[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201901024

www.whxb.pku.edu.cn

单分子研究揭示无定形红磷的确切分子结构

吴凯

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Revealing the Exact Molecular Structure of Amorphous Red Phosphorus by Single-Molecule Studies

WU Kai

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: kaiwu@pku.edu.cn.

Published online: January 15, 2019.

(a) 无定形红磷的四种可能结构与对应的 QM-WLC 拟合曲线, 以及实验力曲线;

(b) 无定形红磷在 Au(111)基底上的 STM 图, 标尺: 30 nm。

红磷是一种常见的磷单质, 自1847年被发现以来已被广泛地应用于工业生产(例如安全火柴、化学药品和半导体材料)¹。红磷有5种同素异形体, 其中4种是晶体结构, 其分子结构可通过X射线衍射确定²。然而, 市售的红磷是无定形结构(amorphous red P, 简称a-red P), 其确切的分子结构无法通过前述传统方法确定。多年来, 人们陆续提出多种a-red P的可能结构(常见的4种结构见图a)³。迄今, a-red的确切分子结构仍是一个谜。

近日, 西南交通大学崔树勋课题组、苏州大学迟力峰课题组和吉林大学吕中元课题组通力合作, 利用基于原子力显微镜的单分子力谱技术(SMFS)、扫描隧道显微镜(STM)等实验方法, 结合

量子力学(QM)计算, 成功破解了a-red P的确切分子结构。

此前, SMFS已发展成为一种研究链状分子的有效工具^{4,5}。在浓度较低时, a-red P可完全溶解于无水乙醇, 表明a-red P应为链状(线型)分子, 而非二维(2D)或三维(3D)分子。SMFS结果表明, a-red P有可观的链长, 其平均表观链长可达106 nm。STM图像则直接证实a-red P为链状高分子(图b)。凝胶渗透色谱(GPC)的数据表明, a-red P的分子量分布较宽, 分子量可高达40万。

通过SMFS力曲线, 可得到a-red P的单分子弹性。通过QM计算, 可得到各种可能结构的单分子理论弹性。将蠕虫链(WLC)模型与单分子理论弹

性相结合, 可得到QM-WLC模型, 进一步可得到每一种可能结构的单分子弹性拟合曲线⁶。通过对比, 可发现这些拟合曲线在500 pN以下几乎重合, 但在高力区($F > 1000$ pN)表现出显著差异。对比实验力曲线与各拟合曲线, 发现只有结构**2** (zig-zag ladder)的拟合曲线与实验力曲线完全重合(图a), 意味着a-red P应以这种结构存在。结构**2**的唯一拟合参数(持续长度0.221 nm)恰好与P-P键长一致。这表明QM-WLC是一种与分子结构相关的高分子弹性模型。

研究人员发现, 另外2种高分子弹性模型并不适用于a-red P。WLC模型一般用于描述较为刚性的高分子。a-red P的单分子弹性只能被WLC模型所描述的事实意味着其分子链较为刚性, 这与梯状高分子的内在特性是一致的。

研究人员通过单分子层次上的实验与理论计算研究, 揭示了a-red P为“之字形”梯状(zig-zag ladder)线型高分子。此项研究是单分子力谱在单质链状分子方面的首次应用。该工作采用的策略

可用于研究其他结构不明确的链状分子。

相关研究成果近期已在*Angewandte Chemie International Edition* 上在线发表 (doi: 10.1002/anie.201811152)⁷。

References

- (1) Kohn, M. *J. Chem. Educ.* **1944**, *21*, 522. doi: 10.1021/ed021p522
- (2) Ruck, M.; Hoppe, D.; Wahl, B.; Simon, P.; Wang, Y. K.; Seifert, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7616. doi: 10.1002/anie.200503017
- (3) Häser, M.; Schneider, U.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9551. doi: 10.1021/ja00050a039
- (4) Zhang, W.; Zhang, X. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1271. doi: 10.1016/S0079-6700(03)00046-7
- (5) Cui, S. *Acta Polym. Sin.* **2016**, No. 9, 1160. [崔树勋. 高分子学报, **2016**, No. 9, 1160.] doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2016.16131
- (6) Cheng, B.; Wu, S.; Liu, S.; Rodriguez-Aliaga, P.; Yu, J.; Cui, S. *Nanoscale* **2015**, *7*, 2970. doi: 10.1039/c4nr07140a
- (7) Zhang, S.; Qian, H.; Liu, Z.; Ju, H.; Lu, Z.; Zhang, M.; Chi, L.; Cui, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, doi: 10.1002/anie.201811152