

# 甘氨酸在 Cu(001) 表面的吸附结构\*

赵学应 盖 峰 赵汝光 杨威生

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(1998 年 6 月 18 日收到)

结合低能电子衍射 (LEED) 及其消失斑点规律和扫描隧道显微镜 (STM) 手段确定了室温下甘氨酸在 Cu(001) 表面能形成  $c(2 \times 4)$  和两种  $(2 \times 4)$  吸附结构 ( $(2 \times 4)_1$  和  $(2 \times 4)_2$ ), 并推断出在两种  $(2 \times 4)$  结构单胞中两甘氨酸分子的羧基相对于衬底的吸附取向一致, 而它们的氨基则不同. 实验中还观察到  $c(2 \times 4)$  与  $(2 \times 4)_2$  结构能相互转变成窄条相互穿插共存, 这说明几种吸附结构能量相近.

PACC: 6116P; 6114H; 6820

## 1 引 言

众所周知, 氨基酸是蛋白质的结构单元, 而蛋白质又是生命的物质基础. 由于氨基酸的独特的重要性, 对其各方面的性质的研究历来受到生物、化学和物理等领域学者的重视. 氨基酸分子通式为  $\text{NH}_3^+ \text{-CHR-COO}^-$  (R 为烃基或 H 原子), 是两性分子 (zwitterion), 在晶体中以内盐 (同时含有酸性和碱性基团, 在分子内即可成盐, 叫内盐) 的形式存在, 分子之间能形成三维氢键网<sup>[1]</sup>. 因而, 氨基酸晶体的结合较牢. 氨基酸一般在熔化之前就会分解, 各种氨基酸的固相分解点都在 200°C 左右. 氨基酸常温下的饱和蒸汽压在  $10^{-8}$  Pa 量级, 但随着温度的升高而升高, 在分解点以下饱和蒸汽压可以变得相当大<sup>[2]</sup>. 所以, 可以将氨基酸晶体放入超高真空系统中进行蒸镀研究<sup>[2]</sup>.

本研究所选的氨基酸为最小的氨基酸——甘氨酸 (glycine), 衬底为 Cu(001) 单晶. 氨基酸的吸附特性的研究除了表面科学上的意义外, 对氨基酸化学以及在生化上也有潜在的意义. 甘氨酸的分子式为  $\text{NH}_3^+ \text{-CH}_2 \text{-COO}^-$ , 分子基本上为平面构型 (见图 3), 其两个 C 原子、两个 O 原子和一个 N 原子大致共面<sup>[3,4]</sup>. 甘氨酸也是唯一没有手性的氨基酸分子. 甘氨酸的分解点为 233°C. 甘氨酸晶体属于单斜晶系,  $a = 0.511 \text{ nm}$ ,  $b = 1.197 \text{ nm}$ ,  $c = 0.546 \text{ nm}$ ,  $\beta = 111.7^\circ$ <sup>[4]</sup>. 每个单胞中含 4 个分子, 分子平面与  $ac$  面 (晶轴  $a$  和  $c$  所在的面) 大致平行. 甘氨酸分子基本上是沿着  $ac$  面作层状排列, 并在层内形成二维氢键网<sup>[3,4]</sup>. STM 研究证实, 甘氨酸在大气下在 HOPG 上能形成有序的吸附结构<sup>[5]</sup>. 关于甘氨酸在金属上的吸附, Atanasoska 等<sup>[2]</sup> 在 70 年代就已用 LEED 研究过室温下甘氨酸在 Cu(001) 表面上的吸附. 他们的结果是甘氨酸能在 Cu 单晶 (001) 表面形成有序的吸附结

\* 国家自然科学基金 (批准号: 19634010) 和高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题.

构,并且他们根据 LEED 图提出了一种可能的吸附结构模型.但由于当时没有 STM,他们模型的正确性难以得到直观地验证.我们在这里把 LEED 和 STM 手段结合起来,并通过一定的计算提出了三种吸附结构模型.本工作也表明在用单一的 LEED 或 STM 手段来确定表面吸附结构有困难时,将二者结合起来有时会产生意外的效果.

## 2 实验过程

本实验用同一 Cu(001)衬底先后在 UHV LEED/AES 和 UHV STM 两套系统中进行.在 STM 实验中,所用针尖为在 NaOH 溶液中电化学腐蚀的 W 针尖,针尖接地,偏压加在样品上.在第一系统中,衬底用  $\text{Ar}^+$  离子溅射和 600 K 退火反复处理,直到从 AES 和 LEED 看来表面清洁和有序为止.在 STM 系统中,则用相同的步骤处理衬底.所用的甘氨酸为纯度大于 99.0% 的白色颗粒状晶体,将其置于由 Ta 片做成的蒸发源中(详见文献[6]).衬底清洁后凉至室温,即可蒸发甘氨酸.蒸发时,蒸发源温度为 375 K 左右,蒸发量不超过 10 L,即可使甘氨酸在 Cu(001)表面产生满单层即 1 ML(monolayer)的吸附.在 Cu(001)上 1 ML 甘氨酸定义为每 4 个铜原子一个甘氨酸分子.

## 3 结果与讨论

### 3.1 LEED 研究

图 1(a)是室温下甘氨酸在 Cu(001)表面吸附后所得的 LEED 图.根据此图我们知道室温下甘氨酸不但能在 Cu(001)面上吸附而且可以扩散形成有序的吸附结构.然而对同是贵金属的 Au(001)面的实验却没有得到类似的结果.这可能是由于 Cu 的化学性质比 Au 活泼.对图 1(a)的一种显然解释如图 1(b)所示<sup>[2]</sup>,即表面有  $(2 \times 4)$  和  $(4 \times 2)$  两种畴.注意 LEED 图中有些斑点的强度永远为零,称消失斑点,从这些消失斑点的分布规律可以提取表面的一些结构信息<sup>[7]</sup>.从消失斑点的具体分布知道,如果图 1(b)中标明的消失斑点的强度真的为零,表面就不可能是由真的  $(2 \times 4)$  和  $(4 \times 2)$  构成,而必定是由  $c(2 \times 4)$ ,  $c(4 \times 2)$  和  $(2 \times 2)$  三种畴构成的,如图 1(c)所示.

另外,观察发现,吸附引起的额外斑点随着 LEED 观察时间的延长而很快地变模糊.这种现象在有机分子的吸附结构的 LEED 观察中很常见<sup>[2,8]</sup>.这可能是由于电子束扰乱了吸附结构或引起吸附分子分解所致<sup>[2]</sup>.但在乙酸/Cu(110)体系中,有报道把类似现象解释为电子束诱导新的重构发生<sup>[8]</sup>.本体系中电子束作用的真正机制有待进一步研究.

### 3.2 STM 研究

#### 3.2.1 (001)面上甘氨酸的吸附结构

图 2 示出甘氨酸在 Cu(001)面上具有代表性的三种吸附结构 STM 图.注意在每种结构中每个分子都只表现为一个凸起(亮点),但吸附状况不同的分子仍可从亮点的形状或亮度上明显区分开来.在 STM 图中,Cu 衬底的取向是根据吸附前清洁表面的原子分辨图

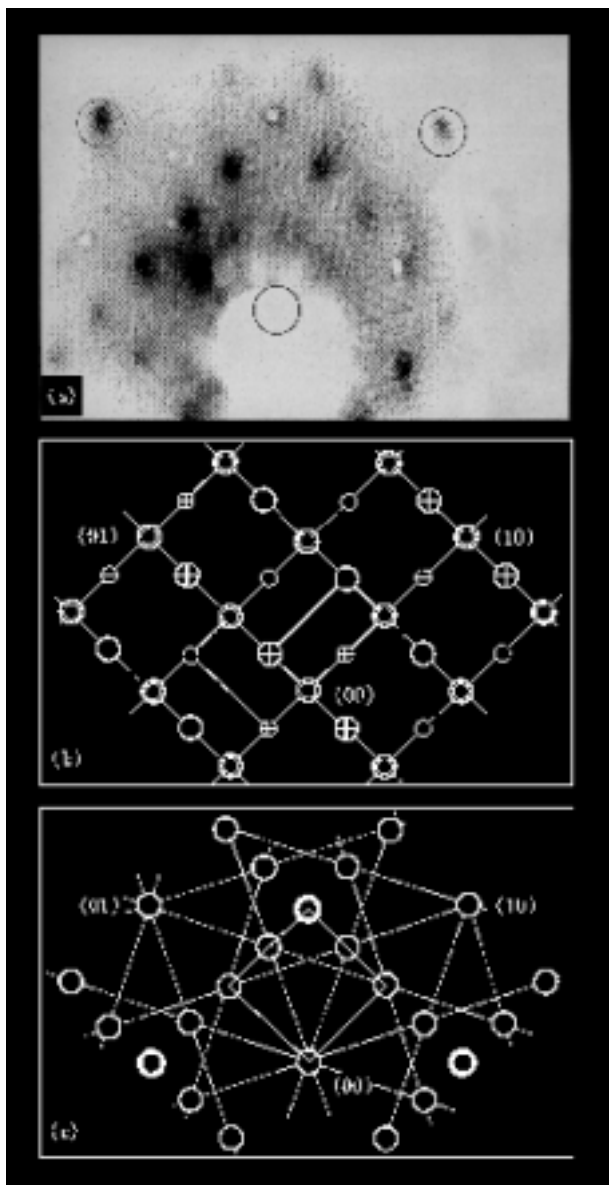


图 1 (a) 在 Cu(001) 上甘氨酸吸附结构的 LEED 斑点图 入射电子能量为 54 eV; (b) 为 (a) 的示意图, 其中粗线画出  $(2 \times 4)$  畴的斑点, 细线画出  $(4 \times 2)$  畴的斑点, 带“+”的为消失斑点, 长方形标出了一个  $(2 \times 4)$  和一个  $(4 \times 2)$  倒易点阵原胞; (c) 也是 (a) 的示意图, 表示另一种理解, 其中实线菱形、虚线菱形和实线正方形分别代表  $c(2 \times 4)$ ,  $c(4 \times 2)$  和  $(2 \times 2)$  倒易点阵原胞, 粗线圆圈代表仅属于  $(2 \times 2)$  的斑点

确定的. 图 2(a) 为  $c(2 \times 4)$  吸附结构, 它的存在已得到 LEED 的证实. 除了  $c(2 \times 4)$  结构以外, 根据上述 LEED 的结果, 还应有  $(2 \times 2)$  结构. 但从 STM 图中并没有观察到  $(2 \times 2)$ , 却只看到两种  $(2 \times 4)$  结构, 分别示于图 2(b) 和 (c). 这样看来, LEED 和 STM 结果似乎有矛盾.

在讨论这一矛盾的解决之前, 我们先看看上述吸附结构中分子的尺寸与甘氨酸分子

的范德瓦尔斯尺寸的关系.甘氨酸分子基本上是平面构型,其分子平面的范德瓦尔斯尺寸约为  $0.26 \text{ nm}^{2[3,4]}$ .而在  $c(2 \times 4)$ 和两种  $(2 \times 4)$ 结构中,每一个甘氨酸分子都平均占据  $(001)$ 面上四个 Cu 原子的面积( $0.26 \text{ nm}^2$ ).另外 Cu(001)面  $c(2 \times 4)$ 点阵的元胞参数可以为  $a_1=0.51 \text{ nm}$ ,  $b_1=0.57 \text{ nm}$ ,  $\theta=116.6^\circ$ ,正好与甘氨酸晶体  $ac$ 面的参数接近.可见,就分子所占的面积而言,在吸附结构中和在晶体中是十分接近的,而把二维吸附结构的角度关系考虑进去, $c(2 \times 4)$ 结构和甘氨酸在晶体  $ac$ 面上的结构是最接近的了.

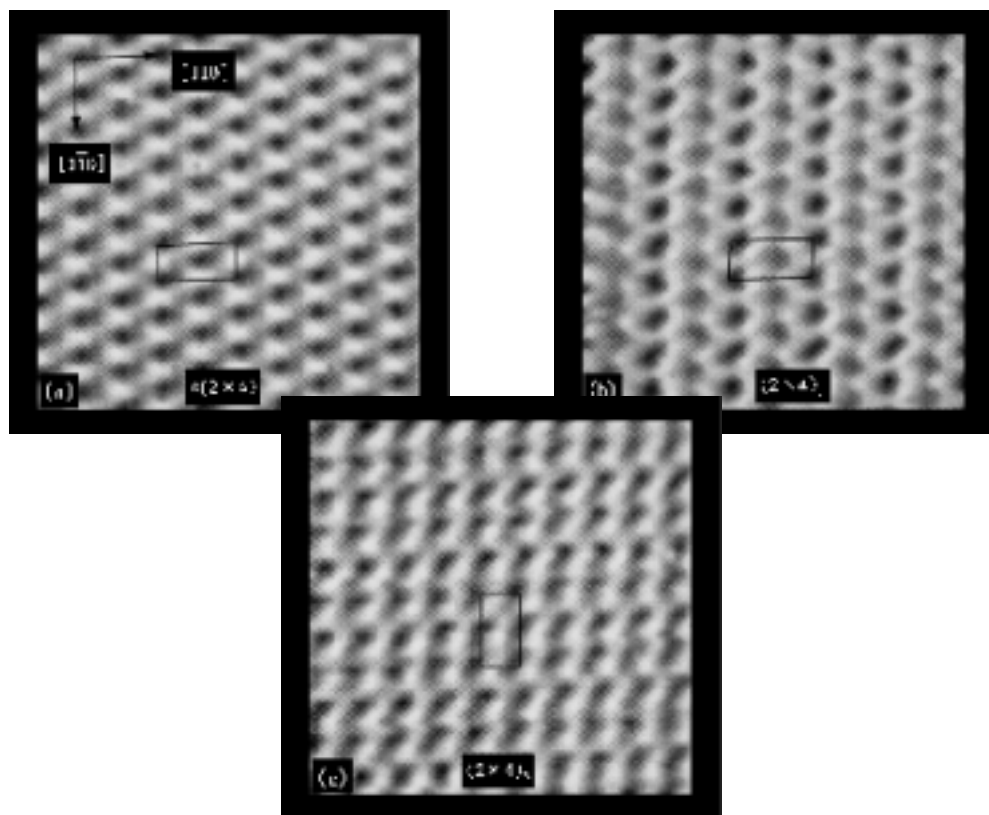


图2 甘氨酸在 Cu(001)面的三种吸附结构的 STM 图  $4.9 \text{ nm} \times 4.9 \text{ nm}$ ;实线框代表相应的单胞;未做漂移校正.(a)  $c(2 \times 4)$ 结构,样品偏压  $V_b = -500 \text{ mV}$ ,隧道电流  $I_t = 1.0 \text{ nA}$ ;(b) 像  $c(2 \times 4)$ 的  $(2 \times 4)$ 结构(标记为  $(2 \times 4)_1$ ),  $V_b = -500 \text{ mV}$ ,  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ;注意相邻的纵向分子列的亮度是不同的;(c) 像  $(2 \times 2)$ 的  $(2 \times 4)$ 结构(标记为  $(2 \times 4)_2$ ),  $V_b = -1200 \text{ mV}$ ,  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ;该图中相邻的横向分子列是不同的

根据 STM,表面应有  $(2 \times 4)$ 结构,而在 LEED 图上只能见到  $(2 \times 2)$ 的斑点.看来唯一的妥协是  $(2 \times 4)$ 结构但只产生很弱的  $1/4$ 类 LEED 衍射斑点.例如,图 3(b)和(c)所示的两种  $(2 \times 4)$ 结构都具有这一特性.道理很简单,在 LEED 中 H 原子是“看不见的”<sup>[9]</sup>,所以两种结构都只有 N 原子成  $(2 \times 4)$ 排列,对  $1/4$ 类强度有贡献,而 C 和 O 原子则成  $c(2 \times 4)$ 排列(在图 3(b)中)或  $(2 \times 2)$ 排列(在图 3(c)中),在单次散射近似下<sup>[9]</sup>,对  $1/4$ 类衍射斑点无贡献.更具体一些,两种  $(2 \times 4)$ 结构对  $1/4$ 类斑点有贡献的原子每原胞只有 2 个,而对非  $1/4$ 类斑点有贡献的则有 10 个.如果再考虑到强度是与振幅的平方成正比,那就很容易理解为什么  $1/4$ 类斑点强度弱到看不见了.

那又为什么在两种 $(2 \times 4)$ 结构中每原胞中的两个氨基酸分子对衬底的取向会是相同的,而仅仅氨基取向不同呢?在有机分子中羧基 $(-\text{COO}^-)$ 形成四电子三中心的离域 $\pi$ 键<sup>[10]</sup>,有机分子在过渡金属上吸附时其 $\pi$ 键往往起主要作用<sup>[8,11-15]</sup>,如乙酸<sup>[8]</sup>、甲酸<sup>[15]</sup>在 $\text{Cu}(110)$ 上吸附时,都是其羧基 $(-\text{COO}^-)$ 直接和 $\text{Cu}$ 衬底发生吸附作用的.因此我们认为甘氨酸分子在 $\text{Cu}(001)$ 上的吸附也是羧基起主要作用.这样,在图3(b)、(c)两种 $(2 \times 4)$ 结构中,保持单胞中的两个分子的羧基 $(-\text{COO}^-)$ 及与其相连的 $\alpha\text{-C}$ 相对于铜衬底的位置关系相同,而只使其中一个分子绕 $\text{C-C}$ 键转 $180^\circ$ ,结果羧基实际上没改变位置,氨基则改

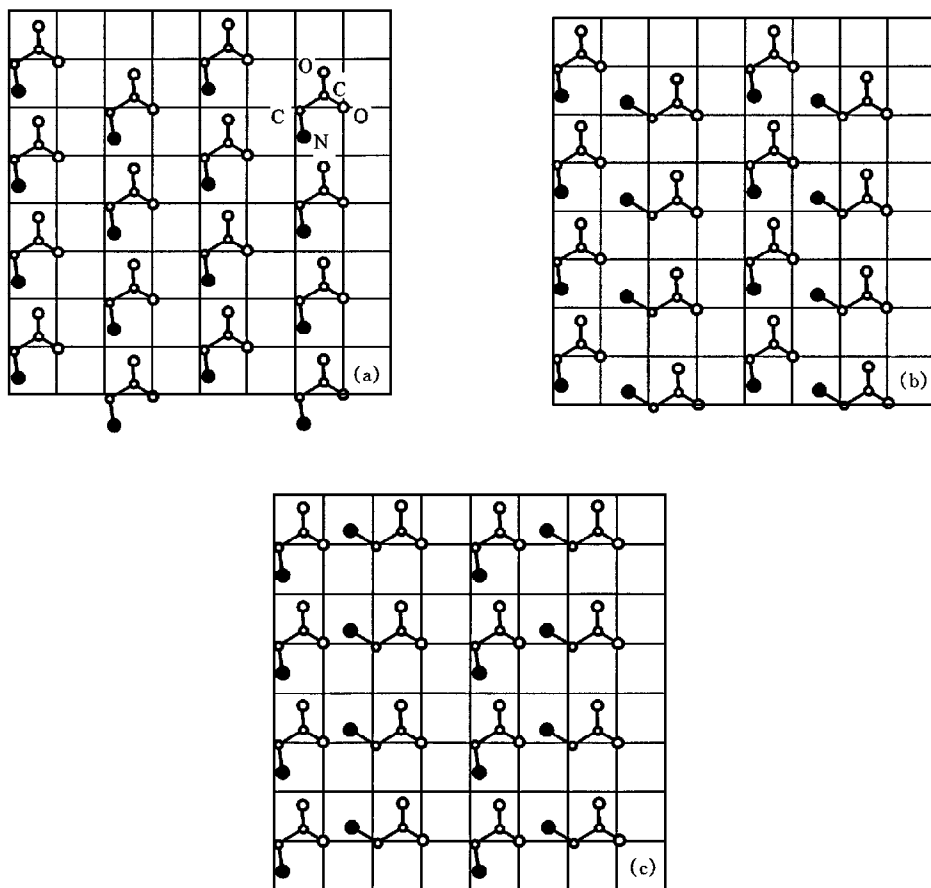


图3 甘氨酸在 $\text{Cu}(001)$ 上三种吸附结构示意图 正方形网格代表 $\text{Cu}(001)(1 \times 1)$ 表面点阵,分子的位置只反映吸附结构的周期性,不反映具体的吸附位,分子的取向也不严格代表真正的取向 (a)为 $c(2 \times 4)$ 结构,其中的一个分子模型上标出了相应的原子名称(H原子除外);(b)和(c)分别为像 $c(2 \times 4)$ 的 $(2 \times 4)_1$ 结构和像 $(2 \times 2)$ 的 $(2 \times 4)_2$ 结构,在这两种结构的原胞中两分子的羧基取向一致,氨基不同

变了位置.这样,在像 $c(2 \times 4)$ 的 $(2 \times 4)_1$ 单胞中两分子(除氨基以外)也确实占据 $c(2 \times 4)$ 位置,在像 $(2 \times 2)$ 的 $(2 \times 4)_2$ 单胞中两分子(除氨基以外)确实占据 $(2 \times 2)$ 位置(如图3所示).

因而,根据图3所示的结构模型,STM和LEED的结果就统一起来了.更为重要的

是,据此我们判断出在 STM 图中看上去吸附状态不同的吸附分子其吸附基团相对于衬底的关系是一样的。

结合上述结论,在不违反范德瓦尔斯尺寸和尽可能多形成氢键的条件下,对图 3 所示的各种吸附结构模型的合理性进行了检验。

### 3.2.2 吸附结构之间的转变

三种吸附结构能够在同一表面同时存在,说明这几种吸附结构本身在能量上的差别是很小的.容易想到这三种结构之间能否相互转变?实验发现有时  $c(2 \times 4)$  结构是可以与  $(2 \times 4)_2$  结构相互转变的.至于其他的结构转变在实验中较少见。

$c(2 \times 4)$  畴中可以出现宽度最小仅为 4 倍 Cu 原子间距的  $(2 \times 4)_2$  条形畴,条形畴的两端一般总连接于这样或那样的缺陷.图 4(a)和(b)分别为在同一表面区域连续获得的两张 STM 图,图中大致沿纵向的亮条即为条形  $(2 \times 4)_2$  畴,它们的结构应是如图 5 中灰色区所示.比较图 4(a)和(b),以每个图中的右下方的两个亮点作为参照,可以发现  $(2 \times 4)_2$  条形畴能够消失(如 B 畴)或移动(如 C 和 D 畴);另外,条形畴如被缺陷钉扎得太牢固,则会很稳定,不消失也不移动(如 A 和 E 畴).从图 4(a)可以看到,在采图过程中当针尖在箭头所指位置时 D 畴有过两次移动,而从图 4(b)可以看到该畴经两次移动后的完整图像.有趣的是这时 C 和 D 已经合并成一条条形畴,宽度也加倍了.另外,也发现  $(2 \times 4)_2$  条形畴能够产生(移动本身也包括了消失和产生)。

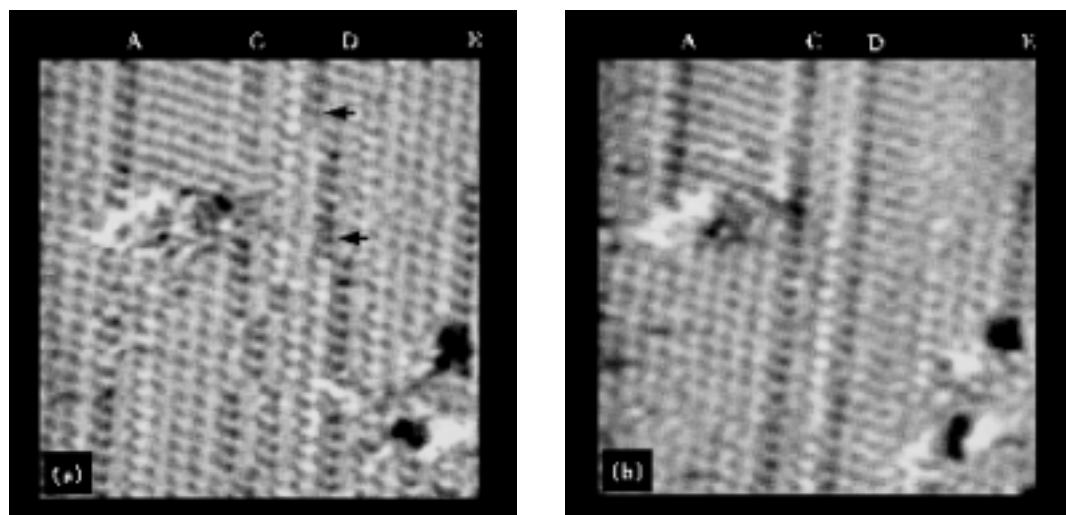


图 4 在同一表面区域连续得到的两张反映  $(2 \times 4)_2$  条形畴消失、移动的 STM 图  $10.6 \text{ nm} \times 12.5 \text{ nm}$ ,  $V_b = -500 \text{ mV}$ ,  $I_t = 1.0 \text{ nA}$ ; (a)和(b)中不同的字母代表不同的条形畴;(a)中两个白箭头分别指向 D 处  $(2 \times 4)_2$  条形畴向左发生两次移动的位置

图 5 为  $(2 \times 4)_2$  条形畴的移动示意图.让图 5(a)灰色区中的两列分子都向下移动了一个 Cu 原子间距并让这些分子的空间取向作相应的翻转,就可得到图 5(b)所示的结构.这样,条形畴就向左移动了半个条宽,即两倍 Cu 原子间距.条形畴的消失与条形畴的移动相似,只要条形畴中分子取向不同于  $c(2 \times 4)$  结构的一列分子沿条的方向移动一个 Cu 原子间距并翻转取向变回到  $c(2 \times 4)$  结构,则条形畴就消失了.条形畴的产生过程显然与

消失相反. 总之, 条形畴的产生、消失或移动都涉及到至少一列分子位置的改变. 由于  $(2 \times 4)_2$  条形畴总是与缺陷相连, 估计是缺陷为这种移位提供了空位.  $(2 \times 4)_2$  条形畴的以上特点进一步说明  $c(2 \times 4)$  和  $(2 \times 4)_2$  结构之间能量差别是很小的.

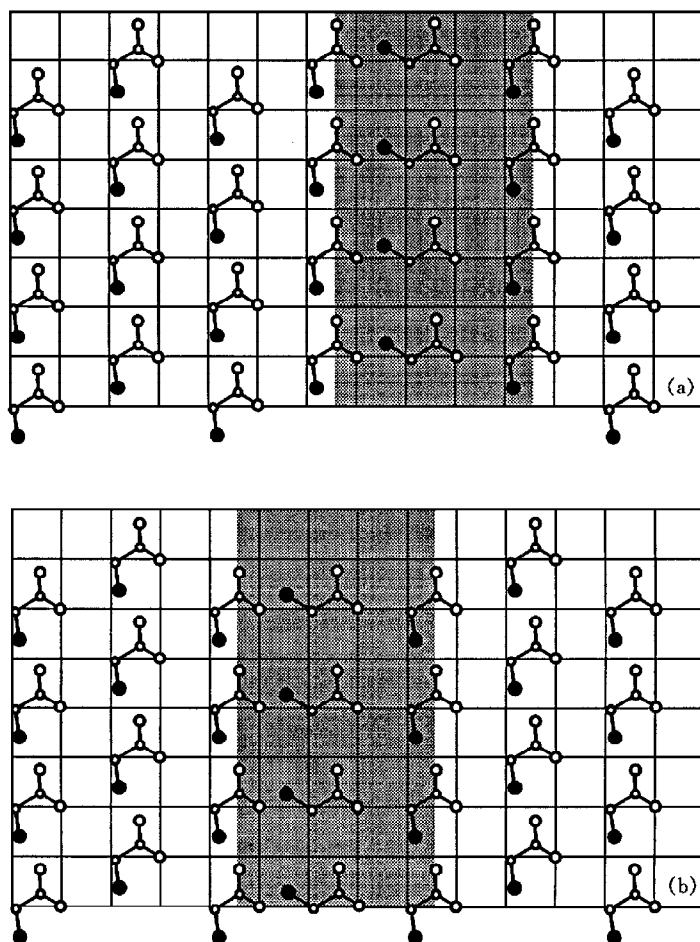


图5  $c(2 \times 4)$  畴中  $(2 \times 4)_2$  条形畴移动示意图 (a) 和 (b) 中  $(2 \times 4)_2$  条形畴标以灰色背景, 条形畴两边为  $c(2 \times 4)$  结构; (a) 中灰色区两列分子向下移动一个 Cu 原子间距并且分子空间取向相应翻转, 得到分子排列如 (b) 所示; 这样, 条形畴向左移动半个条宽

## 4 总 结

用 LEED 和 STM 研究了甘氨酸在 Cu(001) 表面上的吸附行为. 甘氨酸不仅能在室温 Cu(001) 衬底上吸附, 还能扩散并形成三种有序的吸附结构: 一种  $c(2 \times 4)$  和两种  $(2 \times 4)$  结构 ( $(2 \times 4)_1$  和  $(2 \times 4)_2$ ). 从 STM 图和 LEED 消失斑点推断在两种  $(2 \times 4)$  结构中每单胞的两个分子的羧基对衬底的吸附关系相同, 而它们的氨基取向则不同. 实验中还观察到  $c(2 \times 4)$  与  $(2 \times 4)_2$  结构能相互转变或成窄条相互穿插共存, 这说明几种吸附结构能量相近.

- [1] P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976), pp. 461—467.
- [2] L. L. Atanasoska, J. C. Buchholz and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **72**(1978), 189.
- [3] G. Albrecht and R. B. Corey, *Acta Cryst.*, **61**(1939), 1087.
- [4] P.-G. Jonsson and A. Kvik, *Acta Cryst.*, **B28**(1972), 1827.
- [5] Y. F. Li, J. X. Mou, J. J. Yan and W. S. Yang, *Acta Physica Sinica* (Overseas Edition), **2**(1993), 128.
- [6] X. Y. Zhao, R. G. Zhao, Z. Gai and W. S. Yang, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 1304 (in Chinese).
- [7] W. S. Yang, F. Jona, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 899.
- [8] S. Haq, F. M. Leibsle, *Surf. Sci.*, **355**(1996), L345.
- [9] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C.-M. Chan, *Low Energy Diffraction* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986), 91—143.
- [10] L. Q. Li, T. J. He, J. Wang and F. Z. Liu, *Introduction to Substance Structure* (Press of China Science and Technology University, Hefei, 1990), p. 276 (in Chinese).
- [11] R. Linke, C. Becker, Th. Pelster, M. Tanemura, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, **377—379**(1997), 655.
- [12] J. Yoshinobu, M. Kawai, I. Imamura, F. Muramo, R. Suzuki, H. Ozaki, M. Aoki, S. Masuda and M. Aida, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(1997), 3942.
- [13] M. Bohringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, K. Glockler, M. Sokolowski and E. Umbach, *Phys. Rev.*, **B57**(1998), 4081.
- [14] T. A. Jung, R. R. Schlittler and J. K. Gimzewski, *Nature*, **386**(1997), 696.
- [15] S. Poulston, R. A. Nennett, A. H. Jones and M. Bowker, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 12888.

## ADSORPTION STRUCTURES OF GLYCINE ON Cu(001) \*

ZHAO XUE-YING GAI ZHENG ZHAO RU-GUANG YANG WEI-SHENG

(State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics,

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

(Received 18 June 1998)

### ABSTRACT

Low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM) have been used to determine the adsorption structures of glycine on the Cu(001) surface at room temperature. Glycine can adsorb on Cu(001) to form three ordered structures: one  $c(2 \times 4)$  and two of the type of  $(2 \times 4)$  structures, i. e.,  $(2 \times 4)_1$  and  $(2 \times 4)_2$ . According to the molecular resolution STM images and the rule about missing spots in LEED, it is deduced that the carboxylic groups of the two molecules in a unit cell of any of the two  $(2 \times 4)$  structures have the same adsorption geometry with respect to the substrate, while the amino groups do not. The three adsorption structures are expected to have almost the same energy, as the narrow stripped domains of them may co-exist and the  $c(2 \times 4)$  and  $(2 \times 4)_2$  domains sometimes may even change from one to another.

PACC: 6116P; 6114H; 6820

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19634010) and by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China.