

## 知识介绍

## 科学家是如何“看到”原子、电子云和共价键的\*

林水啸<sup>1\*\*</sup> 林默君<sup>2\*\*</sup>

(1. 福州格致中学化学组 福州 350001; 2. 福建医科大学基础医学院 福州 350108)

**摘要** 介绍科学家如何运用扫描隧道显微镜和原子力显微镜“看到”原子、分子和电子云, 实现单原子和单分子操纵, 并使在分子水平观察化学反应前后物质共价键的构型成为可能。

**关键词** 扫描隧道显微镜 原子力显微镜 原子 电子云 共价键

**DOI:** 10.13884/j.1003-3807hxjy.2014020035

自1909年英国物理学家欧尼斯特·卢瑟福(Ernest Rutherford)通过 $\alpha$ 粒子散射实验探测到原子和原子核的存在之后, 科学家们锲而不舍地探究原子的结构和原子核外电子的运动规律, 根据新发现的实验事实, 经过推理修正不断提出新的原子结构模型, 逐步揭开物质结构的面纱。但在相当长的一段时期, 科学家都无法直接观察到原子和分子。

1936年, 德国物理学家厄温·穆勒(Erwin Muller)发明了第一场发射电子显微镜, 在其成像上“原子”只是一个个模糊的亮点。1955年, 穆勒进一步发明了场离子显微镜, 可以清晰地看到一个又一个规则排列着的原子。因此, 穆勒常被称之为第一个看到原子的人。但是, 场发射电子显微镜和场离子显微镜都只能在极小的探针头的表面看

到原子。近几十年发展成熟的扫描隧道显微镜和原子力显微镜, 使科学家“看到”了原子、分子和电子云, 并实现单原子和单分子的操纵。

## 1 电子隧道显微镜和原子力显微镜

### 1.1 扫描隧道显微镜工作原理及应用

1981年德裔物理学家格尔德·宾尼(Gerd Binnig)和海因里希·罗勒(Heinrich Rohrer)制造出世界上第一台具有原子分辨率的扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)。STM使人类能够实时地观测到原子在物质表面的排列状态, 研究与表面电子行为有关的物理化学性质, 对表面科学、材料科学、生命科学以及微电子技术的研究有着重大意义和重要应用价值。2位科学家因此与电子显微镜的发明者鲁斯卡一起荣获1986年诺贝尔物理学奖。

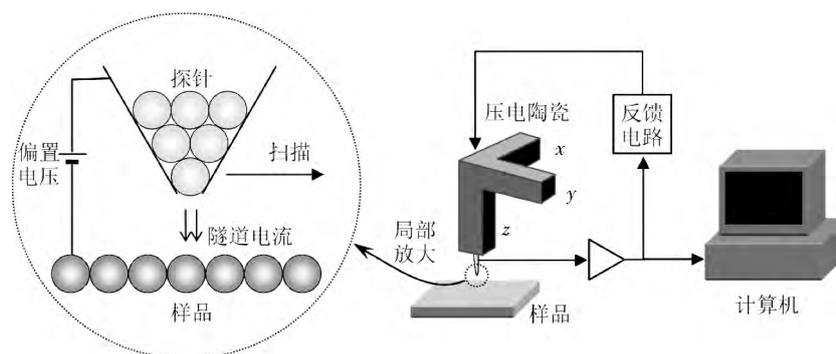


Fig. 1 Schematic diagram of the principle of operation of STM

图1 STM工作原理示意图

STM是根据量子力学中的隧道效应原理, 通过探测固体表面原子中电子的隧道电流来分辨固体表面形貌的新型显微装置。那么什么是隧道效应? 根据量子力学原理, 由于粒子存在波动性, 当一个粒子处在一个势垒之中时, 粒子越过势垒出现在另

一边的几率不为零, 这种现象称为隧道效应。由于电子的隧道效应, 金属中的电子并不完全局限于金属表面之内, 电子云密度并不在表面边界处突变为零。在金属表面以外, 电子云密度呈指数衰减, 衰减长度约为1 nm。用一个极细的、只有原子线度的

\* 福建省中小学教师发展基金课题 (FZJJ20130101793)

\*\* 通信联系人, E-mail: [linshuixiao@163.com](mailto:linshuixiao@163.com); [mjlin@fjmu.edu.cn](mailto:mjlin@fjmu.edu.cn)

金属针尖作为探针，将它与被研究物质（样品）的表面作为 2 个电极，当样品表面与针尖非常靠近（距离  $< 1 \text{ nm}$ ）时，2 者的电子云略有重叠，如图 1 所示。若在两极间加上电压，在电场作用下，电子就会穿过 2 个电极之间的势垒，通过电子云的狭窄通道流动，从一极流向另一极，形成隧道电流 ( $I$ )， $I$  是电子波函数重叠的量度，与针尖和样品之间距离 ( $s$ ) 以及平均功函数有关。因此， $I$  对  $s$  极为敏感，如果  $s$  减小  $0.1 \text{ nm}$ ， $I$  就会增加一个数量级。当针尖在样品表面上方扫描时，即使其表面只有原子尺度的起伏，也将通过  $I$  的变化显示出来。

将 STM 针尖放在一个可进行三维运动的压电陶瓷支架上，如图 1 所示， $L_x$ 、 $L_y$ 、 $L_z$  分别控制针尖在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向上的运动。在  $L_x$ 、 $L_y$  上施加电压，便可使针尖沿表面扫描；测量隧道电流  $I$ ，并以此反馈控制施加在  $L_z$  上的电压；再利用计算机的测量软件 and 数据处理软件将得到的信息在屏幕上显示出来<sup>[1]</sup>。

### 1.2 原子力显微镜工作原理及应用

1985 年格尔德·宾尼与斯坦福大学的卡尔文·奎特 (Calvin Quate) 和国际商业机器 (International Business Machines, IBM) 公司苏黎士实验室的克里斯托夫·格柏 (Christoph Gerber) 合作推出了原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM)，这是一种不需要导电试样的扫描探针型显微镜。原子力显微镜是利用原子、分子间的相互作用力（主要为范德华力、价键力、表面张力、万有引力、静电力和磁力等）来观察物体表面微观形貌的新型实验技术。这种显微镜通过其粗细只有 1 个原子大小的探针在非常近的距离上探索物体表面的情况，能以空前的高分辨率探测出其他显微镜无法分辨的极小尺度（如原子和分子）上的表面细节与特征。由于它的出现，直接观测微观世界的大门被打开了<sup>[2]</sup>。

AFM 系统可分成 3 个部分：力检测部分、位置检测部分、反馈系统（如图 2），其工作原理简述如下：探针装在一弹性微悬臂的一端，微悬臂的另一端固定，当探针在样品表面扫描时，探针与样

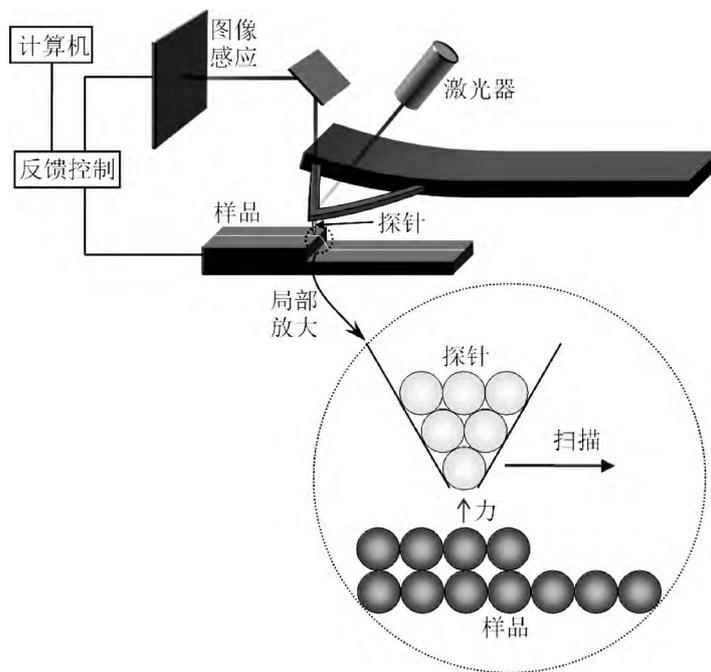


Fig 2 Schematic diagram of the principle of operation of AFM

图 2 AFM 工作原理示意图

品表面原子间的排斥力会使得微悬臂轻微变形，这样，微悬臂的轻微变形就可以作为探针和样品间排斥力的直接量度。一束激光经微悬臂的背面反射到光电检测器，可以精确测量微悬臂的微小变形，这样就实现了通过检测样品与探针之间的原子排斥力来反映样品表面形貌和其他表面结构。使用 AFM

时无需使试样发生变化，也无需使试样受破坏性的高能辐射作用。AFM 突破了 STM 只能够用于扫描不容易氧化的良导体样品的限制，可以扫描导体和绝缘体。AFM 具有 3 种扫描模式：接触模式、非接触模式和敲击模式。这 3 种模式都可以得到与表面形貌有关的信息，经过计算机采集、处理，最

后成像。接触模式是原子力显微镜的基本工作模式；轻敲扫描模式特别适用于检测生物样品及其他柔软、易碎、粘附性较强的样品。

## 2 利用 STM 实现单原子和单分子操纵并观察到电子云

采用 STM 技术，科学家们不但可以看到平面上原子排列的清晰图像，还可以动手搬动单一的原子，把它们放到人们愿意它们去的地方。进一步观察到原子内部和分子内部的电子云和共价键，并使在分子水平观察化学反应过程成为可能。

### 2.1 实现了单原子和单分子操纵

自 STM 成功发明并在科技领域获得广泛应用之后，人们就希望能够把 STM 探针作为在微观世界中操纵原子的“手”，实现人们直接操纵原子的梦想。

#### 2.1.1 世界上最小的广告

1990 年代初期，IBM 的科学家在金属镍 (Ni) 表面用 35 个惰性气体氙原子 (Xe) 写出“IBM”3 个字母，首先展示了在低温下利用 STM 进行单个原子操纵的可能性 (如图 3)。随后科学家们又构造出了更多的原子级人工结构。单原子或单分子操纵方式通常是利用 STM 针尖与吸附在材料表面的分子之间的吸引或排斥作用，使吸附分子在材料表面发生横向移动，通过某些外界作用将吸附分子转移到针尖上，然后移动到新的位置，再将分子沉积在材料表面；通过外加电场，改变分子的形状，但却不破坏它的化学键<sup>[3]</sup>。

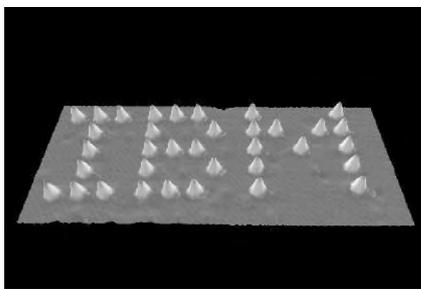


Fig 3 “IBM” image formed by Xenon atoms on the Ni surface

图 3 Xe 原子在 Ni 表面排出的“IBM”图案

#### 2.1.2 分子算盘

IBM 的科学家将  $C_{60}$  分子放置在 Cu 单晶表面，利用 STM 针尖让  $C_{60}$  分子沿着 Cu 表面原子晶格形成的台阶做直线运动。他们将一组 10 个  $C_{60}$  分子沿一个台阶排成一列，多个等间距的这样的分子链，就构成了世界上最小的“分子算盘”(如图 4)，利用 STM 针尖可以来回拨动“算盘珠子”，从而进行运算操作。这项试验的真正意义在于希望有一

天，人们能够通过操纵原子、分子来随心所欲地构造新的物质。

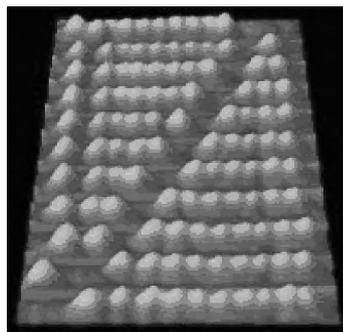


Fig 4 Molecular abacus formed by  $C_{60}$

图 4  $C_{60}$  分子算盘

### 2.2 “看到”了电子云

正如从 STM 的工作原理中可以预见的那样，在大多情况下，STM 能获得高分辨率的图像并不意味着就可以直接看到原子或分子，而只是这些原子或分子的电子云形态。我们已经熟悉了这样一个概念：“分子是由原子构成的，原子是由原子核和围绕着原子核高速运动的电子构成的。当原子构成分子后，原子中的某些电子在很多情况下将不再为某个原子所独有，而是被一些原子或整个分子所共有。”这时通过 STM 所获得的分子图像将不是与分子内部的原子排列一一对应的 (如图 5)。这里的原子不再只是一个亮亮的斑点，而呈现出内部结构。左边图像是处于基态 (S) 的电子云，就像一个球一样完全对称。右边图像则是第一激发态 (P) 的电子云，像一只哑铃那样有 2 个极点。这正是教科书里常见的理论计算出的电子云形状，现在直接“看到”它们。

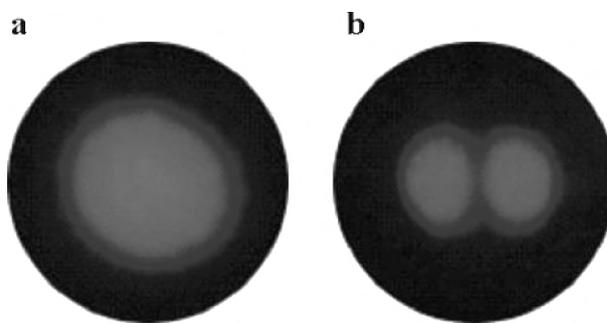


Fig 5 The first detailed image of electron cloud of a single atom

图 5 第一张单原子电子云的精细图像

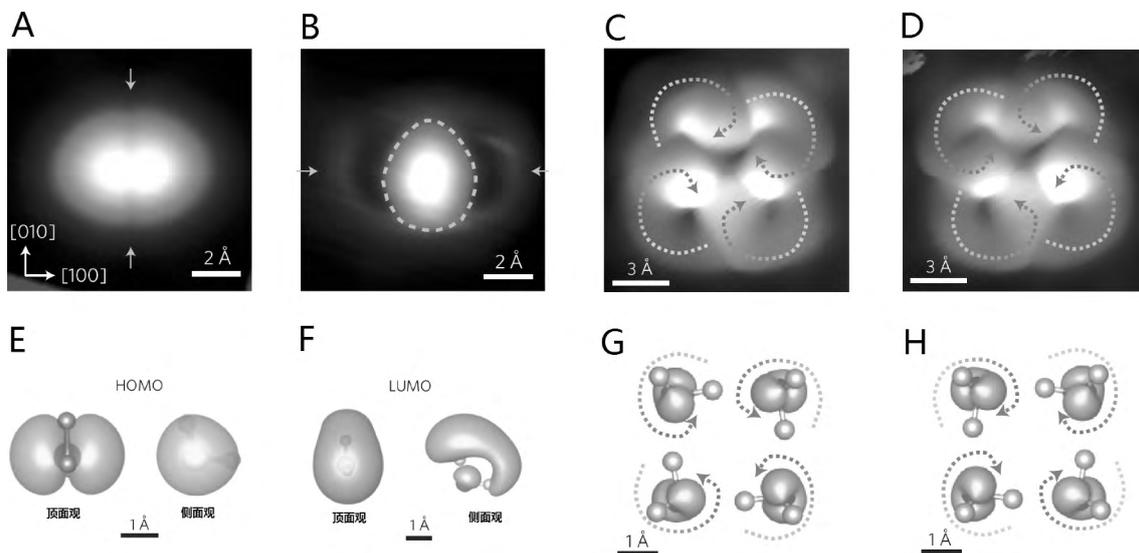
### 2.3 中国科学家首次拍摄到水分子内部结构

2014 年 1 月，北京大学科学家在水科学领域取得重大突破，在国际上首次实现了水分子的亚分子级分辨成像。水分子的直径只有一根头发的百万分之一，且流动性非常强，拍照的第一个难题就是

给它选择一个合适的背景。以前科学家以金属作为衬底,用电子显微镜拍照曾经观测到模糊的水分子外形,没有任何的内部结构。

中国科学家选取氯化钠 (NaCl) 薄膜作为背景,将水分子吸附在盐表面进行观察,捕捉到水分子更清晰的面貌。成功地把亚分子级分辨成像和操控技术应用到水科学领域,以皮米的精度控制针尖与水分子的距离和耦合强度,调控水分子的轨道态密度在费米能级附近的分布,从而在 NaCl (001)

薄膜表面上获得了单个水分子和水团簇迄今为止最高分辨的轨道图像。在实验中直接识别水分子的空间取向和水团簇氢键的 2 种不同方向性,并提出了一种全新的四聚体吸附结构 (如图 6)<sup>[4]</sup>。该工作不仅为水与盐相互作用的微观机制提供了新的物理图像,而且为分子间氢键相互作用的研究开辟了新的途径。另外,该工作所发展的实验技术还可进一步应用于原子尺度上的氢键动力学研究,比如质子传输、氢键的形成和断裂等。



STM 高分辨率成像 (A—D) 和示意图 (E—H)。水单体中 HOMO (A 和 E)、LUMO (B 和 F); C 和 D: 具有增强尖端的水四聚体,每一叶中的螺旋结构用梯度弧形虚线箭头强调 (高: 灰色,低: 白色)。

HOMO: 最高占有分子轨道; LUMO: 最低未占有分子轨道。

Fig. 6 Orbital image of a water monomer and a water tetramer with submolecular resolution (plotted by reference 4)

图 6 亚分子分辨率级水单体和水四聚体轨道图像 (根据文献 4 制作)

### 3 利用 AFM 观察单分子和分子内共价键结构

提起化学反应,最容易让人联想起来的一组画面就是:化学家将放在几个不同瓶子里的药品倒在一起,然后再通过搅拌或加热等一系列的步骤以获得他们想要的最终产物。然而,现在,科学家们所能做的要比这精细得多,他们甚至可以一个个地将单个的原子放在一起以构成一个新的分子,或是把单个分子拆开成几个分子或原子。

原子力显微镜的工作方式就像用手指读盲文,显微镜尖端在一个样品的表面上轻轻地运行,然后测量尖端如何波动,以这种方式,当尖端扫描过之后,它们构建出“力-图”图像或质感图。原子力显微镜在 1985 年已经出现,但却一直没能得到单分子图像,那是因为静电及范德华力使分子和原子力显微镜尖端产生相互作用,或破坏样品,或破坏读数。2009 年,IBM 的科学家通过在 AFM 的探

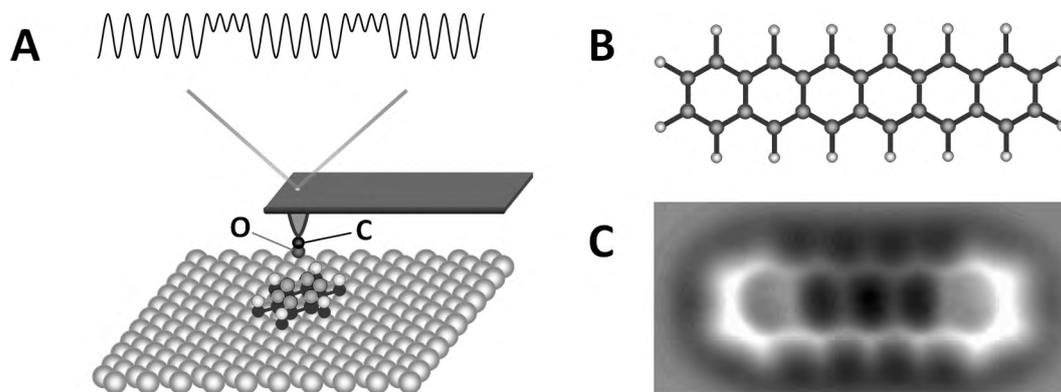
针上附加 1 个一氧化碳分子 (CO),克服了这一难题。根据量子力学原理,CO 和并五苯分子各有自己的电子,以这种方式帮助抵消了静电及范德华力。这样,探针扫过并五苯样品既不会破坏样品,又能“感觉”到电性力的强度变化,探针尖端产生的运动可由激光束扫描检测到,输入计算机处理后,成功获得了世界上第一张并五苯单分子图像 (如图 7)<sup>[5-6]</sup>。

在分子影像学领域由于单分子经历着复杂的反应过程,使得观察单分子错综复杂的化学变化长期以来一直是一个挑战。现在,高级 AFM 已成为使反应过程可视化的工具,可以观察到单分子化学变化过程中反应物和产物的内部共价键的构型。

2013 年 5 月,科学家又获得了进一步的突破,证实了用 AFM 观察到 1, 2-二乙炔基苯低聚物 (oligo-(phenylene-1, 2-ethynyls),  $C_{26}H_{14}$ ) 在银表面由于发生一系列环化反应而引起的内部共价

键结构变化。利用这项技术,科学家不仅获得了碳原子的图像,也清晰地观察到原子之间的共价键。他们将1个环状分子结构的 $C_{26}H_{14}$ 置于银板上,加热至分子发生重排,之后进行冷却并冻结反应产物。检测发现,反应后出现了3种科学家之前预测会出现的分子和1种意料之外的分子。这是科学家

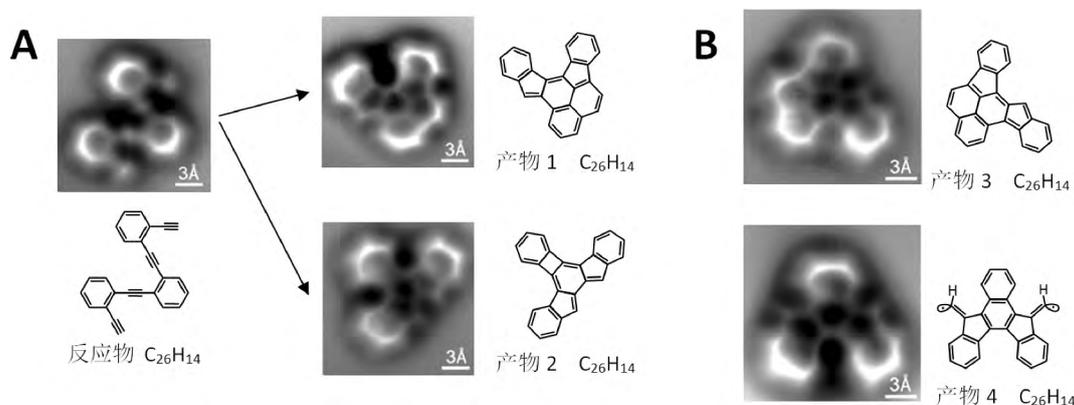
第一次以原子级的分辨率捕捉到复杂的表面反应过程的图像(如图8)。在此之前,科学家还只能理论推断分子的结构,获得分子的结构式,如今利用AFM可以清楚观察到长度只有几 $\text{\AA}$ 的分子中各个原子之间的共价键,其图像看起来与化学教材中的分子结构式几乎一模一样<sup>[7]</sup>。



A: 附加一个CO分子(灰色O/黑色C)的AFM探针扫过苯环所“感觉”到电性力的强度变化;  
B: 并五苯分子的球棍模型; C: 实际获得的并五苯分子图像

Fig 7 The image of a single molecule of pentacene taken by IBM scientists for the first time (plotted by reference 6)

图7 IBM科学家首次获得并五苯单分子图像(根据文献6制作)



由非接触式原子力显微镜显示:1个含碳原子的环状分子重新排列前后的形态,以及单原子和共价键位置。比例尺为 $3\text{\AA}$ 。A图:左边为反应物,右边为2种最常见的产物1和产物2。B图:产物3为意想不到的产物,产物4为预测存在产物,但实际上该产物在反应混合物中占不到1%。

Fig 8 Molecular Structure images of the original reactants and products shown by AFM (plotted by reference 7)

图8 原子力显微镜显示反应物和产物的分子结构图像(根据文献7制作)

### 参 考 文 献

- [1] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- [2] 张德添, 何昆, 张斌, 等. 现代仪器, 2002, 8 (3): 6-9
- [3] Eigler D M, Schweizer E K. Nature, 1990, 344 (6266): 524-526
- [4] Guo J, Meng X, Chen J, et al. Nature materials, 2014, 13 (2): 184-189
- [5] Lagoute J, Kanisawa K, Fölsch S. Physical Review B, 2004, 70 (24): 245415
- [6] Gross L, Mohn F, Moll N, et al. Science, 2009, 325 (5944): 1110-1114
- [7] de Oteyza D G, Gorman P, Chen Y C, et al. Science, 2013, 340 (6139): 1434-1437

## How are Atoms, Electron Clouds and Covalent Bond "Seen" by Scientists\*

LIN Shui-Xiao<sup>1\*\*</sup> LIN Mo-Jun<sup>2\*\*</sup>

(1. Fuzhou Gezhi Middle School, Fuzhou 350001, China; 2. Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract** The method for scientists to "see" atoms, molecules and electron clouds through scanning tunneling microscope (STM) and atomic force microscopy (AFM) is introduced in this paper. By the method, the manipulation of single atom and single molecule is achieved, which makes it possible to observe the structure of the covalent bond before and after a chemical reaction on a molecular level.

**Keywords** scanning tunneling microscopy; atomic force microscopy; atom; electronic cloud; covalent bond