科学家利用“化学键分辨的原子力显微镜”实现单分子异构体之间可逆转化

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/13034.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscopy, STM）可以对材料表面进行原子分辨表征。STM对表面原子在费米面附近的局域电荷密度敏感，因此对于有机分子、二维材料的缺陷和畴壁等在费米面附近有较强的杂化电子态的体系，往往无法得到原子分辨图像。近年来，基于qPlus型力传感器的非接触式原子力显微镜（Non-Contact Atomic Force Microscopy, nc-AFM），通过测量一氧化碳分子修饰的针尖和表面原子之间的短程相互作用力，实现了材料表面的化学键分辨成像。利用这一技术，多种有机分子的骨架结构在实空间被直接成像，一些二维材料在缺陷和畴壁处的原子结构得以确定。中国科学院院士、中科院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心纳米物理与器件重点实验室研究员高鸿钧研究团队使用化学键分辨的nc-AFM取得系列研究成果（图1），包括硫原子掺杂石墨烯纳米带的结构调控[*Nano Research* 11, 6190 – 6196(2018)]和氮硼氮掺杂锯齿形边界石墨烯纳米带的表面合成[*Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 8873 – 8879(2020)]等。近期，科研人员使用“化学键分辨的nc-AFM”实现单分子异构体之间的可逆转化。

分子异构是自然界中十分普遍的过程，在生物体中扮演着重要角色。对于分子异构过程的研究促进了人们对于非对称合成、手性药物合成等重要领域的认识，然而，在单分子层面探测并调控分子异构过程并非易事，传统化学溶液环境中的分子异构体极易发生持续不断的三维随机转动而改变构型。因此，利用扫描探针显微镜的高空间分辨率，在衬底表面研究二维受限情况下的分子构型便成为首选途径。利用这一思路，研究光子或电子激发机理的分子异构过程已有报道，但涉及机械力激发的分子异构鲜有报道。

高鸿钧研究组博士生戚竞（已毕业）和副主任工程师黄立等利用该实验室化学键分辨的nc-AFM在一种全新设计合成的目标分子N,N-二甲氨基-2,6-二蒽基苯（N,N-dimethylamino-2,6-di(2-anthryl)-benzene，简称DMADAB）上开展相关实验研究。DMDAB分子中有一个位于中心的平面外二甲氨基基团和两个可旋转的蒽基团，两个蒽基团旋转至不同的角度可在表面形成三种稳定异构体（1, 2, 3型，图2）。利用nc-AFM针尖可以对这三种异构体进行操纵，经过大量的操纵统计，科研人员发现这一机械力激发的分子异构过程的成功率约为28.7%，利用nc-AFM测量出在这一过程中分子与针尖的最大排斥力约为3.38纳牛顿。为进一步阐明该分子异构体之间可逆转化的机制，科研人员设计了一个对比实验：通过表面退火脱去DMADAB分子平面外的二甲氨基官能团，使之转化为完全平面的1,3-二蒽基苯（1,3-di(2-anthryl)-benzene，简称DAB）分子。在同样的操纵条件下，DAB分子无法发生异构体之间的相互转化（图5）。

为什么只有具有平面外基团的DMADAB分子可以在机械力激发下发生异构体之间的相互转化？

围绕这个问题，研究员杜世萱研究组博士生高艺璇开展了第一性原理计算和分子动力学模拟。根据理论计算结果和nc-AFM操纵过程中力谱的实验，科研人员确定了在针尖操纵中的物理过程：（1）在针尖下压过程中，DMADAB分子异构体的平面外二甲氨基对针尖产生排斥力，使针尖偏离DMADAB分子中心，只可以与位于二甲氨基两侧的两个蒽基团中的一个发生相互作用；（2）在针尖撤回时，该蒽基被针尖提起离开表面，而另一个蒽基与衬底有较强的相互作用，使得针尖撤回一定高度后分子脱离针尖，发生C-C键旋转并落回到衬底表面完成异构。而平面分子DAB在针尖下压过程中会以其中心苯环与针尖发生相互作用，两侧的蒽基团均与衬底有很强的耦合，因此无法在针尖机械力的激发下实现异构化。研究证实，DMADAB分子的平面外二甲氨基官能团与针尖之间的排斥力是DMADAB分子可逆异构过程的关键。

该研究表明由nc-AFM针尖施加的机械力可以使DMADAB分子异构体可逆转化，利用平面外官能团可以调控单分子的异构过程，这为以机械力激发为基础的分子构型操纵打开了新思路。相关研究成果发表在*Journal of the American Chemical Society*上，德国德累斯顿工业大学教授冯新亮提供了DMADAB分子材料，物理所杜世萱研究组进行了第一性原理的理论计算工作。物理所博士生戚竞、高艺璇为论文共同第一作者，高鸿钧、杜世萱、冯新亮为论文共同通讯作者。

论文链接

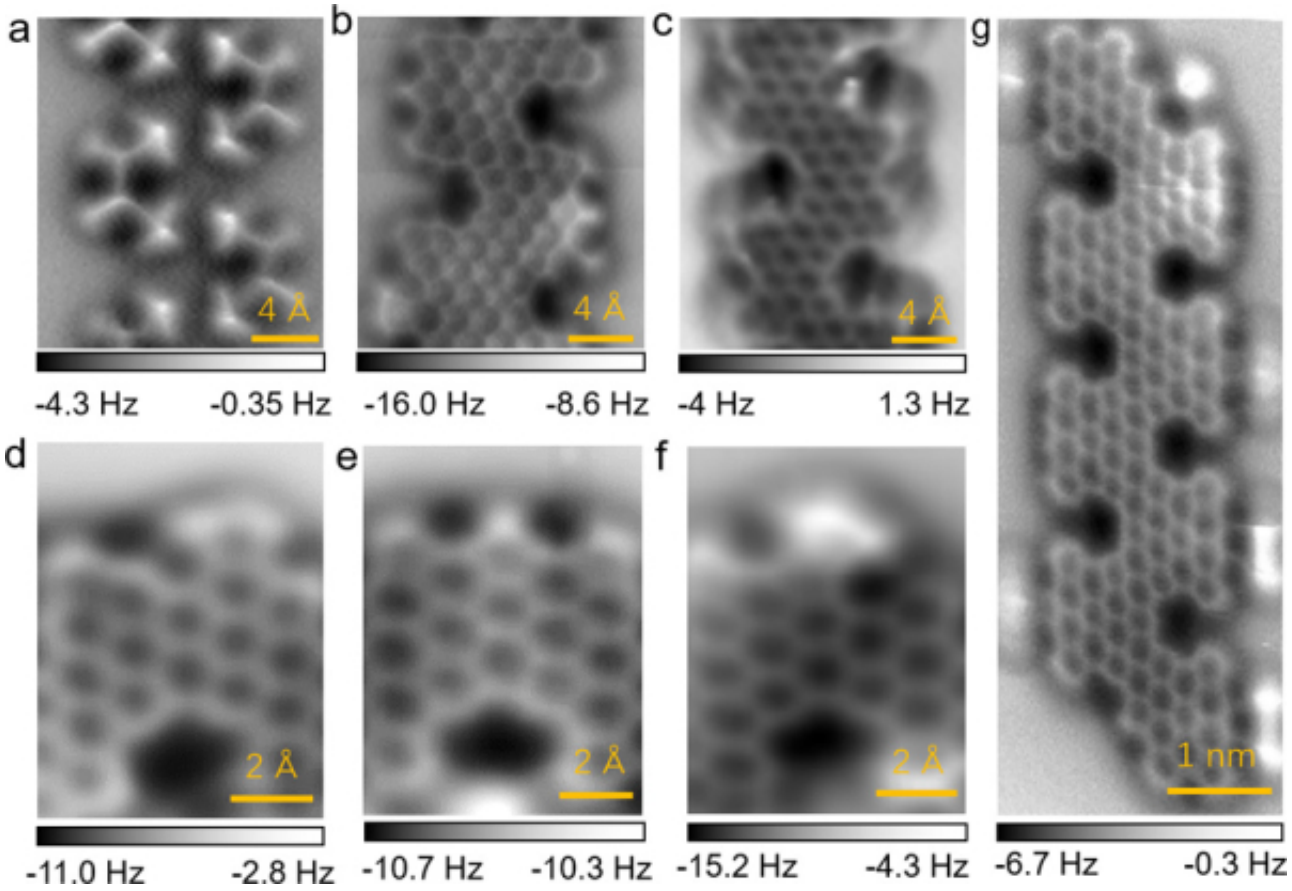


图1.化学键分辨的nc-AFM在两种石墨烯纳米带上的频率偏移图像。(a)-(f)硫掺杂石墨烯纳米带的生长过程及片段结构表征；(g)氮硼氮掺杂锯齿形边界石墨烯纳米带的结构。

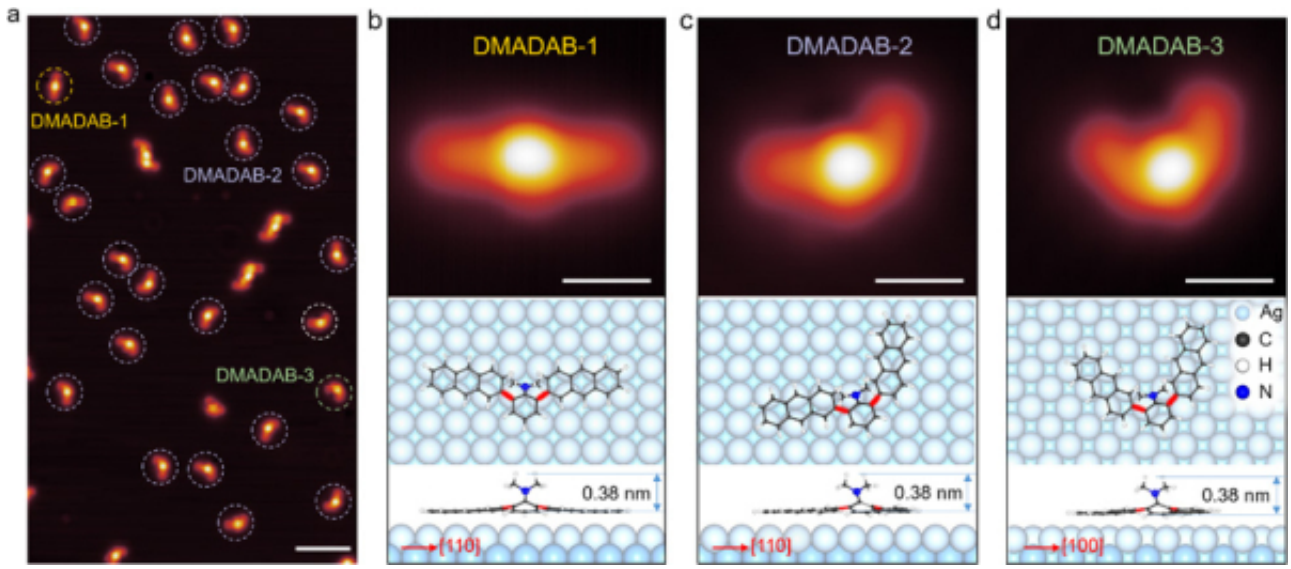


图2.DMADAB分子在Ag(100)衬底上的三种异构体。

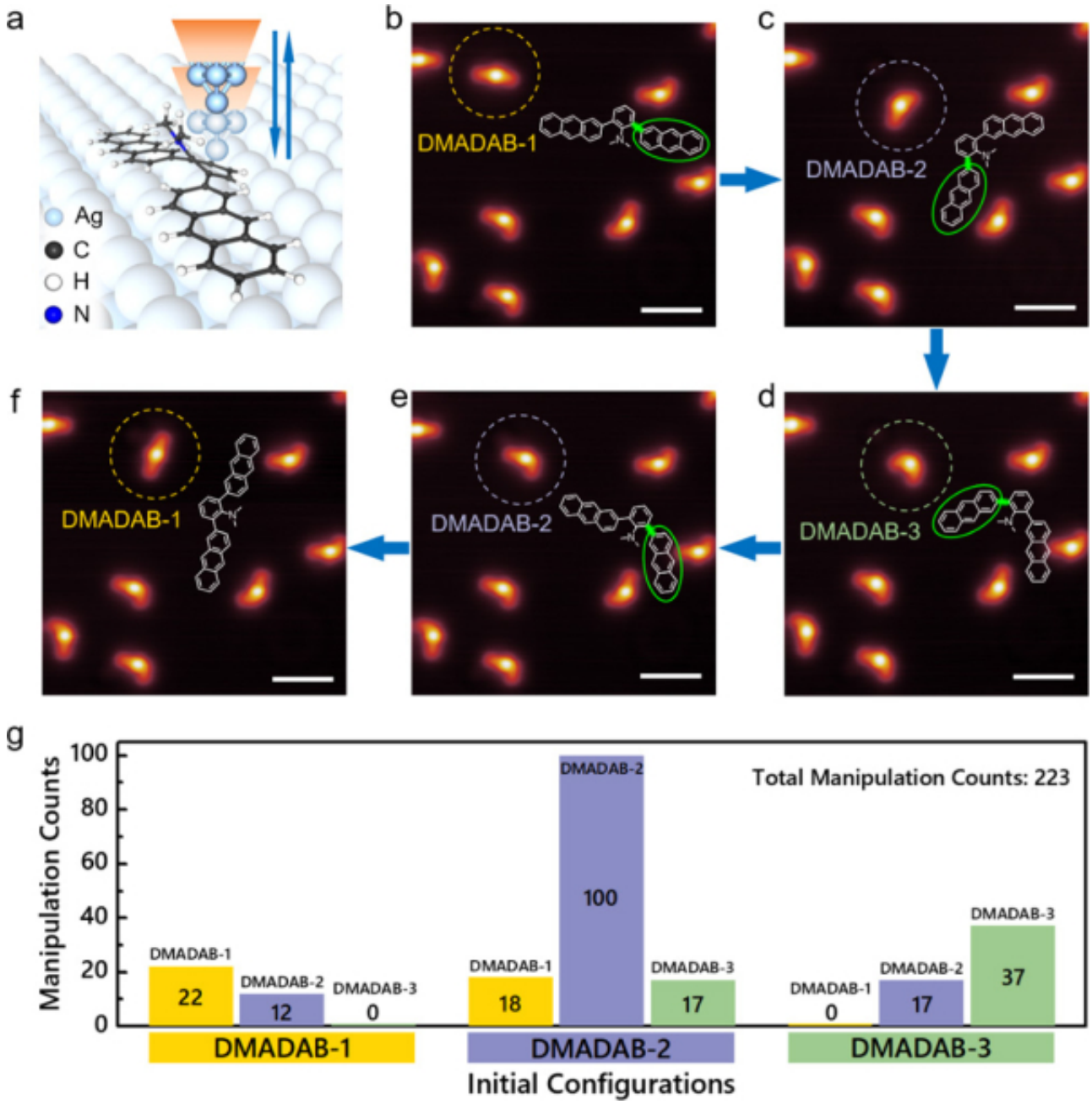


图3.DMADAB分子在nc-AFM针尖操纵下的可逆异构过程。

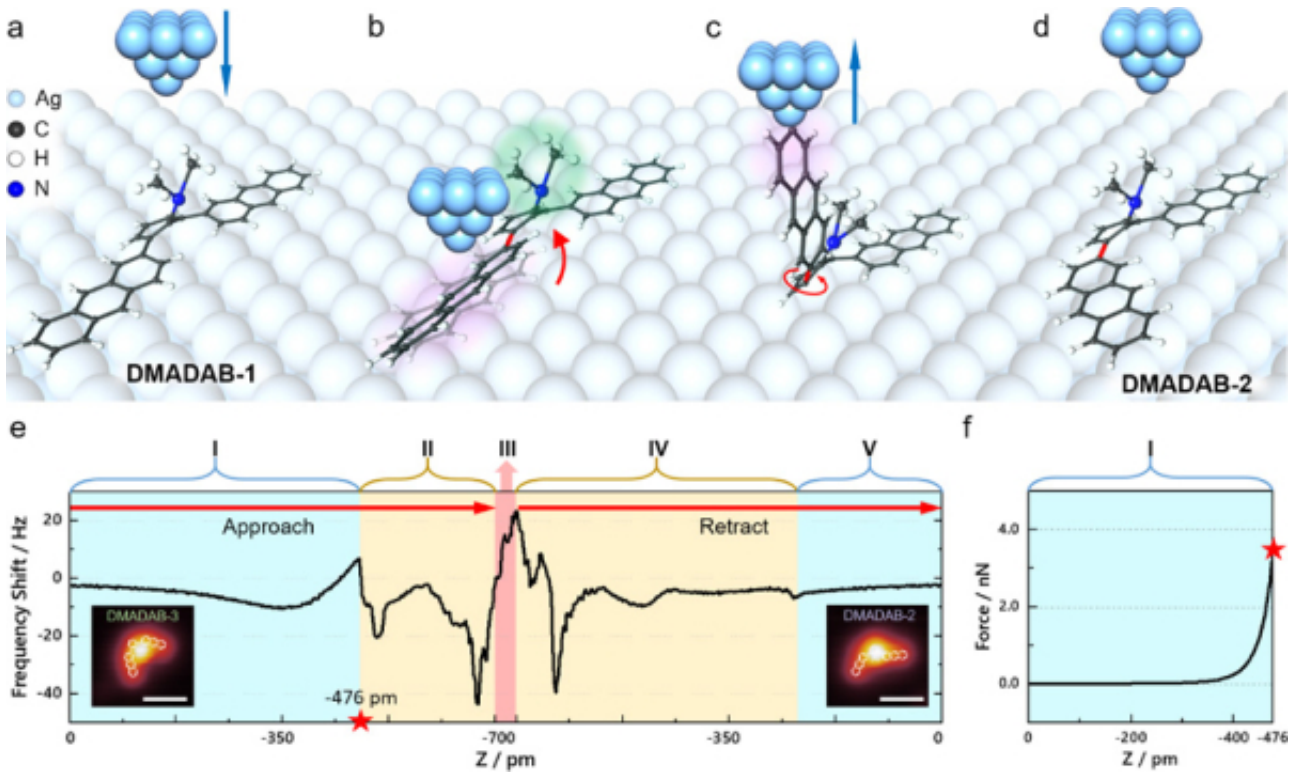


图4.对DMADAB分子异构过程的分子动力学模拟以及实验中获得的共振针尖频率偏移和力曲线。

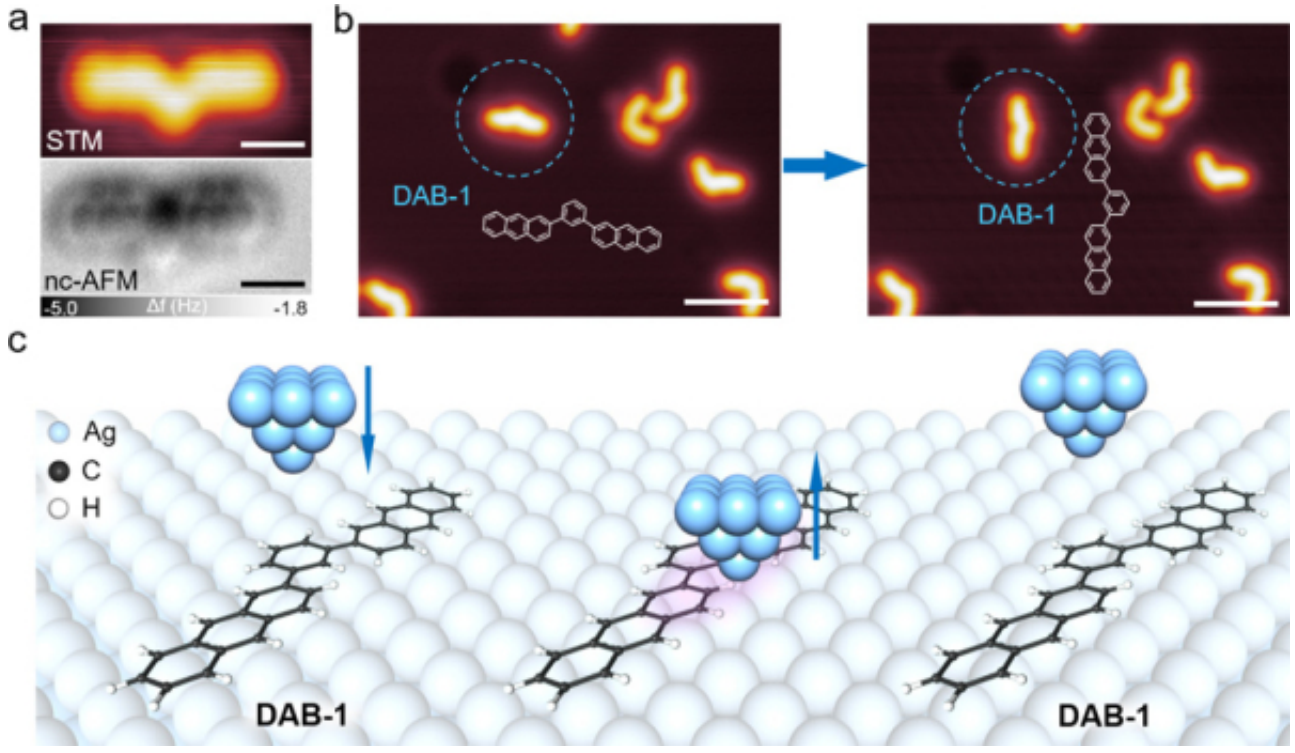


图5.将DMADAB分子脱去二甲氨基官能团转变为DAB分子，并进行同样条件下的针尖操纵对比实验。

研究团队单位：物理研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发