

半金属 Bi(111) 表面上的单分散水团簇^①

万源庆, 王俊忠

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 利用高分辨率扫描隧道显微镜图像结合密度泛函理论计算发现, 单分散的水团簇是由 6 个水分子结合在一起的具有轻微屈曲的六边形结构. 所有的六聚体(高偏压时的三分叶突出物和低偏压时的三角空位)都呈现出相同的取向. 这种新型的单分散结构可归结为水分子在 Bi(111)表面上形成的较强的氢键. 在最大化的氢键驱使下水分子倾向于形成六聚体结构, 而尺寸更小的水团簇则会形成双受体氢键结构, 后者会降低氢键作用.

关键词: 扫描隧道显微镜; 单分散水团簇; 半金属 Bi(111); 氢键

中图分类号: O647.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2021)07-0039-06

水在各种各样的物理和化学过程中起着重要的作用, 包括腐蚀、催化和电化学反应. 因此, 人们在各种固体表面研究了水分子的吸附结构, 包括单分子水、水团簇、一维链和二维层状结构^[1-3]. 在过去报道的实验结果中, 人们采用了一系列贵金属衬底, 如 Ag^[4], Cu^[5], Pt^[6], Pd, Ni 及绝缘性的 NaCl 惰性衬底来探究水分子在其上的形貌. 这些研究结果表明, 固体表面的各种水结构, 受制于水-固作用和分子间氢键作用的微妙平衡.

水分子团簇是理解氢键相互作用的一个典型系统. 然而, 与扩展的水结构相比, 水纳米团簇受到的关注较少. 2002 年, Mitsui T^[7] 利用扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)研究了水分子在 Pd(111)表面上的吸附、扩散和聚集, 发现当多个水分子“碰撞”到一起就形成了二聚体、三聚体、四聚体等多种分子团簇. 近年来, 关于水团簇的报道各式各样, 如 NaCl(001)/Au(111)表面的水单体和三聚体^[8], MORGENSTERN K 小组^[9]和 SALMERON M 小组^[10]分别在 Ag(111)和 Ru(0001)表面上观察到的水的九聚体等. 作为六角双层冰的基本结构单元, 水的六聚体是一种最重要的水团簇. 有人利用 STM 发现吸附在亚单层 Ag(111)上的水会形成环形六聚体^[4], 吸附在有氧原子的 Cu(110)表面上的水分子会自组装形成六边形网状结构^[11], 但是目前尚无人报道单分散的水六聚体.

不同于以往的工作, 本研究使用的衬底不是纯金属或者绝缘物质, 而是化学活性介于过渡金属和惰性绝缘表面之间的半金属 Bi(111)薄膜^[12], 并最终发现了单分散的水团簇, 这对于单个水团簇的研究和制备具有重要的意义. 在密堆积的金属表面, 水分子优先吸附在顶部位置, 即 1b₁ 离域分子轨道与衬底原子相互作用的位置. 然而, 有研究^[13]表明, Bi(111)的 hollow 位是低能的优先位置. 在本研究中, 低温沉积在 Bi(111)表面的水分子聚集成单分散的团簇, 此外, 所有的团簇形状都是三分叶突出物, 并且都朝向相同的方向. DFT 计算表明, 水团簇对应的环形六聚体具有轻微的屈曲, 这是由占主导地位的氢键引起的.

1 实 验

实验是在超高真空低温扫描隧道显微镜(LT-STM)系统中进行的, 真空度低于 3×10^{-8} Pa. 首先在

① 收稿日期: 2020-07-13

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目(P201910635154).

作者简介: 万源庆, 主要从事表面与界面物理、分子与纳米材料的研究.

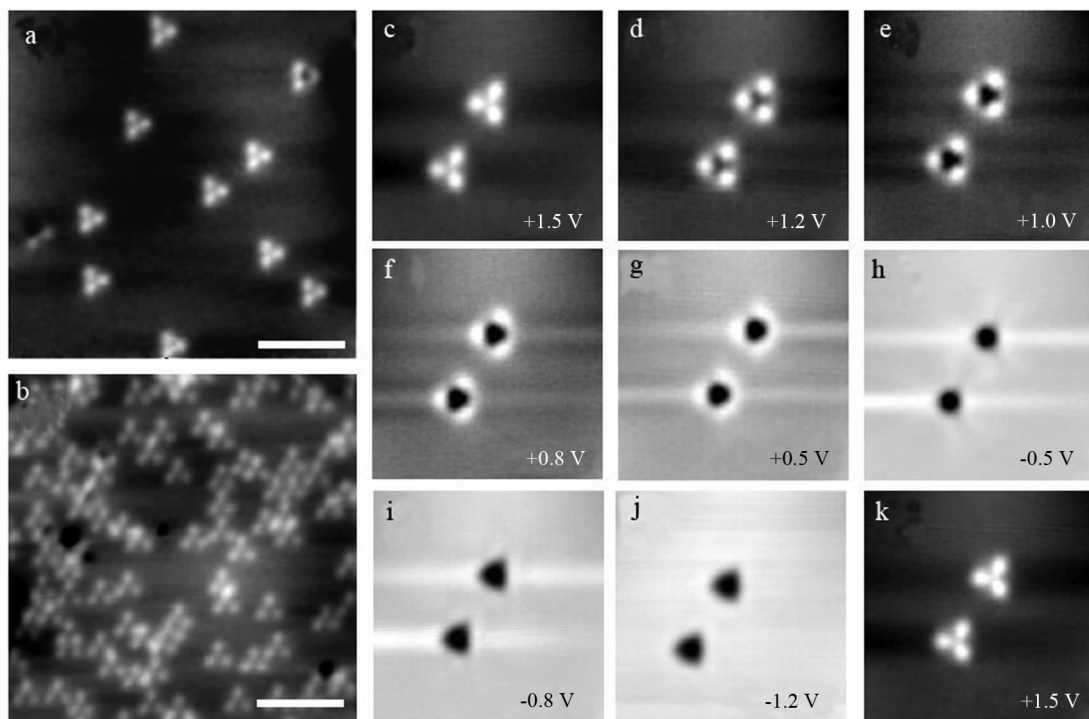
通信作者: 王俊忠, 教授.

Si(111) $_7\times 7$ 表面上室温沉积 20 层 Bi 原子, 然后在 400 K 的温度下退火, 由此得到光滑的 Bi(111)薄膜. 实验采用的超纯水来自 Sigma-Aldrich 公司, 经过多次冷冻和泵循环净化后, 通过泄漏阀和导管从距离样品 2 cm 的位置引入到超高真空室. 此时衬底温度维持在 78 K 左右. 水的沉积量可以借助 STM 测量的冰层厚度反映出来. 本研究所有 STM 图像均在液氮温度(78 K)或液氦温度(4.7 K)下获得^[14].

利用第一原理方法模拟了水的六聚体团簇结构. 用 VASP 代码进行理论计算, 采用 optB86b-vdW 考虑了非局部色散力的影响, 所有计算均仅使用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数进行比较. Bi(111)表面采用间隔 1.5 nm 的四层(5 $\times$ 5)板, 平面波的截止能量是 400 eV, 并且只有 Γ -point 取样. 采用 Methfessel-Paxton 方案涂抹 0.2 eV 高斯宽度的费米能级. 除底部两个 Bi 层外的所有原子都允许弛豫, 直到每个原子的合力都小于 0.35 eV/nm. 此外, 采用 Tersoff-Hermann 近似模拟了水团簇的 STM 图像^[15].

2 结果与分析

在低温(78 K)条件下, 将沉积量约为 0.1 个双层的水分子沉积到 Bi(111)上时, 在衬底台面上会自发形成一系列水团簇. 如图 1a 所示, 大多数团簇都显示出三分叶的形状且具有相同的取向. 有趣的是, 这些三分叶团簇的取向与衬底晶格的取向也一致. 在 2.0 V 的偏置下, 团簇的高度为(20 $\pm$ 2) pm, 横向尺寸为(0.8 $\pm$ 0.05)nm. 随着扫描偏压的变化, 水团簇的 STM 图像呈现出明显的变化. 图 1b 显示的是高覆盖度下的水团簇图像. 有时两个水团簇非常接近, 它们可能共享一个突起. 从图 1c—图 1k 连续扫描的 STM 图像可以看出, 随着偏压的降低, 3 个分叶的尺寸变小, 团簇中心出现 1 个三角空位. 在 -0.5 V 时, 三分叶图案完全消失, 在衬底上只留下一个裸露的孔洞; 在 -1.5 V 时, 相对于 Bi 衬底, 孔的最大深度为(41 $\pm$ 2) pm. 值得注意的是在 Ag(111)上形成的水六聚体团簇也发生了这种图像反转.

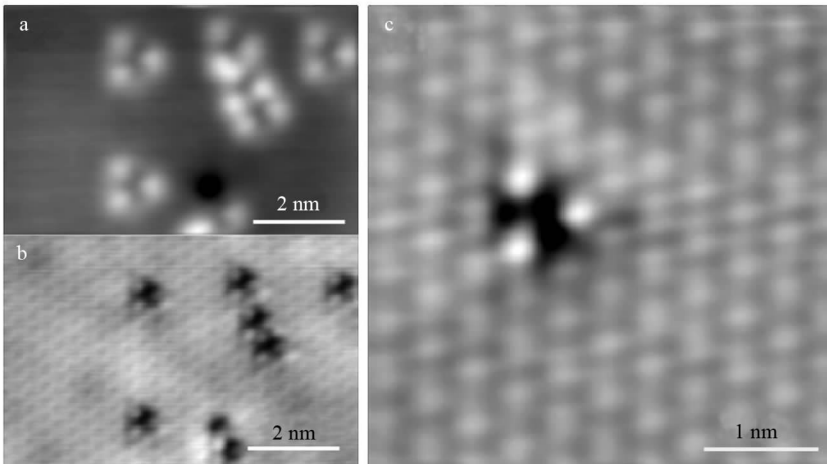


注: a 为低覆盖度下 Bi(111)表面形成的单一尺寸的水团簇的 STM 图像, $T=100$ K, $U=2.0$ V; b 为高覆盖度下单一尺寸的水团簇的 STM 图像, $U=2.0$ V; c—h 分别记录了 1.5, 1.2, 1.0, 0.8, 0.5, -0.5, -0.8, -1.2, 1.5 V 时两个水团簇的连续 STM 图像(7.5 nm $\times$ 7.5 nm), 隧道电流保持在 30 pA. a 和 b 图中的标尺为 5 nm.

图 1 STM 图像

通过对 STM 针尖进行功能化处理(通过长时间低电压扫描, 针尖会拾取一个 Bi 原子), 在液氦温度下得到了三分叶团簇的高分辨率 STM 图像. 图 2a 和图 2b 显示了不同偏置电压下 6 个水团簇的 STM 图像, 其中 3 个非常接近. 不同寻常的是, 在图 2b 中发现水团簇的 3 个分叶在低偏压下变得很小. 实验测量表明, 叶瓣距离(4.8 $\pm$ 0.2) nm 约等于 Bi(111)的晶格常数(4.54 nm), 由于水三聚体^[3]的大小与 Bi(111)表

面的晶格常数相差甚远, 所以三分叶图案并不是水的三聚体, 而是水的六聚体. 在水六聚体中, 只看到了 3 个水分子, 另外 3 个水分子并没有显示出来. 当温度下降到液氮温区 (4.7 K), 水团簇的 3 个分叶仍然表现为 3 个突起, 只是变得较为明亮 (图 2c).

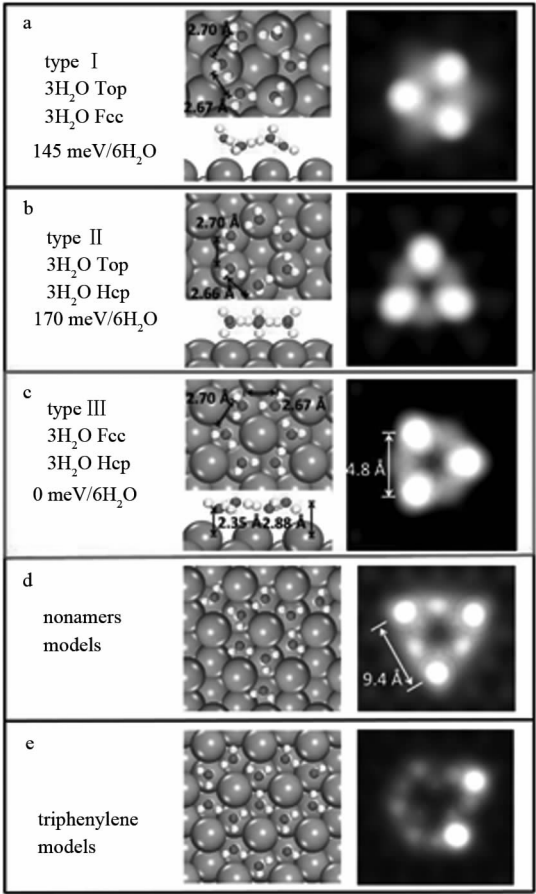


a 和 b 幅图对应样品表面含有 7 个水团簇的同一区域, 扫描电压分别是 +2.0 V (上) 和 +80 mV (下), $I=30\text{ pA}$, $T=78\text{ K}$; b. 液氮温度下的单个水六聚体图像, +0.1 V, 30 pA, $T=4.7\text{ K}$.

图 2 单分散水团簇的原子分辨率 STM 图像

为了验证这一假设, 本研究进行了大量的 DFT 计算来研究 Bi(111) 上水团簇的结构和稳定性. 探索了 20 多种不同的吸附模型, 其中 5 种稳定且具有代表性的构型 (图 3). 6 个水分子以 3 种不同的方式放置在了 Bi(111) 表面. 对于类型 I 和类型 II, 3 个水分子占据了 Bi(111) 表面的顶部位置, 其他 3 个位于 fcc (hcp) 中空位置. 对于类型 III, 有 6 个水分子驻留在空心位上, 这与水单体在 Bi(111) 上的吸附一致. 虽然对六聚体进行优化, 使模拟的 STM 图像再现出三分叶团簇, 但是, 类型 III 的总能量比类型 II 和类型 I 分别低 170 meV 和 145 meV, 这说明前者更可取. 它解释了三分叶团簇在 Bi(111) 表面上只有一个方向的原因. 对于 Cu(111) 上的三层水团簇, 有人提出了九聚体和三亚苯模型 (图 3d 和图 3e). 但是, 实验结果显示出的 STM 图像在尺寸和形状上与这两个模型的模拟 STM 图像并不一致.

在这里, 类型 III 的偏向可以追溯到泡利斥力, 有两个原因: ①与普通致密金属上水的氧-金属键相反, 当水分子接触到 Bi 原子时, Bi 的填充的 d 带和半填充的 p 带形成了强的泡利斥力^[13]. 而 Bi(111) 的晶格常数要比一般致密金属表面的大得多, 所以 fcc 和 hcp 空心位点是降低水与 Bi 原子之间的泡利斥力的最优位置. ②这 3 种类型的水六聚体的氢键长度 (0.270 nm, 0.267 nm) 与在 Cu(111) (0.276 nm, 0.263 nm) 上的水六聚体相当^[16]. 因此, 类型 III 的水六聚体在 Bi(111) 表面是



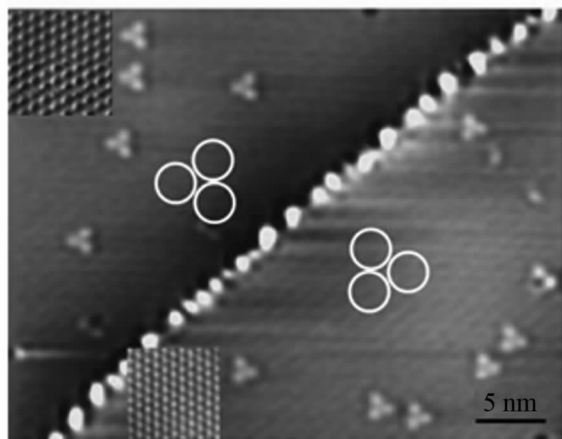
注: 显示了优化后的几何图形、模拟 STM 图像 (偏压为 +1.0 V) 和各自的六聚体模型, 还指出了相对总能量; a-c. 六聚体模型; d. 九聚体模型; e. 三亚苯模型

图 3 三分叶团簇的 DFT 建模

最稳定的. 此外, 类型Ⅲ中相邻水分子间的垂直位移为 0.053 nm, 而在 Cu(111)和 Ag(111)上, 水六聚体的垂直位移分别接近 0.076 nm 和 0.067 nm. 所以不同于在其他金属表面的水六聚体, 在 Bi 表面上形成的水六聚体的屈曲是泡利斥力和氢键共同作用的结果.

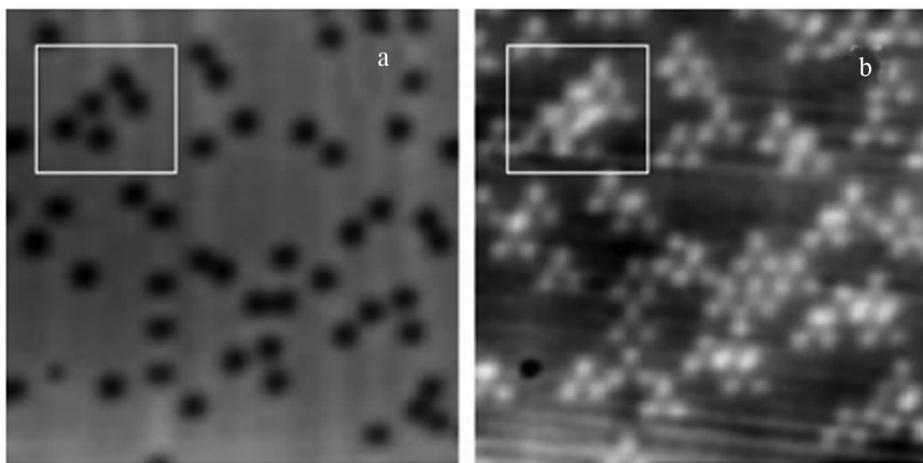
在确定了三分叶团簇的结构之后, 本研究还强调 Bi(111)表面上的团簇是单分散的, 即尺寸的单一性. 不同于 NaCl(001)、Pd(111)和 Cu(111)上分布较广的各种水团簇, 只有 Bi(111)上形成的水团簇才具有这种单分散性. 如图 4 所示, 畴区Ⅰ和畴区Ⅱ之间有一条孪晶边界, 它们彼此呈镜像对称. 相应地, 位于两个畴区上的水六聚体也表现出这种镜像对称. 这清楚地表明了, 在 Bi(111)上的水团簇不仅是单分散的, 而且它们的取向也是一致的.

图 5 显示了在高覆盖度下形成的水团簇的 STM 图像. 与 Cu(111)上的水冰纳米团簇不同的是, 研究发现, 单个的水六聚体即使它们之间的间隔足够短, 也不会连接形成更大的闭环团簇. 这一特征表明, 水在 Bi(111)上聚集时, 双质子受体(给体)对其结构进行了约束. 尽管没有像 Cu(111)^[17]上那样的水团簇, 扩展的“2D 冰”规则仍然适用于这个系统(例如, 尽可能减少双受体数目的闭环优先规则).



注: 显示出镜像对称, $U=1.5$ V, $I=30$ pA, $39\text{ nm}\times 30\text{ nm}$; 从右上到左下的梯级是 Bi(111)孪晶的边界

图 4 位于 Bi(111)孪晶畴区的水六聚体



a 和 b 分别记录在偏压为 0.5 V 和 2.0 V, $I=30$ pA, $15\text{ nm}\times 15\text{ nm}$;

a 和 b 中显示的框状区域对应于样品的同一区域, 其中 5 个水六聚体似乎在 b 中重叠, 但实际上在 a 中并不重叠.

图 5 Bi(111)表面分布着的高密度的水六聚体

为了使这种单分散性合理化, 对水团簇的吸附能和团簇中的氢键强度进行了分析. 吸附能计算为

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{H}_2\text{O}/\text{Bi}(111)} - E_{\text{Bi}(111)} - \sum_n E_{\text{H}_2\text{O}})/n$$

其中: $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{Bi}(111)}$ 和 $E_{\text{Bi}(111)}$ 为整个系统和衬底的能量, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 是单个水分子的能量, n 是水分子的数量. 氢键强度^[18] 估计为:

$$E_{\text{H}} = (E_{\text{cluster}}^{\text{ads}} - \sum_n E_{\text{H}_2\text{O}})/m$$

其中: $E_{\text{cluster}}^{\text{ads}}$ 是吸附团簇的总能量, m 是氢键的数目.

如图 6, 对于水单体, 吸附能最小, 扩散的能量势垒(未显示)小于 30 meV. 因此, 水单体很容易聚集成小团簇. 水二聚体、三聚体和九聚体等分子团簇比水六聚体的能量分别高约 170, 130, 40 meV 等, 水六

聚体的能量最低, 即水六聚体最稳定. 从二聚体到六聚体, 水团簇随着氢键^[3]的形成而增大, 变得更加稳定, Bi(111)上的氢键强度下降幅度较大, 与 Cu(111)表面上的闭环团簇一致. 这一缺陷可归因于双质子受体(供体)的存在. 然而情况不同的是, 在 Cu(111)上的闭环团簇上, 吸附能可以通过水和金属分子间的相互作用的增加而得到补偿. 而对于 Bi, 氢键是影响 Bi(111)表面水团簇稳定性的主要因素, 所以氢键强度的降低会使得水分子很难形成比六聚体更大的团簇. 因此水最大几率形成的团簇就是六聚体, 六聚体是 Bi(111)上最稳定的团簇.

3 结 论

在半金属 Bi(111)表面制备了单一尺寸的六聚体水团簇. 高分辨率 STM 图像显示, 所有团簇(高偏压时的三分叶突出物和低偏压时的三角空位)都呈现出相同的取向. DFT 计算表明, 单分散团簇对应于六聚体, 而且具有轻微的屈曲. 较强的氢键作用导致了团簇的单分散性. 水和半金属 Bi(111)表面之间的相互作用明显不同于其和其他致密金属表面之间的相互作用, 在半金属 Bi(111)表面上形成的单分散六聚体为金属表面上的水提供了一种新的形态.

参考文献:

[1] HODGSON A, HAQ S. Water Adsorption and the Wetting of Metal Surfaces [J]. Surface Science Reports, 2009, 64(9): 381-451.

[2] CARRASCO J, MICHAELIDES A, FORSTER M, et al. A One-Dimensional Ice Structure Built from Pentagons [J]. Nature Materials, 2009, 8(5): 427-431.

[3] MENG S, WANG E G, GAO S W. Water Adsorption on Metal Surfaces: a General Picture from Density Functional Theory Studies [J]. Physical Review B, 2004, 69(19): 195404-1-195404-13.

[4] MORGENSTERN K, NIEMINEN J. Intermolecular Bond Length of Ice on Ag(111) [J]. Physical Review Letters, 2002, 88(6): 066102-1-066102-4.

[5] FORSTER M, RAVAL R, HODGSON A, et al. C(2×2) Water-Hydroxyl Layer on Cu(110): a Wetting Layer Stabilized by Bjerrum Defects [J]. Physical Review Letters, 2011, 106(4): 046103-1-046103-4.

[6] MOTOBAYASHI K, ÁRNADÓTTIR L, MATSUMOTO C, et al. Adsorption of Water Dimer on Platinum(111): Identification of the -OH...Pt Hydrogen Bond [J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11583-11590.

[7] MITSUI T, ROSE M K, FOMIN E, et al. Water Diffusion and Clustering on Pd(111) [J]. Science, 2002, 297: 1850-1852.

[8] CHEN J, GUO J, MENG X, et al. An Unconventional Bilayer Ice Structure on a NaCl(001) Film [J]. Nature Communications, 2014, 5: 4056-1-4056-7.

[9] MORGENSTERN K, NIEMINEN J. Imagine Water on Ag(111): Field Induced Reorientation and Contrast Inversion [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(22): 10786-10791.

[10] SALMERON M, BLUHM H, TATARKHANOV M, et al. Water Growth on Metals and Oxides: Binding, Dissociation and Role of Hydroxyl Groups [J]. Faraday Discussions, 2009, 141: 221-229.

[11] 庞宗强, 张悦, 戎舟, 等. 利用扫描隧道显微镜研究水分子在 Cu(110)表面的吸附与分解 [J]. 物理学报, 2016, 65(22): 270-274.

[12] 李照兵, 罗吉勇, 孙凯, 等. 乙醇分子在 Bi(111)表面上的吸附和自组装 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(5): 1-7.

[13] IVANIŠTŠEV V, NAZMUTDINOV R R, LUST E. Density Functional Theory Study of the Water Adsorption at

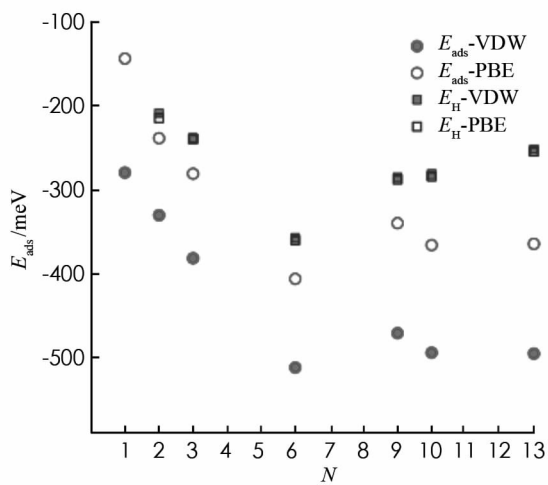


图 6 Bi(111)表面水团簇的
吸附能(E_{ads})和氢键强度(E_{H})

- Bi(111) Electrode Surface [J]. Surface Science, 2010, 604(21-22): 1919-1927.
- [14] 崔庆国, 张 露, 谢佳乐, 等. 利用下端腐蚀法制备纳米级 STM 探针 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2011, 33(5): 39-44.
- [15] TERSOFF J, HAMANN D R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope [J]. Physical Review B, 1985, 31(2): 805-813.
- [16] HENZL J, MORGENSTERN K. Contribution of the Surface State to the Observation of the Surface Kondo Resonance [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(26): 266601. 1-266601. 4.
- [17] NORDLUND D, OGASAWARA H, ANDERSSON K J, et al. Sensitivity of X-Ray Absorption Spectroscopy to Hydrogen Bond Topology [J]. Physical Review B, 2009, 80(23): 233404: 1-233404: 4.
- [18] MICHAELIDES A, ALAVI A, KING D A. Insight Into H₂O-Ice Adsorption and Dissociation on Metal Surfaces from First-Principles Simulations [J]. Physical Review B, 2004, 69(11): 113404-1-113404-4.

Identical Water Hexamers Arrays Formed on Bi(111) Surface

WAN Yuan-qing, WANG Jun-zhong

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

Abstract: Various nanostructures of water on solid surfaces are very important for biology and scientific researches. Different water clusters with various sizes have been fabricated on some metal surfaces. When adsorbed on metal surfaces, water usually forms a variety of clusters with a broad size distribution. Herein we report the identical water hexamers arrays formed on the semi-metallic Bi(111) surface. By means of scanning tunneling microscopy (STM) and density functional theory calculations, we observed that the identical water clusters are made of hexagonal arrangement of six water molecules with slight buckling. All the hexamer clusters are oriented at the same direction and manifest as identical contrast: three-lobed protrusions at high voltages and a triangular hole at low voltages. The formational mechanism of identical cyclic water clusters can be explained by the fact that hydrogen bonding is the most important interaction responsible for water cluster stability on Bi(111).

Key words: scanning tunneling microscopy (STM); identical water cluster; semi-metal Bi(111); hydrogen bonding

责任编辑 潘春燕