价键化学骨架、分子间氢键、以及分子与金属原子配位键的高分辨空间图像,据此精确解析了分子间氢键的构型,实现了对氢键键角和键长的直接测量<sup>[13-16]</sup>。

### 3 研究结果与讨论

我们以吸附在铜单晶(111)表面的 8-羟基喹啉(8-hydroxyquinoline, 8-hq) 分子为研究体系(图 1A),分别对分子的单体和聚集体进行了 STM 和 NC-AFM 表征(图 1C,D)。实验发现,液氮温度下沉积到基底表面的 8-hq 分子呈现单分散或无序组合状态。对于单分散的 8-hq 分子,在 STM 图像(图 1C)中,只能看到分子的整体轮廓而看不到分子内部的化学结构。在高分辨 NC-AFM 图像(图 1D)中,可以清楚地看出图中分子图像的内部特征与 8-hq 分子的化学结构式(图 1A)符合很好,并且与密度泛函理论计算得到的分子的总电子态密度分布图像(图 1C)基本一致。

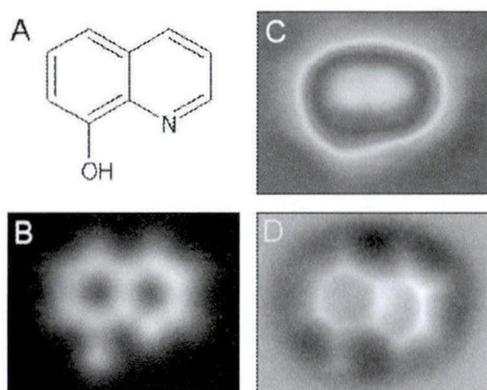


图 1 单个 8-hq 分子的 SPM 实验图像及理论计算结果

(A) 8-hq 分子的化学结构式;(B) 理论计算得到的分子总电子态密度分布;(C) 分子的 STM 图像和(D) NC-AFM 图像。

除 8-hq 分子单体外,在基底上还存在着不同形式的分子聚集体,如二聚体、三聚体及四聚体(图 2、图 3)。在典型分子四聚体的 STM 图像(图 2A)中,同样只能看到分子的整体轮廓而看不到分子内部的化学结构。在对应的 NC-AFM 图像(图 2B)中,除分子自身的共价键化学骨架外,我们发现相邻分子之间存在类似共价化学键特征的亮线。对比仔细研究这些亮线的位置和取向,我们发现它们与分子结构模型(图 2C)中氢键相互作用直接相对应。从 AFM 图像中可以看出,所有的氢键都清晰可见,我们据此

进一步精确解析了氢键的构型,实现了对成键位点、键角和键长的直接测量。值得特别指出的是,除 O-H...N 类型的常规典型氢键外,由苯基和 O 或 N 原子之间形成的非典型氢键也可以被清晰地观测到。

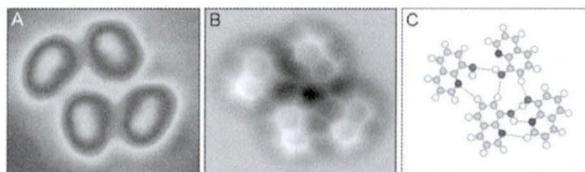


图 2 8-hq 分子四聚体 SPM 图像及其对应模型

(A) 8-hq 分子四聚体的 STM 图像;(B) 8-hq 分子四聚体的对应 NC-AFM 图像;(C) 上述四聚体对应的分子结构模型。

为了理解 NC-AFM 图像中分子间氢键的成像机制,进一步进行了密度泛函理论计算。图 3A,E 分别是由 8-hq 分子的 O-H...N 和 N...H-苯环型氢键二聚体的 STM 图像。图 3B,F 则是对应的 NC-AFM 图像,对应于分子结构模型(图 3C,G)中的氢键清晰可见。理论计算表明,分子之间形成氢键之后电荷会重新分布,如图 3D,H 所示。可以看出,H 附近的电荷密度减少,N 和 O 附近的电荷密度增加,电荷的积累使得针尖与氢键区域的排斥力增大。我们认为,实验观察到的氢键位置的亮线的出现是 H...N 中的共价电荷以及由 H 向 N、O 原子的电荷转移相应共同作用的结果。

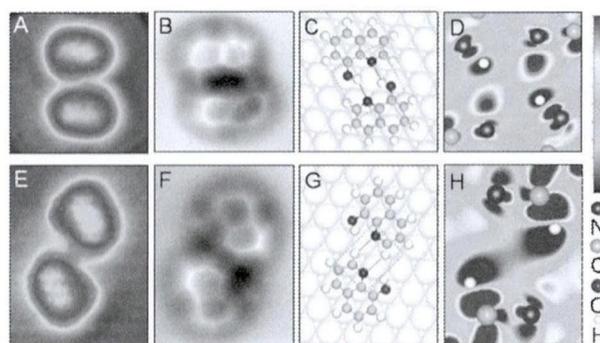


图 3 8-hq 分子的氢键二聚体的 SPM 图像及理论计算结果

O-H...N 型(A-D)和 N...H-苯环型(E-H)氢键二聚体的 STM 图像(A,E),NC-AFM 图像(B,F),分子结构模型图(C,D)及差分电荷图(D,H)。(C)(G)中的虚线框表示(D)(H)中的计算区域。

室温下沉积到铜单晶基底上的 8-hq 分子可以与基底表面的铜原子通过金属配位键形成规则的二聚体和三聚体结构,如图 4A,E 的 STM 图像所示。图 4B,F 则是对应的 NC-AFM 图像,对应于分子结构模型(图 4C,G)中的金属配位键清晰可见,同

时也可以观察到外围对应的非典型氢键。我们还进一步通过理论计算得到了二聚体和三聚体的电子局域函数图像(图 4D, H), 表明在 Cu-N 存在局域的电子密度分布, 来源于 N 原子向铜原子的电荷转移, 亦即对应于二者之间形成的金属配位键。

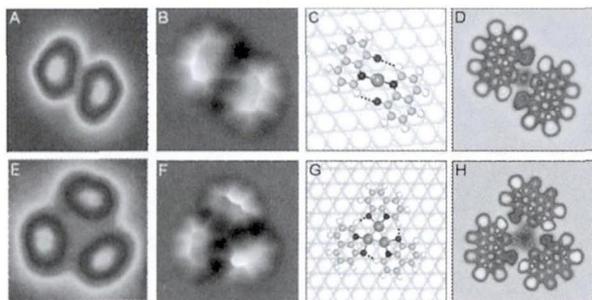


图 4 8-hq 分子与铜原子金属配位键二聚体和三聚体的 SPM 图像及理论计算结果

(A-D)二聚体的 STM(A)、NC-AFM(B)、分子结构模型(C)和电子局域函数(D)图像;(E-H)三聚体的 STM(E)、NC-AFM(F)、分子结构模型(G)和电子局域函数(H)图像。

#### 4 研究总结与展望

利用 NC-AFM 技术在实空间观测到分子间氢键和配位键相互作用开辟了对氢键研究的一种崭新实验途径, 对于氢键理论研究有着非常重要的意义, 并可能引发人们对氢键的本质的探讨与重新认识。此外, 高分辨 NC-AFM 图像提供了丰富的结构信息, 包括分子构型、化学键组态、分子官能团的作用位点等, 为研究复杂分子间作用、分子组装以及化学识别提供了一种重要的直观表征手段。作为一种新兴的纳米探针技术, qPlus NC-AFM 显示出广阔的应用前景。值得指出的是, 无论是相关成像理论还是实验技术方面, qPlus NC-AFM 都需要进一步完善, 以充分开发和利用其独特的研究性能。

#### 参 考 文 献

- [1] Müller-Dethlefs K, Hobza P. Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory. *Chem Rev*, 2000, 100: 143–168.
- [2] Hunter C A. Quantifying intermolecular interactions: Guidelines for the molecular recognition toolbox. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5310–5324.
- [3] Steiner T. The hydrogen bond in the solid state. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 48–76.
- [4] Lee H J, Ho W. Single-bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope. *Science*, 1999, 286: 1719–1722.
- [5] Temirov R, Soubatch S, Luican A, et al. Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. *Nature*, 2006, 444: 350–353.
- [6] Liljeroth P, Repp J, Meyer G. Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules. *Science*, 2007, 317: 1203–1206.
- [7] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57.
- [8] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930.
- [9] Giessibl F J. Advances in atomic force microscopy. *Rev Mod Phys*, 2003, 75: 949.
- [10] Gross L, Mohn F, Moll N, et al. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 2009, 325: 1110–1114.
- [11] Gross L, Mohn F, Moll N, et al. Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy. *Nat Chem*, 2010, 2: 821–825.
- [12] Gross L, Mohn F, Moll N, et al. Bond-order discrimination by atomic force microscopy. *Science*, 2012, 337 (6100): 1326–1329.
- [13] Yuan B K, Chen P C, Zhang J, et al. Research progress in atomic resolution microscopy. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 29: 1370.
- [14] Yuan B K, Chen P C, Zhang J, et al. Orientation of molecular interface dipole on metal surface investigated by noncontact atomic force microscopy. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 3630.
- [15] Zhang J, Chen P C, Yuan B K, et al. Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy. *Science*, 26 September 2013 (10.1126/science.1242603).
- [16] 陈鹏程, 仇君, 袁秉凯, 等. 基于 qPlus 技术的扫描探针显微学研究进展. *科学通报*, 2013, 58: 2360–2366.

### Real-Space Identification of Intermolecular Bonding Using Atomic Force Microscopy

Qiu Xiaohui<sup>1</sup> Cheng Zhihai<sup>1</sup> Ji Wei<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190;  
<sup>2</sup> Renmin University of China, Beijing 100872)