

甘氨酸在 Cu(111) 表面吸附的扫描隧道显微镜研究*

晏 浩 赵学应 赵汝光 杨威生†

(北京大学物理系及介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2001 年 4 月 2 日收到)

用超高真空扫描隧道显微镜(UHV-STM)研究了室温下甘氨酸在 Cu(111) 表面的吸附行为. 实验发现, 在低覆盖度下甘氨酸分子在表面表现为二维气体. 当覆盖度足够高时, 甘氨酸分子最终会形成二维固相结构, 为(4×8)超结构. 针对这种结构提出了两种可能的结构模型, 模型能够很好地解释 STM 图. 当覆盖度介于气相和固相之间时, 根据蒸镀条件和退火条件的不同, 表面可能出现两种不同的中间相, 一种为条纹结构, 另一种为六角结构, 对于中间相有待于进一步的研究.

关键词: 表面吸附, 甘氨酸, 铜, 扫描隧道显微术

PACC: 6116P, 6820

1 引 言

生物有机分子在金属表面的吸附行为一直受到广泛的关注. 氨基酸是一种重要的有机分子, 是构成蛋白质的基本单元, 其在金属表面的吸附情况为人们提供了研究蛋白质和金属相互作用的简单模型, 因而很早就有人进行过研究^[1]. 近年来, 本实验室用扫描隧道显微镜等手段对氨基酸在 Cu(001) 表面的吸附行为进行了比较系统的研究, 研究覆盖了氨基酸的所有类别, 包括侧链 R 基为极性的甘氨酸, R 基为非极性的丙氨酸和苯丙氨酸, R 基为碱性的赖氨酸, R 基为酸性的天冬氨酸等^[2-6]. 为进一步认清氨基酸在金属表面的吸附行为, 理解衬底对称性对于吸附行为的影响, 我们用 Cu(111) 表面继续进行氨基酸在铜表面上的吸附研究, 并且同样从最简单的甘氨酸着手.

甘氨酸是最小的氨基酸, 其 R 基上仅为一个 H 原子, 所以也是唯一没有手性的氨基酸分子, 分子式为 $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, 甘氨酸的分解点为 292°C ^[7], 在晶体中甘氨酸以两性离子的形式存在, 在气态中以中性分子的形式存在. 以前的研究表明, 甘氨酸在 Cu 表面一般发生化学吸附, 此时甘氨酸分子脱去羧基上的一个氢, 以阴离子的形式存在.

甘氨酸在 Cu(110) 表面和 Cu(001) 表面的吸附行为都有比较细致的研究^[2,8-11], 但其在 Cu(111) 表面的吸附行为则研究得较少. 本文将报道甘氨酸在 Cu(111) 表面的吸附行为并揭示甘氨酸在 Cu(111) 表面与其在 Cu(110), Cu(001) 表面的吸附行为的相似和不同之处.

2 实验过程

实验是在一套自制的 UHV-STM 系统中进行, 该系统曾用于对氨基酸/Cu(001) 系统的研究^[12]. 所用针尖是用直径为 0.5mm 的纯钨丝在 NaOH 溶液中通过电化学腐蚀过程得到的. 实验时针尖接地, 偏压加在样品上, 系统工作在恒电流模式下, 扫描速率为 20—200nm/s. 不加说明时, 所得 STM 图像均为交流模式图像. 所用的甘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. Cu(111) 衬底通过反复进行几次 Ar^+ 离子溅射和 700K 退火使其清洁有序, 铜单晶晶轴方向由原子分辨的 STM 图确定. 衬底处理后凉至室温, 即可进行蒸镀. 蒸镀量以 Langmuir 为单位来标记 ($1\text{L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$). 蒸镀时, 蒸发源的温度约为 375K, 蒸镀完毕即在室温下用 STM 观察.

* 国家自然科学基金(批准号:19634010)资助的课题.

† 通讯联系人.

3 结果与讨论

图 1 是在不同的覆盖度和退火条件下甘氨酸分子在 Cu(111) 表面上出现的各种吸附状态的典型 STM 图. 在低覆盖度的情况下, 和氨基酸在 Cu(001) 表面的吸附行为相似^[13], 甘氨酸分子不会在 Cu(111) 表面形成任何有序结构, 分子形成二维气体. 图 1(a) 是表面吸附了少量的甘氨酸分子时的典型 STM 图, 从图中可以看到单个甘氨酸分子的像. 在蒸镀的过程中对表面进行了动态的观察, 随着蒸镀量的增加, 甘氨酸分子逐渐覆盖整个表面, 直到整个表面都覆盖了一层二维气体, 此时的蒸镀量小于 2L.

以前的研究表明, 在低覆盖度时, 甘氨酸分子是以羧基的两个氧原子与铜形成配位键, 分子站立在铜表面的^[8,14]. 在观察过程中, 我们发现甘氨酸分子首先吸附在台阶边缘, 而且在上台阶边缘的分子密度更高, 这种现象可能是由在台阶边缘存在的一种电子云分布的 Smoluchowski 平滑效应造成的^[15], 它使得电子在台阶低的一边堆积而在高的一边缺少, 因而在台阶处形成了偶极矩. 而吸附在铜表面的甘氨酸分子是以阴离子形式存在的, 所以较多地吸附在上台阶边缘. 另外, 在吸附了甘氨酸分子之后, 我们还发现衬底表面的台阶形状会产生变化, 这说明有机分子在金属表面的吸附可以引起相当量的质量输运以及对金属表面的形貌产生改变.

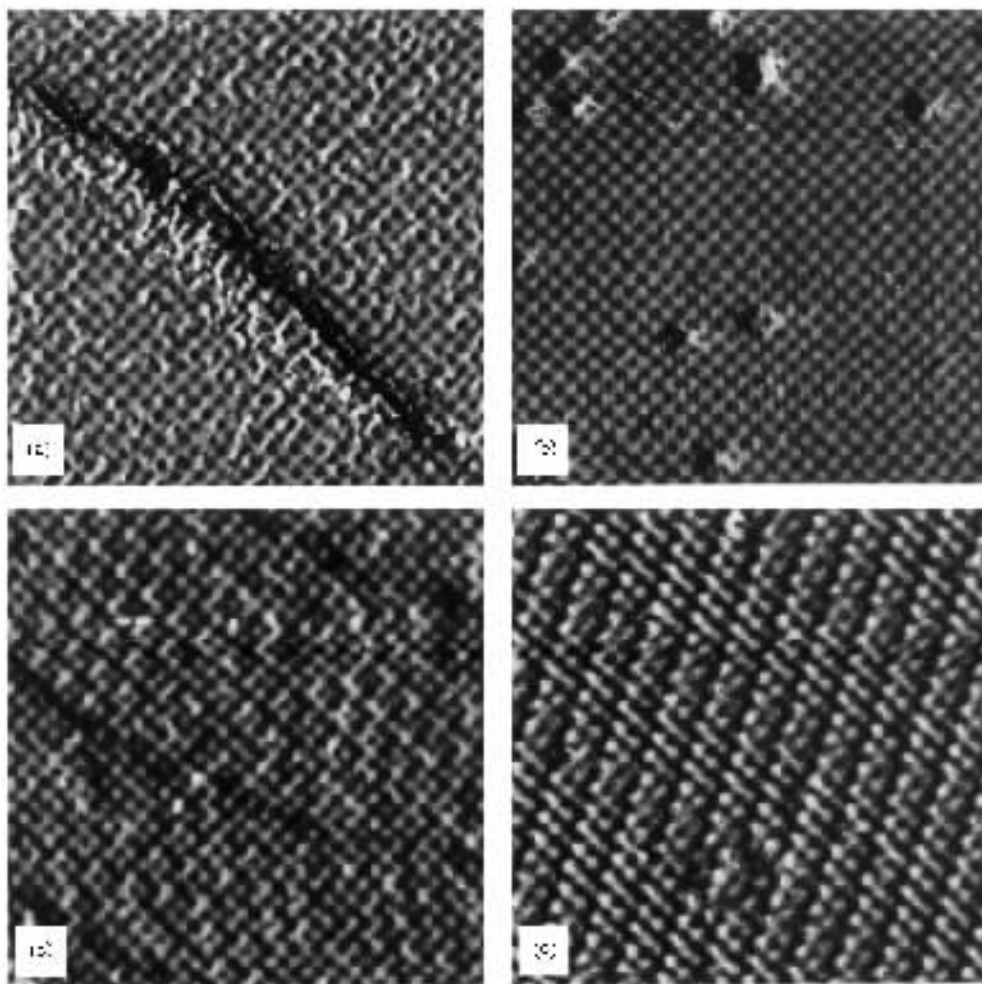


图 1 各种吸附状态的典型 STM 图, 隧道电流 0.6nA, 偏压 1.0V (a) 低覆盖度下甘氨酸吸附在 Cu(111) 表面的典型 STM 图(扫描范围 25nm × 25nm) (b) 缓慢蒸镀至蒸镀量约 4L 时出现的条纹状中间相结构(扫描范围 24nm × 24nm) (c) 缓慢蒸镀至蒸镀量约为 4L, 退火到 400K 冷却至室温后出现的六角状中间相结构, 为 $(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13})$ 超结构(扫描范围 25nm × 25nm) (d) 高覆盖度下, 经过 400K 退火后形成的甘氨酸二维固相结构, 为 (4×8) 超结构(扫描范围 20nm × 20nm)

在气相的基础上以低的蒸镀速率增加蒸镀量, 表面会出现平行的条纹状结构, 如图 1(c) 所示, 此时的蒸镀量约为 4L. 类似的情况在甘氨酸、赖氨酸等吸附于 $\text{Cu}(001)$ 表面时也可以看到^[13]. 此时表面出现了呈准周期排列的“垄沟”, 相邻两条垄沟的间距约为 4—5nm, 在垄沟之间的区域里充满了条纹结构, 垄沟实际是相邻两组条纹之间的边界, 垄沟的间距一般和条纹的长度是一致的, 条纹的宽度约为 0.5nm. 一般以为在这种覆盖度下是单配位基构型, 甘氨酸分子的羧基仅有一个氧原子与铜成键, 分子侧立在衬底表面上^[14,16]. 条纹结构中间相的具体形成机制还有待于进一步研究.

在条纹结构的基础上略微增加蒸镀量, 经过 400K 温度退火约 10min 后, 会出现另外一种二维中间相结构, 是一种 $(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13})$ 六角超结构, 其单胞大小为 1.48nm \times 1.48nm, 如图 1(c) 所示. 难以看清这种中空的结构内部细节, 它类似于二维固相结构, 但是其高度和条纹结构相是一致的, 要比二维固相略高. 它可以与条纹结构共存, 并且能够看到与条纹结构连接的情况. 以前的 LEED 研究发现, 丙氨酸吸附在 $\text{Cu}(111)$ 表面时就会出现 $(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13})$ 超结构^[11], 考虑到丙氨酸在 $\text{Cu}(001)$ 表面出现的固相结构和甘氨酸在 $\text{Cu}(001)$ 表面出现的固相结构都同样是 (2×4) 超结构^[3], 所以很可能在 $\text{Cu}(111)$ 表面上也会出现和甘氨酸相同的六角结构.

以上两种中间相的出现都是在低蒸镀速率下才会出现的, 当蒸镀速率比较高的时候, 蒸镀量在 4L 左右时, 表面上会开始出现二维固相的成核, 岛状的有

序畴和二维气相共存, 或者是看到岛状的有序畴和小块条纹结构共存, 而很难看见有大面积的中间相. 这是因为当甘氨酸分子的沉积速率很快的时候, 由于运动学的限制, 在表面的某些区域里甘氨酸分子的密度会比较大而形成固相, 形成固相之后的分子就很难再继续扩散, 表面就不易形成覆盖度均匀的中间相.

实验中发现甘氨酸的岛状有序畴是在 $\text{Cu}(111)$ 的平台上开始出现, 这个现象说明甘氨酸的固相在 $\text{Cu}(111)$ 面上是均匀成核的, 这与甘氨酸在 $\text{Cu}(001)$ 表面上的吸附行为是不同的, 后者的有序畴是在台阶边上形成并长大的, 平台上一概看不到孤立的固相小岛. 当蒸镀量足够时, 二维固相最终会覆盖整个表面, 但是出现的都是很零碎的畴. 二维 $\text{Cu}(111)$ 表面存在着三重转动轴, 显然这个三重轴影响了固相的形成. 随着蒸镀量的增加, 有序畴的小岛逐渐长大, 但是由于三重轴对称的存在, 小岛不能合并成大面积的固相畴, 只有经过退火后, 才能看到大块的二维固相畴, 如图 1(d) 所示.

当蒸镀量增加到 10L 时, 经过 400K 温度 10min 的退火之后, 可以看到表面全部覆盖着比较大面积的固相, 为 (4×8) 超结构, 退火显然能够使得有序结构更加完整. 图 2(a) 是此时的典型表面形貌, 该图中有三种取向的 (4×8) 畴共存于 $\text{Cu}(111)$ 平台上, 这是由于 $\text{Cu}(111)$ 表面存在着三重转动轴. 不难看出, 这个具有三种 (4×8) 畴的 LEED 图看起来和一个 (8×8) 表面的 LEED 图是完全一样的, 难怪以前的 LEED 研究认为, 甘氨酸在 $\text{Cu}(111)$ 的吸附形成的是 (8×8) 超结构^[1].

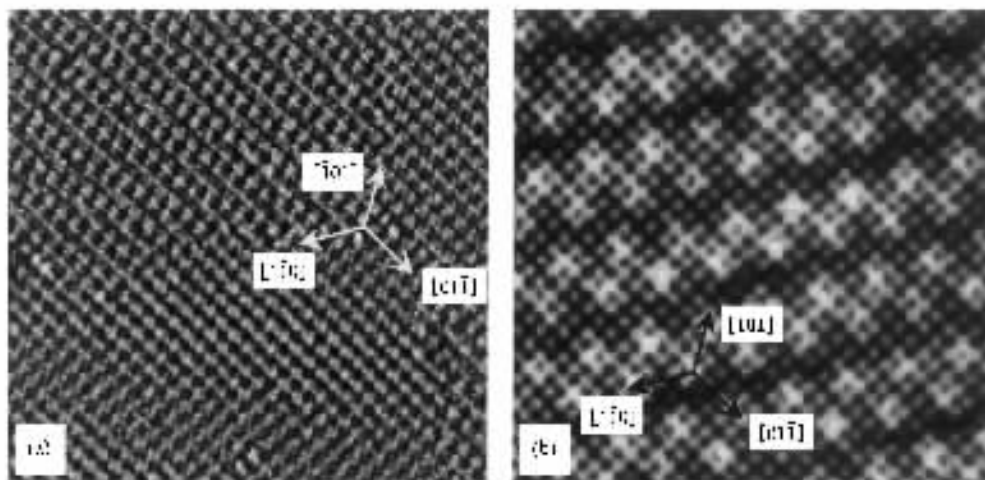


图 2 甘氨酸在 $\text{Cu}(111)$ 表面上形成二维固相的 STM 图(隧道电流 0.6nA, 偏压 1.0V) (a) 三种方向等价 (4×8) 超结构共存(扫描范围 48nm \times 48nm) (b) (4×8) 超结构的高分辨图(直流 STM 图) (扫描范围 8.5nm \times 8.5nm)

图 2(b) 给出了 (4×8) 超结构的高分辨直流 STM 图. 为理解这种结构, 我们应注意在高覆盖度下甘氨酸分子是平躺在 Cu 表面, 即分子羧基上的两个氧原子和氨基上的氮原子与衬底 Cu 原子结合成键^[8]. 而使分子从二维气相中的直立姿势转为二维固相中的平躺姿势的驱动力则是甘氨酸分子之间形成的 N—H—O 氢键网. 已经知道, 在甘氨酸/Cu(001) 系统形成的 (2×4) 和 (2×4) 有序结构中, 每一个甘氨酸分子平均占据的面积是 0.26 nm^2 ^[11, 17]. 考虑到氢键的键长以及分子的范德瓦尔斯尺寸的限制 (4×8) 超结构的分子面密度应该与甘氨酸在 Cu

(001) 表面形成有序结构时的吸附密度大体一致. 在图 2(b) 中每一个亮点平均占据的面积是 0.90 nm^2 , 因此图中的每一个亮点应该代表三个甘氨酸分子, 每一个单胞中含有六个甘氨酸分子, 虽然我们经过各种努力也无法看清楚一个亮点的内部细节. 考虑到 Cu(111) 表面存在着三重对称轴, 每个亮点中的三个分子可能通过氢键结合成一个具有三重对称性的分子集团. 根据以上的判断, 我们提出了甘氨酸在 Cu(111) 表面吸附几何的两种 (4×8) 超结构模型, 如图 3 所示.

在模型中, 甘氨酸分子平躺于 Cu(111) 表面, 羧基的两个 O 原子和氨基的 N 原子基本上都处于顶位. 在这两种模型里每三个分子都形成了一个由 $\text{O}^1\text{—H—N}$ 氢键连接的首尾相连的环, 各个环之间由氢键互连接形成氢键网. 由于甘氨酸是没有手性的分子, 可能会出现两种不同手性的氢键环. 模型 $(4 \times 8)_1$ 中的氢键环都是同一种手性的, 每一个氢键环能够与旁边的两个环形成四个 $\text{O}^1\text{—H—N}$ 氢键, 所以平均每三个分子能够形成五个氢键. 模型 $(4 \times 8)_2$ 中存在两种不同手性的氢键环, 在 $(1\bar{1}0)$ 方向存在着滑移线, 每一个氢键环能够和旁边的四个环都形成 $\text{O}^1\text{—H—N}$ 氢键, 但每两个环之间只有一个氢键, 所以两种模型形成的氢键数目是一样的. 这两个模型在分子之间都能够形成由氢键连接的甘氨酸分子网格, 其氢键数目相当, 从能量有利的角度考虑, 两种情况都有可能出现. 这两种情况有着相同的点阵结构, 而且在 STM 图上每个环只能够被看成一个亮点, 因此无法从 STM 图中对这两种不同结构加以识别.

4 结 论

甘氨酸分子室温下能够吸附在 Cu(111) 表面, 根据蒸镀量的不同以及受退火条件的影响, 可以出现四种不同的相, 当蒸镀量较低时存在二维气相, 随着蒸镀量的提高甘氨酸分子在表面会形成条纹结构中间相和六角结构中间相, 最终在 Cu(111) 表面形成有序的 (4×8) 吸附超结构. Cu(111) 表面的三重对称性对甘氨酸的有序结构的形成起着至关重要的作用. 这使我们对氨基酸在 Cu 表面吸附的性质有了进一步的认识.

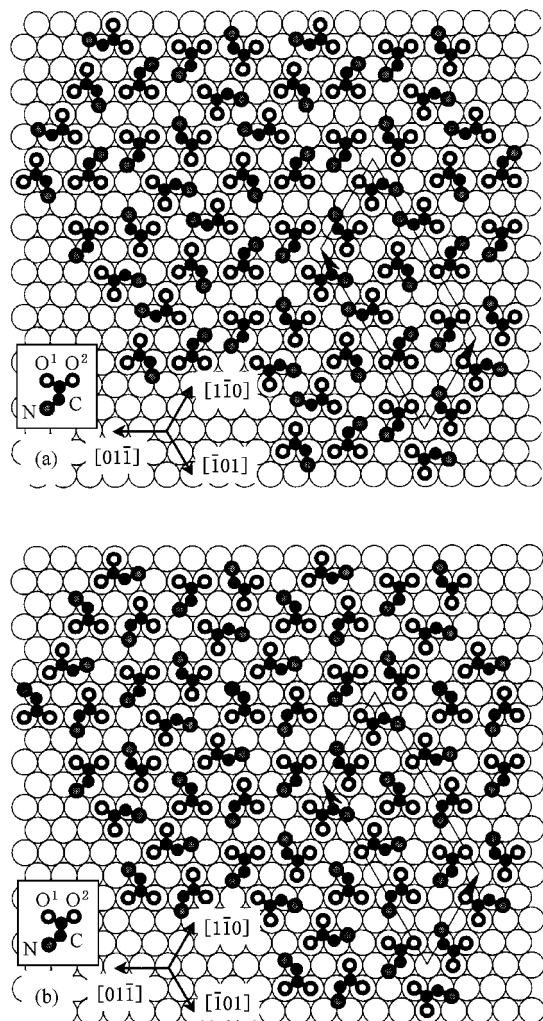


图 3 二维固相结构的模型. 图中的大圆代表衬底的 Cu 原子, 五个圆组成的集团代表甘氨酸分子. 图中还标出了一个 (4×8) 单胞, 对一个甘氨酸分子的 C, N, O 原子也作了标志. (a) $(4 \times 8)_1$ 模型, 其中的每一个氢键环是同手性的. (b) $(4 \times 8)_2$ 模型, 有两种手性的氢键环, 在 $(1\bar{1}0)$ 方向存在着滑移线.

- [1] L.L. Atanasoska , J. C. Buchholz , G. A. Somorjai , *Surf. Sci.* , **7**(1978) , 189.
- [2] X. Y. Zhao , Z. Gai , W. S. Yang , *Acta Physica Sinica* , **48**(1999) , 94(in Chinese) [赵学应、盖铮、杨威生 , *物理学报* , **48**(1999) , 94].
- [3] X. Y. Zhao , R. G. Zhao , W. S. Yang , *Surf. Sci.* , **442**(1999) , 1995.
- [4] H. Wang , X. Y. Zhao , R. G. Zhao , W. S. Yang , *Chin. Phys. Lett.* , **18**(2001) , 445.
- [5] X. Y. Zhao , R. G. Zhao , W. S. Yang , *Langmuir* , **16**(2000) , 9812.
- [6] H. Wang , X. Y. Zhao , W. S. Yang , *Acta Physica Sinica* , **49**(2000) , 1316(in Chinese) [王浩、赵学应、杨威生 , *物理学报* , **49**(2000) , 1316].
- [7] G. C. Barrett , *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids* (Chapman and Hall , London , 1985) , p. 9.
- [8] S. M. Barlow , K. J. Kitching , S. Haq , N. V. Richardson , *Surf. Sci.* , **40**(1998) , 322.
- [9] J. Hasselström , O. Karis , M. Weinelt , N. Wassdahl , A. Nilsson , M. Nyberg , L. G. M. Pettersson , M. G. Samant , J. Stöhr , *Surf. Sci.* , **407**(1998) , 221.
- [10] N. A. Booth , P. D. Woodruff , O. Schaff , T. Gießel , R. Lindsay , P. Baumgärtel , A. M. Bradshaw , *Surf. Sci.* , **397**(1998) , 258.
- [11] X. Y. Zhao , Z. Gai , R. G. Zhao , W. S. Yang , *Surf. Sci.* , **424**(1999) , 1347.
- [12] X. Y. Zhao , R. G. Zhao , Z. Gai , W. S. Yang , *Acta Physica Sinica* , **47**(1998) , 1304(in Chinese) [赵学应、赵汝光、盖铮、杨威生 , *物理学报* , **47**(1998) , 1304].
- [13] X. Y. Zhao , H. Wang , R. G. Zhao , W. S. Yang , *Materials Sci. Eng. C* , accepted.
- [14] M. Nyberg , J. Hasselström , O. Karis , N. Wassdahl , M. Weinelt , A. Nilsson , L. G. M. Pettersson , *J. Chem. Phys.* , **112**(2000) , 5420.
- [15] J. F. Jia , K. Inoue , Y. Hasegawa , W. S. Yang , T. Sakurai , *Phys. Rev.* , **B58**(1998) , 1193.
- [16] J. Williams , S. Haq , R. Raval , *Surf. Sci.* , **368**(1996) , 303.
- [17] X. Y. Zhao , Doctoral Thesis (Peking University , 1999) (In Chinese).

ADSORPTION OF GLYCINE ON Cu(111) INVESTIGATED BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY*

YAN HAO ZHAO XUE-YING ZHAO RU-GUANG YANG WEI-SHENG†

(*Department of Physics & Mesoscopic Physics Laboratory ,Peking University ,Beijing 100871 , China*)

(Received 2 April 2001)

ABSTRACT

The adsorption behaviours of glycine on Cu(111) have been investigated under ultra-high vacuum conditions at room temperature using scanning tunneling microscopy(STM). At lower coverage , it has been found that glycine can form only a two-dimensional gas phase on the Cu(111) surface. When the coverage is high enough , glycine will form a two-dimensional solid phase , i. e. , the (4 × 8) superstructure. Two possible models have been proposed for the (4 × 8) superstructure. The models can explain STM images well. In addition , in a coverage range between those of the gas and solid phases , two intermediate phases are formed depending on different conditions of deposition and annealing. One is a stripe structure ; the other is a hexagonal structure. To understand these intermediate phases further investigations are needed.

Keywords : surface adsorption , glycine , copper , scanning tunneling microscopy

PACC : 6116P , 6820

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

†To whom the correspondence should be addressed.