论文

水分子在 Bi(111)表面上的吸附和自组装

张瑶, 李照兵, 张鑫, 陶敏龙, 孙凯, 涂玉兵, 肖华芳, 郝少杰, 叶娟, 王俊忠*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*通讯作者, E-mail: jzwangcn@swu.edu.cn

收稿日期: 2015-07-20; 接受日期: 2015-08-21; 网络版发表日期: 2016-03-03

国家自然科学基金(编号: 10974156, 21173170, 91121013)资助项目

摘要 利用低温扫描隧道显微镜(STM)研究了水分子在半金属 Bi(111)表面的吸附和自组装. 当沉积速率比较低时, 水分子主要以单体和二聚体的形式吸附在衬底表面. 高分辨 STM 图表明, 水单体平躺在衬底表面且占据 on-top 位. 水二聚体表现为平行于衬底晶轴方向的两个亮点. 当沉积速率比较高时, 水分子自组装为单分散的六聚体阵列. 每个六聚体表现为由 3 个亮点组成的三角形, 其 3 个边分别平行于衬底晶轴方向. 进一步分析表明, 六聚体的 3 个亮点来自处于高位的 3 个水分子, 一个 H 原子指向衬底上方, 另一个 H 原子用于分子间氢键. 处于低位的另外 3 个水分子, 两个 H 原子参与分子间的氢键作用, 因而在 STM 图中不易被观察到. 我们认为, 在半金属 Bi(111)表面上水分子的自组装是一个动力学控制的生长过程.

关键词 水, 扫描隧道显微术, 半金属 Bi(111)表面, 六聚体, 氢键

1 引言

水是人们赖以生存的最重要物质之一. 近年来关于界面水的研究引起了广泛关注. 随着表面科学的快速发展, 人们对水的固态结构、物理性质、结构相变、扩散和输运等进行了系统而深入的研究^[1,2]. 特别是在扫描隧道显微镜(STM)问世之后, 人们对水薄膜的研究取得了快速的发展. 得益于 STM 出色的空间分辨能力, 人们不仅可以在亚分子尺度下观察水分子的吸附行为, 还可以结合第一原理计算研究水与固体的相互作用, 揭示水分子的吸附和氢键作用本质. 通常人们采用的衬底有金属衬底 Ag^[3,4]、Cu^[5-7]、Pd^[8-10]、Ni^[11,12]、Pt^[13-15], 半金属衬底高定向

裂解石墨(HOPG)^[16,17], 绝缘性衬底 NaCl^[18,19], 以及氧化物表面 TiO₂^[20]和 FeO^[21]等. 研究表明, 水在上述衬底上会形成各种纳米团簇, 如二聚体^[22]、三聚体^[1]、四聚体^[18]、六聚体^[23,24]、九聚体^[3]等. 在一定条件下水分子会形成一维分子链^[25,26]或二维水薄膜^[27].

研究水分子在固体表面的吸附和自组装, 不仅能加深人们对水分子结构和性质的认识, 还有助于理解冰的各种亚稳态结构. 分子间的氢键与分子-衬底相互作用, 不仅决定了水分子团簇的构型, 而且还会影响水膜的浸润特性. 实验方面, Mitsui 等^[1]观测到单个水分子在 Pd(111)表面快速扩散并形成二聚体、三聚体团簇的动态过程. 江颖和王恩哥课题组^[19]利用低温 STM 首次观察到 NaCl(001)表面上水分子

引用格式: 张瑶, 李照兵, 张鑫, 陶敏龙, 孙凯, 涂玉兵, 肖华芳, 郝少杰, 叶娟, 王俊忠. 水分子在 Bi(111)表面上的吸附和自组装. 中国科学: 化学, 2016, 46: 389-393
Zhang Y, Li ZB, Zhang X, Tao ML, Sun K, Tu YB, Xiao HF, Hao SJ, Ye J, Wang JZ. Adsorption and self-assembly of water molecules on Bi(111). *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 389-393, doi: 10.1360/N032015-00133

的最高已占轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO), 还制备出水的四聚体团簇, 证明 STM 可以识别分子的空间取向及水团簇的氢键方向, 为研究分子间氢键作用提供了新的思路. Morgenstern 等^[23]在 Ag(111)表面观测到水的六聚体, 发现水分子间的键长被拉伸到与衬底银的晶格常数相比拟的尺度. 理论方面, 孟胜等^[28]用第一性原理计算方法研究了水在不同金属表面的吸附构型, 发现水团簇中 6 个水分子形成的褶皱圆环最稳定.

本文选用半金属的 Bi(111)薄膜作为衬底, 其化学活性介于金属和绝缘体之间. 虽然有表面态存在, 但 Bi(111)表面与分子之间的作用并不是很强. 例如, 沉积在 Bi(111)表面的并五苯单分子层中, 并五苯分子采取站立姿态而非平躺在衬底表面, 表明分子-衬底作用较弱^[29]. 我们发现, 当使用较低的沉积速率时, 水分子主要以单体和二聚体的形式存在. 随着沉积速率的增加, 水分子形成大量单分散的六聚体. 六聚体表现为由 3 个亮点组成的三角形结构, 三个边分别平行于 Bi(111)的晶轴方向.

2 实验部分

本实验使用的仪器是超高真空低温扫描隧道显微镜(Unisoku 公司, 日本), 其本底真空为 1×10^{-10} Torr (1 Torr ≈ 133.3 Pa). 首先在干净的 Si(111)-7 $\times$ 7 表面生长 20 ML 的 Bi 原子, 在 120 $^{\circ}$ C 温度下经过约 150 min 的退火处理, 得到平滑的 Bi(111)薄膜. 实验所用的超纯水来自 Sigma-Aldrich 公司(美国). 在真空环境下, 水分子通过微漏阀被沉积到 100 K 左右的 Bi(111)薄膜衬底上, 然后转移至低温 STM 腔. 水分子的束流大小可通过微漏阀控制. STM 在恒流模式下工作, 样本和针尖之间的偏压控制在 $-3 \sim 3$ V 之间, 所有数据均在液氮温度(77 K)下获得.

3 结果与讨论

首先, 以较低的束流把水分子沉积到温度为 100 K 左右的 Bi(111)表面上. 低温下水分子的迁移率很低, 加上分子间平均距离较远, 水分子之间不易形成氢键, 因此水分子主要以单体或二聚体的形式出现. 图 1(a)展示的是几个水分子单体的 STM 图像. 每个水分子表现为一个明亮的突起. 从图 1(b)的高分辨

图中可以看出, 水分子单体呈现出椭圆形状, 其长轴平行于 Bi(111)的晶格方向. 结合分子周围 Bi(111)的晶格来看, 可以确定分子正好位于 Bi 原子的上方, 即水分子占据衬底的 on-top 位置. 沿着椭圆突起的长轴和短轴方向分别做剖面投影, 发现分子的表观高度为 0.65 ± 0.05 Å, 宽度为 5.5 ± 0.3 Å, 这与前人报道的其他金属衬底上单个水分子的大小相近^[24,30,31]. 重要的是, 水分子在长轴方向上呈对称分布, 而在短轴方向上是非对称的, 见图 1(c)的红色曲线. 再结合文献[32]的计算结果, 水分子的 O 原子很容易与 Bi 衬底成键, 由此建立了如图 1(d)所示的水分子吸附模型: 水分子平躺在衬底表面, 两个 H 原子的高度保持一致且平行于 Bi(111)晶格方向, O 原子作为施主通过孤对电子与衬底 Bi 原子成键.

随着水分子沉积速率的增加, 在 Bi(111)表面上也有少量的水二聚体出现, 且水二聚体与单体的比例也随着分子沉积速率的增加而增大, 实验中发现其最大可达 1:20. 图 2(a)是一个水二聚体的高分辨 STM 图像. 二聚体表现为沿衬底晶格方向的 A、B 两个突起. 经过测量发现, B 突起比 A 突起略高些, 表面两个水分子的高度略有不同. 图 2(b)是二聚体的结

图 1 (a) 吸附在 Bi(111)表面上的单个水分子, 1.8 V, 28 pA; (b) (a)图圆圈中的单个水分子的高分辨 STM 图像, 1.5 V, 28 pA; (c) 沿(b)图中黑色和红色虚线所做的剖面投影图; (d) 水分子的吸附模型示意图. 白色、红色和灰色小球分别代表 H 原子、O 原子和 Bi 原子(网络版彩图)

图2 (a) 水二聚体的 STM 图像, 1.8 V, 28 pA; (b) 水二聚体在 Bi(111) 表面的结构示意图. 白色、红色和灰色小球分别代表 H 原子、O 原子和 Bi 原子; 绿色虚线代表氢键(网络版彩图)

构模型示意图, 在分子间氢键作用下, 两个水分子虽然还位于 on-top 位, 但是 A 分子的 H-O-H 键角开口指向衬底晶轴且斜向上, O 原子位置低于 H 原子, 与 Bi 衬底的相互作用较强; 而 B 分子的 H-O-H 键角开口指向衬底的另一条晶轴且斜向下, 即 O 原子位置高于 H 原子, 且与 A 分子上翘的 H 原子形成氢键, 如图 2(b) 中的绿色虚线所示. 但是, 由于水分子二聚体的偶极矩较大, 其吸附位型并不稳定, 很容易受到 STM 针尖的电场影响. 在很多贵金属表面上, 水分子与衬底的相互作用强度大于或接近分子间氢键作

用. 体材料的 Bi 虽然是一个半金属, 但是 Bi(111) 表面存在一定强度的表面态. 水分子与 Bi(111) 表面之间的作用并不太弱, 几乎与水分子间的氢键强度相当^[30]. 因此, 在 Bi(111) 表面水分子会受到两种作用的竞争: 一个是水分子间的氢键作用, 另一个来自衬底的吸引(水中的 O 作为施主, Bi 作为受体). 这两个力存在一个竞争行为: 如果水分子的吸引占优势, 那么将会形成一定尺度的水分子团簇; 如果衬底的吸引占优势, 则被吸附的水分子不易进行表面扩散, 在低覆盖度下很难形成较大的分子团簇.

当使用较大的沉积速率时, 水分子会形成单分散的六聚体团簇. 在图 3(a) 中, 水六聚体分别位于 Bi(111) 的两个孪晶面上, 这种孪晶经常出现在 Bi(111) 薄膜中^[33]. 六聚体表现为由 3 个亮点组成的三角形. 有趣的是, 由于孪晶的镜面对称性, 覆盖在其表面上的水六聚体也呈镜面对称(如白色小球所示). 图 3(b) 和 (c) 是分别位于两个孪晶面的水六聚体高分辨 STM 图像. 测量发现, 它们的表现高度为 $0.9 \pm 0.05 \text{ \AA}$, 两个亮点之间的距离为 $8.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$, 如图 3(d) 所示. Bi(111) 面的晶格常数为 $4.54 \text{ \AA}$, 两个亮点间的距离与衬底晶格常数的 $\sqrt{3}$ 倍相近. 由此建立了如图 3(e) 和 (f) 所示的六聚体吸附模型, 六聚体包含 3

图3 (a) Bi(111) 两个孪晶面上形成的水六聚体(白色三角标记六聚体的取向), 1.3 V, 31 pA; (b) 孪晶边界上方(I 区)的水六聚体, 1.3 V, 30 pA; (c) 孪晶边界下方(II 区)的水六聚体, 1.3 V, 30 pA; (d) 分别沿图(b)中虚线 A、B、C 所做的剖面投影图; (e) 孪晶边界上方(I 区)水六聚体的模型示意图, 虚线连接的 3 个水分子对应(b)图中的 3 个亮点; (f) 孪晶边界下方(II 区)的六聚体的模型示意图, 虚线连接的水分子对应(c)图中的 3 个亮点(网络版彩图)

图 4 (a) 快速沉积形成的大量水六聚体阵列, 2.5 V, 30 pA; (b) 两个相连的水六聚体的高分辨 STM 图像, 1.2 V, 30 pA; (c) (b) 图中的两个相连六聚体的模型示意图(网络版彩图)

个位置稍低的平躺型水分子(位于下层)和 3 个位置稍高的 H-up 水分子(位于上层). 3 个 H-up 水分子的一个 H 原子指向表面上方, 另一个 H 原子参与分子间氢键. STM 图中观测到的 3 个亮点来源于 3 个 H-up 水分子, 这是因为当 STM 针尖置于六聚体上方时, 由于 3 个 H-up 水分子的分子轨道与针尖轨道发生较大部分重叠, 贡献出大部分隧道电流从而表现为突起. 相反, 平躺的 3 个水分子距离针尖都较远, 其分子轨道与针尖轨道重叠部分很小, 因此, 这部分隧穿电流非常小, 从而使 3 个平躺的水分子信息被隐藏于衬底中.

在使用高束流前提下, 我们进一步增加分子的覆盖度, 衬底表面会出现大量单分散的六聚体阵列, 如图 4(a)所示. 我们认为这是一个受动力学控制的生长过程. 在高沉积速率情况下, 水分子携带的动能很大, 分子在衬底表面着陆之后可以进行远距离的表面扩散, 因此, 水分子就有较大的几率结合成能量最低的分子团簇(六聚体). 我们发现六聚体在衬底表面排列得很密, 有很多六聚体靠得很近, 甚至彼此相连在一起, 如图 4(a)插图中的几个团簇所示. 虽然它们靠得很近, 但这些六聚体团簇的结构并没有被破坏, 六聚体轮廓仍然清晰可见. 图 4(b)是两个相连六聚体

的高分辨 STM 图, 图 4(c)是相应的结构模型示意图, 两个六聚体间通过最近的水分子形成氢键, 把两个六聚体连接在一起, 而且这个氢键与六聚体内部的氢键等价, 所以在图 4(b)中才表现出两个六聚体间相邻两个亮点的距离也几乎为衬底晶格常数的 $\sqrt{3}$ 倍. 这说明分子-衬底之间的相互作用不但决定了水分子团簇的内部结构, 而且还能够影响分子团簇之间的距离, 从而使 Bi(111)表面有单分散六聚体和相连六聚体并存.

4 结论

综上所述, 水分子在半金属 Bi(111)表面的吸附和自组装是一个动力学控制的生长过程. 当采用较小的束流时, 水分子以单体或二聚体的形式存在; 当采用较大的束流时, 水分子会形成单分散的水六聚体阵列. 高分辨的 STM 图表明, 水单体平躺在衬底表面且占据 on-top 位; 水二聚体表现为沿衬底晶格方向排列两个亮点. 水六聚体表现为由 3 个亮点组成的三角形. 六聚体的 3 个亮点源于高位的 3 个水分子, 处于低位的另外 3 个水分子不易被 STM 观察到.

参考文献

- 1 Mitsui T, Rose MK, Fomin E, Ogletree DF, Salmeron M. *Science*, 2002, 297: 1850–1852
- 2 Johnston JC, Kastelowitz N, Molinero V. *J Chem Phys*, 2010, 133: 154516
- 3 Gawronski H, Carrasco J, Michaelides A, Morgenstern K. *Phy Rev Lett*, 2008, 101: 136102
- 4 Ibach H. *Surf Sci*, 2012, 606: 1534–1541
- 5 Mehlhorn M, Carrasco J, Michaelides A, Morgenstern K. *Phy Rev Lett*, 2009, 103: 026101
- 6 Michaelides A, Morgenstern K. *Nat Mater*, 2007, 6: 597–601
- 7 Kronawitter CX, Riplinger C, He X, Zahl P, Carter EA, Sutter P, Koel BE. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13283–13288
- 8 McBride F, Omer A, Clay CM, Cummings L, Darling GR, Hodgson A. *J Phys: Condens Matter*, 2012, 24: 124102

- 9 Kimmel GA, Petrik NG, Dohnalek Z, Kay BD. *J Chem Phys*, 2007, 126: 114702
- 10 Cerdá J, Michaelides A, Bocquet ML, Feibelman PJ, Mitsui T, Rose M, Fomin E, Salmeron M. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 116101
- 11 Thurmer K, Nie S, Feibelman PJ, Bartelt NC. *J Chem Phys*, 2014, 141: 18C520
- 12 Gallagher ME, Haq S, Omer A, Hodgson A. *Surf Sci*, 2007, 601: 268–273
- 13 Motobayashi K, Árnadóttir L, Matsumoto C, Stuve EM, Jonsson H, Kim Y, Kawai M. *ACS Nano*, 2014, 8: 11583–11590
- 14 Nie S, Feibelman PJ, Bartelt NC, Thurmer K. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 026102
- 15 Standop S, Redinger A, Morgenstern M, Michely T, Busse C. *Phys Rev B*, 2010, 82: 161412
- 16 Clemens A, Hellberg L, Gronbeck H, Chakarov D. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 20456–20462
- 17 Lupi L, Kastelowitz N, Molinero V. *J Chem Phys*, 2014, 141: 18C508
- 18 Chen J, Guo J, Meng X, Peng J, Sheng J, Xu L, Jiang Y, Li XZ, Wang EG. *Nat Commun*, 2014, 5: 4056
- 19 Guo J, Meng X, Chen J, Peng JB, Sheng JM, Li XZ, Xu LM, Shi JR, Wang EG, Jiang Y. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- 20 Salmeron M, Bluhm H, Tatarokhanov M, Ketteler G, Shimizu TK, Mugarza A, Deng X, Herranz T, Yamamoto S, Nilsson A. *Faraday Discuss*, 2009, 141: 221–229
- 21 Merte LR, Bechstein R, Peng G, Rieboldt F, Farberow CA, Zeuthen H, Knudsen J, Lægsgaard E, Wendt S, Mavrikakis M, Besenbacher F. *Nat Commun*, 2014, 5: 4193
- 22 Kumagai T, Kaizu M, Hatta S, Okuyama H, Aruga T. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 166101
- 23 Morgenstern K, Nieminen J. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 066102
- 24 Morgenstern K, Rieder KH. *J Chem Phys*, 2002, 116: 5746–5752
- 25 Yamada T, Tamamori S, Okuyama H, Aruga T. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 036105
- 26 Forster M, Raval R, Carrasco J, Michaelides A, Hodgson A. *Chem Sci*, 2012, 3: 93–102
- 27 Morgenstern M, Michely T, Comsa G. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 703–706
- 28 Meng S, Wang E, Gao S. *Phys Rev B*, 2004, 69: 195404
- 29 Thayer GE, Sadowski JT, Meyer zu Heringdorf F, Sakurai T, Tromp RM. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 256106
- 30 Motobayashi K, Matsumoto C, Kim Y, Kawai M. *Surf Sci*, 2008, 602: 3136–3139
- 31 Kumagai T, Kaizu M, Okuyama H. *Phys Rev B*, 2009, 79: 035423
- 32 Ivaništšev V, Nazmutdinov RR, Lust E. *Surf Sci*, 2010, 604: 1919–1927
- 33 Edelman V, Sharvin DY, Khlyustikov I, Troyanovskii A. *Europhys Lett*, 1996, 34: 115–120

Adsorption and self-assembly of water molecules on Bi(111)

Yao Zhang, Zhaobing Li, Xin Zhang, Minlong Tao, Kai Sun, Yubing Tu, Huafang Xiao, Shaojie Hao, Juan Ye, Junzhong Wang*

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

*Corresponding author (email: jzwangcn@swu.edu.cn)

Abstract: We have investigated the adsorption and self-assembly of water molecules on the self-metallic Bi(111) surface. When the deposition rate is very low, individual water monomers and dimers have been observed on Bi(111) surface. High-resolution STM images indicate that the monomers are flat-lying and occupy the on-top site of Bi substrate. The dimers exhibit two protrusions which are aligned at the principal axes of Bi(111) lattices. When the deposition rate is high, large scale of monodispersed water hexamer have been found on the substrate. Each hexamer manifests as a triangle composing three bright protrusions aligned at the directions of Bi(111) principal axes. By further analysis, it is found that the three bright spots of hexamers arise from the three higher water molecules. One H atom is pointing to the vacuum while the other one takes part in the hydrogen-bond. The other three water molecules are absent due to their lower height. We attribute the self-assembly of water on Bi(111) to a kinetics-limited growth process.

Keywords: water, scanning tunneling microscopy, semi-metallic Bi(111) surface, hexamer, hydrogen-bond

doi: 10.1360/N032015-00133