

天冬氨酸在 Cu(001) 表面吸附的 扫描隧道显微镜研究*

王 浩 赵学应 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)

(1999 年 11 月 11 日收到)

用扫描隧道显微镜 (STM) 研究了室温下天冬氨酸在 Cu(001) 表面的吸附行为. 实验发现, 在较低的覆盖度下, 天冬氨酸分子在 Cu(001) 表面存在两种吸附状态. 从 STM 数据估算出两种吸附状态下天冬氨酸分子在 Cu(001) 表面的扩散激活能分别为 0.79 ± 0.01 eV, 0.88 ± 0.05 eV. 随着覆盖度的提高, 天冬氨酸分子最终在 Cu(001) 表面形成一均匀衬度的吸附层, 但并不形成有序吸附结构, 也不能使台阶发生小面化. 天冬氨酸分子的这些吸附特点是迄今研究过的所有氨基酸在 Cu(001) 表面吸附时不具有的.

关键词: 表面吸附, 扫描隧道显微镜, 氨基酸

PACC: 6116P, 6822

1 引 言

氨基酸作为构成蛋白质的基本单元, 它在金属表面的吸附情况为人们提供了研究金属与蛋白质相互作用的简单模型, 因而很早就为人关注^[1,2]. 除脯氨酸外, 氨基酸的结构通式可表示为 $R-CH(NH_2)-COOH$, 即在主链上皆含有一个羧基和一个氨基. 不同的氨基酸具有不同的侧链 R . 近期, 本实验室用扫描隧道显微镜 (STM) 研究了多种氨基酸在 Cu(001) 表面的吸附行为^[3-5], 它们覆盖了氨基酸的所有类别, 包括 R 基为非极性的丙氨酸和苯丙氨酸, R 基为极性的甘氨酸, R 基为碱性的赖氨酸, R 基为酸性的天冬氨酸. 实验发现前三类氨基酸室温下即能在 Cu(001) 表面形成有序吸附结构, 并能使台阶发生小面化现象. 本文报道 R 基为酸性的天冬氨酸在 Cu(001) 表面的吸附. 揭示天冬氨酸在 Cu(001) 表面的吸附行为很不相同.

天冬氨酸 (aspartic acid, 简称 Asp) 的分子式为 $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$. 作为酸性氨基酸, 它的一个显著特点是除主链羧基外, 侧链 R 上还含有一个羧基, 通常称为 β -羧基. 而其他三类氨基酸仅在主链上含有一个羧基. 天冬氨酸晶体属于单

斜晶系, 空间群为 $P2_1$, 晶胞参数为 $a = 1.51$ nm, $b = 0.69$ nm, $c = 0.51$ nm, $\beta = 96^\circ$, 每个单胞含有 4 个分子. 天冬氨酸分子基本沿着 ac 面作层状排列, 相邻两层分子之间及层内分子间皆通过氢键相连, 构成一个三维氢键网络^[6].

2 实验过程

实验在 UHV STM 系统中进行, 所用针尖为在 NaOH 溶液中通过电化学腐蚀过程得到的 W 针尖. 实验采用恒电流模式, 针尖接地, 偏压加在样品上. 所用的天冬氨酸样品为纯度大于 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 [7]). 通过反复进行几次 Ar^+ 离子溅射和 600 K 退火对 Cu(001) 衬底进行清洁处理, 衬底清洁后凉至室温, 即可对着蒸发源蒸镀. 蒸镀时, 蒸发源的温度约为 400 K. 蒸镀完毕即在室温下用 STM 观察.

3 结果和讨论

图 1 是蒸镀量 < 10 L (1 L = 1.33×10^{-4} Pa·s) 的典型 STM 图. 该图有两大特点, 一是可见清晰的单分子像, 表明室温下天冬氨酸分子能够在 Cu

* 国家自然科学基金 (批准号: 19634010) 资助的课题.

† 通讯联系人.

(001)表面吸附.二是在这些单分子像之间有大量的“噪声”信号.这些信号皆由水平方向的短线组成,短线在水平方向的长度约为分子的直径大小,在竖直方向上仅有2至3条扫描线的宽度,并且具有相同的衬度特征.这实际上是分子在Cu(001)表面不断扩散的反映.当STM针尖在分子上方扫过2至3条扫描线后,分子即扩散到另一吸附位去了,故仅能得到有一定宽度的短线信号.这种成像特点在其他一些吸附体系中也观察到,它们通常也被解释为分子或原子在吸附表面的扩散现象^[8-10].单分子像竖直方向的宽度约为10条扫描线宽,但短线信号仅出现2至3条扫描线宽的情形,而并未观察到其他线宽的短线信号或不完整的分子像,表明短线信号和单分子像是两种不同的吸附状态.不妨将短线信号对应的吸附状态称为吸附状态Ⅰ,单分子像对应的吸附状态称为吸附状态Ⅱ.

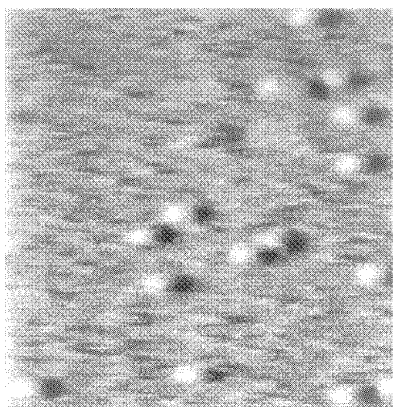


图1 天冬氨酸蒸镀量 $<10\text{ L}$ 时的STM图.扫描范围为 $8\text{ nm}\times 8\text{ nm}$,隧道电流为 1 nA ,偏压为 -500 mV

我们认为天冬氨酸分子在吸附状态Ⅰ下的扩散应该是一种自发行为,而不是由于针尖扰动所引起的,因为,第一,若针尖扰动引起了分子的扩散,则在STM图上应能见到类似于文献^[7]中由半截分子像组成的分子被移动的轨迹;第二,只有在较小的隧道阻抗下针尖才会对分子有较弱的扰动,而本实验中扫描所用的隧道阻抗高达 $500\text{ M}\Omega$,远大于室温下对一些有机分子进行操纵所需的隧道阻抗值.如在Cu(111)表面操纵甘氨酸分子所需的隧道阻抗约为 $1.5\text{--}8.5\text{ M}\Omega$ ^[7],在Cu(001)表面操纵Cu-TBP-porphyrin分子所需的隧道阻抗约为 $10\text{--}15\text{ M}\Omega$ ^[8].由于相邻两条扫描线的时间间隔为 1.2 s ,由此可知吸附状态Ⅰ下分子的平均居留时间 τ_1 约为 $2.4\text{ s}<\tau_1<3.6\text{ s}$,而吸附状态Ⅱ下分子的平均居留时间 $\tau_2>$

12 s .图2(a)和(b)是对同一表面连续得到的STM图.由图2可见,从图2(a)到(b)的时间内,所有的单分子像位置皆发生了变化,表明吸附状态Ⅱ下分子的平均居留时间小于图2(a)与(b)的时间间隔,即 $\tau_2<348\text{ s}$.通常取尝试频率 ν 为 10^{13} Hz ,利用公式 $E_D=kT\ln(\nu\tau)$,可以求出室温($T=300\text{ K}$)下分子处于吸附状态Ⅰ的表面扩散激活能 E_{D1} 为 $0.78\text{ eV}<E_{D1}<0.80\text{ eV}$,或 $0.79\pm 0.01\text{ eV}$;分子处于吸附状态Ⅱ的表面扩散激活能 E_{D2} 为 $0.83\text{ eV}<E_{D2}<0.93\text{ eV}$,或 $0.88\pm 0.05\text{ eV}$.

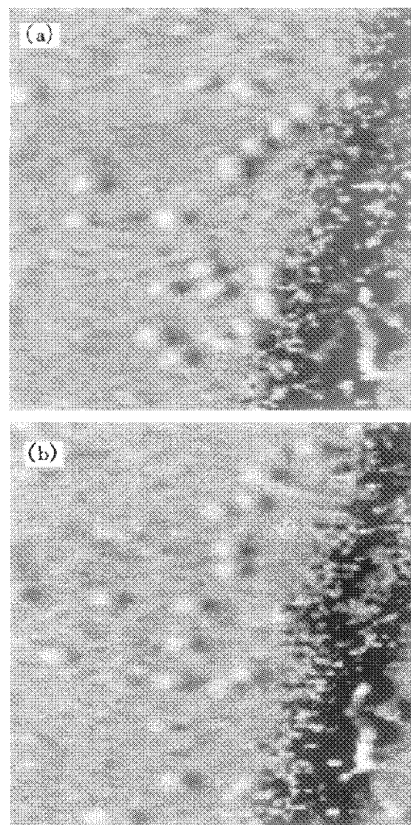


图2 天冬氨酸蒸镀量 $<10\text{ L}$ 时对同一表面连续得到的STM图(扫描范围为 $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$,隧道电流为 1 nA ,偏压为 -500 mV)(a)与(b)的时间间隔为 348 s ,图像经过了光滑处理

两种吸附状态同时存在这点,显然与天冬氨酸分子的结构特点有关.以前的对只含有一个羧基的氨基酸(如甘氨酸、丙氨酸等)在Cu表面的吸附研究表明,氨基酸在Cu表面吸附时,其羧基脱氢,以阴离子形式吸附在表面上.低覆盖度时,分子只有一种吸附状态,即通过羧基上的两个O与Cu形成配位键,使分子直立在Cu(001)表面上,其扩散激活能约为 0.8 eV ^[11-14].对天冬氨酸而言,其侧链上的 β -羧基也可能脱氢后与Cu成键,这使得天冬氨酸在

Cu 表面可能存在不同的吸附状态.事实上,在天冬氨酸与 Cu 形成的化合物晶体 $\text{Cu}(\text{Asp})$ 中,天冬氨酸的两个羧基皆与 Cu 成键^[15].在水溶液中,天冬氨酸可以与 Cu^{2+} 形成 $\text{Cu}(\text{Asp})$, $\text{Cu}(\text{Asp})_2$ 等多种螯合物.在 $\text{Cu}(\text{Asp})$, $\text{Cu}(\text{Asp})_2$ 中, β -羧基也与 Cu 成键^[16,17].对于天冬氨酸在 $\text{Cu}(001)$ 表面吸附的情形,由于两种吸附状态下分子的扩散激活能与甘氨酸、丙氨酸在 $\text{Cu}(001)$ 表面的扩散激活能相近,可以设想,天冬氨酸分子的两个羧基分别与 Cu 成键即对应着两种吸附状态,同时由于这两个羧基处于不等价位置,故两种吸附状态的扩散激活能又略有差异.

图 3(a) 是蒸镀量约为 300 L 的 STM 图,图中单分子像和由于分子扩散运动而形成的短线信号已不

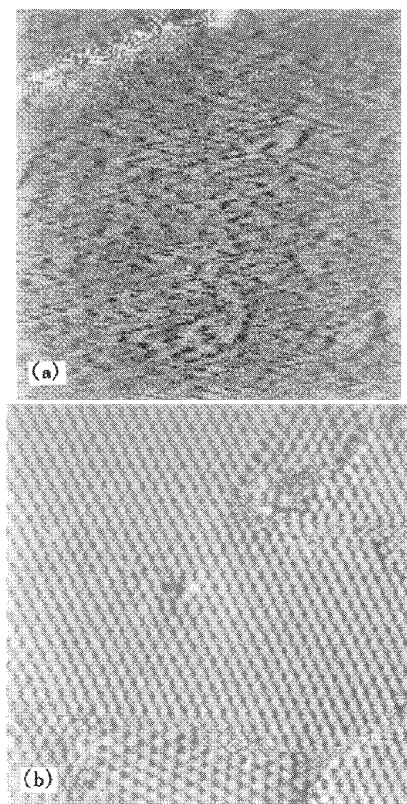


图 3 (a) 天冬氨酸蒸镀量为 300 L 时的 STM 图(扫描范围为 $11 \text{ nm} \times 11 \text{ nm}$, 隧道电流为 0.6 nA , 偏压为 1000 mV); (b) 苯丙氨酸蒸镀量约为 10 L 时的 STM 图(扫描范围为 $16.5 \text{ nm} \times 16.5 \text{ nm}$, 隧道电流为 0.6 nA , 偏压为 1000 mV), 图中可见苯丙氨酸分子在 $\text{Cu}(001)$ 表面形成 $c(2 \times 4)$ 吸附结构

易分辨,说明随着天冬氨酸蒸镀量的增加,表面的覆盖度有所增加,分子的扩散受到一定约束.另外值得注意的是,虽然此时蒸镀量有了较大的增加,但在 $\text{Cu}(001)$ 表面并无天冬氨酸的有序吸附结构出现,而且台阶的取向和清洁 $\text{Cu}(001)$ 表面上一样也是无规分布,而不小面化.这两点与其他只有一个羧基的

氨基酸在 $\text{Cu}(001)$ 表面的吸附规律有着极大不同.对那些氨基酸而言,当蒸镀量为 10 L 左右时,即能在 $\text{Cu}(001)$ 表面形成满单层的有序吸附结构^[3-5].甘氨酸可形成 $c(2 \times 4)$ 和 2×4 两种超结构,丙氨酸、苯丙氨酸可形成 $c(2 \times 4)$ 超结构,赖氨酸可形成 $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ -3 & 4 \end{pmatrix}$ 两种超结构.同时,这些氨基酸的吸附还引起 $\text{Cu}(001)$ 表面的台阶小面化到 310 方向.作为比较,图 3(b) 给出了蒸镀量约为 10 L 时,苯丙氨酸在 $\text{Cu}(001)$ 表面吸附的 STM 图.继续增加天冬氨酸的蒸镀量,天冬氨酸分子在 $\text{Cu}(001)$ 表面形成一均匀衬度的吸附层.这之后再增加蒸镀量至 2000 L,表面特征仍保持不变,表明天冬氨酸分子在饱和覆盖度下,仍不形成有序结构,台阶的取向仍然无规.将样品在不同的温度下退火,最高至天冬氨酸的分解温度(约 570 K),台阶仍不小面化,分子仍不形成有序结构.图 4(a) 和 (b) 分别给出 $\text{Cu}(001)$ 表面吸附天冬氨酸和苯丙氨酸时的台阶形貌图,以资比较.

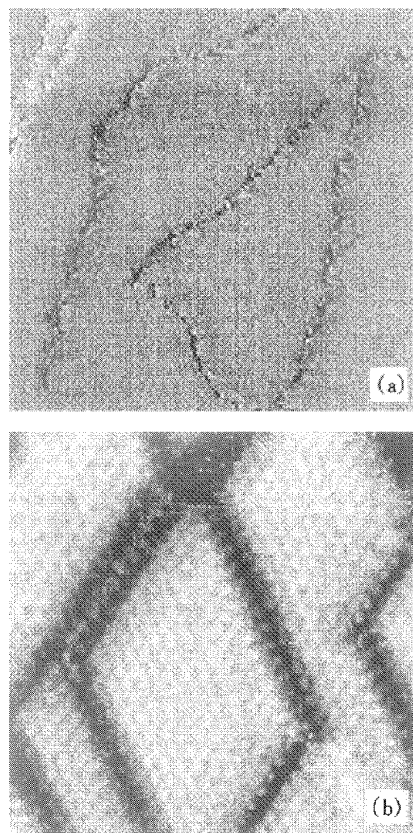


图 4 (a) 天冬氨酸蒸镀量约为 300 L 时的 STM 图(扫描范围为 $45 \text{ nm} \times 45 \text{ nm}$, 隧道电流为 0.6 nA , 偏压为 1000 mV), 图中台阶的取向是无规的; (b) 苯丙氨酸蒸镀量约为 10 L 时的 STM 图(扫描范围为 $12 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$, 隧道电流为 0.6 nA , 偏压为 1000 mV), 图中除了可见苯丙氨酸分子在 $\text{Cu}(001)$ 表面形成 $c(2 \times 4)$ 吸附结构外,还清晰可见台阶皆小面化到 310 方向

天冬氨酸分子在 Cu(001) 表面不能形成有序吸附结构,与它含有两个羧基密切相关.对于只含有一个羧基的氨基酸而言,它们通过羧基脱氢,以阴离子形式吸附在 Cu(001) 表面.低覆盖度时,分子以一种吸附状态直立在 Cu(001) 表面上,分子之间的静电排斥作用使它们不会聚集成团簇.但是当覆盖度较高时,分子间距很小以至于分子由直立状态变为平躺后,分子之间可以形成氢键,从而能够形成有序吸附结构^[5,12].天冬氨酸分子的两个羧基皆可与 Cu 成键.低覆盖度时,存在两种直立吸附状态.当覆盖度较高时,很可能不易变为平躺而在分子之间形成氢键,因此不能形成有序吸附结构.

4 结 论

室温下,天冬氨酸分子能在 Cu(001) 表面吸附.当覆盖度较低时存在两种吸附状态.这两种吸附状态下天冬氨酸分子在 Cu(001) 表面的扩散激活能分别为 0.79 ± 0.01 eV, 0.88 ± 0.05 eV.随着覆盖度的提高,天冬氨酸分子最终在 Cu(001) 表面形成一均匀衬度的吸附层,但并不形成有序吸附结构,也不能使台阶发生小面化.本实验说明,R 基具有一个羧基的氨基酸在 Cu 表面的吸附行为与其他类型的氨基酸有着许多显著的不同,这对于氨基酸在 Cu 表面吸附的复杂性有了进一步的认识.

[1] L. L. Atanasoska, J. C. Buchholz, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **72**

(1978),189.

- [2] W. Lange, M. Jirikowsky, A. Beninghoven, *Surf. Sci.*, **136** (1983) 419.
- [3] X. Y. Zhao, Z. Gai, R. G. Zhao *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 94 [in Chinese] 赵学应、盖 峥、赵汝光等, *物理学报*, **48** (1999), 94.]
- [4] X. Y. Zhao, Z. Gai, R. G. Zhao *et al.*, *Surf. Sci.*, **429** (1999), L347.
- [5] X. Y. Zhao, Ph.D. Thesis (Peking University, Beijing, 1999) [in Chinese] 赵学应, 博士学位论文(北京大学, 北京, 1999).
- [6] J. L. Derissen, H. J. Endeman, A. F. Peerdeman, *Acta Cryst.*, **B24** (1968), 1349.
- [7] X. Y. Zhao, R. G. Zhao, Z. Gai *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47** (1998), 1304 [in Chinese] 赵学应、赵汝光、盖 峥等, *物理学报*, **47** (1998), 1304.]
- [8] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Tang *et al.*, *Science*, **271** (1996), 181.
- [9] J. C. Dunphy, P. Sautet, D. F. Ogletree *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47** (1993) 2320.
- [10] R. M. Feenstra, A. J. Slavin, G. A. Heid *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 3257.
- [11] M. Poensgen, J. F. Wolf, J. Frohn *et al.*, *Surf. Sci.*, **274** (1992) 430.
- [12] S. M. Barlow, K. J. Kiching, S. Haq *et al.*, *Surf. Sci.*, **401** (1997) 332.
- [13] W. D. Wilson, C. L. Bisson, C. M. Schaldach, *J. Colloid Interface Sci.*, **187** (1997) 201.
- [14] J. Williams, S. Haq, R. Raval, *Surf. Sci.*, **368** (1996) 303.
- [15] R. Calvo *et al.*, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 6016.
- [16] M. L. Foresti, L. Nyholm, *J. Electroanal. Chem.*, **269** (1989), 41.
- [17] Y. Liang, A. Olin, *Acta Chem. Scand.*, **A38** (1984) 247.

ADSORPTION OF ASPARTIC ACID ON Cu(001) STUDIED BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY*

WANG HAO ZHAO XUE-YING YANG WEI-SHENG

(*Department of Physics, State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics,
Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 11 November 1999)

ABSTRACT

Scanning tunneling microscopy (STM) has been used to study the adsorption of aspartic acid on the Cu(001) surface at room temperature. At lower coverage, there exist two different bonding states and the corresponding diffusion activation energies are 0.79 ± 0.01 eV and 0.88 ± 0.05 eV, respectively. When the coverage is increased, the aspartic acid molecules can finally form an overlayer with uniform contrast but could never form any ordered structures. It has been also found that the adsorption of aspartic acid cannot make steps faceted. It is interesting that all these features are quite different from the adsorption behaviors of other amino acids on Cu(001), such as glycine, alanine, phenylalanine and lysine, which do not have the β -carboxylate.

Keywords : surface adsorption, scanning tunneling microscopy, amino acid

PACC : 6116P, 6822

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19634010).