Cu(110)表面水团簇亚分子级成像的原子力显微镜研究

张晨¹, 刘童², 曹端云², 郭静^{1*}

1. 北京师范大学化学学院, 北京 100875

2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081

*通讯作者, Email: jguo1294@bnu.edu.cn

收稿日期: 2021-12-30; 接受日期: 2022-02-07; 网络版发表日期: 2022-02-17

国家自然科学基金(编号: 91961118, 21902013), 国家科技部(编号: 2021YFA1400501) 和北京市自然科学基金(编号: 1202016)资助项目

摘要 水-固界面在日常生活及诸多科学技术领域发挥着至关重要的作用, 如冰的成核生长、腐蚀、润滑、多相催化以及电化学等. 理解表面水的氢键构型以及动力学过程是关键. 然而, 金属表面弱相互作用的水团簇容易受到扰动, 其原子尺度的实空间成像仍是一项技术挑战. 本文利用qPlus型原子力显微镜的非侵入式成像技术, 获得了Cu(110)表面水团簇的亚分子级成像, 识别了内部氢键网络以及OH的取向. 研究发现Cu(110)表面上的水团簇以四元环、五元环为主, 同时还存在由四元环、五元环外延出的五聚体和六聚体等构型. 此外, 六聚体存在三种亚稳态, 它们能量相近, 在针尖的作用下会发生相互转换.

关键词 水-固界面, 水团簇, qPlus原子力显微镜, 亚分子级成像

1 引言

水与人类的生产生活息息相关. 然而, 人们对于水的了解并不透彻. 在不同状态下, 水存在多样的结构, 同时也展现出反常的物理化学性质. 水-固界面在自然科学以及诸多科学技术过程中发挥着重要的作用, 涉及腐蚀、润滑、电化学、环境化学、多相催化和生命科学等众多领域^[1~4]. 其中, 从原子尺度精准表征和描述表面水的结构和动力学过程一直是一个科学难题. 金属表面的水团簇作为研究水-固界面最基础的模型体系, 有利于帮助人们理解水-固界面奇异的物理化学过程, 如低温下冰的成核生长、水的解离以及受限

体系水的快速输运等. 扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)具有原子级的空间分辨能力, 能够实现亚分子级的轨道成像, 因此被广泛用于固体表面水的结构和动力学研究, 并且取得了非常丰富的认识^[5~9]. 然而, STM是基于针尖与样品间的隧道电流作为探测信号, 得到的是费米面附近电子态信息, 这使得它只能探测导体, 不能应用到绝缘体衬底. 同时STM对实空间几何结构不敏感, 无法精准定位水中氢原子的位置, 因此人们迫切需要能够达到更高分辨以实现分子内部结构的原子级成像技术.

近期发展的qPlus型非接触原子力显微镜(noncontact atomic force microscopy, nc-AFM)^[10]展现出超高空

引用格式: Zhang C, Liu T, Cao D Y, Guo J. Submolecular-resolution imaging of water clusters on the Cu(110) surface by atomic force microscopy. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 940–946, doi: [10.1360/SSC-2021-0269](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0269)

间分辨率和化学物质识别能力. AFM作为强大的表面分析工具, 能够实现分子的原子结构成像^[11]、探测分子间相互作用^[12]、识别表面反应路径和产物^[13]、单分子/原子内部电荷分布成像^[14,15]等. 然而, 水分子与衬底间吸附作用很弱, 并且水分子间仅通过弱的氢键相互作用相连, 在针尖距离表面较近时, 短程Pauli排斥力很容易扰动水分子^[16], 因此使用AFM对弱相互作用的体系成像具有一定的难度. 最近, 有研究报道了基于qPlus的非侵扰式nc-AFM成像技术, 通过探测类似电四极子的CO针尖与极性水分子间的高阶静电相互作用力, 获得了NaCl(001)表面水分子团簇及亚稳态的亚分子级成像, 实现了氢核的定位以及OH取向的识别^[17], 并且该技术还揭示水合离子的原子结构^[18]以及二维冰的生长机制^[19]. 这种非侵扰式静电力成像为在原子尺度研究界面水的结构和动力学过程奠定了基础.

利用该非侵扰式静电力成像技术, 我们获得了Cu(110)表面水团簇的亚分子级AFM图像. 我们发现在19 K的低温下水分子在表面上主要以四元环、五元环的构型存在, 得到了团簇内部氢键网络的高分辨成像并且识别了不同手性水团簇的OH的取向. 此外, 表面上能够观察到四聚体外接一个或两个水分子形成的五聚体和六聚体. 除了以四元环为基本单位形成的水团簇外, 还有以五元环为基础形成的五聚体和六聚体. 六聚体存在三种不同构型的亚稳态, 包括四元环外接两个水分子以及五元环外接一个水分子; 这三种构型的能量相近, 在表面上能够捕捉到其相互转换的过程.

2 实验与理论方法

2.1 STM/AFM实验

实验是在一台德国Scienta Omicron公司商用的STM/nc-AFM联用系统(型号: POLAR)上完成, 该系统配备qPlus力传感器(弹性系数 $k_0 \approx 1800 \text{ N m}^{-1}$, 中心频率 $f_0 = 26.0 \text{ kHz}$, 品质因数 $Q \approx 90000$). 在超高真空环境下, Cu(110)单晶反复通过氩离子高能溅射轰击、800 K高温下退火处理过程可以得到干净的表面. 高纯水(Sigma Aldrich)进一步通过6~8次“冷冻-抽气-融化”的提纯过程去除水中杂质, 然后水分子通过真空气路和漏阀, 在超高真空、6.5 K的环境下原位沉积在衬底表

面. 进一步通过19 K低温退火, 水分子聚集成小团簇. 本文得到的AFM图像是在4.8 K低温下使用CO修饰的针尖采用恒高扫描模式得到. 获得CO针尖的方法是将针尖置于Cu(110)表面的CO分子上方, 施加2.5 V左右的偏压激发CO分子跳到针尖尖端. AFM针尖高度是相对于Cu(110)表面上STM成像的设定值(100 mV, 50 pA). STM/AFM图像的后期处理利用Nanotec WSxM完成^[20]. 所有的STM和AFM图像都是原始数据, 分别用蓝色和灰度色表示. STM图中的阴影拖尾是由于针尖的不对称性导致.

2.2 DFT计算

本文DFT(density-functional theory)计算利用MedeA-VASP软件包开展^[21,22], 采用平面缀加波(PAW)赝势, 设置电子波函数的截断能为550 eV^[23], 使用optB86b-vdW泛函^[24]来考虑色散力的范德华校正(vdW). DFT计算体系中, Cu的晶格常数被设为3.615 Å, Cu(110)衬底有四层, 真空层的厚度大于10 Å. 结构优化过程中, 除最上层Cu原子外, 衬底中底下三层Cu原子被固定, 结构优化以0.01 eV Å⁻¹的力收敛标准进行.

吸附能(E_{ads})通过计算吸附前后体系的能量差值得而得, 具体计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{n\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}} - E_{\text{Cu}} - nE_{\text{H}_2\text{O}}$$

其中, n 为Cu(110)表面吸附水分子的个数, $E_{n\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}}$ 为 n 个吸附水分子与Cu(110)表面体系结构优化后的总能量, E_{Cu} 为Cu(110)表面单独优化后的能量, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 为真空中单个水分子优化后的能量, 因此, E_{ads} 越负, 体系越稳定.

2.3 AFM模拟

根据参考文献^[25]中提到的探针粒子模型进行AFM图像的理论模拟, 探针所用参数如下: 有效横向弹性系数 $k = 0.75 \text{ N m}^{-1}$, 有效原子半径 $R_c = 1.661 \text{ Å}$. 通过采用四极电荷分布的探针来模拟实验所用的CO针尖, 其中四极探针的电荷大小 $Q = -0.2e$ (e 是基本电荷). 在AFM模拟中使用的Cu衬底上水的静电势由DFT计算获得. AFM模拟中使用的H和O原子的雷纳德-琼斯(LJ)势的参数为: $r_H = 1.487 \text{ Å}$, $\epsilon_H = 0.680 \text{ meV}$, $r_O = 1.661 \text{ Å}$ 和 $\epsilon_H = 9.106 \text{ meV}$. AFM模拟中针尖高度被定义为金属针尖尖端与最上层Cu原子之间的垂直距离.

3 结果与讨论

受到Cu(110)衬底对称性的调制, 19 K退火后水分子主要以四聚体形式存在(图1a)。由于团簇内氢键的方向不同, 水分子四聚体存在顺、逆时针两种不同的手性。为了获得水团簇的内部结构, 我们利用CO修饰的针尖, 对水分子四聚体进行不同高度的AFM成像(图1b, e)。当针尖与水分子间距离较远时, CO针尖与极性水分子间的高阶静电力占主导, AFM图显现为较暗的“风扇”状, 可以清晰地分辨出以两种不同扭转方向的手性分布(图1b, e, 左图)。该图像与NaCl(001)表面水分子四聚体的AFM图像^[17]非常类似, 源于水团簇的静电势分布, 通过暗环的取向可以识别水分子中氢原子的位置以及OH的取向。四个水分子通过氢键相连, 每个水分子既可以充当氢键的供体, 也可以是氢键的受体, 因此呈现出逆时针或者顺时针的氢键构型。

当针尖逐渐靠近时, 短程Pauli排斥力占主导, 图像衬度发生改变, 原先的暗区转变为锐利的亮线, 四聚体内部的氢键网络得以呈现, 最亮的点代表的是氧原子(图1b, e, 右图)。但是该近距离AFM成像无法识别两种不同OH取向的四聚体。DFT计算得出了两种手性的水分子四聚体吸附在铜表面的结构示意图如图1c, f所示, 从俯视图可以看到水分子中的氧原子吸附在Cu原子上方, 水分子中未参与形成氢键的OH由表面斜指向真空。基于该模型得到的AFM模拟图(图1d, g)也与实验

图像十分吻合, 清晰地再现了以上特征。因此, 通过高阶静电力AFM非侵入式成像, 我们可以识别Cu(110)表面水团簇中OH的取向, 定位氢原子的位置。

当五个水分子聚集在一起时, Cu(110)表面上能够观察由四元环接一个水分子形成的五聚体, 如图2所示。图2a, b为该水团簇的高分辨STM以及AFM图。从STM图中可以观察到四聚体右下角的瓣外接的区域更加明亮(图2a)。与其对应的AFM图像在针尖与水分子间距离较远时, 仍可识别出四聚体的手性态, 右下角中亮点代表氧原子, 暗环对应氢原子的位置(图2b, 左图); 进一步压低针尖, 能够清晰地观察到团簇内部的氢键网络, 实现水分子的定位(图2b, 右图)。如图2c, f所示为DFT计算得到五聚体在Cu(110)表面的吸附结构示意图, 可以观察到外接的水分子吸附位点与四元环上的水分子不同, 外接的水分子(在结构示意图中以黄色标识的氧原子所在的水分子)吸附在沿[110]方向铜原子链的沟槽内, 即水分子内一个OH斜向下指向表面, 从而比四元环内平躺的水分子高~0.5 Å。基于该模型得到AFM模拟图(图2e)也与实验图像完美对应。

实验上可以进一步通过AFM力曲线定量测量二者之间的高度差以确定外接水分子的吸附状态。我们测量水分子团簇不同位置, 音叉频率移动(Δf)与相对针尖高度(Δz)的关系, 得到 $\Delta f(z)$ 曲线。利用Sader和Jarvis^[26]提出的转换关系可以将 $\Delta f(z)$ 曲线转化为 $F(z)$ 曲线。通过减去衬底处的信号, 扣除长程力背景得到如图

图 1 Cu(110)表面水分子四聚体的高分辨成像及手性识别。(a) 水分子四聚体的STM图($V=50$ mV, $I=50$ pA), 插图为Cu(110)的原子分辨STM图($V=10$ mV, $I=7$ nA; 图片大小为 $1.5\text{ nm}\times 1.5\text{ nm}$); (b~g) 水分子四聚体逆时针(b~d)和顺时针(e~g)氢键取向手性态图像(图片大小为 $1.3\text{ nm}\times 1.3\text{ nm}$), 其中(b, e)不同高度的高分辨AFM图; (c, f) DFT计算的吸附构型, 其中左为俯视图, 右为侧视图; (d, g)不同针尖高度AFM模拟图。AFM实验图和模拟图中蓝色虚线表示暗环的取向(网络版彩图)

Figure 1 Atomic-scale images of a water tetramer with different chirality on Cu(110). (a) STM image of the water tetramer with a CO-terminal tip (set point: 50 mV, 50 pA). Inset: atomic-resolution STM images of the water tetramer (set point: 10 mV, 7 nA; image size: $1.5\text{ nm}\times 1.5\text{ nm}$). (b~g) Height-dependent AFM images (b, e), top- and side-views of the calculated adsorption configuration (c, f) and the corresponding AFM simulations (d, g) of anticlockwise (b~d) and clockwise (e~g) water tetramers (image size: $1.3\text{ nm}\times 1.3\text{ nm}$). Blue dashed lines denote the orientation of the dark rings (color online).

图 2 Cu(110)表面水分子五聚体和六聚体的高分辨成像。(a) 水分子五聚体的STM图($V=50$ mV, $I=50$ pA); (b) 水分子五聚体不同高度的高分辨AFM图(橙色虚线表示外接水分子中氢原子的位置); (c, f) 水分子五聚体的DFT计算的吸附构型, 俯视图(c), 侧视图(f), 其中(f)图中黄色标识的氧原子所在的水分子为H-down构型的水分子; (d) 图(b)中五聚体不同位点(以圆点标注)的力曲线; (e) 理论计算得到的AFM模拟图; (g, h) 两种不同构型水分子六聚体的高分辨AFM图以及DFT计算得到的吸附构型。AFM实验图和模拟图中蓝色虚线表示暗环的取向(网络版彩图)

Figure 2 Atomic-scale images of water pentamers and hexamers on Cu(110). (a) High-resolution STM image of water pentamers (set point: 50 mV, 50 pA). (b) Height-dependent AFM images (orange dashed lines denote the position of H-atoms in additional water molecules). (c, f) Top- (c) and side-view (f) schematic images of the water pentamer. Yellow spheres represent O atoms of H-down H_2O . (d) Force curves over the markers in (b). (e) Simulated AFM images of the water pentamer. (g, h) Experimental AFM and top-view schematic images of two degenerate water hexamers. Blue dashed lines denote the orientation of the dark rings (color online).

2d所示的力曲线^[27]。根据力曲线的拐点可以得到H-down的水分子与平躺水分子之间的高度差为0.58 Å。理论吸附构型得到二者间的高度差为0.52 Å, 与实验上力曲线得到的数值接近, 因此进一步确认了该团簇中水分子的吸附构型。

表面上还可以观察到四元环接两个水分子形成的六聚体团簇。以四元环为基本单元, 在邻位或者对位接有两个水分子, 其高分辨AFM图以及结构示意图如图2g, h所示, 如前文所讲的一致, 四元环由平躺的水分子组成, 外接的水分子一个氢原子斜向下指向金属, 水分子吸附在Cu原子列的沟槽内。

此外, 表面上除了以四元环为单位形成的水团簇外, 还存在以五元环为基础形成的五聚体以及六聚体。五元环水团簇的高分辨STM图像如图3a右上插图所示, 可以观察到水团簇呈五个瓣; 六聚体(图3a)则在右下角存在明亮的突起(图中由橙色箭头指出)。如图3b

所示对六聚体水团簇进行不同高度的AFM成像, 当针尖距样品较远时, 可以观察到五瓣类似“梅花”形状, 且最上方的瓣较亮; 左下角的瓣外有一圈阴影, 与四聚体中外接水分子的AFM成像相似, 因此吸附构型可能类似; 继续压低针尖, 由氢键相连的五元环显现出来, 其左下角外延的亮线表示外接的水分子。通过DFT计算得到最稳定的吸附构型如图3c, e所示。AFM图中最亮的顶角是类似H-down的水分子(图3c, e中黄色表示的水分子), 能够作为氢键供体与相邻的水分子成键, 其中一个OH斜向下指向Cu(110)亚表层的Cu原子, 该水分子中的氧原子相对于其他平躺的水离衬底更远, 因此AFM图中顶角更亮。理论计算的AFM模拟图(如图3d)也与实验上十分吻合。

实验上观察到了三种不同的亚稳态六聚体结构: 五元环接一个水分子(类型I), 四元环邻位接两个水分子(类型II), 四元环对位接两个水分子(类型III), 如图

4a)所示。同时,三种构型的相互转换过程在该表面也被捕捉到(图4b~d)。发生转换的主要原因是氢键是一种弱的相互作用力,水团簇内部的氢键网络很容易受到针尖的扰动而发生结构上的重排。近距离扫描过程中,由于短程Pauli排斥力占主导,针尖会扰动水分子。

在扫描同一区域时,能够观察到五元环接一个水分子可以转换成四元环外接两个水的结构(如图4b),同时四元环也可转变回五元环结构(如图4d)。结合DFT计算得出三种构型的能量差如表1所示,这三种构型的六聚体在Cu(110)表面吸附能的差别小于40 meV,因

图3 Cu(110)表面上以五元环为基本单位形成水团簇的高分辨成像。(a) 六聚体的STM图(橙色箭头标识为五元环外接一个水分子形成的六聚体,白色箭头标识为CO分子),插图为表面上的五元环单体,扫描条件 $V=50$ mV, $I=50$ pA; (b) 水分子六聚体不同高度的高分辨AFM图; (c, e) 水分子六聚体的DFT计算的吸附构型,俯视图(c),侧视图(e)。 (d) 理论计算得到的AFM模拟图(网络版彩图)

Figure 3 High-resolution images of water clusters with a pentagonal ring on the Cu(110) surface. (a) High-resolution STM image of water hexamers (orange arrows denote water hexamers formed by one pentagonal ring with an additional water molecule; white arrows denote CO molecules). Inset: STM image of the isolated water pentamers (set point: 50 mV, 50 pA). (b) Constant-height AFM images of the water hexamers. (c, e) Top (c) and side (e) view schematic of the water hexamers. (d) Simulated AFM images of the water hexamers (color online).

图4 Cu(110)表面上三种不同类型亚稳态六聚体的相互转换。(a) 三种亚稳态的吸附构型; (b~d) 三种亚稳态相互转换的高分辨AFM图像。其中, (b) 五元环转变为四元环; (c) 四元环间的构型转变; (d) 四元环转变为五元环(网络版彩图)

Figure 4 Structural interconversion of three types of water hexamers on the Cu(110) surfaces. (a) Top views of the calculated adsorption configuration of three types of water hexamers. (b~d) The high-resolution AFM images showing the transition of hexamers from one pentagonal ring to a cyclic tetramer (b), configuration transition between the cyclic tetramer with two additional water molecules (c) and transformation from a cyclic tetramer to a pentagonal ring (d) (color online).

表 1 Cu(110)表面上三种构型的亚稳态六聚体能量分析**Table 1** Energy analysis of the three types of water hexamers on the Cu(110) surface

吸附构型	构型I	构型II	构型III
E_{ads} (eV)	-4.3	-4.26	-4.27

此这三种结构均在表面上发现并很容易发生相互转换.

早期, Kumagai等人^[28]利用STM技术研究水分子在Cu(110)表面20 K低温聚集以及6 K下针尖操纵形成的二聚体到六聚体水分子链以及四聚体环形结构, 并结合DFT计算解析了内部的氢键结构. 除了已报道的链状水团簇外, 低温下我们识别到基于五元环的五聚体和六聚体等亚稳态, 并使用AFM高分辨技术获得了水团簇内部的氢键网络以及OH取向的识别. 以往研究^[29,30]表明水分子在Cu(110)表面通过77 K退火, 能够形成一维链状结构, 结合STM图及DFT计算发现该一维链状冰结构由面对面共享的五元环组成, 呈现锯齿状的结构^[30]. 近期Sugimoto课题组^[16]在液氮温度下借助STM/nc-AFM联用系统, 通过CO修饰的功能化针尖得到了Cu(110)表面一维链状冰结构的实空间成像, 经表征证实了该zigzag链是由五元环为基本结构单元交错形成的. 因此, 我们低温下观察到的五元环单体将有可能作为成核中心促进水分子在高的退火温度下进一

步聚集成两个或多个五元环, 最终形成一维五元环链. 这也反映出低温下得到的水团簇信息将有助于理解表面冰的成核生长.

4 总结与展望

本文利用非侵扰式原子力显微镜(nc-AFM)实现了Cu(110)表面水团簇的原子级成像. 低温下水分子在Cu(110)表面上能够形成四聚体、五聚体以及六聚体. 其中多以四元环为基本单元, 通过外接不同数目的水分子形成五聚体和六聚体, 同时表面上还存在以五元环为基础形成的五聚体以及六聚体. 通过高分辨的AFM成像识别水分子内部的氢键网络, 实现氢核的定位以及四聚体两种手性态的辨识. 此外, 六聚体具有三种不同构型的亚稳态, 并且三种亚稳态因能量相近, 在表面上能够同时存在并且可以捕捉到相互转换的过程. 该工作在单分子层面进一步加深了人们对氢键相互作用的认知. 此外, 具有高分辨率的原子力显微镜技术有望进一步拓展到与衬底弱相互作用的水合分子或水合离子体系, 有助于从微观角度理解固-液界面电化学反应; 并且结合可控单分子/单原子修饰针尖、缩短扫描时间以及使用程序进行高度补偿等手段, 有望在液氮温度下使用高分辨AFM技术以提升其在表面科学、材料科学以及交叉领域的应用.

参考文献

- Thiel PA, Madey TE. *Surf Sci Rep*, 1987, 7: 211–385
- Hodgson A, Haq S. *Surf Sci Rep*, 2009, 64: 381–451
- Henderson M. *Surf Sci Rep*, 2002, 46: 1–308
- Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A. *Nat Mater*, 2012, 11: 667–674
- Verdaguer A, Sacha GM, Bluhm H, Salmeron M. *Chem Rev*, 2006, 106: 1478–1510
- Michaelides A, Morgenstern K. *Nat Mater*, 2007, 6: 597–601
- Nie S, Feibelman PJ, Bartelt NC, Thürmer K. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 026102
- Guo J, Meng X, Chen J, Peng J, Sheng J, Li XZ, Xu L, Shi JR, Wang E, Jiang Y. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- Chen J, Guo J, Meng X, Peng J, Sheng J, Xu L, Jiang Y, Li XZ, Wang EG. *Nat Commun*, 2014, 5: 4056
- Giessibl FJ. *Rev Mod Phys*, 2003, 75: 949–983
- Gross L, Mohn F, Moll N, Liljeroth P, Meyer G. *Science*, 2009, 325: 1110–1114
- Zhang J, Chen P, Yuan B, Ji W, Cheng Z, Qiu X. *Science*, 2013, 342: 611–614
- de Oteyza DG, Gorman P, Chen YC, Wickenburg S, Riss A, Mowbray DJ, Etkin G, Pedramrazi Z, Tsai HZ, Rubio A, Crommie MF, Fischer FR. *Science*, 2013, 340: 1434–1437
- Mohn F, Gross L, Moll N, Meyer G. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 227–231
- Mallada B, Gallardo A, Lamanec M, de la Torre B, Špirko V, Hobza P, Jelinek P. *Science*, 2021, 374: 863–867

- 16 Shiotari A, Sugimoto Y. *Nat Commun*, 2017, 8: 14313
- 17 Peng J, Guo J, Hapala P, Cao D, Ma R, Cheng B, Xu L, Ondráček M, Jelínek P, Wang E, Jiang Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 122
- 18 Peng J, Cao D, He Z, Guo J, Hapala P, Ma R, Cheng B, Chen J, Xie WJ, Li XZ, Jelínek P, Xu LM, Gao YQ, Wang EG, Jiang Y. *Nature*, 2018, 557: 701–705
- 19 Ma R, Cao D, Zhu C, Tian Y, Peng J, Guo J, Chen J, Li XZ, Francisco JS, Zeng XC, Xu LM, Wang EG, Jiang Y. *Nature*, 2020, 577: 60–63
- 20 Horcas I, Fernández R, Gómez-Rodríguez JM, Colchero J, Gómez-Herrero J, Baro AM. *Rev Sci Instruments*, 2007, 78: 013705
- 21 Kresse G, Hafner J. *Phys Rev B*, 1993, 48: 13115–13118
- 22 Kresse G, Furthmüller J. *Comput Mater Sci*, 1996, 6: 15–50
- 23 Kresse G, Joubert D. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775
- 24 Klimeš J, Bowler DR, Michaelides A. *J Phys: Condens Matter*, 2009, 22: 022201
- 25 Hapala P, Temirov R, Tautz FS, Jelínek P. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 226101
- 26 Sader JE, Jarvis SP. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1801–1803
- 27 Kuhn S, Rahe P. *Phys Rev B*, 2014, 89: 235417
- 28 Kumagai T, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I. *J Chem Phys*, 2011, 134: 024703
- 29 Yamada T, Tamamori S, Okuyama H, Aruga T. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 036105
- 30 Carrasco J, Michaelides A, Forster M, Haq S, Raval R, Hodgson A. *Nat Mater*, 2009, 8: 427–431

Submolecular-resolution imaging of water clusters on the Cu(110) surface by atomic force microscopy

Chen Zhang¹, Tong Liu², Duan-Yun Cao², Jing Guo^{1*}

¹College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

²School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

*Corresponding author (email: jguo1294@bnu.edu.cn)

Abstract: Water/solid interfaces are important to a wide range of scientific and technological processes such as ice nucleation and growth, corrosion, lubrication, heterogeneous catalysis and electrochemistry. It is a key issue to understand the structure and dynamics of water on solid surfaces. However, the atomic-scale characterization of the weakly bonded water clusters on metal surfaces remains challenging. Here, we report submolecular-resolution imaging of the water clusters on the Cu(110) surface using a qPlus-based noncontact atomic force microscope with a CO tip. The configurations of water clusters, including the detailed OH directionalities, could be identified unambiguously by probing the weak high-order electrostatic force between the CO-tip and polar water molecules, which is further confirmed by theoretical simulations. Water clusters composed of 4, 5, and 6 water molecules are observed on the Cu(110) surface, which are mainly built from cyclic tetramers and pentamers. We notice that water hexamers contain three different types of H-bonding configurations, one cyclic tetramer with two additional water molecules adsorbed at *ortho*- or *para*-sites of the tetramer and one pentagonal ring with one additional water molecule. More interestingly, these structures could be interconverted by the tip manipulation, because of the similar adsorption energies. The isolated pentamer would act as a nucleation core for the growth of 1D pentagonal chains on the Cu(110) surface.

Keywords: water–solid interface, water clusters, qPlus-based noncontact atomic force microscopy, submolecular-resolution imaging

doi: [10.1360/SSC-2021-0269](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0269)