

## 一氧化碳共吸附法确定叔丁胺分子在 Cu(111)表面的吸附位

陈毓敏 邓珂 裘晓辉\* 王琛\*

(国家纳米科学中心, 北京 100190)

**摘要:** 采用扫描隧道显微镜(STM)和密度泛函理论(DFT)研究了 78 K 时单个叔丁胺分子在 Cu(111)表面的吸附位. 我们提出以共吸附的一氧化碳  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  超结构为基底铜原子的标识方法, 确定了低覆盖度的叔丁胺分子在 Cu(111)表面的吸附位为顶位. 而采用单个一氧化碳分子标识基底铜原子的位置, 同样得出了叔丁胺分子的吸附位为顶位. 此外, 还采用 DFT 计算叔丁胺分子在 Cu(111)表面的优势吸附构型. 理论计算结果表明顶位吸附构型为能量最稳定的构型, 与实验结果相吻合.

**关键词:** 扫描隧道显微镜; 吸附位; 单分子; 共吸附; 密度泛函理论

**中图分类号:** O641; O647

## Determination of the Adsorption Sites of *tert*-Butylamine Molecules on a Cu(111) Surface with a Co-Adsorbed CO Monolayer

CHEN Yu-Min DENG Ke QIU Xiao-Hui\* WANG Chen\*

(National Center for Nanoscience and Technology, China, Beijing 100190, P. R. China)

**Abstract:** Scanning tunneling microscopy (STM) and density functional theory (DFT) were used to investigate the adsorption sites of separable *tert*-butylamine (t-BA) molecules on a Cu(111) surface at 78 K. We developed a method that uses CO molecules on a co-adsorbed  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  superstructure as markers for copper atoms on the surface lattice. This method revealed an on-top adsorption for t-BA on the Cu(111) surface. At low coverage, t-BA molecules preferentially adsorbed at the top sites of the Cu(111) surface and this was confirmed using a single CO molecule as a marker for a copper atom. DFT calculations were performed to study the most stable adsorption configuration of t-BA on the terrace of the Cu(111) surface at 78 K. Calculation results indicate that the top site is the most energetically preferred adsorption site for a single t-BA molecule on the terrace, which agrees well with the experimental results.

**Key Words:** Scanning tunneling microscopy; Adsorption site; Single molecule; Co-adsorption; Density functional theory

吸附是许多表面物理化学过程中的重要基元步骤, 确定分子在表面的吸附结构有助于更好地理解分子的电子学性质、化学活性及与基底相互作用的强弱等<sup>[1-3]</sup>. 扫描隧道显微镜(STM)作为具有极高空间分辨率的局域探测手段之一, 在单分子尺度表征

分子在表面的吸附结构(尤其是吸附位点)方面具有得天独厚的优势<sup>[9-12]</sup>.

确定分子在表面的吸附位点最直接的方法就是在同一幅 STM 图像中获得吸附物的分子像和基底的原子像, 勾画出基底的原子晶格从而确定分子的

Received: June 16, 2009; Revised: June 29, 2009; Published on Web: July 7, 2009.

\*Corresponding authors. Email: xhqu@nanoctr.cn, wangch@nanoctr.cn; Tel: +86-10-82545583, +86-10-82545561.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (2006CB921502), One Hundred Talent Program of the Chinese Academy of Sciences, National Natural Science Foundation of China (50602007), and Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (KJXC2-YW-M04).

国家重点基础研究发展计划(973 项目)(2006CB921502), 中国科学院百人计划, 国家自然科学基金(50602007)和中国科学院知识创新工程(KJXC2-YW-M04)资助

吸附位点<sup>[13]</sup>. Katano 等人<sup>[14]</sup>通过变换成像条件, 在同一幅 STM 图像的不同区域分别获得基底的原子像和甲基乙腈的分子像, 从而直观地确定了甲基乙腈分子的吸附位点. 这种方法可以容易地获得简单小分子在表面的吸附位点, 但是对于复杂的非平面分子并不是很方便. 复杂分子和基底的成像条件相差较大, 在几个纳米的范围内大幅度地改变针尖-样品的间距, 反馈系统无法及时跟上, 导致分子吸附状态受到针尖扰动或使分子发生变形. 因此, 这种方法对于较复杂的分子并不是特别适用.

以单个 CO 分子为标记分子确定其它有机分子的吸附位点也是一种常用的方法<sup>[9]</sup>. 因为 CO 在金属表面的吸附已被研究得比较清楚<sup>[15-17]</sup>, 现在普遍认为 CO 分子以 C 端非解离式垂直吸附在 Cu(111) 表面的顶位<sup>[18,19]</sup>. 在这种方法启发下, 我们有可能采用单层 CO 分子作标记, 方便地获得其它有机分子吸附位点的信息. CO 具有比金属基底更尖锐的电子态, 因此更容易在同一条件下对 CO 和有机分子同时进行成像. 这种方法相对于同时获得基底原子像和吸附物的分子像的方法更容易, 在确定较复杂分子在表面的吸附位点方面具有更好的适用性. 本文以叔丁胺为模型分子, 利用单层 CO 作为标记推断基底原子的晶格位点, 确定了 78 K 时叔丁胺分子在 Cu(111) 表面的吸附位点. 此外, 密度泛函理论方法被用来计算叔丁胺在 Cu(111) 表面的优势吸附构型, 并将计算结果与实验结果进行比较.

## 1 实验部分

实验是在德国 Omicron 公司制造的超高真空低温系统中进行的, 系统的真空度优于  $2 \times 10^{-8}$  Pa. Cu(111) 单晶(购自德国的 MaTeck 公司)表面的处理是在超高真空环境下的制备腔中进行的. 首先用经 1000 V 高压加速的氩离子束以  $30^\circ$  入射角溅射铜表面 15 min, 然后将铜样品在约 5 min 内加热到 850 K 并在此温度下维持 15 min 后缓慢降至室温. 经过数轮的氩离子轰击-加热退火处理, 最终获得清洁的原子级平整的铜表面. 铜样品冷却至室温后, 在低温扫描隧道显微镜(LT-STM)腔预冷后放入 STM 样品台并冷却至 78 K. 叔丁胺(*tert*-butylamine, 简称为 t-BA)由 Alfa 公司提供, 试剂的纯度为 98%. 叔丁胺在室温下为液体, 被密封在玻璃管中, 提纯后经由高精度漏阀沉积在 Cu(111) 表面上. 一氧化碳(CO)分子则通过减压阀经由高精度漏阀沉积到 Cu(111) 表面

上. 通过调节漏阀的开关程度和沉积时间来控制分子的沉积量. 扫描隧道显微镜被用来探测低覆盖度的叔丁胺在铜表面的吸附, 所有的 STM 实验都是在 78 K 的温度下进行的. 实验过程中通过打脉冲和可控撞击干净金属表面的方法来获得原子级尖锐的干净的钨针尖. 所有的 STM 图像都是在恒流模式下获得的, 除特别注明外, 图像都是在 0.5 V 的样品偏压和 0.1 nA 的隧道电流条件下获得的.

## 2 计算方法

使用基于原子、分子轨道线性组合(LCAO-MO)的密度泛函理论(DFT)软件包 DMol<sup>3</sup> 来计算叔丁胺在 Cu(111) 表面的吸附, 并在计算中使用了广义梯度近似(GGA)来描述交换-关联能. 在 GGA 中, 使用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)的交换-关联能的参数化方法<sup>[20]</sup>. PBE 在计算精度上类似于 MP2 方法, 可以比较精确地计算体系的性质(例如范德华相互作用). 在原子轨道基上使用双数值基组(DNP)扩展了全电子的 Kohn-Sham 波函数<sup>[21,22]</sup>. 在双数值基组上, *s* 和 *p* 轨道重新以两组数值基组表示, 同时用 *d* 轨道波函数来描述极化. 在原子轨道基组中, 总轨道角动量量子数取值比单个原子相应的量子数大 1, 这样可以通过多重极化拟合来描述电荷密度和库仑势能的解析形式. 计算考虑系统中所有电子的贡献, 即: 全电子的计算, 并在 Extra-Fine 的网格格点上积分, 自洽场计算中能量和电子密度的收敛标准均为  $10^{-5}$  a.u.

使用(8×8)三层 Cu(111)的结构模拟 Cu(111)的表面. 对 Cu 的体相结构进行了优化, 发现与理论晶格常数非常接近. 因此在整个体系的计算中, 使用的是理论的晶格常数  $a=0.255$  nm. 在体系优化过程中, 在 *k*-空间使用  $2 \times 2 \times 1$  Monkhorst-Pack 格点取样方法对所有的结构进行优化.

## 3 结果与讨论

叔丁胺的分子式及结构式如图 1a 和图 1b 所示, 从结构式可以看出它是一个非平面的多原子分子. 将少量的叔丁胺分子沉积到 78 K 的 Cu(111) 表面, 叔丁胺分子以孤立的状态吸附在表面平台处. 图 2a 的 STM 图像显示单个叔丁胺分子表现为亮的突起, 表观高度约为 0.185 nm(如图 2b 所示). 同时, 我们对吸附在 Cu(111) 表面的叔丁胺分子的电子态密度在空间的分布进行了理论计算, 并从 0.185 nm 高

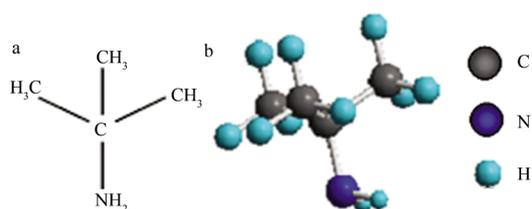


图 1 (a)叔丁胺的分子式和(b)分子结构的球-棍模型

Fig.1 (a) Structural formula and (b) ball-and-stick model of *tert*-butylamine (t-BA) molecular structure

度截取了在铜表面方向投影的电子态分布图(图2c).

在本文中我们提出了用 CO 单层分子确定叔丁胺分子在 Cu(111)表面的吸附位点的方法. 首先将叔丁胺分子沉积到 78 K 的 Cu(111)表面, 接着沉积大量的 CO 分子. 图 3a 是单个的叔丁胺分子与单层 CO 分子共吸附的 STM 图像. 单个叔丁胺分子在图中表现为孤立的、亮的突起; 而 CO 分子在预先吸附了叔丁胺分子的 Cu(111)表面形成 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的超结构, CO 表现为比叔丁胺分子更矮的、亮的突起. 在图中用蓝色小圆点标出一个单胞中的四个 CO 分子. Rieder 等人<sup>[24]</sup>曾报道了 CO 分子在覆盖度为 1/3 时形成 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的超结构, 并且所有分子都吸附在 Cu(111)表面的顶位. 随后, Eigler 等人<sup>[25]</sup>也报道了 CO 在 Cu(111)表面形成 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的超结构, 并利用 CO 吸附在顶位的事实推断出基底的原子晶格位点. 我们正是利用 CO 在表面形成的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的超结构确定了 Cu(111)基底的原子晶格位点. 如图 3b 所示, 黄色小圆点标识出一个 CO 单胞中所有的铜原子所在的位置. 网格线的每一个交点代表一个铜原子的位置, 所有的 CO 分子均吸附在铜原子的顶位. 代表基底原子位点的网格线与叔丁胺分子的图像叠加在一起, 由此推断出叔丁胺在 Cu(111)表面

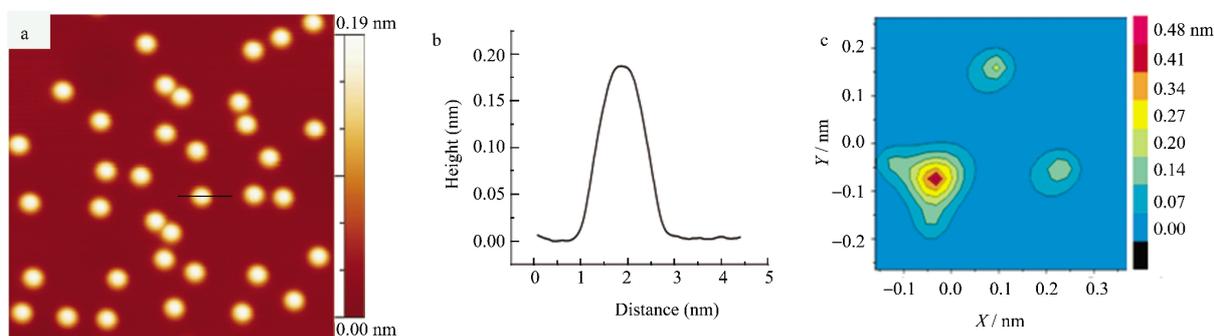


图 2 (a) 78 K 温度下, 在 Cu(111)表面平台处吸附的叔丁胺分子的 STM 图像(15 nm×15 nm), (b) 沿着图 2a 中黑色实线所做剖面曲线(单个叔丁胺分子的表现高度为 0.185 nm), (c) 计算的局域电子态密度在 Cu(111)表面的投影

Fig.2 (a) STM image (15 nm×15 nm) of t-BA molecules adsorbed on the terrace of Cu(111) surface at 78 K, (b) apparent height of a t-BA molecule (0.185 nm) crossing the black line as shown in Fig.2a, (c) calculated local density of states contour of a t-BA molecule on Cu(111) surface

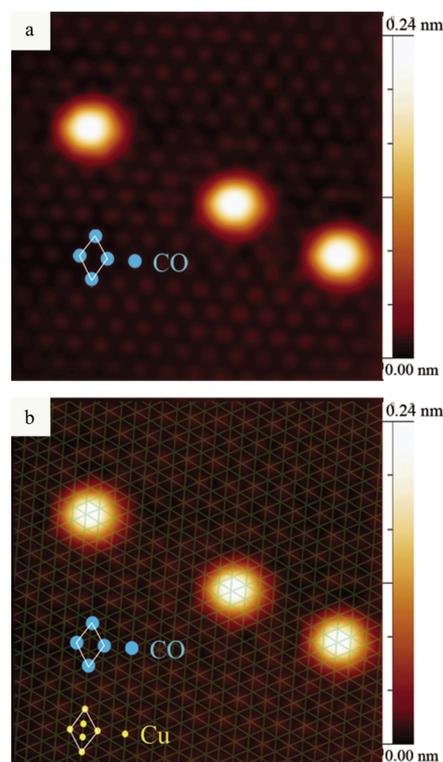


图 3 (a) 78 K 时叔丁胺分子与单层 CO 分子共吸附于 Cu(111)表面的 STM 图像(6 nm×6 nm), (b) 由 CO 单层结构确定的铜晶格网格叠加至图 3a 后的效果

Fig.3 (a) STM image (6 nm×6 nm) of t-BA molecule co-adsorbed with CO monolayer on Cu(111) surface at 78 K, (b) the same STM image superimposed with copper atom lattice grid deduced by CO monolayer

的吸附位与 CO 一样都是顶位. 已有文献报道了氨分子通过氮原子吸附在 Cu(111)表面的顶位<sup>[23,26,27]</sup>. 虽然叔丁胺是一个比氨略微复杂的立体分子, 但是其在 Cu(111)表面的吸附情况与氨分子存在共同之处.

利用 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的 CO 超结构确定叔丁胺分子

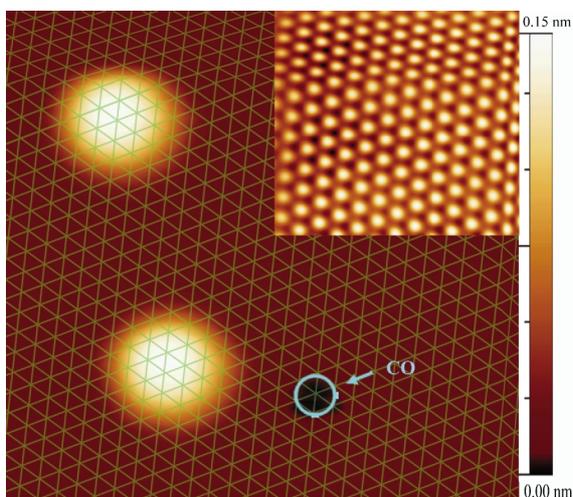


图4 叠加了铜晶格网格的叔丁胺分子与单个CO分子共吸附的STM图像(6.25 nm×6.25 nm)

Fig.4 STM image (6.25 nm×6.25 nm) of t-BA molecule co-adsorbed with single CO molecule superimposed with copper atom lattice grid

Insert is the atomically resolved image of underlying Cu(111) surface (3 nm×3 nm;  $V_s=0.002$  V,  $I=13$  nA).

的吸附位点的关键是控制CO的覆盖度. Rieder等人<sup>[24]</sup>曾详细研究了不同覆盖度的CO分子在Cu(111)表面形成密排结构. 他们发现当CO达到饱和覆盖度时, CO在表面形成4×4的超结构, 他们认为一部分CO是顶位吸附而其它CO是桥位吸附. 这两种吸附状态的CO共同组成了复杂的吸附模式, 而改变针尖的状态可以对这两种吸附状态的分子分别进行成像. 此时CO的吸附情况比较复杂, 而且他们的吸附模型只是根据实验结果提出的, 并没有得到他人的进一步验证, 所以由饱和覆盖度的CO的吸附状况反推出基底的原子晶格是比较困难的.

我们也采用单个CO分子作为标记的方法来验证叔丁胺分子在Cu(111)表面的吸附位点. 实验中将少量的叔丁胺分子与CO分子共沉积到78 K的Cu(111)表面. 图4是叔丁胺与单个CO共吸附的STM图像, 叔丁胺分子表现为亮的突起而CO则表现为暗的凹陷. CO分子在STM图像中的亮暗反差与针尖的状态有关. 当用干净的针尖对单个CO分子进行成像时, CO分子在STM图像中表现为暗的凹陷; 而将CO分子修饰到针尖再对CO分子进行成像, 此时得到的却是亮的突起<sup>[24,28]</sup>. 对CO单层膜成像时的图像反差也是一样的<sup>[24,25,28]</sup>. 我们将事先得到的Cu(111)原子晶格像(如图4右上角插图所示)简化成网格, 每个网格线交点代表一个铜原子. 将此网格叠加到STM图像上, 使CO分子的中心与其中一个网格交点(铜原子中心)重合. 以CO分子为标记, 确定基底铜原子晶格与叔丁胺分子的相对位置, 进而得出叔丁胺分子在表面的吸附位点是顶位. 用单个CO分子为标记与用单层CO分子为标记确定的叔丁胺的吸附位点是一致的.

此外, 我们还采用密度泛函方法计算了叔丁胺分子在Cu(111)表面的吸附状态. 图5列出了叔丁胺在Cu(111)表面三种不同位点处的吸附构型, 分别为顶位吸附、桥位吸附和空位吸附. 计算得到的相互作用能和吸附结构参数列于表1. 不管叔丁胺分子吸附在铜表面的顶位、桥位还是空位, 叔丁胺分子都是以氮原子吸附在铜表面上. 通过比较顶位、桥位和空位这三种吸附构型, 我们发现当叔丁胺吸附在铜表面的顶位时具有最大的相互作用能(0.42 eV), 因此顶位吸附是最稳定的吸附构型. 这与实验中确定的叔丁胺顶位吸附的结论是一致的. 叔丁胺

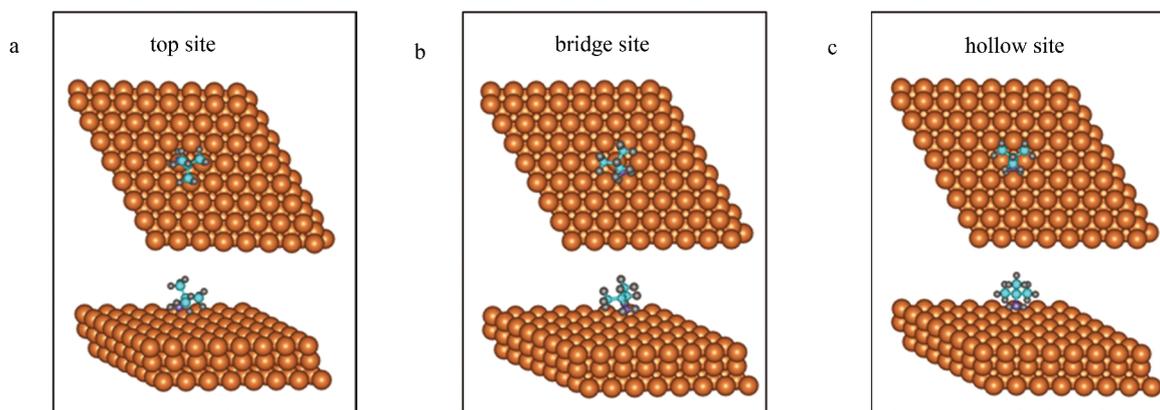


图5 理论计算的吸附在Cu(111)表面的叔丁胺分子的三种吸附构型

Fig.5 Three calculated adsorption configurations of t-BA on the terraces of Cu(111) surface

表 1 不同吸附构型的叔丁胺分子的相互作用能和吸附结构的计算结果

Table 1 Calculated results of interaction energies and structures of t-BA molecules with different adsorption configuration

| Site   | Interaction energy (eV) | $r(\text{N}-\text{Cu})/\text{nm}$ | $r(\text{N}-\text{C})/\text{nm}$ | $\theta(\text{CuNC})/(\text{°})$ |
|--------|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| top    | 0.42                    | 0.24                              | 0.15                             | 135.62                           |
| bridge | 0.21                    | 0.31                              | 0.15                             | 112.87                           |
| hollow | 0.20                    | 0.33                              | 0.15                             | 119.85                           |

分子顶位吸附时与表面的相互作用最强,氮原子与铜原子之间的距离比桥位和空位吸附时小.如表 1 所示, N—Cu 之间的距离分别为 0.24 nm(顶位)、0.31 nm(桥位)和 0.33 nm(空位).

#### 4 结论

本文提出一种以共吸附的  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  CO 超结构作为基底铜原子的标识,确定单个叔丁胺分子在 Cu(111)表面吸附位的方法.采用此方法,确定了低覆盖度的叔丁胺分子在 Cu(111)表面的吸附位为顶位.我们还采用单个的 CO 分子作为基底原子的标识,得出了一致的结论.此外,密度泛函理论计算的结果也证实了用这一方法来研究叔丁胺分子在 Cu(111)表面吸附位的可行性.我们提出的用共吸附的 CO 超结构为标记来推断叔丁胺分子吸附位点的方法,可能为研究其他复杂分子在表面的吸附位提供一个新的思路.

#### References

- Katano, S.; Kim, Y.; Hori, M.; Trenary, M.; Kawai, M. *Science*, **2007**, **316**(5833): 1883
- Zambelli, T.; Wintterlin, J.; Trost, J.; Ertl, G. *Science*, **1996**, **273**(5282): 1688
- Brown, D. E.; Moffatt, D. J.; Wolkow, R. A. *Science*, **1998**, **279**(5350): 542
- Liu, Y.; Masson, D. P.; Kummel, A. C. *Science*, **1997**, **276**(5319): 1681
- Wolkow, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, **50**: 413
- Theobald, J. A.; Oxtoby, N. S.; Phillips, M. A.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Nature*, **2003**, **424**(6952): 1029
- Chen, X.; Chen, W. B.; Shang, X. F.; Tao, X. M.; Dai, J. H.; Tan, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(6): 861 [陈 鑫, 陈文斌, 商学府, 陶向明, 戴建辉, 谭明秋. 物理化学学报, **2007**, **23**(6): 861]
- Cao, M. J.; Chen, W. K.; Liu, S. H.; Xu, Y.; Li, J. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(1): 11 [曹梅娟, 陈文凯, 刘书红, 许 莹, 李俊钱. 物理化学学报, **2006**, **22**(1): 11]
- Maksymovych, P.; Sorescu, D. C.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(42): 21161
- Baber, A. E.; Tierney, H. L.; Sykes, E. C. H. *ACS Nano*, **2008**, **2**(11): 2385
- Lauhon, L. J.; Ho, W. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**(11): 2463
- Suzuki, S.; Yamaguchi, Y.; Onishi, H.; Fukui, K.; Sasaki, T.; Iwasawa, Y. *Catal. Lett.*, **1998**, **50**(3-4): 117
- Hahn, J. R.; Ho, W. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**(20): 204708
- Katano, S.; Herceg, E.; Trenary, M.; Kim, Y.; Kawai, M. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(41): 20344
- Zhao, X. X.; Mi, Y. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(1): 127 [赵新新, 宓一鸣. 物理化学学报, **2008**, **24**(1): 127]
- Ren, Y. P.; Lu, Y. X.; Lou, Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **13**(11): 1728 [任云鹏, 鲁云祥, 娄 琦. 物理化学学报, **2007**, **13**(11): 1728]
- Jia, H. Y.; Wang, Z. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(2): 144 [贾红英, 王泽新. 物理化学学报, **2004**, **20**(2): 144]
- Kessler, J.; Thieme, F. *Surf. Sci.*, **1977**, **67**(2): 405
- Hirschmugl, C. J.; Williams, G. P.; Hoffmann, F. M.; Chabal, Y. J. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, **65**(4): 480
- Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18): 3865
- Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**(18): 7756
- Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(1): 508
- Baumgartel, P.; Lindsay, R.; Giessel, T.; Schaff, O.; Bradshaw, A. M.; Woodruff, D. P. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(14): 3044
- Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. *Surf. Sci.*, **1999**, **432**(3): L621
- Heinrich, A.; Lutz, C.; Gupta, J.; Eigler, D. *Science*, **2002**, **298**(5597): 1381
- Robinson, J.; Woodruff, D. P. *Surf. Sci.*, **2002**, **498**(3): 203
- Bagus, P. S.; Hermann, K.; Bauschlicher, C. W. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**(4): 1966
- Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **71**(2): 213