

针尖的化学物理力学研究

郭万林[†] 台国安 姜燕

南京航空航天大学纳米科学研究所, 南京 210016

摘要 扫描探针显微镜的发明, 使人们了解纳米、分子和原子尺度的超微结构, 探测原子、分子间的力、电、磁及其复杂的物理和化学性质, 以及进行单原子、单分子操纵成为现实. 本文从探针技术与表面化学物理力学耦合的角度出发, 首先对针尖的化学物理力学研究领域进行了概述, 接着介绍了针尖的几种重要的化学修饰方法, 包括金属薄膜、自组装单分子膜、胶体粒子及碳纳米管修饰; 然后以理论与实验结合的方式介绍了几个研究活跃的领域: 表面力及分子间力 (主要包括 Van der Waals 力, 双电层力, 憎水亲合力, Casimir 力和单键力等) 的理论描述与测量, 针尖的化学物理力学在化学力滴定和表面化学识别等研究中的应用. 讨论了针尖与基底材料对测量力的影响. 而这些复杂的原子、分子相互作用和物理、化学、力学及生物特性的实现均发生于小小针尖上, 由此我们提出了“针尖力学”的概念. 并且指出多场 (如电场、磁场、超声、微波等) 作用下, 针尖的化学物理力学研究将成为力学交叉学科研究的重点和热点.

关键词 针尖的化学物理力学, 表面力, 分子间力, 化学力滴定, 表面化学识别

1 概述

扫描探针显微镜 (scanning probe microscopy, SPM)^[1] 作为纳米科技研究领域一种革命性的技术, 成为纳米科学中多学科研究的必不可少的手段. 在针尖与样品表面的至近距离形成一个高度局域化的“场”, 如电场、“力”场、磁场等. 这一局域化场使得人们了解物质表面纳米、分子和原子尺度的形貌, 探测原子、分子间的力及其物理和化学性质, 以及进行单原子、单分子操纵成为现实. 测量针尖与样品作用力的仪器, 除扫描力显微镜 (包括原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM)^[1], 摩擦力显微镜 (friction force microscopy, FFM)^[2,3], 磁力显微镜 (magnetic force microscopy, MFM)^[4] 等) 外, 还有光钳^[5~7], 表面力仪 (surface force apparatus, SFA)^[8], 界面力显微镜 (interface force microscopy, IFM)^[9], 生物膜力探针 (biomembrane force probe, BFP)^[10] 等. 纳米压痕仪 (nano-hardness indenter) 则结合了 AFM 和材料硬度测量技术的特点, 成为低维纳米材料试验研究的有力工具. 这些仪器检测到的针尖或光探针和样品表面、纳米物质、分子团簇等之间的

相互作用力包括很广的范围, 如黏弹力^[11,12], 摩擦力^[2,3], 磁力^[4] 及与针尖接触而引起的一系列力等. STM, AFM 等仪器都是在针尖距样品于纳米尺度范围进行测量的. 在这一尺度下, 能产生奇特的量子效应, 以及原子、分子间不同作用程的相互作用, 原子、电子结构及化学键等多学科问题和现象均汇聚于小小针尖上, 形成了绚丽多彩, 充满新奇发现的纳观世界. 因此我们把这些与针尖有关的力及其作用下微纳米尺度的物质的力学, 以及化学物理力学响应行为统称为“针尖的化学物理力学”, 或形象地简称为“针尖力学”.

由于扫描探针显微镜具有纳米级分辨率, 且制样简单, 在真空、大气、溶液以及温度等环境下可以同时进行表面成像和力学、物理、化学测量以及机械操纵, 优于其他仪器而得到非常广泛的应用. 因此这里我们主要探讨以扫描探针显微镜为主要手段的探针技术与表面化学物理力学耦合方法. 重点介绍在扫描探针显微镜系列一个重要的表征探针技术与表面化学物理力学耦合的手段——力曲线及其重要应用. 自 1989 年以来^[13,14], AFM 由于可以通过测定力曲线来研究物质与物质表面的相互作用而变得

收稿日期: 2004-09-20, 修回日期: 2005-05-24

[†] E-mail: wlguo@nuaa.edu.cn

非常有用,越来越多的体系用这种新出现的力表征方法来分析,习惯上力-距离曲线用于以下几种测量:测量弹性^[15,16], Hamaker 常数^[17,18], 表面电荷密度^[19,20] 以及表面的疏水程度等^[21~23]. AFM 的力-距离曲线在许多研究领域已经成为一种基本的研究手段^[24], 如表面科学, 材料工程, 生物化学和生物学.

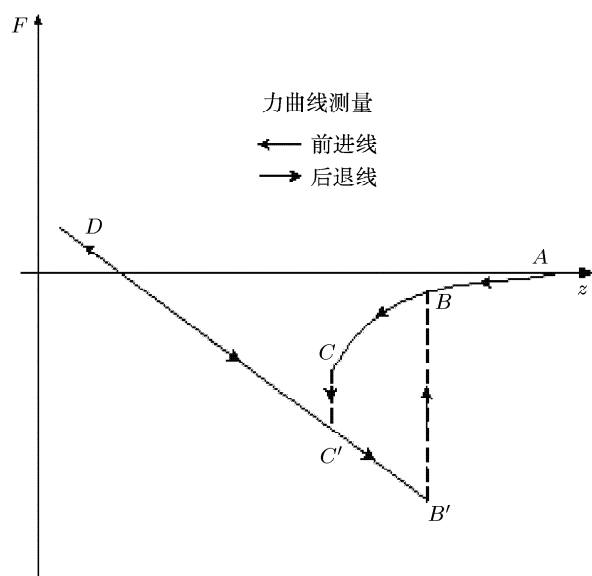
1.1 AFM 测量力的方法与基本原理

AFM 在测量力-距离曲线时, 是将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定, 另一端有微小针尖, 由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的作用力 ($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{N}$), 扫描时控制作用力恒定, 带针尖的微悬臂将对应于原子间力的等力面, 在垂直于样品表面方向起伏运动, 利用光学检测法测得微悬臂对应于扫描点的位移变化, 从而获得样品表面某一点的力-位移曲线. 通过对力-位移曲线的分析, 我们可以得到样品表面的物理、力学、化学等性质.

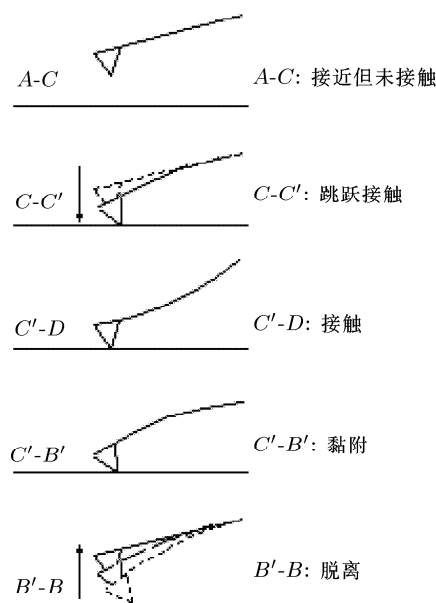
图 1 给出了力曲线特征^[25,26]. 微悬臂开始不接触表面 (A-C), 如果微悬臂感受到的长程吸引或排斥

力的力梯度超过了弹性系数 k , 它将在同表面接触之前, 向下或向上弯曲. 图中所显示的是具有最小长程力的情况, 因此力曲线中的这个非接触部分没有显示形变. 当针尖被带到非常接近样品表面而且感受到足够的吸引力, 它就可能突然跳跃式地同样品接触 (C-C'). 一旦针尖同表面接触, 微悬臂固定端继续接近样品时, 微悬臂形变量增加 (C'-D). 如果微悬臂刚性很大, 针尖就有可能刻压入表面. 此时, 力曲线在接触部分的形状和斜率能提供关于样品表面的弹性信息^[15,16].

在微悬臂受力达到预定值之后, 过程将反转即微悬臂被提起后退. 由于针尖同样品接触过程中有可能形成黏附或化学键, 引起微悬臂被黏附在样品一段距离 (C'-B'), 超过接近曲线中的初始接触点. 而微悬臂继续被提起一段距离后, 黏附就能被破坏, 微悬臂在表面上方重新达到自由状态 (针尖和样品间没有可测量的相互作用), 这是 AFM 力曲线测量中的一个关键点 (B'-B). 此时可以测量出断裂键或黏附所需要力的大小.



(a) AFM 力曲线 - 微悬臂形变对应针尖 / 样品间距的关系曲线



(b) 力曲线上几个特征点处的针尖-样品相互作用图示

图 1

2 针尖的化学修饰方法

利用探针技术对表面化学物理力学的研究中, 主要的问题是对针尖的修饰. 不同的研究目的, 对针尖的要求也不同. 但有两点是共同的^[27]: 一个是追求曲率半径尽可能小的针尖, 以提高针尖的空间分

辨率; 二是追求针尖尖端结构的可控性. 后者对于定量研究各种相互作用极为重要. 迄今为止, 人们已经尝试了各种各样的针尖修饰方法, 主要包括以下两类^[27]: 一是物理修饰法, 将胶体粒子, 高分子微粒, C_{60} 以及碳纳米管等通过物理方法直接粘结在针尖上, 或者在针尖上沉积一层金属; 二是化学修饰

法, 将特定的分子或纳米结构单元通过化学相互作用固定在针尖上, 应用最为普遍的是自组装单分子膜 (SAMs) 技术.

2.1 金属薄膜修饰针尖

用金属薄膜修饰针尖, 一般是利用蒸镀、溅射或电化学沉积的方法在 AFM 针尖上沉积一层金属膜, 可以获得导电 AFM 针尖和特殊用途的 STM 针尖. 通常选用化学性质比较稳定的金、钨、铂等贵金属. 这类 AFM 针尖可以用于导电性质的测量, 也可以作为修饰自组装单分子膜的基底. 此类针尖的修饰方法典型的例子有: Noy 等^[28] 利用蒸镀的方法在 Si_3N_4 针尖上包覆了 2 nm 厚的 Cr 以及 100 nm 厚的 Au; 张华等^[29] 在 Si_3N_4 针尖上溅射了 10 nm 厚的钛粘附层, 然后再溅射了 100 nm 厚的金层; Ruhrig 等^[30] 采用电子束沉积的方法将适当厚度的磁性金属薄膜物质沉积在针尖表面制得的 MFM 针尖, 可以有效提高分辨率.

2.2 自组装单分子膜修饰针尖

分子有序自组装体系不仅具有高度的致密性和有序性, 而且可以有效地通过分子设计在分子水平上构筑各种结构. 自 20 世纪 80 年代以来, 人们对各种有机分子在固体表面的自组装行为已经进行了广泛深入地研究, 作为表面修饰的一种简单有效的方法已经相当成熟. 在用自组装膜修饰 AFM 针尖方面具有代表性的是 Noy 等^[28,31,32] 在金包覆的 Si_3N_4 针尖上成功地组装了巯基单分子膜. 一般步骤为: 在普通 AFM 针尖表面沉积一层金膜, 再放入含巯基分子的溶液中放置一定时间, 就可以获得不同链长, 不同功能基团修饰的针尖. 北京大学刘忠范教授领导的小组^[29,33] 在 Si_3N_4 针尖上组装了 ω -巯基正十一胺及 ω -巯基正十一酸等一系列的单分子膜. 这种化学功能化的 AFM 针尖可用于化学识别, 测量针尖与基底间的相互作用力, 或者跟踪局域化学反应等.

2.3 胶体粒子修饰针尖

1991 年, Ducker 等^[34,35] 首次利用物理粘附的方法将胶体粒子固定到 AFM 针尖上, 并用该针尖研究了二氧化硅胶粒与二氧化硅表面间的相互作用力随距离、盐浓度和 pH 值的变化, 实现了胶体粒子与平表面之间相互作用力的测量. 自此, 该领域的研究十分活跃, 主要集中在二氧化硅胶粒与云母片、铝片、各种有机膜表面之间相互作用力方面的研究^[36~39]. 在拓展性的工作中, Hillier 等^[40] 利用粘附有二氧化硅微球的 AFM 针尖, 测定了在电压控制下二氧化硅微球和金电极之间的相互作用力. 发现负电压下其作用力均为斥力, 而正电压下均为吸引力,

并且力作用位移与电解质浓度有关. 另外, 法国物理学家 Finot 等^[41] 在空气环境下测得了二氧化硅与石膏晶和石膏晶与石膏晶间的相互作用力. 后来, Nguyen 等^[42] 关于固体粒子与气泡间的作用力的研究对理解许多重要的技术现象, 如粒子的漂浮分离等是至关重要的. 同时, 他们也研究了在不同的接近速度下力与距离的关系.

2.4 碳纳米管修饰的针尖

Smalley 教授曾尝试将一直径为 5 nm 的多壁碳纳米管用黏结剂粘在 AFM 针尖上^[43]. 这种粘附方法操作麻烦, 后来人们用化学气相沉积 (CVD) 方法^[44,45] 直接在针尖上生长碳纳米管, 取得了成功. 另外, 北京大学的张锦等^[46,47] 发明了一种新的单壁碳纳米管针尖制备方法: 化学自组合法. 基本制备过程为: 首先将单壁碳纳米管通过强酸氧化截成 200 nm 以下的短管; 再对管端进行适当的分子设计, 如接上巯基, 胺基等, 或直接利用氧化生成的羰基官能团; 通过这些官能团与针尖表面之间的特殊相互作用, 如形成金-硫键, 表面缩合, 成盐等, 将碳纳米管固定到针尖上. 经过碳纳米管修饰过的针尖具有更大的分辨率, 能探测到纳米材料的细微结构. 通过这种技术, 还能够深入研究碳纳米管等一维纳米结构本身的物理、力学性质以及结构-物性的关系等.

3 针尖的化学物理力学研究

随着对原子力显微镜越来越深入的认识, 人们发现原子力显微镜的力曲线可以表征材料表面的许多性能, 如用接触式力曲线能说明局域化学和力学特性, 象黏附和弹性, 甚至吸附层的厚度或键断裂长度; 用非接触式中悬臂的振幅或相位对距离的曲线能提供更多的信息, 包括在表面上的磁场、电场, 也提供了样品表面的黏弹性等特性. 以及横向力模式扫描所得到的摩擦力图像及曲线, 对研究薄膜的摩擦特性尤为重要. 因此, 原子力显微镜在表面物理化学及其相关领域的研究方面显得愈来愈重要. 下面介绍探针技术在表面化学物理力学中的一些重要力学模型及应用.

3.1 针尖与作用对象间的常见接触力学模型

在针尖与样品接触和拉开的过程中, 由于界面相互作用和二者弹性模量的差异, 二者会不同程度地发生形变, 有 5 种理论模型可以描述表面接触形变情况, 它们是 Hertz 理论^[48], DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) 理论^[49], JKR (Johnson-Kendall-Roberts) 理论^[50], BCP (Burnham-Colton-Pollock) 理论^[51] 和 Maugis 理论^[52].

下面是对五大接触力学理论的简单描述, 几何模型是半径为 R 的针尖作用在平表面上产生的有效弹性模量 K , 以下式给出

$$1/K = 3/4\{[(1 - \nu_{\text{tip}}^2)/E_{\text{tip}}] + [(1 - \nu_s^2)/E_s]\} \quad (1)$$

式中 ν 是泊松比, E 是材料的杨氏模量, 下标 tip 和 s 分别代表针尖与样品.

3.1.1 Hertz 理论

Hertz 理论没有考虑黏附或表面力, 所以零负载下接触不发生形变, 粘滞力为零. 该理论将针尖视为光滑的弹性球, 将样品视作坚硬的平坦表面. 当半径为 R 的球以一外力 F 压到样品表面时, 产生的黏附力为 F_{ad} , 接触半径为 a , 接触面积为 A , Hertz 理论给出

$$a = \left[\frac{RF}{K}\right]^{1/3}, \quad A = \pi\left[\frac{R}{K}\right]^{2/3} F^{2/3}, \quad F_{ad} = 0 \quad (2)$$

Hertz 理论适合于高加载、低表面力和无黏附的体系. 然而很多情况下, AFM 针尖比样品硬, 人们需要考虑样品的变形. 此时, Hertz 模型假设与实际不符, 所以应用较少.

3.1.2 DMT 理论

DMT 理论是假设接触的形变只有 Hertz 形变, 但是除加载力 F 之外, 在针尖与样品接触区域之外的力也被考虑. 相应的黏附与接触半径及接触面积可表达为

$$a = \sqrt[3]{(F + 2\pi R\gamma)\frac{R}{K}} \quad (3)$$

$$A = \pi\left[\frac{R}{K}\right]^{2/3} (F + 2\pi\gamma R)^{2/3}$$

$$a_0 = \left[\frac{2\pi\gamma R^2}{K}\right]^{1/3} \quad (4)$$

$$F_{ad} = 2\pi R\gamma$$

式中 a_0 是零加载时的半径, γ 是黏附功.

DMT 理论适用于低黏附、高弹性模量和小曲率半径的针尖体系.

3.1.3 JKR 理论

JKR 理论忽略了接触区外的长程作用力, 仅仅考虑了接触区内的短程作用力. 按照 JKR 假设, 相应的方程可表达为

$$a = \left[\frac{R}{K}\left(F + 2\pi\gamma R + \sqrt{6\pi\gamma RF + (3\pi\gamma R)^2}\right)\right]^{1/3} \quad (5)$$

$$A = \pi\left[\frac{R}{K}\right]^{2/3}\left(F + 2\pi\gamma R + \sqrt{6\pi\gamma RF + (3\pi\gamma R)^2}\right)^{2/3} \quad (6)$$

$$a_0 = \left[\frac{6\pi\gamma R^2}{K}\right]^{1/3}, \quad F_{ad} = \frac{3}{2}\pi R\gamma \quad (7)$$

JKR 理论认为两个表面接触时形成瓶颈, 这种假设导致连接瓶颈的边缘处的应力出现无限大. 因此, 该理论适用于曲率半径大、黏附能量高和弹性模量低的体系.

3.1.4 BCP 理论

Burnham, Colton 和 Pollock 通过增加接触区域之外的长程吸引力而进一步改善了接触轮廓. 在接近过程中表面彼此膨胀. 相应的方程为

$$a = \left[\frac{R}{K}\right]^{2/3}\left[\frac{F}{R} + 6\pi\gamma K + \pi\gamma\right]^{1/3} \quad (8)$$

$$A = \pi\left[\frac{R}{K}\right]^{4/3}\left[\frac{F}{R} + 6\pi\gamma K + \pi\gamma\right]^{2/3}$$

$$a_0 = \left[\frac{\pi R^{3/2}\gamma}{K}\right]^{1/3}, \quad F_{ad} = \pi R\gamma \quad (9)$$

BCP 理论是介于 DMT 和 JKR 之间的理论, 成为 AFM 测量多种组合体系的代表. 然而, 由于其几何模型用了 Hertzian 函数而低估了黏附力.

3.1.5 Maugis 理论

Maugis 理论是目前最完全和最精确的理论, 适用广泛的材料, 包括从高表面能、大而硬的球体到低表面能、小而柔的物体. 每个参数对接触面积的影响用一个无维参数 λ 来描述

$$\lambda = \frac{2.06}{z_0} \sqrt[3]{\frac{R\gamma^2}{\pi K^2}} \quad (10)$$

z_0 是一个典型的原子尺度的平衡距离. 很明显, 对小半径、低表面能以及硬材料 (亦即大的 K 值) 得到 $\lambda \rightarrow 0$ (DMT 理论); 对于柔性、大半径和大表面能的材料 $\lambda \rightarrow \infty$ (JKR 理论), 因此, 对其黏附力可表达为

$$F_{ad} = (1.5 \sim 2)\pi R\gamma \quad (11)$$

Maugis 理论虽然比较理想, 但是公式复杂, 很难简化得出数值解, 应用较困难.

目前应用较为广泛的是 DMT 和 JKR 理论, 哪个更为适用要视针尖与样品而定. 对于弹性模量高、黏附能低的体系, 在界面处几乎没有瓶颈连接, DMT 理论比较适合; 如果接触的瓶颈高度超过几个埃, 就应当使用 JKR 理论. DMT 理论与 JKR 理论相比较, JKR 理论所描述的针尖与表面分离的那一瞬间接触区的瓶颈现象更接近于实际情况, 所以应用最为广泛 [27]. 应当指出的是, 这些接触力学模型仅是唯象的经验描述, 它们不能反映针尖与基底或作用对象

间复杂的原子、分子间相互作用和物理、化学特征尺度内的局域物性。

3.2 表面力与分子间力的理论描述与测量

在实际工作中，我们要经常测定的力包括 Van der Waals 力，静电力，粘滞力，双电层力，表面张力，溶剂力，水合力，憎水亲和力，空间作用力，氢键等。研究的日的主要有两个^[25]：一是通过对不同体系某种力的测定，找出力的作用规律，并建立和验证这类体系某种力的理论计算模式，通过掌握力的作用规律，就可以去控制它，并为我们所用；二是通过作用力的研究来分析物质的表面性质，结构信息，化学性质，生物样品的机械性质等，并在此基础上开展进一步的应用研究。下面介绍几种常见力的化学物理学理论描述与测量。

3.2.1 Van der Waals 力

Van der Waals 力存在于各种原子或分子之间，它的有效距离在几埃到几百埃的范围内。它由 3 个部分的力组成：

(1) 偶极 - 极力 (Keesom 力)，它是指有永久偶极矩的分子通过偶极 - 偶极作用产生的，其作用势为^[53]

$$w_k(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 k_B T r^6} = -\frac{C_k}{r^6} \quad (12)$$

式 (12) 中， u_1 和 u_2 表示分子偶极矩； ϵ_0 和 ϵ 分别为真空介电常数和介质介电常数； k_B 为玻兹曼常数； T 为温度， r 为原子或分子间的距离， C_k 为 Keesom 系数。

(2) 诱导偶极 - 偶极作用，有永久偶极分子诱导非极性分子而产生的偶极 - 偶极作用，也叫 Debye 力，其 Van der Waals 势为^[53]

$$w_D(r) = -\frac{u_1^2 \alpha_{02} + u_2^2 \alpha_{01}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} = -\frac{C_D}{r^6} \quad (13)$$

式 (13) 中， α_{01} 和 α_{02} 为分子的电极化率， C_D 为 Debye 系数。

(3) 色散力，它是由电荷分布的波动，正电荷中心对应负电荷中心瞬间会存在偏移，因此导致存在瞬时偶极子，从而产生相互作用，这种力也叫 London 力，其作用势为^[54]

$$W_L(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{(hv_1)(hv_2)}{(hv_1) + (hv_2)} = \frac{C_L}{r^6} \quad (14)$$

式 (14) 中， h 为 Planck 常数， hv_1 和 hv_2 分别为 1, 2 分子的初始离解能， C_L 为 London 色散力系数。

因此，总的 Van der Waals 势

$$w_{vdW}(r) = -\left(\frac{C_K + C_D + C_L}{r^6}\right) \quad (15)$$

在应用 AFM 时，要考虑的是两个宏观物体表面的相互作用，而不仅仅是两个原子或分子之间的作用。因此，用 Derjaguin 近似法^[55]，可得表 1 (摘自文献^[25])。

表 1 常见不同形状物体的 Van der Waals 力作用规律

物体几何形状	范氏作用规律
球体与球体	$W = \frac{A}{6D} \cdot \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$
球体与平面	$W = -\frac{AR}{6D}$
平面与平面	$W = -\frac{A}{12\pi D^2}$

注： R 为球体半径， A 为 Hamaker 常数，

D 为球体 (平面) 与平面 (球体) 之间的距离

通过力曲线的测量，可以求出 Hamaker 常数 A 。其公式为

$$(\delta_c)_{jtc} = \frac{1}{2} \left(\frac{AR}{3\beta^2 K_c} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad D_{jtc} = \left(\frac{\beta AR}{3K_c} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (16)$$

如果知道了 β 和 K_c ，并测得 $(\delta_c)_{jtc}$ 和 D_{jtc} ，就可以求出 A 和 R 。

Weisenhorn 等^[13] 第一次在液体中测量了 Si_3N_4 针尖与云母表面间的 Van der Waals 力，由于在空气中毛细管力的影响，空气中测得的 Van der Waals 力为 10^{-7}N ，而在水中测得的为 10^{-9}N 。后来，Weisenhorn 等^[56] 在发展力曲线识别方面作出了重要贡献，他们分别用碳化钨导电针尖和非导电针尖在水、乙醇、甲酰胺 3 种媒介中测量了非金属 / 非金属、非金属 / 金属、金属 / 金属 3 种体系。在水中，非金属 / 金属或金属 / 金属 (在铂或金上测量) 之间的力比非金属 / 非金属之间的力大。作者认为这是由于憎水弯月面力作用的结果。在乙醇中，3 种体系中测得的力大小一致。在甲酰胺中，碳化钨和云母间的力是排斥的，而碳化钨和铂之间的力是强烈吸引的。这又是由于憎水弯月面力的影响，在甲酰胺中比在水中测得的力更小。

一个非常有趣的实验是 Mulvaney 等^[20] 测量油滴 (癸烷) 和玻璃胶体粒子之间的力。由在非常低的扫描频率 ($< 0.5\text{Hz}$) 下得到的力曲线可看出，接触线上有很多的高频震荡，在扫描频率为 (0.5 ~ 2 Hz) 区域内，接触线显示出了许多不规则的空间波。在高的扫描频率下，震荡不再明显。在水中于低扫描频率下测得了玻璃和癸烷之间的 Van der Waals 力，Hamaker 常数为 $6 \times 10^{-21} \pm 3 \times 10^{-21}\text{J}$ ，与理论值 $3 \times 10^{-21} - 7 \times 10^{-21}\text{J}$ 基本相符。

与测量 Van der Waals 力有关的实验说明了 AFM 在研究这个基本的力方面是一个非常有用的工具. 测量能在任何液体中进行. 但是决定 Hamaker 常数并不是一件容易的事, 尽管有几种材料获得的 Hamaker 值与理论模拟的相近. 另外, 存在其他的力, 存在污物, 还有不知道针尖的确切形状, 使得测量增加了困难. 近来在液-液界面的 Van der Waals 力测量已越来越受重视.

3.2.2 双电层力

当固体与液体接触时, 可以是固体从溶液中选择性吸附某种离子, 也可以是由于固体分子本身的电离作用使离子进入溶液, 以致固液两相分别带有不同符号的电荷, 在界面上形成了双电层的结构. 双电层力是由两界面之间存在双电层的原因而产生的. 在 AFM 的测量中经常遇到的是固-液界面, 针尖和样品会因吸附空气中的水汽而在表面形成水膜, 有时还会将针尖和样品置于液相中测量. 因此, 在 AFM 力曲线中要考虑双电层力的影响, 并可通过对双电层力的研究来了解样品的性质. 先以固体表面与电解质溶液相接触为例, 来了解双电层模型及其电荷分布密度.

一般情况下, 静电势能可表示为^[24]

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{e} \log \frac{1 + \gamma e^{-K_D x}}{1 - \gamma e^{-K_D x}} \cong \frac{4k_B T}{e} \gamma e^{-K_D x} \quad (17)$$

式中

$$\gamma = \tanh \frac{e\psi_0}{4k_B T} \quad (18)$$

该式为著名的 Gouy-Chapman 扩散双电层模型. 在 $\gamma \rightarrow 1$ 时, (17) 式可变换为所谓的德拜-休克尔 (Debye-Huckel) 方程

$$\psi(x) \cong \psi_0 e^{-K_D x} \quad (19)$$

式中, ψ 是扩散层内某点的电势 (指两相间因界面上电荷分离产生的相间势差, 也称双电层电势), $1/K_D$ 称双电层的厚度, 也称德拜长度, x 是指扩散层内某点离固体表面的距离.

通常 AFM 针尖和样品具有不同的表面电荷密度, Parsegian 等^[57] 推导出两个电荷密度为 σ_1, σ_2 的半无限大的平表面间 (距离为 D), 单位面积上的双电层力可表达为

$$f_{dl} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0} \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_1 \sigma_2 (e^{K_D D} + e^{-K_D D})}{(e^{K_D D} - e^{-K_D D})^2} \quad (20)$$

如果 $K_D D \gg 1$, 方程 (20) 可变为

$$f_{dl} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0} [(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) e^{-2K_D D} + \sigma_1 \sigma_2 e^{-K_D D}] \quad (21)$$

Butt^[58] 根据上式计算了一个平表面样品 (电荷密度为 σ_s) 和球形针尖 (电荷密度为 σ_T , 半径为 R) 之间的双电层力

$$F_{dl} = \frac{\pi}{\epsilon \epsilon_0 K_D^2} [(\sigma_T^2 + \sigma_s^2) (e^{-K_D R} + 2K_D R - 1) \times e^{-K_D D} + 4\sigma_T \sigma_s (K_D R + e^{-K_D R} - 1) e^{-K_D D}] \quad (22)$$

如果 $K_D R \gg 1$, 方程 (22) 可变为

$$F_{dl} = \frac{2\pi R}{\epsilon \epsilon_0 K_D} [(\sigma_T^2 + \sigma_s^2) e^{-K_D D} + 2\sigma_T \sigma_s e^{-K_D D}] \quad (23)$$

从上述关系式可以推断: 具有不同表面电荷的两个物体之间的双电层力可以是相互吸引的, 也可以是相互排斥的; 而在具有相同表面电荷的情况下, 则总是排斥的.

Raiteri 等^[59] 研究了针尖与 Al_2O_3 和云母表面间的力, 说明了 AFM 在确定这些材料的零电荷点方面的能力. 对于云母基底来说, 当 pH 值在 (6~7) 范围之外, 力总是排斥的, 这意味着针尖与样品总是带有同号的电荷, 零电荷点处 pH 值为 6.5. 在云母表面测得的结果为, 针尖与样品之间的作用力从吸引 (pH ≤ 6.6) 到排斥 (pH $\cong 8$) 变化, 这是与云母总是带负电的事实相符的, 针尖的零电荷点为 pH 值等于 6.5. 对于 Al_2O_3 基底来说, 所测得的力总是排斥的, 最小排斥力在 pH 值等于 4.3, 因此可推知 Al_2O_3 基底的零电荷点在 pH 值在 4 和 5 之间.

相似的结果由 Karaman 等^[60] 用针尖扫描铝基底, 以及由 Tim^[61] 等用针尖扫描云母基底而获得. 在后一工作里, 作者研究了有无电解质存在下, 双电层力随 pH 值的变化关系. 同时也研究了在恒定 pH 值下双电层力随电解质溶液的浓度的变化关系, 得到的力曲线考虑了 Van der Waals 力和双电层力两种力.

Arai 等^[19] 用针尖在缓冲溶液中测量了 Al_2O_3 , SnO_2 和 SiO_2 的零电荷点. 在不同的 pH (2~12) 通过监视排斥或吸引力的振幅而测得了在距离接近于 $0.5K_D$ 处 (为了忽略 Van der Waals 力的影响) 的零电荷点. 对 Al_2O_3 测得的结果与 Raiteri 等的非常相符. 而对 SnO_2 测量的结果是在 pH=6 处是排斥力, 在 pH=10 处是吸引力. 而且作者也研究了用碳氢化合物修饰的 SiO_2 基底上的力与 pH 值的关系. 他们得出在 pH=3 处, 针尖与样品的作用力为吸引力, 在 pH=10 处为排斥力, 并且修饰过的比未修饰的 SiO_2 上的力更强. 这一行为表明未修饰的 SiO_2 表面的电荷密度比碳氢化合物覆盖的 SiO_2 表面电荷密度更高. 当 SiO_2 不带电荷 (pH=6.8) 时, 在两个基底上的力-位移曲线重叠, 表明了有一个小的排斥双电层是由于针尖带电引起的.

人们也在液液界面测量了双电层力。Mulvaney 等^[20]测得了在一个玻璃胶束粒子和一个油滴之间的力曲线。作者选择了 3 种不同的溶液：纯水，1 mM 十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 10 mM NaCl 溶液。在纯水中其作用力是吸引力，但是当盐的含量增加时，他们吸附到油滴上形成了一个带电单分子层，并且产生了排斥的双电层。测量得到油滴的表面能不到 -40 mV，测得的德拜长度是 10 nm，而理论预测的表面能是 -120 mV，德拜长度是 0.3 nm。作者把这些差异归结为 3 个影响因素：(1) 在胶体球和油滴之间的接触线被强烈的振动所影响，这些振动也许来源于扫描速度，也许来源于油水界面的波动；(2) 由于油滴的表面是振荡的，接触线可能与表面电荷无关；(3) 表面活性剂 SDS 很可能分散开，离开双电层作用的区域，以致于表面电荷以不确定的形式而波动，油能流进分散的双电层。

用 AFM 研究双电层力能得出很好的结果。该方法在表征双电层力方面的能力已在很多液体及表面的测量中都得到了证实。这个力随 pH 值、盐浓度的变化关系在几种体系中被广泛地研究。AFM 通常用于测量溶液的德拜长度，确定材料的零电荷点，计算基底表面电荷密度。在液液界面的力，在界面上离子的吸附是最迷人的问题。

3.2.3 憎水亲合力

可以在多种体系中测量到两种憎水物质表面之间的吸引力，但产生这种力的原因并不十分清楚。现有一些假设^[24]，如憎水力是由于水溶液本体水结构与两个憎水表面之间的薄层水结构不同而引起的；也有人认为是憎水表面附近的气穴作用而产生毛细管力的缘故；还有人认为憎水力是由于偶极 - 偶极或偶极 - 电荷的相互作用等等。

由于现有理论尚不能解释一些实验结果，因此有人用经验式来关联有关实验数据。Rabinovich 等^[62]所描述的疏水亲合力的表达式为

$$\frac{F}{R} = C_1 \exp\left(-\frac{D}{D_1}\right) + C_2 \exp(-D/D_2) \quad (24)$$

式中 C_1 和 C_2 分别表示短程、长程作用力的强度， D_1 和 D_2 分别表示各自的衰减长度。短程力指衰减长度为 (1 ~ 2 nm) 的憎水吸引作用。

憎水亲合力也可以通过下面的式子来关联

$$\frac{F}{R} = -\frac{\Gamma}{6D^2} \quad (25)$$

该方程能关联短程和长程作用力，但是也有关于指数上的不确定性，因为指数稍微大于 2 时与实验数据非常相符^[63,64]。

Rabinovich^[62]等测量了石英板与玻璃胶体针尖之间的疏水力。他们测量曲线上的跳触来关联下面的参数

$$(C_{1,2})_{jtc} = -\frac{k_c D_{1,2}}{R} \exp\left(\frac{D_{jtc}}{D_{1,2}}\right) \quad (26)$$

$$(\Gamma)_{jtc} = \frac{3k_c D_{jtc}^3}{R}$$

下标“jtc”表示上面这些值是通过“跳”的方法得来的。

参数 C_1 , C_2 和 Γ 也可以通过关联整个曲线来计算。作者认为“跳”的方法没有比通过关联整个曲线算的结果更为准确。

Tsao 等^[22]研究了温度和碳氢化合物链长对憎水力的影响。他们在几种表面活性剂溶液中用针尖扫描云母表面收集了一些力 - 位移曲线。所有的可能情况都探索到了，例如：未修饰的针尖与憎水的云母之间，憎水的针尖与未修饰的云母之间，针尖和云母都用憎水表面活性剂包覆的情况。所使用的表面活性剂的链由短到长的顺序依次为：二羟基廿二酸 (DHDA)，双甲基廿八烷基铵 (DODA)，二乙基苯胺 (DEDA)，和十二烷二元酸 (DDDA)。

研究表明：在水中、室温下，链最短的 DHDA 与针尖间的力较弱，憎水云母和修饰的针尖间的力比未修饰的憎水针尖与憎水云母间的力更弱。在对称性条件下，测得的力更弱。当温度升高时，DHDA 和 DODA 两者仅仅显示了 Van der Waals 吸引作用，然而与 DEDA 测得的力的大小相等，这个结果与在水中碳氢化合物的链转变温度密切相关。

憎水亲合力也可出现在乙二醇溶液中。在这个溶液中，在 DDDA 和 DEDA 测得的力的大小相等，而在 DODA 测定的力更小。事实上，DODA 在乙二醇中的溶化温度同 DHDA 在水中 (34° 和 35°) 是相当接近的。在不同的溶液中观察到的憎水力与水中观察到的不同表明：这种力不仅是由于水的结构改变的结果，还是与固体的相有关的；接近熔点，这种力就会消失。在水或乙二醇中，当一个未修饰的针尖靠近聚四氟乙烯或聚乙烯基底时，观察到了非长程吸引的憎水力，表明这两个聚合物表面不具有产生憎水亲合性的特异的分子结构。最后这个力也随盐的浓度而变化。

Mantel 等^[23]测量了硅烷处理过的玻璃胶束粒子和不锈钢基底之间的力。他们发现在没有处理过的不锈钢上 (含有一定数量的亲水钾盐 (2%)) 扫描没有观察到憎水力的出现。而经氩等离子体处理过的不锈钢上，由于不存在钾盐，憎水亲合力开始出现。他们认为，当亲水和憎水基团亲近表面时，吸引的憎水力和排斥的水合力两者来源于水分子结构的改变，而不

是一个简单的加成。

人们也对胶体粒子和空气泡间的憎水力进行了研究。Butt^[65] 获得了在玻璃胶体粒子和水中空气泡间的力 - 位移曲线和力 - 时间曲线。当玻璃粒子是亲水时, 力 - 位移曲线显示出了一个排斥区域, 在接触线上看到了几个振荡; 当力低于一定的域值时, 这些振荡是可以重复的。如果力超过域值时振荡出现了磁滞现象, 这是因为粒子进入了这个气泡。当玻璃粒子是憎水时, 曲线会完全不同。一个强烈的吸引力使得针尖被吸进气泡, 需要一个非常高的力才能使针尖脱离气泡, 从力 - 时间曲线上可以看出有一个加速振荡行为, 计算得到的吸引力在 (800 ~ 1000 nN) 之间。同时他们也考虑了玻璃粒子和水滴间的力。

Ducker 等^[66] 获得了胶束粒子和水中空气泡之间的力 - 位移曲线。当硅胶体粒子是憎水时, 他们的结果与 Butt 的结果非常相符。他们也测量了一个亲水的硅胶体粒子与气泡间的吸引力为 -0.2 mN/m 。在针尖跳触之后, 从曲线的接触线上可以求得空气泡的硬度为 $(0.065 \pm 0.005 \text{ N/m})$ 这个接触线可能是由于在硅纳米粒子和空气泡间存在一层薄的湿性薄膜。需要挤出硅粒子的排斥力是与高表面能有关的, 不能通过需要挤出湿性薄膜的力和 DLVO 力之和来说明这个排斥力。这两个力的总和所得的跳出距离是 26 nm, 但是实际测出的跳出距离为 44 nm。通过测量在不同盐浓度下跳进的距离, 作者确信这个力不是静电力。当 SDS 被吸附在空气 - 水界面时, 力变成了排斥的, 这与任意距离内的 DLVO 理论计算的结果基本相符, 其偏差不到 2 nm, 偏差也是排斥力。这些测量的力根据毛细管力来解释, 当针尖远离样品时, 空气泡润湿了针尖, 产生了一个吸引力。他们认为憎水力是由于在两个表面间的空气泡微泡形核而引起的。

Teschke 等^[67~70] 在水溶液中测得了憎水表面间力 - 距离的曲线。通常这个力的振荡是由于界面水结构改变而引起的静电力的原因。在一个界面区域内的电场是表面极化残基影响的结果, 他们认为浸到水中的憎水表面的极化 (水合) 主要是由水的结合能直接驱动的。在界面上的极化电荷和相应的溶剂分子的极化电荷耦合得到的最简单的静电力被表述为空间变化的压电常数 ϵ_{int} 。为了澄清长程吸引力的起源, 他们测量了下列界面上的不同压电常数: 水 / 空气, 水 / CTAB (溴化十六烷三甲基铵) 修饰云母和水 / 憎水硅基底。

目前对憎水亲合力的研究引起了包括化学、材料、物理、生物在内的科学家们的广泛兴趣, 但是憎水亲合力的本质还有待进一步的研究。外界条件 (例

如温度, 电场, 磁场, 紫外光等) 对憎水特性的影响研究报道很少, 但这些都是很重要的影响因素。

3.2.4 Casimir 力

1948 年, 物理学家 Casimir^[71] 预言在两个中性金属板间存在引力。他认为, 如果使两个不带电的金属薄盘紧靠在一起, 较长的波长就会被排除出去; 接着, 金属盘外的其他波就会产生一种往往使它们相互聚拢的力, 金属盘越靠近, 两者之间的吸引力就越强。当两块不带电荷的导体板距离非常接近时, 它们之间会有非常微弱但仍可测量的力, 这就是 Casimir 效应。一般认为, Casimir 效应是由真空能 (vacuum energy) 引起的。

两个面积为 A 的完美金属平面, 间距为 d 处的 Casimir 力为^[71]

$$F(d) = (-\pi^2 \hbar c / 240)(A/d^4) \quad (27)$$

其中 \hbar 是标准普朗克常数, $\hbar = h/2\pi$, h 是普朗克常数, c 是光速单位, 显然 F 是 d 的函数, 仅当 $d < 1 \mu\text{m}$ 时 F 是可以测量的。因为实验很难设置两个平面间距小于 $1 \mu\text{m}$ 。因此, 有必要用一个直径为 R 的金属球替代其中的一个平板, 要求 $R \gg d$ 。这样修正后的 Casimir 力为^[72]

$$F_c^0(d) = -\frac{\pi^3}{360} R \frac{\hbar c}{d^3} \quad (28)$$

当希望表面形成一个电磁波的边界时, 由于金属的有限可导性有一个修正。这是基于金属折射的自由电子模型的二次修正^[73], 对于一定的金属等离子频率 ω_p

$$F_c^p(d) = F_c^0(d) \left[1 - 4 \frac{c}{d\omega_p} + \frac{72}{5} \left(\frac{c}{d\omega_p} \right)^2 \right] \quad (29)$$

对于给定的 d , 也有从表面的粗糙度导出的修正^[73,74]

$$F_c^R(d) = F_c^p(d) \left[1 + 6 \left(\frac{A_r}{d} \right) \right] \quad (30)$$

式中 A_r 为平均的粗糙度, 也有有关温度的修正^[72]

$$F_c(d) = F_c^R(d) \left[1 + \frac{720}{\pi^2} f(\xi) \right] \quad (31)$$

式中 $f(\xi) = (\xi^3/2\pi)\xi(3) - (\xi^4\pi^2/45)$

$$\xi = 2\pi k_B T d / \hbar c = 0.131 \times 10^{-3} d \text{ nm}^{-1}$$

当 $T = 300 \text{ K}$ 时, $\xi(3) = 1.202 \dots$ 是黎曼 zeta 函数, k_B 是玻尔兹曼常数。

在用原子力显微镜测量 Casimir 力方面, 最有代表性的实验是由 Mohideen 等^[75~77] 完成的。该研究

组报道了用原子力显微镜测量 Casimir 力, 在最小的距离处数值精度为 1%. Sparnaay 提出 3 个重要条件, 例如使用非反应和清洁的金属表面, 在两表面接触时平均表面距离按文献 [76, 77] 中的方法确定, 能不依赖于 Casimir 力而独立测量静电能.

Mohideen 等 [75] 用原子力显微镜测量了球体和平板之间的力, 其测量范围在 (0.1 ~ 0.9 μm) 之间. 实验结果与当前的理论计算结果基本一致. 后来, 他们 [76] 改进了实验条件, 测量了铝包覆的金属球和平面间的 Casimir 力. 改善后的实验条件主要包括使用平滑的金属包覆平面, 降低噪音, 降低系统误差以及独立地测量了表面间的距离. 他们 [77] 也测量了金包覆的球体与平板之间的 Casimir 力. 使用金包覆的表面避免了解释测量过程中的一些理论方面的不确定性.

Casimir 效应是一个交叉学科课题, 它在许多物理领域起着重要作用 [78], 诸如量子场理论、凝聚态物理、原子与分子物理、引力与宇宙论以及数学物理等.

作为宏观量子效应, Casimir 效应的出现对于微 / 纳机电系统 (MEMS/NEMS) 有着十分重要的影响. 当尺度在亚微米级的机械构件, 如薄膜、微梁等在加工和运动过程中时, Casimir 效应使“黏附”现象极易发生, 并由此产生失效, 因此研究 Casimir 效应对 MEMS 的影响有着非常实际的意义. 而在带来不利影响的同时, Casimir 效应也能用来设计新型的 MEMS/NEMS 器件. 最近, Casimir 横向力和斥力的研究成为新的重点, 对这些 Casimir 效应的力学行为的研究为新型的微器件和纳器件的设计应用提供理论基础.

3.2.5 单键力

当 AFM 针尖 (或用末端带有官能团 (例如某些特征反应的原子 (如卤素原子)、原子团 [如 -OH (羟基)、-COOH (羧基)] 或某些特征化学键结构 [如 >C=C< (双键)、 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (叁键)] 等, 这些原子、原子团或特征结构的存在, 决定着化合物的一些主要性质, 因此将上面原子、原子团或化学键结构称为官能团) 的自组装单分子膜修饰的针尖) 从修饰基底表面提拉时, 在针尖和样品间就会产生黏附力. 如果力的测量在液体中进行, 那么在针尖和样品间就不会存在毛细管力, 黏附力只能来源于针尖和样品上化学基团间的相互作用. 测量单键力最常用的方法是 Poisson 统计方法. Poisson 统计方法 [79~86] 基于下列两点假设: (1) 由 AFM 力曲线测得的黏附力 F 是许多分立的化学键作用和非共价键作用 (如氢键, Van der Waals 力等) 的总和. 每对基团间的总的相互作用

用抽象为单键力. (2) 所有的单键力 F_i 具有相同的数值. 该方法涉及多组黏附力的测量值. 在针尖和样品接触面积保持相对恒定的情况下, 多次测量黏附力可以得到一组分立的数值. 在样品的不同位置重复这一过程, 就可得到多组分立的黏附力值. 在每一组测量中, 在针尖提拉点 (pull-off point) 处发生相互作用的基团对的数目 n 将服从 Poisson 分布, 这一分布可表示为

$$P(n) = \frac{(n_{av})^n}{n!} e^{-n_{av}}, \quad \sigma_n^2 = n_{av} \quad (32)$$

其中, $P(n)$ 表示形成某一数目的键的几率, σ_n^2 和 n_{av} 分别表示在提拉点处形成的许多键的方差和平均数. 如果将任何可能的非特异性的力 (nonspecific force) F_0 (不包含化学键, 氢键和 Van der Waals 力) 考虑进去, 那么每组测量的黏附力值遵从下列方程

$$\begin{aligned} F_{av} &= n_{av} F_i + F_0 \\ \sigma_F^2 &= (\sigma_n F_i)^2 = n_{av} F_i^2 \end{aligned} \quad (33)$$

其中 F_{av} 和 σ_F^2 分别表示每组测量中黏附力的平均值和方差. 由方程 (33) 可进一步得到下列方程

$$\sigma_F^2 = n_{av} F_i^2 = F_{av} F_i - F_i F_0 \quad (34)$$

很明显, 分别以 σ_F^2, F_{av} 为纵, 横坐标作图, 就可以得到一条斜率和截距分别为 F_i 和 $-F_i F_0$ 的直线. 这样, 利用多组测量数据就可以获得单键力 F_i .

Beebe 及其合作者 [79~86] 研究了许多自组装单分子膜 (SAM) 间的单键力, 这些 SAM 具有各种不同的末端官能团. 最先见诸报道的是对末端为 -COOH, -OH, -CH₃ 等基团的硫醇分子的研究 [79], 他们详细研究了这些分子在水、1-丙醇和环己烷等溶剂中的单键力. 结果表明, 若针尖和基底 (都先镀上金层) 都修饰上 HS(CH₂)₁₀COOH 分子, 测得的单键力分别为: 在水中是 (16.6 \pm 1.8) pN, 在 1-丙醇中是 (57.1 \pm 10.3) pN, 在环己烷中是 (70.6 \pm 2.4) pN. 与之对比, 不被任何分子修饰的针尖和镀金基底间的单键力分别是 (59.7 \pm 4.2) pN (水中) 和 (229.2 \pm 4.2) pN (1-丙醇中). 他们将推引得到的各种溶剂条件下的 -COOH 间的单键力主要归结为 -COOH 间的氢键作用, 并根据不同溶剂介电常数的差异外推得到了真空中 -COOH 间的单键力为 (114 \pm 7) pN, 进而估算出了 -COOH 间的氢键能为 (7.6 \pm 0.4) kJ/mol.

另外, 将测得的总的黏附力值除以单键力得到了提拉点处发生相互作用的 -COOH 基团对数 n . 结果表明, 基于每组黏附力测量值的 n 服从 Poisson 分布, 在 n_{av} 的右端显示出相对较长的拖尾, 这是 Poisson 分布的标准特征. 实验测量和利用上面的理论分析得到的结果吻合得较好. 令人感兴趣的是, 他们甚

至可以从不同溶剂下的力曲线的逼近部分推断出相互作用的性质(斥力或引力),并对这些相互作用进行了理论拟合.结论为:以 $-\text{COOH}$ 修饰的针尖和基底表面间的相互作用在水中是斥力(许多力的总和,如静电斥力,静电双层斥力,水合层斥力等),而在环己烷中却是引力(氢键作用).

Poisson 统计方法不仅可以用于测量含各种末端官能团的有机单分子膜间的单键力,还可以用于测量生物分子间的单键力.生物分子间的高特异性相互作用,诸如抗原-抗体,配体-受体和 DNA-DNA 等的相互作用,在许多生物功能的分子识别过程中扮演着重要角色.例如,基因表达,酶的催化和有机体的自我保护等都依赖于这种相互作用. Lo 等^[83]首次用 Poisson 统计方法研究了生物素与抗生物素蛋白,抗生蛋白链菌素间的单分子相互作用力,其值分别为 (173 ± 19) pN 和 (326 ± 33) pN.更为重要的是,他们由此还得出一个相当诱人的结果,即只要满足低成键几率这一条件,大量生物分子间的相互作用都可以利用 Poisson 统计方法推求得到.后来他们研究了温度^[84]对生物素与抗生物素蛋白之间的力的影响.此外,他们也用 Poisson 方法研究了生物分子的键断裂^[85,86]情况.有关这方面的详细综述可参看文献^[87].

以上所有这些实验论及了特殊力的确定,表明了基于针尖的化学修饰的重要性.因为功能化的针尖具有化学选择性,很大程度上增加了 AFM 研究生物相互作用和分子识别机制的能力.

总之,表面力和分子间力的测量都离不开针尖与样品间的相互作用.当前研究针尖有关的力学及物理、化学行为已经成为比较活跃的研究领域,但是对发生于针尖与样品间的力与外场的强耦合作用目前研究甚少.

3.3 化学力滴定

利用单分子膜修饰的 AFM 针尖作为化学反应针尖,可以研究表面局域酸碱性质. 1997 年北京大学纳米科技中心的刘忠范^[88]和哈佛大学的 Charles.M.Lieber 教授^[32,89]分别独立地提出了“化学力滴定”的概念,即通过测定化学修饰的 AFM 针尖与样品间的粘滞力,连续跟踪自组装单分子膜的末端官能团在不同 pH 值溶液中的电离过程.当针尖与被测样品接触后再拉开时,随着末端官能团电离状态的变化,针尖与样品间的相互作用亦发生显著的改变,因此可通过粘滞力的测定来跟踪表面解离过程,最后给出表面解离常数,也就是表面上的官能团电离一半时溶液本体的 pH 值,通常用 $pK_{1/2}$ 表示.因为是测量力的变化,我们称之为“力滴定”^[27].

Lieber 等^[89]详细地综述了化学力显微镜应用的许多方面,包括测量分子自组装体间的力,不同官能团间的黏附力和摩擦力,化学力滴定等.测量的黏附力用一个接触力学模型来解释,该模型包含了双电层自由能的影响.排斥静电力和黏附力数据作为离子强度的函数,这一关系被用于说明双电层的特性.随 pH 值而变化的摩擦力作为加载的函数,对一定的 pH 值,这些数据是与加载线性有关的,其斜率为摩擦因子.

后来, Zhang 等^[90]研究了用 $-\text{NH}_2$ 基共价组装的单分子膜的力滴定,他们测量了经金包覆后用 $-\text{OH}$ 官能团修饰的针尖与用 $-\text{NH}_2$ 官能团修饰的硅基底间的黏附力.从黏附力-pH 曲线上获得的解离常数为 7.4,这与从传统的接触角滴定方法得到的 7.6 非常接近.他们认为这个值是相应的本体溶液的 pH 值,即在界面的官能团电离一半的值.

Zhang 等^[91]在确认 11-硫-11-烷基-1-磷酸在自组装膜里的离子化状态时,由测得的力滴定曲线确认了这个双质子酸的离子化状态.在低离子强度(10^{-4}M)的缓冲溶液中,由于两个羟基的离子化而产生了两个峰,从力滴定曲线上读得两个峰值为 pH 在 4.5 和 8.4 处,这稍微高于溶液中游离羟基的解离常数.他们认为这是由于在针尖和基底之间的离子、中性基团间氢键强度的增加,以及在两个纯负电表面氢键和静电排斥的竞争增强的结果.而在高离子强度(10^{-1}M)下,由于形成了双电层,在针尖和样品间的吸引力突然降低,因而力滴定曲线也突然的改变.

以化学修饰过的针尖与样品相互作用的力学行为而发展起来的化学力滴定法已经被大量的实验事实证实是研究表面局域酸碱性质的很有效方法.但是操作复杂,为了保证数据的有效性,常常在一个 pH 点扫描 300 次以上,然后取平均值.而且在利用针尖和样品之间的粘滞力来跟踪表面基团解离过程,表面附近的氢离子浓度难以求得,研究者只是以体相溶液的氢离子浓度来代替参与平衡的氢离子浓度,使得力滴定所得到 $pK_{1/2}$ 只是表面的表观解离常数,与表面的真实解离常数 pK 稍有差别.

3.4 表面化学识别

AFM 针尖经化学修饰后,赋予了一定程度的“分子识别”功能,可以对表面进行化学组分成像和力学、化学、物理性质进行测量.哈佛大学的 Lieber 研究小组^[31]是开展这方面工作的先驱.他们把沉积有金的针尖浸到硫醇溶液中一段时间,然后用不同的化学官能团修饰;基底用溅射有金的硅片及未溅射金的硅片,分别用硫醇和硅烷处理.在乙醇溶液中扫描所得的力-位移曲线表明不同官能团间的力的大小

关系为： $\text{COOH}/\text{COOH} > \text{CH}_3/\text{CH}_3 > \text{COOH}/\text{CH}_3$ 。结果发现测量到的黏附力与 JKR 理论预测的非常相符，这就表明在乙醇中测得的黏附力与分子基团的表面自由能有关。从所测得的摩擦力图上也可以看到类似的结论。针尖与样品表面之间的粘滞力的差异可以看作是一种间接意义上的化学识别。

在大气环境下，针尖和样品表面由于毛细作用力很容易吸附水分子和其他污染物，并且毛细作用力比特殊化学相互作用力大一个数量级，使结果难以分析，所以大多数的研究是在液相中进行的^[27]。在液体中，溶解的离子和其他带电基团间的静电力起着重要作用。Nakagawa 等^[92]首先在乙醇中测定了末端基团为 $-\text{CH}_3$ 的硅烷化针尖与末端基团为 $-\text{CH}_3$ 的硅烷化基底之间的粘滞力，发现粘滞力随着碳链的增长而增大，而同样的针尖与未修饰的 SiO_2 表面之间的粘滞力几乎为零。另外，他们^[93]还研究了乙醇，辛烷，全氟辛烷中的 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CF}_3$ 基团之间的粘滞力。

哈佛大学的 Lieber 小组^[31]拓展了这一方面的工作，他们将镀金 AFM 针尖修饰上功能化的硫醇单分子层，研究了羧基和甲基官能团的粘滞力和摩擦力，建立在不同官能团之间的摩擦性质的差异基础上，实现了 AFM 真正意义上的表面化学识别功能。后来，他们还将碳纳米管修饰到针尖上^[94]，利用碳纳米管末端羧基的反应性引入其他功能团，实现了更高分辨率的表面化学识别。

表面化学识别常常是和化学力滴定结合在一起研究的。表面化学识别跟化学力滴定相似，都是以针尖与样品间的力学行为为基础而进行研究的，但有一点区别：表面化学识别一般要对基底做一些特殊的加工，然后修饰不同的官能团，经过扫描可获得明暗相间的图形。

3.5 针尖与基底材料对测量力的影响

无论测量表面力，还是分子间力以及进行化学力滴定、表面化学识别研究等，都涉及到针尖与基底材料的选择问题。在用针尖测量力的过程中会受到很多因素的影响，如采用不同材料的针尖测量某一作用表面上的力会得到不同的结果；采用同一材料做成的不同形貌尖端的针尖也会有不同的结果出现；有时即使采用同一材料、相同形貌的针尖我们往往也很难得到一致的结果，这主要是由于针尖表面的缺陷对针尖/样品表面都会有影响。另外，选择不同的基底往往得不到相同的结果，这就涉及到基底材料对样品-针尖之间的力的影响。

实验上常用的针尖材料有硅针尖， Si_3N_4 针尖，以及为特殊目的设计的镀有各种金属以及经自

组装膜修饰过的针尖^[28~32]，粘结有胶体粒子的针尖^[34~42]，近年来已经成功将碳纳米管修饰到商用针尖上^[42~46]等。因此选择什么样的针尖要根据研究的目的而定，同一组实验为了不使实验造成比较大的误差，最好使用同一针尖。

基底材料对测量作用力也有很大的影响。无论测量力还是形貌表征，最常用的基底材料有高定向热解石墨 (HOPG)、云母、玻璃；另外，单晶硅，沸石以及 MoS_2 也是可供选择的基底。选择一个基底首先考虑的问题就是它的平整度，一般认为至少需要几百个纳米才可用。对蛋白质和 DNA 成像与力测量，最受欢迎的基底是云母，因为云母表面带负电。特别用 NiCl_2 处理过的云母表面能很好的固定 DNA 分子，这可能是由于吸附在云母表面的 Ni 离子存在 d 电子轨道的原因^[95]。

云母和玻璃表面通常被包覆一层金来建立连接其他的特异官能团，进行对应性质的力的测量，比如将硫醇分子组装到金表面来测量单键力等^[79~86]。玻璃表面适合用硅烷试剂来修饰，再进行不同的功能化组装。

Sagvolden 等^[96]用 AFM 研究了玻璃和聚苯乙烯表面的特征蛋白质黏附力的差异时发现：蛋白质在疏水表面比亲水表面吸附得更好。在疏水的聚苯乙烯表面的黏附力取决于蛋白质结构的坚硬程度，而在亲水的玻璃表面，蛋白质和玻璃表面的电荷显得尤为重要。Kowalewski 等^[97]采用云母和石墨两种基底，使用 AFM 研究了阿尔茨海默氏 β 淀粉缩氨酸 ($A\beta$) 在不同基底上的聚集动力学。研究发现：在亲水的云母表面， $A\beta$ 形成了微粒状，准胶束的聚集结构，当 $A\beta$ 浓度更高时，它们会形成线性组装体。相比之下，在疏水的石墨基底上， $A\beta$ 会形成一致的，伸长的片状结构。这种聚集结构直接与针尖和 $A\beta$ 间的作用力有关，但是同时基底也非常明显地影响着这种作用。

总之，进行针尖的化学物理力学研究中，我们要根据实验目的，尽量简化实验过程，力求实验的准确性而确定选择什么样的针尖与基底材料。

4 结 语

本文主要介绍了探针技术与表面化学物理力学方面的一些研究情况：化学力滴定，表面化学识别，以及表面力及分子间力的测量等。其中表面力和分子间力的研究是最为活跃的领域。

另外，AFM 力曲线也可以用于测量空气中的毛细作用力（由于吸附在样品表面的一薄层水蒸汽产生的力）与库仑力；还可以测量由于两个亲水表面之间产生的水合力；以及由于物体表面带有能伸向溶液的

基团,当两表面接近时,因为基团间的作用而产生的空间作用力等。

利用 AFM 测量力的特性,在生物学方面也有着非常重要的用途.因为生命科学是研究纳尺度相互作用的自然舞台.无数的生物过程,如 DNA 的复制,蛋白质的合成,药物作用以及其它众多的过程都与分子间息息相关.而 AFM 能够探测到 nN 甚至 pN 的力,因此 AFM 便成为测量这些相互作用的非常出色的工具。

人们也开始利用了悬臂的传感特性,即利用它的纳传感特性进行化学蒸汽以及对吸附分子的检测.因此,这些物理、化学、或生物化学过程可以直接的转变为纳尺度的机械运动.我们把针尖与样品相互作用下,在外界条件诱导参与下的一系列力学行为,以及

以物理、化学、生物、力学交叉学科为基础而出发的研究领域概括为“针尖力学”,简述为图 2。

总之,探针技术与表面物理、化学、力学、以及生物等学科结合,尤其 AFM 利用对 nN 以及 pN 的力的敏感性,使得人们能够测量原子、分子以及纳尺度上的黏附、弹性等力学参数,通过这些测量有助于我们观察、思考和理解化学、生物及物理世界的一些过程和行为.另外,随着原子力显微镜显微与力曲线表征技术的发展,必然会建立一套可行的方法,将来用力曲线会表征材料的更多的性能.同时在结合多场(如磁场、电场、超声等)的情况下,针尖与样品相互作用的研究将会是以后力学交叉学科研究的重点和热点。

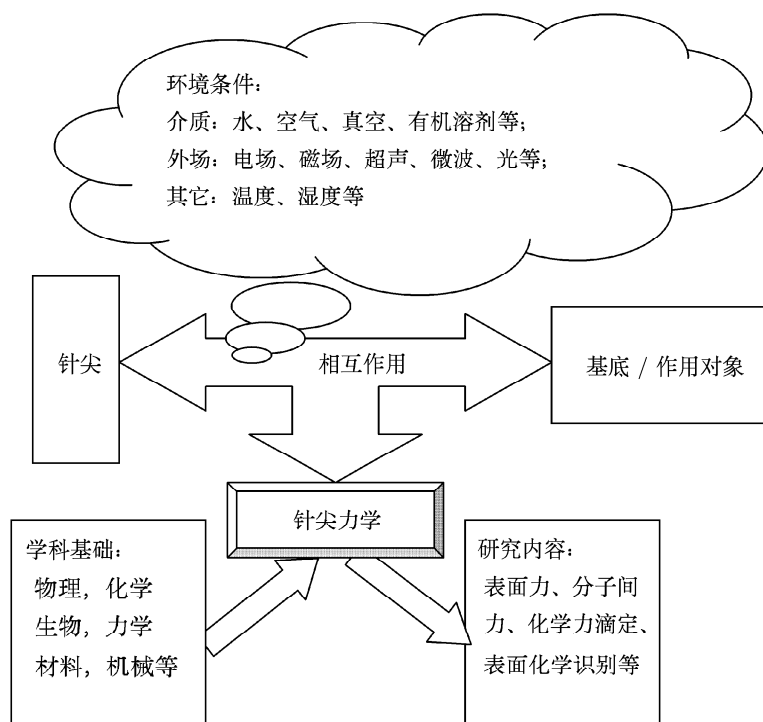


图 2 针尖力学的概念、学科基础及研究内容

参 考 文 献

- 1 Binning G, Quate C F. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 1986, 56: 930~933
- 2 Yuba T, Kakimoto M, Imai Y, et al. Direct observation of phase-separation in LB film composed of polyamic acid long alkyl amine salts by using friction force microscope (FFM). *Chemistry Letters*, 1993, 22(9): 1635~1636
- 3 Meurk A. Microscopic stick-slip in friction force microscopy. *Tribology Letters*, 2000, 8(2-3): 161~169
- 4 Rugar D, Mamin HJ, Guethner P, et al. Magnetic force microscope—general principles and application to longitudinal recording media. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68 (3): 1169~1183
- 5 Kuo S C, Sheetz M P. Force of single kinesin molecules measured with optical tweezers. *Science*, 1993, 260: 169~170
- 6 Svoboda K, Schmidt C F, Schnapp B J, et al. Direct observation of kinesin stepping by optical trapping interferometry. *Nature*, 1993, 365: 721~727
- 7 Perkins T, Smith D E, Chu S. Direct observation of tube-like motion of a single polymer chain. *Science*, 1994, 264: 819~822
- 8 Yoshizawa H, Mcguigan P, Israelachvili J. Identification of a second dynamic state during stick-slip motion. *Science*, 1993, 259: 1305~1308
- 9 Thomas R C, Tangyunyong P, Houston J E, et al. Chemically-sensitive interfacial force microscopy: Contact potential measurements of self-assembling monolayer films. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98: 4493~4494
- 10 Evans E, Berk D, Leung A. Detachment of agglutinin-

- bonded red blood cells. I. Forces to rupture molecular-point attachments. *Biophysical Journal*, 1991, 59: 838~848
- 11 Putman C, Vanderwerf K, Degrooth B G, et al. Viscoelasticity of living cells allows high-resolution imaging by tapping mode atomic-force microscopy. *Biophysical Journal*, 1994, 67(4): 1749~1753
 - 12 Nemes C, Rozlosnik N, Ramsden J J. Direct measurement of the viscoelasticity of adsorbed protein layers using atomic force microscopy. *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 1999, 60(2): R1166~1169
 - 13 Weisenhorn A L, Hansma P K, Albrecht T R, et al. Forces in atomic force microscopy in air and water. *Applied Physics Letters*, 1989, 54(26): 2651~2653
 - 14 Mate C M, Lorenz M R, Novotny V J. Atomic force microscopy of polymeric liquid films. *Journal of Chemical Physics*, 1989, 90(12): 7550~7555
 - 15 Burnham N A, Colton R J. Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1989, 7: 2906~2913
 - 16 Cohen S R, Neubauer G, McClelland G M. Nanomechanics of a Au-Ir contact using a bi-directional atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1990, 8: 3449~3454
 - 17 Cappella B, Baschieri P, Frediani C, et al. Force—distance curves by AFM: A powerful technique for studying surface interactions. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine*, 1997, 16(2): 58~65
 - 18 Meurk A, Luckham, P F, Bergstrom L. Direct measurement of repulsive and attractive van der Waals forces between inorganic materials. *Langmuir*, 1997, 13: 3896~3899
 - 19 Arai T, Aoki D, Okabe Y, et al. Analysis of surface forces on oxides in aqueous solutions using AFM. *Thin Solid Films*, 1996, 273(1-2): 322~326
 - 20 Mulvaney P, Perera J M, Biggs S, et al. The direct measurement of the forces of interaction between a colloid particle and an oil droplet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 183: 614~616
 - 21 Tsao Y H, Yang S X, Evans D F. Interactions between hydrophobic surfaces: Dependence on temperature and alkyl chain length. *Langmuir*, 1991, 7: 3154~3159
 - 22 Tsao Y H, Evans D F, Wennerstrom H. Long-range attractive force between hydrophobic surfaces observed by atomic force microscopy. *Science*, 1993, 262: 547~550
 - 23 Mantel M, Rabinovich Y I, Wightman J P, et al. A study of hydrophobic interactions between stainless steel and silanated glass surface using atomic force microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 170(1): 203~214
 - 24 Cappella B, Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 1999, 34(1-3): 1~104
 - 25 华杰, 徐盛明, 徐景明等. 原子力显微镜测定力-距离曲线的原理和应用. *金属矿山*, 2003, 319: 25~30.
 - 26 白春礼, 田芳, 罗克. 扫描力显微术. 北京: 科学出版社, 2000. 146~147
 - 27 黄惠忠等编著. 纳米材料分析. 北京: 化学工业出版社. 2003. 77~89
 - 28 Noy A, Frisbie C D, Rozsnyai L F, et al. Chemical force microscopy: exploiting chemically-modified tips to quantify adhesion, friction, and functional group distributions in molecular assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(30): 7943~7951
 - 29 张华, 何会新, 刘忠范. 化学力滴定技术: 一种新的测定自组装膜表面解离常数的方法. *电子显微学报*, 1999, 18(1): 53~57
 - 30 Ruhrig M, Porthun S, Lodder J C. Magnetic force microscopy using electronbeam fabricated tips. *Review of Scientific Instrument*, 1994, 65 (10): 3224~3228
 - 31 Frisbie CD, Rozsnyai LF, Noy A. Functional group imaging by chemical force microscopy. *Science*, 1994, 265: 2071~2074
 - 32 Vezenov D V, Noy A, Rozsnyai L F, et al. Force titration and ionization state sensitive imaging of functional groups in aqueous solutions by chemical force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119: 2006~2015
 - 33 傅强, 张华, 何会新, 刘忠范. 化学力显微镜对 - 巯基正十一胺自组装单分子膜的力滴定研究. *高等学校化学学报*, 2000, 21(11): 1738~1741
 - 34 Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Direct measurements of colloidal forces, using an atomic force microscope. *Nature*, 1991, 353: 239~241
 - 35 Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Measurement of forces in liquids using a force microscope. *Langmuir*, 1992, 8: 1831~1836
 - 36 Toikka G, Hayes R H. Direct measurement of colloidal forces between mica and silica in aqueous electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 191: 102~109
 - 37 Larson I, Drummond C J, Chan D Y C, et al. Direct force measurements between silica and alumina. *Langmuir*, 1997, 13(7): 2109~2112
 - 38 Braithwaite G J C, Howe A, Luckham P F. Interactions between poly(ethylene oxide) layers adsorbed to glass surfaces probed by using a modified atomic force microscope. *Langmuir*, 1996, 12(17): 4224~4237
 - 39 Yoon R H, Flinn D H, Rabinovich Y I. Hydrophobic interactions between dissimilar surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 185: 363~370
 - 40 Hillier A C, Kim S, Bard A J. Measurement of double-layer forces at the electrode/electrolyte interface using the atomic force microscope: potential and anion dependent interactions. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100: 18808~18817
 - 41 Pinot E, Lesniewska E, Goudonnet J P, et al. Investigations of surface forces between gypsum microcrystals in air using atomic force microscopy. *Langmuir*, 2000, 16: 4237~4244
 - 42 Nguyen A V, Nalaskowski J, Miller J D, et al. Hydrodynamic interaction between an air bubble and a particle: atomic force microscopy measurements. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2004, 28: 387~394
 - 43 Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, et al. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*, 1996, 384: 147~150
 - 44 Hafner J H, Cheung C L, Lieber C M. Growth of nanotubes for probe microscopy tips. *Nature*, 1999, 398: 761~762
 - 45 Cheung C L, Hafner J H, Odom T W, et al. Growth and fabrication with single-walled carbon nanotube probe microscopy tips. *Applied Physics Letters*, 2000, 76: 3136~3138
 - 46 Yang Y, Zhang J, Nan X, et al. Toward the Chemistry of Carboxylic Single-Walled Carbon Nanotubes by Chemical Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 4139~4144
 - 47 杨延莲, 张锦, 南小林等. 针尖化学方法研究单壁碳纳米管末端羧基的解离性质. *高等学校化学学报*, 2002, 23: 469~471
 - 48 Hertz H. Ueber die beruehrung fester elastische koerper. *J Reine Angew Math*, 1882, 92: 156~171
 - 49 Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P. Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 53(2): 314~326

- 50 Johnson KL, Kendall K, Roberts A D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 1971, 324: 301~320
- 51 Burnham N A, Kulik A J. Handbook of Micro/Nanotribology. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1999. 247~271
- 52 Maugis D. Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a Dugdale model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 150: 243~269
- 53 Israelachvili J N. Intermolecular and Surface Forces. 2nd ed. London: Academic Press, 1992
- 54 London F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, 1937, 33: 8~26
- 55 Derjaguin B V. Untersuchungen über die reibung und adhäsion. *Kolloid-Zeitschrift*, 1934, 69 155~164
- 56 Weisenhorn A L, Maivald P, Butt H J, et al. Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic force microscope. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1992, 45: 11226~11232
- 57 Parsegian V A, Gingell D. On the electrostatic interaction across a salt solution between two bodies bearing unequal charges. *Biophysical Journal*, 1972, 12: 1192~1204
- 58 Butt H J. Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope. *Biophysical Journal*, 1991, 60: 1438~1444
- 59 Raiteri R, Martinoia S, Grattarola M. pH-dependent charge density at the insulator-electrolyte interface probed by a scanning force microscope. *Biosensors and Bioelectronics*, 1996, 11(10): 1009~1017
- 60 Karaman M E, Pashley R M, Waite T D, et al. A comparison of the interaction forces between model alumina surfaces and their colloidal properties. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 1997, 129-130: 239~255
- 61 Senden T J, Drummond C J. Surface chemistry and tip-sample interactions in atomic force microscopy. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 1995, 94: 29~51
- 62 Rabinovich Y I, Yoon R H. Use of atomic force microscope for the measurements of hydrophobic forces. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 93: 263~273
- 63 Rabinovich YI, Yoon RH. Use of atomic force microscope for the measurements of hydrophobic forces between silanated silica plate and glass sphere. *Langmuir*, 1994, 10(6): 1903~1909
- 64 Rabinovich Y I, Guzonas D A, Yoon R H. Role of chain order in the long-range attractive force between hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 1993, 9(5): 1168~1170
- 65 Butt H J. A Technique for Measuring the Force between a Colloidal Particle in Water and a Bubble. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 166: 109~117
- 66 Ducker W A, Xu Z, Israelachvili J N. Measurement of hydrophobic and dlvo forces in bubble-surface interactions in aqueous solutions. *Langmuir*, 1994, 10: 3279~3289
- 67 Teschke O, Souza EF. Hydrophobic surfaces probed by atomic force microscopy. *Langmuir*, 2003, 19: 5357~5365
- 68 Teschke O, Souza E F. Electrostatic response of hydrophobic surface measured by atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(7): 1126~1128
- 69 Teschke O, Souza E F. Measurements of long-range attractive forces between hydrophobic surfaces and atomic force microscopy tips. *Chemical Physics Letters*, 2003, 375: 540~546
- 70 Souza E F, Ceotto G, Teschke O. Dielectric constant measurements of interfacial aqueous solutions using atomic force microscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 167: 235~243
- 71 Casimir H B G. On the attraction between two perfectly conducting plates. *Proc Koninkl Ned Akad, Wetenschap*, 1948, 51: 793~795
- 72 Lamoreaux S K. Demonstration of the casimir force in the 0.6 to 6 μm range. *Physical Review Letters*, 1997, 78: 5~8.
- 73 Bezerra V B, Klimchitskaya G L, Romero C. More works on surface roughness Casimir force between a flat plate and a spherical lens: Application to the results of a new experiment. *Modern Physics Letters A*, 1997, 12: 2613~2622
- 74 Maradudin A A, Mazur P. Effects of surface roughness on the van der Waals force between macroscopic bodies. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1980, 22: 1677~1686
- 75 Mohideen U, Roy A. Precision measurement of the casimir force from 0.1 to 0.9 μm . *Physical Review Letters*, 1998, 81: 4549~4552
- 76 Roy A, Lin C Y, Mohideen U. Improved precision measurement of the Casimir force. *Physical Review D: Particles and Fields*, 1999, 60: 111101~111105
- 77 Harris B W, Chen F, Mohideen U. Precision measurement of the casimir force using gold surfaces. *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 2000, 62: 052109~052113
- 78 Bordag M, Mohideen U, Mostepanenko VM. New developments in the casimir effect. *Physics Reports*, 2001, 353: 1~205
- 79 Williams J M, Han T, Beebe T P. Determination of single-bond forces from contact force variances in atomic force microscopy. *Langmuir*, 1996, 12(5): 1291~1295
- 80 Wenzler L A, Moyes G L, Raikar G N, et al. Measurements of single-molecule bond-rupture forces between self-assembled monolayers of organosilanes with the atomic force microscope. *Langmuir*, 1997, 13(14): 3761~3768
- 81 Vogt A D, Beebe T P. Interfacial interactions between a carboxyl-terminated monolayer and various n-alcohols. *Langmuir*, 1999, 15(8): 2755~2760
- 82 Vogt A D, Beebe T P. Interactions of alcohols with hydroxyl- and methyl-terminated self-assembled monolayer surfaces studied by temperature-programmed desorption. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (40): 8482~8489
- 83 Lo Y S, Huefner N D, Chan W S, et al. Specific interactions between biotin and avidin studied by atomic force microscopy using the poisson statistical analysis method. *Langmuir*, 1999, 15(4): 1373~1382
- 84 Lo Y S, Simons J, Beebe T P. Temperature dependence of the biotin-avidin bond-rupture force studied by atomic force microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(38): 9847~9852
- 85 Beebe T P, Lo Y, Stevens F, et al. Rupturing biomolecules with the AFM: Single-molecule bond rupture measurements. *Abstr Pap Am Chem Soc*, 2000, 219
- 86 Lo YS, Simons J, Beebe T P. Loading-rate dependence of individual ligand-receptor bond-rupture forces studied by atomic force microscopy. *Langmuir*, 2001, 17(12): 3741~3748
- 87 魏钟晴. 纳米尺度上表面现象的原子力显微术研究 —— 黏附、成像和摩擦: [博士论文]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2001. 19~29

- 88 何会新, 李春增, 王俊梅等. 化学力显微镜对自组装单分子膜的力量滴定研究. *物理化学学报*, 1997, 13: 293~296
- 89 Noy A, Vezenov D V, Lieber C M. Chemical force microscopy. *Annual Review of Materials Science*, 1997, 27: 381~421
- 90 Zhang H, He H X, Wang J, et al. Force titration of amino group-terminated self-assembled monolayers using chemical force microscopy. *Applied physics A Materials science & processing*, 1998, 66: s269~s271
- 91 Zhang J, Kirkham J, Robinson C, et al. Determination of the ionization state of 11-thioundecyl-1-phosphonic acid in self-assembled monolayers by chemical force microscopy. *Analytical Chemistry*, 2000, 72: 1973~1978
- 92 Nakagawa T, Ogawa K, Kurumizawa T, et al. Discriminating molecular length of chemically adsorbed molecules using an atomic force microscope having a tip covered with sensor molecules (an atomic force microscope having chemical sensing function). *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32: L294~L296
- 93 Nakagawa T, Ogawa K. Atomic force microscope for chemical sensing. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1994, 12: 2215~2218
- 94 Wong S S, Woolley A T, Joselevich E, et al. Covalently-functionalized single-walled carbon nanotube probe tips for chemical force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(33): 8557~8558
- 95 Hansma H G, Laney D E. DNA binding to mica correlates with cationic radius: assay by atomic force microscopy. *Biophys J*, 1996, 70(4): 1933~1939
- 96 Sagvolden G, Giaever I, Feder J. Characteristic protein adhesion forces on glass and polystyrene substrates by atomic force microscopy. *Langmuir*, 1998, 14: 5984~5987
- 97 Kowalewski T, Holtzman D M. In situ atomic force microscopy study of Alzheimer's β -amyloid peptide on different substrates: New insights into mechanism of β -sheets formation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 3688~3693

RESEARCH ON PROBE'S CHEMICAL AND PHYSICAL MECHANICS

GUO Wanlin[†] TAI Guo'an JIANG Yan

Institute of Nano Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

Abstract Since the invention of scanning probe microscopy, it is possible in reality to explore the ultrastructures with a resolution down to nanometer, molecule and atom scales, to probe mechanical, electrical, magnetical and complex chemical and physical properties, and to manipulate single atom and molecule. From the view point of coupling of probe techniques and surface chemical, physical and mechanical properties, the research field of probe's chemical and physical mechanics is summarized in this paper, and several important methods about chemically modified tips are introduced, which include using metal films, molecular self-assembly films, colloidal spheres and carbon nanotubes. And then several active research fields are presented. These fields include theoretical descriptions and experimental measurements of surface and intermolecular forces which mainly involve Van der Waals, double layer, hydrophobic, Casimir and Single-Bond forces, and also involve the applications of probe techniques related to mechanics of chemical force titration, surface chemical recognition and so on. The effect of tip and substrate materials on the resulting force is also discussed. Because these complex interactions and physical, chemical, mechanical and biological properties within atoms and molecules can be measured by a tiny tip, we first put forward the concept of tip mechanics in this paper. Finally, it is pointed out that probe chemical and physical mechanics combined with multiple fields will become an attractive interdisciplinary research field of mechanics.

Keywords probe's chemical and physical mechanics, surface forces, intermolecular forces, chemical force titration, surface chemical recognition

[†] E-mail: wlguo@nuaa.edu.cn