

合肥微尺度物质科学国家  
实验室建设工作小组  
主编：朱警生  
Tel: 0551-3606123  
E-mail: zhujs@ustc.edu.cn

# 简报

第七期  
2004年9月

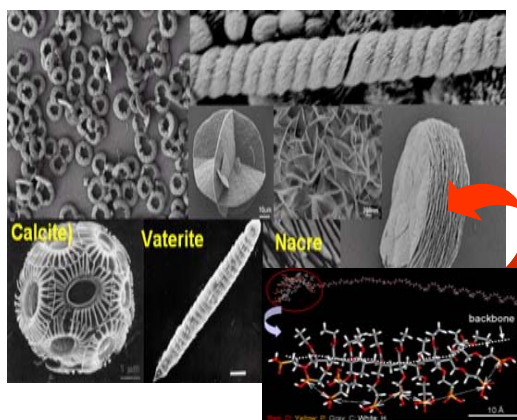


## 研究进展

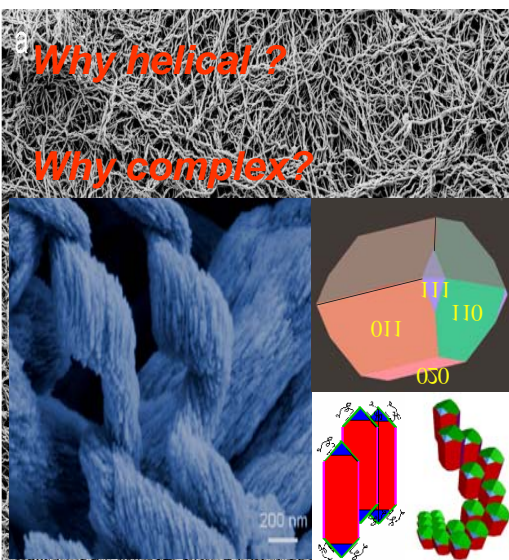
### ◆ 人工设计聚合物模板控制无机材料合成方面取得了突破性进展 Nature Materials (2004)



自然界中有许多具有精巧完美的形态和结构的天然材料,例如贝壳、珊瑚、动物的骨骼和牙齿,这些天然材料都是由生物体创造出来的。特别地,自然界中的贝壳或蜗牛中发现的手性矿物结构一直受到科学界的密切关注。近年来,有关纳米线、管、带及螺旋状无机纳米结构的研究受到高度的重视。例如最近的研究结果表明具有手性结构的材料有可能以高度对映体的方式催化手性加成反应。目前合成这类不寻常螺旋结构的方法主要依赖于特殊超分子纳米结构、螺旋位错、手性胶体的转录、或手性多肽等的直接模板效应,然而,人们对分子尺度上手性聚合物分子如何影响微尺度规模上的无机材料的构筑与排列过程了解甚少。探索这类精美结构的形成机理具有重要的科学意义和实用价值,如何在烧杯中合成具有类似优良性能和结构的等级结构材料一直是科学界的梦想。



纳米材料与化学研究部俞书宏教授领导的模拟生物矿化与仿生合成实验室一直致力于无机晶体和超结构的人为控制合成及其性能研究,探索实现于自然的条件下人工设计晶体结构与形状的构想。模拟生物矿化与仿生合成研究融化学、材料科学、生命科学、凝聚态物理等学科于一体,具有广阔的应用前景和深远的意义。该课题组设计并开发出多种对无机材料的生物矿化过程晶体的成核、晶化、生长及取向具有特殊调控作用的双亲水二嵌段聚合物和两亲分子有序组合体共聚物。运用这些聚合物作为模板于常温常压下获得多种具有特殊形状和新型结构的纳米材料。相关论文已在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Nano Letters*, *Chem. Eur. J.*, *Adv. Funct. Mater.* 等高影响因子刊物上发表。



最近,该课题组在人工设计聚合物模板控制无机材料合成方面取得了突破性进展,发现于常温常压下运用外消旋聚合物分子模板成功合成了具有手性结构的超长螺旋状纳米线。以往螺旋结构的形成是通过大分子和有机构筑单元的自组织而形成的,本研究结果表明不受固定排列约束而通过纳米颗粒方向性构筑可形成自发螺旋结构,这一发现提出了一种新的螺旋结构形成机理。因非均匀性聚合物的吸附而导致中尺度上的自发式对称性的破坏,由此纳米结构单元的相互作用而形成了手性成份。该发现受到英国著名 *Nature* 系列期刊 *Nature Materials* 审稿人的高度评价:“作者首次报导由无机纳米结构单元构筑成功的螺旋结构,该工作非常新颖并对材料界具有极大的兴趣,是在人工合成体系中发现的分子构筑学领域的最新进展”。这一突破性进展为进一步探索合成具有复杂特殊无机结构材料及手性结构的途径提供了依据与理论基础。

### 唐叔贤、侯建国院士分别受聘担任合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)主任和常务副主任

8月2日中国科学院正式批准合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)实验室主任和实验室常务副主任的聘任人选,中科院院士、香港城市大学常务副校长唐叔贤受聘担任实验室主任,中科院院士、我校副校长侯建国任实验室常务副主任。

合肥微尺度物质科学国家实验室是国家科技部于2003年11月批准筹建的五个国家实验室之一。实验室的定位是紧密围绕国家需求、瞄准科学发展前沿、发挥多学科交叉与融合的优势,围绕纳米技术、信息技术和生物技术中若干共同性的重要科学问题,开展高水平的基础和应用基础研究,在微尺度物质科学领域成为能够代表我国最高水平、国际知名的科研与人才培养基地之一。



合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)主任唐叔贤院士

唐叔贤教授,中国科学院院士,现任香港城市大学常务副校长,著名的材料表面科学与技术专家。长期从事材料表面科学与技术研究,发展了固体中电子的多重散射理论体系,对低能电子衍射(LEED)、光电电子衍射(PHD)、高分辨电子能量损失谱(HREELS),以及反射高能电子衍射(RHEED)等技术测量结果的定量分析上做出了创造性的系统贡献。在低能电子全息成像研究上,把全息术和低能电子衍射结合起来,将实验得到的低能电子衍射图案做简单的傅立叶变换即可得到所测物质表面的原子三维结构。提出新的反转低能电子衍射公式,也能得到所测系统的表面原子三维结构。在先进材料生长上开展了氮化镓在碳化硅衬底上的生长研究,并探讨了氮化镓的异质生长机制。唐教授已经出版专著6本,发表科学论文250余篇,他的研究成果被收录进C.Kittel撰写的《固体物理导论》中。在重要的专业学术会议上做邀请报告150余次。



合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)常务副主任侯建国院士

侯建国教授,中国科学院院士,现任中国科学技术大学副校长、理化科学中心主任和中科院结构分析重点实验室主任。侯建国主要从事物理化学领域特别是单分子物理与化学和富勒烯分子及相关材料的研究,发展与完善了利用STM对单分子高分辨表征的实验与理论方法,成功地确认了单分子在固体表面的吸附取向,直接观测到化学键分辨的单分子图像,发现了单电子隧穿过程中的量子电容、非晶化无序抑制量子限域效应等新现象。已发表科学论文100余篇。其中包括《Nature》2篇,《Science》1篇,PRL和JACS共6篇,被他人引用500余次。曾多次在美国物理年会、美国材料年会等重要国际会议上做邀请报告,担任3个国际刊物的编委和一系列国际会议的程序委员会委员。获中科院自然科学奖一等奖、华人物理学会亚洲成就奖、求是青年学者奖、中国分析测试协会“CAIA”特等奖和安徽省自然科学一等奖等奖励。



## 成果解析

### 研究分子内部结构的的新途径

#### ——单分子“透视”成像术

1982年国际商用机器公司（IBM）的两位科学家Binnig和Rohrer根据量子力学中的微观粒子隧穿原理并结合精密机械与精密控制技术和磁悬浮隔振技术，发明了第一台扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope, 简称STM）。扫描隧道显微镜的工作原理为通过对微弱隧穿电子电流的精确控制，将一个非常尖的金属针尖逼近金属或半导体表面并保持恒定高度或恒定电流对表面进行扫描，再将扫描所得到的信号经过计算机进行图像处理，从而能以非常高的分辨率探测到固体表面的微观形貌。1983年，他们利用扫描隧道显微镜观察到硅单晶的表面原子阵列，揭开了原子尺度微观世界的神秘面纱，第一次向公众直接展示了物质的本原——即物质是由原子构成的。扫描隧道显微镜的发明，使人类直接观测单个的原子分子等纳米结构的性质成为可能，成为人类历史上最伟大的发明之一，Binnig和Rohrer也因为这一杰出的贡献而当之无愧地获得了1986年的诺贝尔物理学奖。

利用扫描隧道显微镜，科学家们不仅可以观测各种金属和半导体表面的原子结构，还可以对吸附于金属或半导体表面的各种分子进行研究。在科学技术飞速发展的今天，无论是电子器件的发展，化学反应机理的研究还是对生命过程的认识，越来越需要在单分子、单原子层次上研究其独特的物理学、化学、和生物学或材料特性。分子的尺寸大小从零点几纳米（最小的双原子分子氢气分子， $H_2$ ）到数百纳米（生物大分子如DNA等）不等，具有非常多的种类和复杂结构。因此，目前单分子科学研究的一个主要内容是提高对单个分子的高分辨表征、识别和控制能力。扫描隧道显微镜具有非常高的空间分辨率，并且可以实实在在地“看到”和“感觉到”单个的分子，因此成为研究单个分子结构和性质的强有力工具。我们曾经利用扫描隧道显微镜成功观测吸附于表面的碳60分子所组成的二维阵列并发现了一种新型取向畴，同时还“拍摄”到了可以分辨当双键的碳60分子结构图，这一结果发表在2001年1月的英国《自然》杂志上。

但是对单分子的研究，分子的内部结构及各个基团之间的相互作用同样是非常重要的，而且也是非常难以观测的。虽然我们可以通过各种谱学方法得到一些信息，但如果能在实空间观测到这样的相互作用，

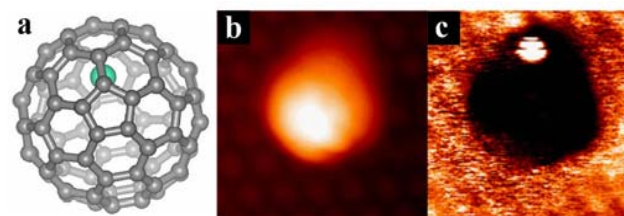
对于我们理解其中的物理机制和利用这些相互作用实现新颖的量子器件都具有非常重大的意义。普通的扫描隧道显微成像方法只能观测到分子的外观结构，对于分子的内部结构同样也是无能为力的。因此，如果能利用扫描隧道显微镜的超高分辨能力，实现对分子内部结构及相互作用的“透视”和解析，成为一个非常有挑战性的难题。

我们将这一问题联想到日常生活中一个最普通的类比，普通的扫描隧道显微成像就好比用照相机进行摄影，我们虽然可以拍出非常漂亮的照片，但要想知道物体内部的结构，普通的摄影方法还是无能为力的。但是摄影爱好者或军事爱好者们可能都很了解，用红外成像技术可以透物体的表层对到物体内部的结构进行成像，从而实现对物体内部结构的透视。虽然这已经成为了一个生活常识，但是其中却蕴涵着一定的物理意义。普通的人眼所能感觉到的光是从红光到紫光这一波段的所有光的叠加，而红外透视的工作原理是利用具有物体内外不同物质对红外光的透射率不同，通过一片红外透射镜将其他波段的反射光滤去而只接受红外波段的反射光成像。

在这一工作原理的启发下，我们就很自然的想到，如果能将扫描隧道显微镜所探测到的隧穿电流信号中属于分子内部结构和相互作用的成分“提取”出来，而将其他的成分滤去，我们也应该可以得到分子内部结构的信息。这虽然是一个非常简单的想法，但的确是很有可能实现的，因为这跟扫描隧道显微镜的物理原理并不矛盾，甚至有非常大的相似性。扫描隧道显微成像是利用隧穿电流成像的，而隧穿电流可以看成是由不同能量的隧穿电子的分电流所组成，这与普通的光学摄影非常类似，光学摄影从物理原理上讲就是利用的不同能量的光子成像。因此，只需要象红外成像那样，将属于分子内部结构和相互作用的特定能量的电流提取出来，就能够实现对分子内部结构的“透视”。

我们选择了 $Dy@C_{82}$ 这样一种富勒烯包合物分子，如图a所示，从质谱上看我们可以得到这个分子是由一个Dy原子和82个碳原子所构成的，其中82个碳原子构成一个椭圆形的笼状结构将Dy原子包裹在内。2000年的时候，日本的科学家用高分辨率显微镜，把这样的分子组装在一根单壁的纳米碳管里面，用高分辨的电子显微镜观测能大致看到碳笼的形状和其中一个黑点，但无法提供更多的证据和细节。我们也通过扫描隧道显微镜来观测和研究这样一个分子。首先在超高真空中加热这种分子的固体粉末使其升华，升华出的单个分子在真空中直线扩散并分散沉积到洁净平坦的

硅-银表面，然后将表面制冷到零下268度的低温下，冻结分子在表面的热运动对分子进行扫描隧道显微成像。图b是用普通扫描隧道显微成像得到的分子图像，可以清楚的看出分子的外观形状和结构，但无法看到里面的Dy原子。借鉴红外光学摄影的“透视”原理，我们有一个博士生姓王，在我们现有仪器设备上对仪器进行了改进，将一个新的信号源处理器和扫描隧道显微镜的控制电路和计算机整个连接起来，从而引入一个小的交流参考信号，用一个小的能量窗口将这个能量的信息、不同的能量层面的信息取出来，从而实现了对特定能量的隧穿电流幅度的空间分布成像，即能量层析的空间“透视”图。通过对各种不同能量窗口的选择，我们发现，在某些特定的能量下，能量层析的空间分布像中清晰的显示出一个偏离中心的亮斑（图c），结合理论计算和分析，我们可以发现这正是由金属原子轨道与碳笼轨道所构成的杂化轨道在实空间的分布。也就是说，利用能量层析，我们现在确实可以“透视”分子的内部结构，直接“看到” $Dy@C_{82}$ 分子内的Dy原子了！通过这样的成像方法，我们还可以清楚的确定原子在碳笼内的空间位置，并可以了解分子内部金属原子与碳笼相互作用的强弱、金属原子波函数的空间分布等。这一方法同样适用于其他的复杂分子，开辟了一条研究分子内部结构的新的和更直观的途径。



实际上，“透视”的概念不仅在光学摄影中有很大的应用，在医学、地震、海洋学等很多领域中都有各种各样的透视技术。比如在医学中，从最早的X射线到电子计算机断层摄影术（简称CT），到2003年刚获得诺贝尔医学奖的磁共振成像术（简称MRI），都是非常重要的医学检测手段。各种各样的透视技术不仅体现了人们对未知世界的渴望和探索，更丰富了人们认识世界和改造世界的能力。倘若将单分子科学研究比作医学研究的话，对分子的“透视”如果还只是医学中检测，那么我们相信人们终究会有一天能对单分子进行精确的分子“手术”，从而实现对单分子的改造，并最终可以实现各种基于单分子的功能纳米器件。



## 研究成果

### ◆ 电子阴离子化合物脱氧钙铝石体系的判定 Angew. Chem. Int. Ed. (2004)

最近，人们对钙铝石体系（氧化十二钙十四铝）进行了广泛的研究以期获得一种在光电器件中将有广泛应用的透明导电材料。最成功的尝试采用将钙铝石中的自由氧脱去的办法。实验结果表明这种脱氧钙铝石体系将很可能也是另外一种很有意思的材料，即无机电子阴离子化合物。在其实验报道之后，脱氧钙铝石立即引起了理论化学家们的广泛兴趣。对该体系的理论研究的一个首要问题就是该化合物究竟是不是一种无机电子阴离子化合物。令人遗憾的是，在我们的研究之前，人们对这个问题并没有得到统一的答案。原因在于该体系中电子局域化程度处于一种临界状态，所以以往只着眼于电子密度分布的研究很难得到一个肯定的结论。

我们首先通过两次不同的几何优化来保证我们得到的几何构型是可靠的。然后，在这个几何构型的基础上进行电子结构研究，提出了一种新的电子阴离子化合物判别方法。该方法中除了考虑额外电子密度分布以外，还考虑额外电子和带正电的点阵框架之间的化学键类型。结果发现在脱氧钙铝石体系中额外电子与笼子框架之间的键合作用是离子型的。审稿人的高度评价：“...该项工作的重要之处不仅在于告诉我们脱氧钙铝石体系是一种电子阴离子化合物，而且在于由此帮助我们找到电子阴离子化合物的合理定义”。

