

进展评述

非接触式原子力显微镜在分子几何结构解析中的应用进展

金珍¹ 张慧¹ 马泓冰¹ 张海明^{2*} 迟力峰²(苏州大学¹ 分析测试中心; ² 功能纳米与软物质研究院 苏州 215123)

摘要 具有化学键分辨的非接触式原子力显微(nc-AFM)表征展现出了优异的分子结构解析能力,是近十年来显微表征领域里的代表性进展,成为表面分子相关研究的重要工具。本文首先介绍了化学键分辨的非接触式原子力显微镜的核心部件:qPlus传感器,以及实现化学键分辨所必须的针尖修饰技术;围绕该表征方法在分子几何结构成像上的功能,重点介绍了nc-AFM在天然产物结构确定以及表面在位反应研究上的最新进展。

关键词 非接触式原子力显微术 qPlus传感器 化学键分辨图 表面在位反应

The Progress in Application of Non-Contact Atomic Force Microscopy to Molecular Geometric Structure Analysis

Jin Zhen¹, Zhang Hui¹, Ma Hongbing¹, Zhang Haiming^{2*}, Chi Lifeng²

(¹ Analysis and Test Center; ² Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou, 215123)

Abstract Non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) with chemical-bond-resolved functionality represents the most remarkable advance in microscopic characterization, becoming a powerful tool in the characterization of molecule-related phenomena on surfaces. In this review, we first briefly introduce the core component of nc-AFM: the qPlus sensor, and the necessary technique to achieve chemical bond resolved characterization: tip functionalization. Focusing on the main function of nc-AFM in chemical-bond-resolved imaging, recent advances in this field are reviewed with an emphasis on the structural determination of natural products and related applications in the area of on-surface synthesis.

Keywords Non-contact atomic force microscopy, qPlus sensor, Chemical-bond-resolved image, On-surface reaction

分子结构的解析在分析化学的发展过程中一直扮演着重要角色。从光谱、核磁共振技术到X射线单晶衍射,再到近年来发展起来的冷冻电镜表征等都在各自技术发展的同时推动了诸如化学合成、新材料以及生物相关领域的跨越式发展。然而,每一种技术在带来便利的同时也伴随着自身固有的短板,例如光谱、核磁共振的非直观性,X射线单晶衍射要求的单晶制备以及冷冻电镜对可分析样品的特殊要求等。因此,不断开发新的分子结构解析方法是推动分析化学领域发展的动力。

近年来,超高真空下的非接触式原子力显微

镜(Non-contact atomic force microscopy, nc-AFM)展示出了其优异的分子结构解析能力^[1]。它结合了原子力显微镜中的qPlus传感器^[2]以及扫描隧道显微术(Scanning tunneling microscopy, STM)里的针尖尖端修饰技术^[3]发展成具有化学键分辨能力的表征方法。在超高真空体系中,凭借高度清洁的环境以及液氮维持的低温来保持针尖尖端吸附的修饰分子,nc-AFM表征已经实现了多种直观的分子几何结构解析,尤其在描绘具有平面形态的分子结构上具有无可比拟的直观性和准确性。其中具有代表性的化学领域研究成果包

* 联系人,张海明 男,博士,教授,主要从事扫描探针显微术与表面物理化学研究,E-mail: hmzhang@suda.edu.cn

国家自然科学基金项目(22072103)资助

2023-01-02 收稿,2023-02-20 接受

括:并五苯分子碳骨架形貌的实空间成像^[1]、珍贵天然产物化学结构的解析^[4]以及混合组分蒽青烯的分子结构差异^[5,6]等。除了识别未知分子的结构外,它也可以应用于包括基态几何构型、价态、电荷分布、键级分布^[7-12]等一些分子的特征属性表征^[13]。最新的研究显示,化学键分辨的 AFM 表征甚至可以区分人为在水的二维网络中引入质子而产生的非对称与对称的水合氢离子间氢键的微小区别^[14]。这些引人注目的表征结果进一步推动了单晶表面分子科学的发展,尤其是在表面在位化学(On-surface chemistry)反应领域,化学键分辨的 AFM 表征在明确产物结构^[15]和推断反应过程^[16]上提供了远比其他表征手段更直观的结果,从而有力地推动了这一新研究领域的发展^[17,18]。

在化学键分辨的 AFM 表征发展初期,国内的研究组就掌握了该表征技术^[19],也有相关研究的综述报道^[20,21]。十几年来,相关技术的快速发展又为该表征手段拓展了新的研究领域^[22-30]。本文将从介绍非接触式原子力显微镜的核心 qPlus 传感器开始,展开说明 qPlus 型 nc-AFM 实现化学键分辨所要求的针尖尖端修饰技术;进而分别介绍该表征方法在描绘分子几何结构,确定未知天然产物分子构型上的核心应用;最后对利用该表征方法来推动表面在位化学的发展以及其他前沿研究领域的应用上做简要说明。

1 qPlus 传感器

qPlus 型力传感器是具有化学键分辨的 nc-AFM 的核心部件,它是由德国的 Giessibl 教授发明,并经过多次改良后应用于目前商业化的原子力显微镜中^[2]。力传感器是 nc-AFM 的核心,尽管光学探测悬臂梁的形变一直是常用的 AFM 检测方法,早期就有利用压电或压阻效应作为探测悬臂梁形变的报道^[31,32]。利用压电或者压阻效应检测的优势在于它的自检测性不需要额外的辅助探测工具(比如激光),从而有利于仪器工作在不易于频繁操作的环境中,比如在超高真空环境中的 AFM 表征。相比于最初应用的石英音叉探针^[31],qPlus 型力传感器的主要改进在于固定住了音叉的一端,由此显著减小了音叉的品质因子 Q ($Q = A/A_{\text{dive}}$, 空气中约为几千),从而避免了无固定叉臂音叉的高品质因子(空气中约为 10000)带来的扫描速度缓慢以及数据信号难以解释的问题。

图 1(A)所示为第一代的 qPlus 型力传感器^[2],石英音叉的一个叉臂固定在一个托架上,另一叉臂的顶端用导电胶黏附了一个金属针尖作为隧道电流探测使用。该力传感器的品质因子在空气中可以达到几千,约为传统 AFM 中悬臂梁品质因子的几十倍。通过外部激励(一般是给压电陶瓷管施加 z 方向上周期性变化的电压)后使音叉在谐振频率下工作。音叉在谐振频率下产生的微弱电流信号通过前置放大器转换成电压信号后输出。针对不同的测量模式,采用不同的测量信号处理方式,例如当采用常见的频率调制模式时,针尖的振幅通过反馈回路调整而保持恒定(控制的是音叉的输出电流值大小)。nc-AFM 的成像模式可分为恒高与恒频移两种模式,它可以类比于 STM 的恒高与恒电流模式。举常用的恒高成像模式为例,当针尖逼近样品表面时,关闭反馈回路而保持针尖与样品的距离恒定。由于针尖尖端的原子与表面原子相互作用,会引起音叉的共振频率发生偏移(Δf)。在恒定高度下探测表面扫描过程中的频率偏移变化量,就获得了恒高模式下样品表面的力梯度图。

在 AFM 针尖与样品构成的作用体系中,作用力的类型可分为长程与短程作用力。其中长程力由范德华力与静电力组成,它对 AFM 的原子级分辨没有贡献而应当在测量过程中尽量过滤掉。图 1(B)展示了不同作用力下 AFM 的针尖频移 Δf 与悬臂振幅 A 的相互关系,其中红线表示短程力而蓝线代表长程力^[33]。从图中可以显见,当在小振幅时,频移信号对短程力的响应更敏感。qPlus 型力传感器在高分辨 AFM 表征中的效果优于传统的悬臂梁力传感器,主要原因是它的结构特点(比悬臂梁式的针尖具有更高的弹性系数)有利于短程力的探测,而高分辨的 AFM 尤其是具有化学键分辨的 AFM 需要对短程力的变化具有灵敏响应。经过几十年的不断改进,qPlus 传感器目前已经发展到第四代^[34](如图 1(C)所示),分别改进的有独立的隧道电流采集(第 II 代),预铺设的隧道电流采集电极以及改进的石英音叉几何外形(第 III 代),增加配备自激励电极形成了四电极系统(第 IV 代)。第 I 代和第 II 代均采用为电子表生产而加工的商用石英音叉,自第 II 代开始,qPlus 型力传感器就具备了化学键分辨的表征能力^[1]。尽管已有第 IV 代自激励的传感器,目前商用仪器上常用的还是三电极的 qPlus 传感

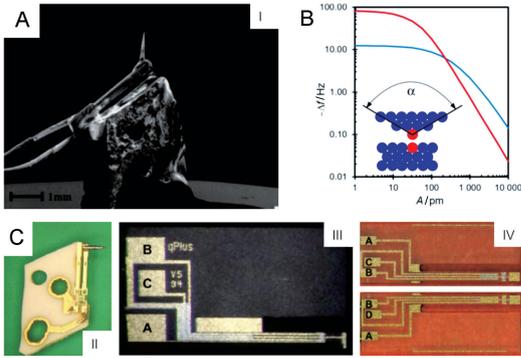


图1 qPlus传感器的发展:(A)第一代qPlus传感器^[2];(B)以振幅A为变量显示的长程(蓝线)与短程(红线)作用力对AFM针尖频移 Δf 的影响^[33];(C)qPlus传感器的改进与发展^[34]

Fig. 1 The development of qPlus sensor. (A) First generation qPlus sensor^[2]; (B) Influence of Long-(blue) and short-range (red) force on the frequency shift Δf as a function of amplitude A ^[33]; (C) The improvement and development of qPlus sensor^[34]

器,采用外部激励方式工作。

2 针尖尖端修饰

尽管qPlus型nc-AFM改进了短程力的探测,并且采用了自检测信号收集,从而在操作方式上优于传统的悬臂梁式AFM,但它在近年来受到的持续关注与应用主要还在于它展示出了具有化学键分辨能力的结构表征,而这种表征能力上的提

高则是结合早前在STM表征中发展出来的针尖尖端修饰技术完成的。1997年,Bartels等^[3]报道了在Cu(111)表面用STM针尖可控地提起和放置单个CO分子的实验,这是首次在15K的低温下操纵双原子分子的成功实例,相比于对单原子体系(例如Xe,金属原子等)的操纵,CO的操纵由于涉及到分子翻转而显得更为复杂,这是因为不论在单晶表面还是针尖顶端,CO分子都是以碳端与金属原子作用而吸附的(图2(A))。

在实际操作中,由于针尖尖端几何结构不明确,导致尖端分子修饰存在一定的难度。因此,要实现针尖尖端的CO分子修饰,首先要完成针尖尖端几何结构的调整。目前发展出的判断方法有扫描隧道谱法以及频移判断法。扫描隧道谱法是STM表征中判断金属态针尖尖端的方法,通常是在Cu(111)表面能观察到清晰的表面态。频移判断法则是AFM表征中判断针尖前端是否锐利的标准,其原理是一个较钝的针尖由于前端有多个与表面原子产生作用力的可能(不同高度)而导致较大的频移。通过系列的针尖尖端处理方法(包括戳触与偏压脉冲),控制频移在2Hz以内时就可获得一个比较尖锐的针尖尖端。当获得了一个金属态的锐利针尖后,具体的吸附CO分子方法是:将处理好的针尖定位在CO分子上方,设定合适的偏压与隧道电流值(例如偏压66mV,隧道

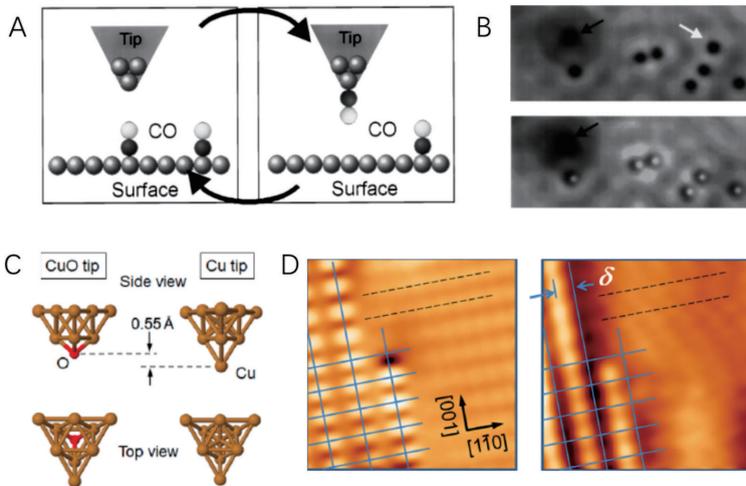


图2 两种可以获得化学键分辨的修饰针尖:(A)CO修饰的针尖^[3];(B)CO针尖的判据,吸附CO后原先STM图中显示为暗点的CO分子显示为亮点^[3];(C)CuO针尖^[39];(D)CuO针尖的判据,从金属尖端修饰为CuO端后,晶面上Cu-O条带的对比度会发生翻转,其中左图是AFM图,右图是STM图^[30]

Fig. 2 Two types of functionalized tips for chemical bond resolved imaging. (A) CO functionalized tip^[3]; (B) Criterion for CO functionalized tip. The STM image (below) of adsorbed CO shows bright bumps with CO terminated tip, whereas the CO molecule appear as dark dots with a metal tip in STM image (above)^[3]; (C) CuO functionalized tip^[39]; (D) Criterion for CuO tip. The contrast of Cu-O strips will shift with CuO functionalized tip^[30]

电流 2.3 pA), 关闭反馈后将针尖撤回 0.03 nm, 此时施加一个 2.5 V 的偏压脉冲, 持续几秒直到观察到隧道电流的瞬时变化, 此变化显示了吸附的 CO 分子转移到了针尖前端^[3]。吸附了 CO 分子的针尖在重新扫描 STM 图时, 原先在 STM 图中显示为暗点的 CO 分子则显示为亮点, 这也是成功制备好 CO 针尖的判断依据(见图 2(B))。

除了常用的 CO 分子修饰以外, 也有修饰其他分子, 比如卤素原子、惰性气体分子、氧原子等的相关报道^[35-37]。尽管如此, 从成像质量以及易操作性上看, CO 分子修饰的针尖仍然是最受欢迎也是报道中采用最多的针尖。由于 CO 分子垂直吸附在针尖尖端, 当侧向作用力较大时容易导致图像变形而失真, 因此, 也有发展更加“坚固”的锐利针尖的报道^[38,39], 例如铜氧针尖的制备(图 2(C,D))^[39]。铜氧针尖由于几何结构稳定, 可以进一步压低针尖与表面的作用距离, 从而在更大频移的范围内进行成像, 同时也允许在更快的扫描速率下成像。铜氧针尖的另一优势还在于它可以在液氮下实现化学键分辨的成像。但是, 目前有关铜氧针尖的使用报道并不多, 主要是由于针尖的制备还存在较多不确定的因素。

3 化学键分辨的 nc-AFM 成像

原子之间通过化学键的作用构成分子, 其空间排布的几何构型影响分子的化学、物理性质, 因此发展合适的化学结构的实验探测方法显得尤为重要。在分子的化学结构表征上, 核磁共振、光谱与单晶衍射技术扮演了主要的角色, 作为这些常用结构检测表征的有益补充, 化学键分辨的扫描探针成像在表征数据的直观性以及单分子属性的探测上具有无可比拟的优势。早期具有类似化学键分辨的扫描探针成像是氢辅助扫描隧道显微术(Scanning tunneling hydrogen microscopy, STHM), 它通过在扫描腔引入一定量的氢分子来提高平面状分子的成像分辨率。在 2008 年, Temirov 等^[40]报道了 STHM 表征的 PTCDA 分子结构, 成像结果与 PTCDA 的化学结构高度吻合, 是展现 STM 分子成像水平的先进方法。后期随着研究深入, 发现除了氢分子以外, 其他小分子, 如 Xe、CO 以及 CH₄ 等也具有类似的增强成像效应。然而从成像质量上看, STHM 的图像还是不如 nc-AFM 那么清晰准确, 往往存在一定程度的失真, 它可以在不具有 nc-AFM 成像条件时作为高分辨的一种辅助表征方法。

首个具有化学键分辨的 nc-AFM 成像由 Gross 等于 2009 年报道, 他们采用了 Giessibl 发明的 qPlus 型 nc-AFM, 并结合之前由 Bartels 等报道的针尖尖端修饰方法在 Cu(111) 面上观察到了并五苯分子的实空间化学键分辨图像^[1]。从 STM 图以及 nc-AFM 图中可以看出, 高分辨的 STM 图可以描绘出的图像细节更近似于分子的电子态的分布情况, 而 nc-AFM 图给出的信息则更接近于分子的几何构型。从数据的直观性上看, nc-AFM 可以比较直接地判定分子的结构模型, 而高分辨的 STM 图则必须与理论模拟结合才能确定分子的几何结构。当然这种差异在已知分子的结构判定上并不显著, 而在需要给出未知体系化学结构的场合, 这种差异就表现得异常明显。

除了描绘吸附分子的几何构型, 利用 nc-AFM 还可以明确未知分子体系的化学结构。这一表征手段尤其在其他分析方法难以应用的混合物成分判断上具有特殊优势, 例如用来判断煤焦油以及沥青这一类的混合体系中的分子结构。另外, 在分析珍贵、少量的天然产物分子结构上, nc-AFM 表征也可以发挥需要样品量少、图像直观清晰的优势, 从而有力地辅助其他表征手段来确定天然产物分子结构。例如, 在探索研究北极无脊椎动物以及微生物中存在的一系列天然产物分子是否存在与冷水环境相适应的结构时, 研究者们获取了多种天然产物分子并解析它们的结构。由于天然产物量少、珍贵, 可适用的分析手段受限, nc-AFM 的结构辅助表征就显得更为重要。Hanssen 等 2012 年报道了从北极无脊椎动物水螅中提取的纯化分子 Breitfussin A 与 B 的结构解析, 其中就应用到 nc-AFM 的化学键分辨表征^[4]。由于样品量过少, X 射线相关的结构表征无法开展, 而使用单一谱学表征可以给出分子中存在吡啶-噁唑-吡咯单元, 但是对确切的取代基团相对 N 以及 O 的结合位点, 又无法给出一个准确的吻合表征数据的结果。在 nc-AFM 表征提供的直观结构基础上, 各个杂环的连接位置以及取代基团(MeO, Br 以及 I) 都能清楚地显示出来, 从而比较容易地明确了该稀有分子的几何结构。

4 表面在位化学中的应用

表面在位化学是近十年来发展起来的一种新的化学合成方法, 它通过活化分子前驱体在单晶表面来合成功能性的高分子聚合物, 通过改变前驱体分子结构可以调控在位合成的聚合

物的结构和性质。已经取得的代表性成果包括规整结构的极窄石墨烯纳米带的合成以及共轭多烯的表面制备等^[41-43]。化学键分辨的 AFM 表征基本上与表面在位化学的发展时段同步,自始至终都在产物结构的确认、中间物种的判

断以及辅助反应路径调控上扮演关键角色,从而有力地推动了表面在位化学的发展。这里试举一系列卤代芘类分子的表面反应来说明 nc-AFM 在判断反应产物结构以及拓展化学键的实空间测量上的应用。

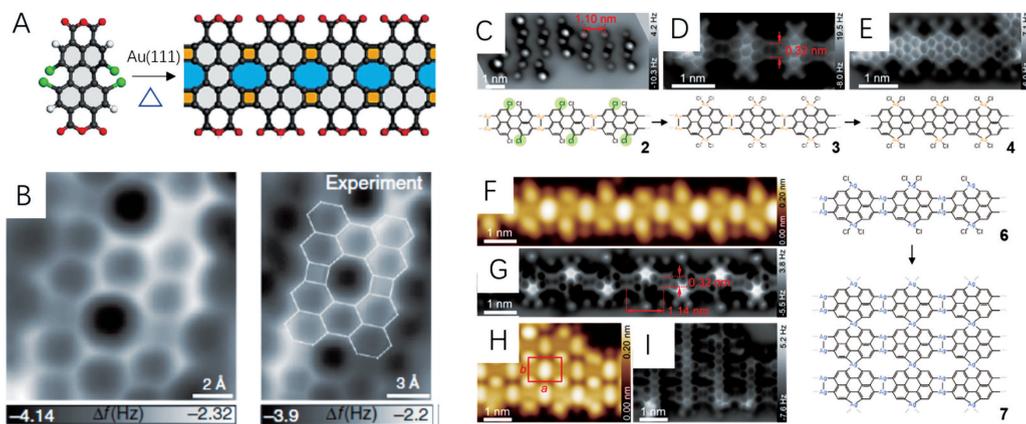


图 3 nc-AFM 表征在表面在位合成上的应用:(A) 卤代芘二酸酐在 Au(111) 表面聚合的结构示意图;(B) 聚合纳米带的化学键分辨 nc-AFM 图显示出清晰的 4-8-4 元环结构^[17];(C~E) 多卤代芘分子在 Au(111) 表面聚合生成含金属原子的中间产物(D) 以及最终的金属原子侧面结合的扶手椅型石墨烯纳米带(E) 的 nc-AFM 图;(F~I) 同样的前驱体分子在 Ag(111) 表面反应生成的一维结构 STM(F) 和 AFM 图(G) 以及最终高温下获得的二维金属-有机杂化网络结构的 STM(H) 与 AFM 图(I)^[18]

Fig. 3 The application of nc-AFM characterization in on-surface synthesis. (A) Schematic illustration of the on-surface reaction of halogenated perylene diacid anhydride on Au(111); (B) The 4-8-4 rings revealed by chemical bond resolved nc-AFM of polymerized nanoribbons^[17]; (C~E) nc-AFM images of on-surface reactions of multi-halogenated perylene derivatives on Au(111), showing metal-organic intermediates (D) and final armchair graphene ribbons with side chemically bonded metal atoms (E); (F~I) On-surface reactions of the same precursor molecules on Ag(111). Both STM and AFM images reveal the detailed structure of one-dimensional ribbons (F, G) and two-dimensional networks (H, I) of metal-organic hybrids, respectively^[18]

卤代芘分子的取代位点可以在 *peri*-位或者 *bay*-位上,当用惰性基团(例如亚胺或者酸酐基团)封闭 *peri*-位时,*bay*-位的卤代基团可以引导表面聚合反应沿着特定方向进行(见图 3(A))^[17]。由此产生了反应的中间物种金属-有机杂化物,以及最终反应的碳基聚合产物。通过化学键分辨的 AFM 表征,解析了反应中各个阶段的产物几何结构,明确了中间物种金属-有机杂化物以及最终产物是含 4-8-4 元环结构的石墨烯纳米带(见图 3(B))^[17]。更进一步地升高反应温度,*peri*-位上的酸酐基团发生脱离,进一步导致五元环结构的产生,这些过程都可以通过化学键分辨的 AFM 表征给出明确的结果。如果仅仅依靠 STM,尤其是在判断碳的多元环结构时,很难给出直接、准确的结构判断。除了碳骨架的成像以外,nc-AFM 表征也可以分辨分子内的金属-金属键,这为研究化学中扮演重要角色的金属-有机键提供了新方法。将芘分子的 *peri*-位和 *bay*-位均用卤素原子取代,在不同的单晶表面可以通过表面脱卤反应获得仅有 *bay*-位连接金属原子的石墨烯纳米带(见图 3

(C~E))^[18],以及 *bay*-位和 *peri*-位均由金属原子链接的二维金属-有机杂化网络(见图 3(F~I))^[18]。通过高分辨的 AFM 表征,可以清晰地呈现出聚合物结构中的金属-金属键,并对不同的金属-金属键的键长进行测量^[18]。通过与计算化学的结果相比较,nc-AFM 的表征为研究金属-有机键的相关物理化学性质,尤其是单分子局域环境影响的相关性质,提供了有力的实验表征手段。

5 结论与展望

化学键分辨的 nc-AFM 的发展提供了直观的实空间分子结构解析方法,成为传统化学分析中分子结构解析的重要补充工具。该方法在常用结构解析工具不易使用的场合可以扮演关键性角色,例如在少量、珍贵的天然有机分子的结构确认、混合有机物的成分判断中均发挥出了重要功能。在近年来快速发展的表面物理化学研究领域, qPlus 型 nc-AFM 表征不仅可以在超高真空环境下对吸附分子以及表面反应产物提供尤为准确、更为直观的数据,最新的进展显示,它在大气

以及液相环境中也能获得原子分辨的图像^[44,45]。尽管存在诸多优点,目前来看,qPlus 型 nc-AFM 表征要在化学分析中扮演更为重要的角色,仍有一些难点需要进一步克服。这包括:改进针尖尖端修饰的方法来进一步满足无液氦环境下高分辨表征的需要;在大气以及液相环境中发展新的针尖尖端修饰技术,获得大气乃至液相下的极致分辨成像等。有理由相信,相关方法的发展也将为化学键分辨的 nc-AFM 的普及应用奠定基础,尤其是在天然、少量并且珍贵的有机混合物的结构判断上有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Gross L, Mohn F, Moll N, et al. *Science*, 2009, 325 (5944): 1110~1114.
- [2] Giessibl F J. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73 (26): 3956~3958.
- [3] Bartels L, Meyer G, Rieder K H. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71 (2): 213~215.
- [4] Hanssen K O, Schuler B, Williams A J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51 (49): 12238~12241.
- [5] Schuler B, Fatayer S, Meyer G, et al. *Energy Fuels*, 2017, 31 (7): 6856~6861.
- [6] Schuler B, Meyer G, Pena D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137 (31): 9870~9876.
- [7] Pavlicek N, Schuler B, Collazos S, et al. *Nat. Chem.*, 2015, 7 (8): 623~628.
- [8] Pavlicek N, Mistry A, Majzik Z, et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, 12 (4): 308~311.
- [9] Pavlicek N, Majzik Z, Collazos S, et al. *ACS Nano*, 2017, 11 (11): 10768~10773.
- [10] Majzik Z, Pavlicek N, Vilas-Varela M, et al. *Nat. Commun.*, 2018, 9: 1198.
- [11] Pozo I, Majzik Z, Pavlicek N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141 (39): 15488~15493.
- [12] Fatayer S, Albrecht F, Zhang Y, et al. *Science*, 2019, 365 (6449): 142~145.
- [13] Gross L, Schuler B, Pavlicek N, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57 (15): 3888~3908.
- [14] Tian Y, Hong J N, Cao D Y, et al. *Science*, 2022, 377: 315~319.
- [15] Ruffieux P, Wang S Y, Yang B, et al. *Nature*, 2016, 531 (7595): 489~492.
- [16] Albrecht F, Rey D, Fatayer S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59 (51): 22989~22993.
- [17] Liu M Z, Liu M X, She L M, et al. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 14924.
- [18] Zhong Q G, Niu K F, Chen L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144 (18): 8214~8222.
- [19] Zhang J, Chen P C, Yuan B K, et al. *Science*, 2013, 342 (6158): 611~614.
- [20] Liu M X, Li S C, Zha Z Q, et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2017, 33 (1): 183~197.
- [21] Yuan B K, Chen P C, Zhang J, et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2013, 29 (7): 1370~1384.
- [22] Borges P P, Sobral S P, da Silva L, et al. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, 22(10): 1931~1938.
- [23] Schuler B, Fatayer S, Mohn F, et al. *Nat. Chem.*, 2016, 8 (3): 220~224.
- [24] Zhong Q G, Ebeling D, Tschakert J, et al. *Nat. Commun.*, 2018, 9: 3277.
- [25] Kaiser K, Scriven L M, Schulz F, et al. *Science*, 2019, 365 (6459): 1299~1301.
- [26] Ma R Z, Cao D Y, Zhu C Q, et al. *Nature*, 2020, 577 (7788): 60~63.
- [27] Xu J Y, Zhu X, Tan S J, et al. *Science*, 2021, 371 (6531): 818~822.
- [28] Mishra S, Yao X L, Chen Q, et al. *Nat. Chem.*, 2021, 13 (6): 581~586.
- [29] Zhong Q G, Ihle A, Ahles S, et al. *Nat. Chem.*, 2021, 13 (11): 1133~1139.
- [30] Zhao Y, Jiang K Y, Li C, et al. *Nat. Chem.*, 2023, 15: 53~60.
- [31] Gunther P P, Fischer U, Dransfeld K. *Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem.*, 1989, 48 (1): 89~92.
- [32] Tortonese M, Barrett R C, Quate C F. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62 (8): 834~836.
- [33] Giessibl F J. *Molecules*, 2021, 26: 4068.
- [34] Giessibl F J. *Rev. Sci. Instrum.*, 2019, 90: 011101.
- [35] Mohn F, Schuler B, Gross L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(7): 073109.
- [36] Altman E I, Baykara M Z, Mehmet Z, et al. *Acc. Chem. Res.*, 2016, 48(9): 2640~2648.
- [37] Kichin G, Weiss C, Wagner C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(42): 16847~16851.
- [38] Moenig H, Amirjalayer S, Timmer A, et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, 13 (5): 371~375.
- [39] Moenig H, Hermoso D R, Díaz Arado O, et al. *ACS Nano*, 2016, 10 (1): 1201~1209.
- [40] Temirov R, Soubatch S, Neucheva O, et al. *New J. Phys.*, 2008, 10: 053012.
- [41] Cai J M, Ruffieux P, Jaafar R, et al. *Nature*, 2010, 466 (7305): 470~473.
- [42] Zhong D Y, Franke J H, Podiyanchari S K, et al. *Science*, 2011, 334(6053): 213~216.
- [43] Li X C, Niu K F, Zhang J J, et al. *Nat. Sci. Rev.*, 2021, 8(10): nwab093.
- [44] Wastl D S, Weymouth A J, Giessibl F J. *Phys. Rev. B*, 2013, 87 (24): 245415.
- [45] Puerckhauer K, Weymouth A J, Pfeffer K. et al. *Sci. Rep.*, 2018, 8: 9330.