

金属纳米结构表面吸附的 CO 分子在外电场中的相互作用*

黄晓菁¹⁾²⁾ 何素贞²⁾ 吴晨旭²⁾

1)(集美大学理学院物理系, 厦门 361021)

2)(厦门大学物理系软凝聚态研究室, 厦门 361005)

(2005 年 8 月 3 日收到; 2006 年 2 月 5 日收到修改稿)

建立金属纳米颗粒在外电场中的排列结构模型, 用经典理论分析纳米结构金属表面上吸附的 CO 分子在外电场中的相互作用能, 包括有效偶极子间的相互作用和与局域电场的相互作用, 并讨论和计算了纳米颗粒表面附近的局域电场. 用 Monte Carlo 方法进行数值计算和模拟, 具体给出纳米颗粒表面 CO 分子的分布和相互作用能, 表明金属表面纳米结构使 CO 产生凝聚, 并使分子相互作用能增加, 为解释异常红外吸收效应提供依据.

关键词: 纳米结构金属, 吸附分子, 相互作用, 局域电场

PACC: 7155, 7340, 3640

1. 引 言

众所周知, 当材料颗粒的粒径达到纳米级时, 会出现诸如小尺寸效应、表面效应等特殊的物理特征, 使其具有许多常规材料不可能拥有的独特的物理化学性能, 极大地拓宽了应用范围. 近年来发现^[1-3], 纳米结构金属表面吸附分子的光谱吸收特性产生特殊的红外吸收现象, 称为异常红外效应 (AIREs). AIREs 实验表明, 在一些金属 (如 Pt, Rh 等) 上, 与均匀性质金属表面产生的高斯型谱线不同, 当纳米颗粒凝聚到一定大小时, 纳米结构金属膜上吸附的 CO 分子的红外吸收谱线逐渐增强, 形成 Fano 形状的非对称谱线, 并随着纳米颗粒进一步凝聚, 红外吸收显著增强, 而且红外谱峰方向完全倒反, 半宽度也明显增大.

研究物质表面吸附分子对入射光谱吸收的形成机理表明, 吸附分子的有效偶极子间的相互作用对吸收谱线影响很大^[4,5], 它使偶极子的极化率发生变化, 从而使吸收谱线发生变化. 因而研究有效偶极子间的相互作用对揭示纳米结构金属的物理特性具有重要意义. 有效偶极子间的相互作用是分子与分子、分子与外电场、分子与金属基底等的综合作用^[4-10], 它与吸附分子的分布密切相关, 而吸附分子

的分布又由金属表面结构和外场决定. 由于纳米结构表面复杂, 外场在纳米颗粒附近形成的局域电场不易计算, 吸附分子的分布情况及相互作用难以确定. 本文假设纳米颗粒按一定的对称结构排列, 根据经典电磁理论给出局域电场的表示式, 用有效偶极子模型分析了吸附分子与局域电场的相互作用以及吸附分子间的相互作用, 用 Monte Carlo 方法数值计算和模拟了纳米颗粒上 CO 分子的分布和相互作用能.

2. 理论分析

当金属表面吸附了大量的 CO 分子时, 如果金属表面是均匀的二维平面, CO 分子将均匀分布. 但纳米结构的 Pt 等金属表面粗糙, 所形成颗粒的尺度为纳米尺度, 此时 CO 分子的分布不再均匀, 分布形式随表面结构不同而不同. 同时, 当存在外电场时, 由于表面凹凸不平, 不同处的电场不同, 即在颗粒表面附近形成不同的局域电场, 会影响 CO 分子的分布. 在一些 CO 分子较密集的区域, 分子间相互作用能增强, 导致分子的有效极化率发生变化, 从而使分子对入射光的吸收谱线出现异常^[5].

为了便于计算分析分子的分布情况及相互作用, 我们将纳米金属表面的粗糙粒子——纳米颗粒

看作大小相同的纳米小球, 按一定的对称性排列在二维平面上, 当纳米小球数目很大时, 各小球等价. 不失一般性, 假设外电场为均匀场, 大小为 E , 垂直于纳米小球所在的二维平面, 如图 1 所示.

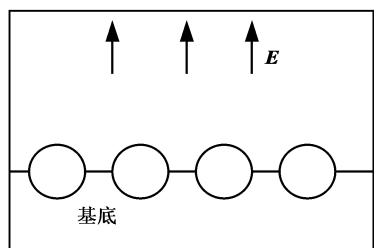


图 1 均匀外电场垂直于纳米小球分布平面

由经典理论, 外电场在纳米小球表面上的局域电场必垂直于小球表面, 即沿径向. 金属表面上的偶极子方向总是与表面上的电场方向相同, 我们将纳米小球表面上吸附的 CO 分子等效为一偶极子, 其方向也沿径向. 此时, 外电场的作用总是使偶极子向小球顶部聚集. 假设在一纳米小球表面上 CO 分子 i 处局域电场为 E_{li} , 有效偶极矩为 μ , 我们从能量角度求这种相互作用. 偶极子与局域电场的总相互作用能为

$$W_1 = - \mu \sum_{i=1}^N E_{li}, \quad (1)$$

N 为有效偶极子数. 由于 CO 分子在纳米小球表面上比较密集, 而且纳米小球的间距比 CO 分子的间距大得多, 因而有效偶极子数 N 只考虑同一纳米小球上的 CO 分子数.

局域电场可通过空间电势分布来计算, 由于电势分布满足拉普拉斯方程

$$\Delta^2 \Phi = 0, \quad (2)$$

我们可根据纳米小球的对称排列结构和边界条件, 取拉普拉斯方程球坐标通解中的若干项, 忽略高阶项, 由于各小球等价, 根据线性关系, 对以所有小球球心为原点的相应解求和后作为电势的解. 如考虑纳米小球以二维六角形和正方形对称排列两种情况, 如图 2 所示. 对一纳米小球, 电势的边界条件为

$$\Phi = \begin{cases} -Er \cos \theta, & (r \rightarrow \infty) \\ 0, & (r = R), \end{cases} \quad (3)$$

其中 θ 是空间点矢径 r 与电场 E 的夹角, R 为小球半径. 当纳米小球呈六角形对称排列时, 每个小球表面附近空间的电势分布也应具有六度对称性, 又考虑到上下空间的对称性, 我们取电势的解为

$$\Phi = -Er \cos \theta + c_1 \sum_{m,n} ER^3 \frac{\cos \theta_{m,n}}{r_{m,n}}$$

$$\begin{aligned} &+ c_2 \sum_{m,n} ER^5 \frac{P_3(\cos \theta_{m,n})}{r_{m,n}^4} \\ &+ c_3 \sum_{m,n} ER^7 \frac{P_5(\cos \theta_{m,n})}{r_{m,n}^6} \\ &+ c_4 \sum_{m,n} ER^9 \frac{P_7(\cos \theta_{m,n})}{r_{m,n}^8} \\ &+ c_5 \sum_{m,n} ER^9 \frac{P_7^6(\cos \theta_{m,n}) \cos 6 \varphi_{m,n}}{r_{m,n}^8}, \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $P_i(\cos \theta_{m,n})$ ($i = 3, 5, 7$) 是勒让德多项式,

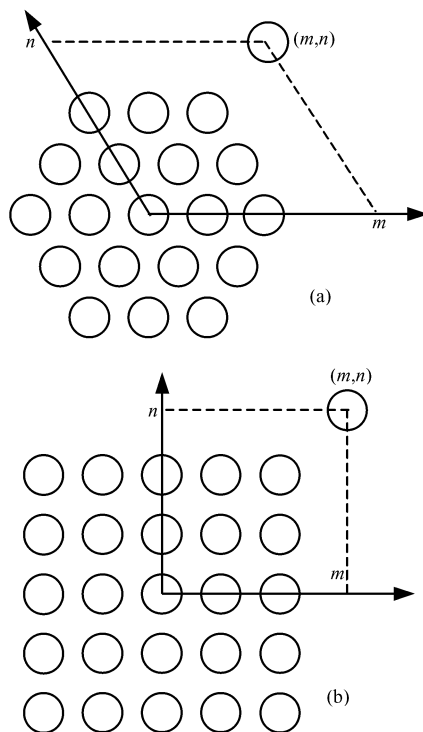


图 2 纳米小球的两种二维分布结构

$P_7^6(\cos \theta_{m,n})$ 是缩合勒让德多项式, 系数 c_1, \dots, c_5 分别乘上 ER^i ($i = 3, 5, 7, 9, 9$) 是为了计算过程中系数值不致太小, $r_{m,n}, \theta_{m,n}, \varphi_{m,n}$ 是对应图 2(a) 中 (m, n) 处小球的球心的球坐标. 同样, 当纳米小球呈正方形对称排列时, 电势分布也应具有四度对称性, 取为

$$\begin{aligned} \Phi = &-Er \cos \theta + b_1 \sum_{m,n} ER^3 \frac{\cos \theta_{m,n}}{r_{m,n}} \\ &+ b_2 \sum_{m,n} ER^5 \frac{P_3(\cos \theta_{m,n})}{r_{m,n}^4} \\ &+ b_3 \sum_{m,n} ER^7 \frac{P_5(\cos \theta_{m,n})}{r_{m,n}^6} \\ &+ b_4 \sum_{m,n} ER^7 \frac{P_5^4(\cos \theta_{m,n}) \cos 4 \varphi_{m,n}}{r_{m,n}^6}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中下标 (m, n) 对应图 2(b) 中 (m, n) 处的小球位置. (4), (5) 式中的系数可由边界条件(3) 式求得. 那么, 纳米小球表面上的局域电场为

$$E_1 = - \frac{\partial \Phi}{\partial r}. \quad (6)$$

由于金属表面吸附了大量的 CO 分子, 分子之间及分子与金属表面之间必然产生相互作用, 我们把它们简化为有效偶极子与有效偶极子之间的相互作用. 偶极子沿径向吸附在纳米小球表面, 它们的相互作用表现为相互排斥的力. 而前面所述的偶极子与局域电场的相互作用则表现为使偶极子向纳米小球顶部聚集的力, 它将影响偶极子的分布, 从而影响偶极子间的相互作用. 这两种作用力相互影响、相互制约, 当二者平衡时, CO 分子的分布情况即可确定, 此时整个系统的能量最低.

当偶极子的间距比偶极子的极轴大小大得多时, 偶极子之间的相互作用能可以表示为

$$W'_2 = - \frac{\mu^2}{2} \sum_{i \neq j}^{N_1} \frac{3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) - r_{ij}^2 \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^5}, \quad (7)$$

式中 \mathbf{e}_i 为 i 分子的偶极矩的单位矢量, 沿径向, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $|\mathbf{r}_i| = |\mathbf{r}_j| = R$ 为纳米小球的半径, N_1 为对某一分子 i 来说与它相距比极轴大小大得多的分子数. 但由于纳米小球顶部 CO 分子较为密集, 有效偶极子之间的距离较小, 它们之间的相互作用则应采用点电荷之间的相互作用来表示. 由于偶极矩方向沿小球径向, CO 分子的有效偶极矩的极轴大小比小球半径小得多, 因而当偶极子的间距较小时, 偶极矩可近似看作相互平行, 相互作用能表示为

$$W''_2 = \sum_{i \neq j}^{N_2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{\sqrt{r_{ij}^2 + l^2}} \right), \quad (8)$$

式中 l 为偶极子极轴大小, N_2 为对分子 i 来说与它相距可与极轴大小相比拟的分子数, $N_1 + N_2 = N$. 令 $W_2 = W'_2 + W''_2$, 则总能量为

$$W = W_1 + W_2. \quad (9)$$

3. 数值计算与模拟

通过求两种相互作用能 W_1, W_2 , 寻找使总能量 W 最低的 CO 分子的分布, 并用在此分布下的 CO 分子间的相互作用能来探讨对入射光的吸收, 本文利用 Monte_Carlo 方法来进行数值计算和模拟.

由于求局域电场的计算量非常大, 我们仅以纳

米小球为二维六角形对称排列作计算. 因小球表面附近的局域电场受周围小球的影响也应具有六度对称性, 而小球上 CO 分子受局域电场的作用, 其分布也具有六度对称性. 小球相距越近, 这种对称性越明显. 而小球的数目很大时, 这种对称性又会受到削弱. 我们取小球半径和相邻小球中心距离分别为 $R = 2.5 \text{ nm}$, $d = 5.1 \text{ nm}$ 和 $R = 5.0 \text{ nm}$, $d = 10.2 \text{ nm}$ 进行计算, 小球的数目为 1141, 即对应图 2(a) 中 $(m, n)_{\max} = (20, 20)$, 外电场 $E = 6 \times 10^{10} \text{ V/m}$. 利用边界条件(3) 式, 在 Mathematica 软件中进行数值计算, 求得(4) 式中电势表达式的系数如表 1. 对两种纳米小球的大小和间距, 系数值基本相同, 说明在这种纳米结构下电势或局域电场的分布主要决定于 R/d . 通过电势分布, 应用(6) 式即可求得纳米小球表面的局域电场. 图 3(a) 是在一纳米小球表面上 θ 角一定时, 局域电场随 φ 角的变化, 可以看出局域电场呈六度对称, 而且 θ 角越大, 对称性越明显. 图 3(b) 是 φ 角一定时, 局域电场随 θ 角的变化以及局域电场对 θ 的梯度随 θ 的变化. θ 越小局域电场越大, 即纳米小球顶部电场最大, 而电场对 θ 的梯度为负值, 表明局域电场对偶极子有一个向顶部的力, 使 CO 分子向小球顶部聚集, 可以看出, 在这一模型下, $\theta \approx \pi/4$ 至 $\theta \approx \pi/3$ 间, 电场梯度较大, 力较大.

表 1 空间电势表达式(6) 的系数值

R/nm	d/nm	$c_1/10^{-1}$	$c_2/10^{-1}$	$c_3/10^{-2}$	$c_4/10^{-4}$	$c_5/10^{-8}$
2.5	5.1	4.57	10.2	-1.78	5.95	8.55
5.0	10.2	4.57	10.2	-1.78	5.63	8.55

再根据(1), (7), (8) 式计算相互作用能, 以 CO 分子吸附在 Pt 上的实验^[1-3] 为依据, 分子间及分子与金属表面间相互作用形成的有效偶极子极轴大小 $l \approx 0.1 \text{ nm}$, 偶极矩 $\mu \approx 4 \times 10^{-31} \text{ C}\cdot\text{m}$. 为了得出 CO 分子在纳米球上的分布情况, 我们用 Monte_Carlo 方法进行模拟和计算, 确定使总能量 W 最低的 CO 分子的分布. 初始时使 CO 分子随机分布, 而后每一个 CO 分子的新位置按马尔科夫链选择, 同时考虑环境温度产生热运动引起的概率影响. 取一纳米小球上吸附的 CO 分子数 $N = 400$, 环境温度为 300K, 进行 $N \times 10000$ 次这样的步骤, 得到相应的能量如表 2 所示, CO 分子分布的俯视图如图 4 所示. 进一步模拟表明, 此时能量已基本收敛. 由表 2 可以看出, 纳米粒子较大时, 能量较小, 因为在我们建立的模型下, 对一个纳米小球上的吸附分子来说, 小球越大越接

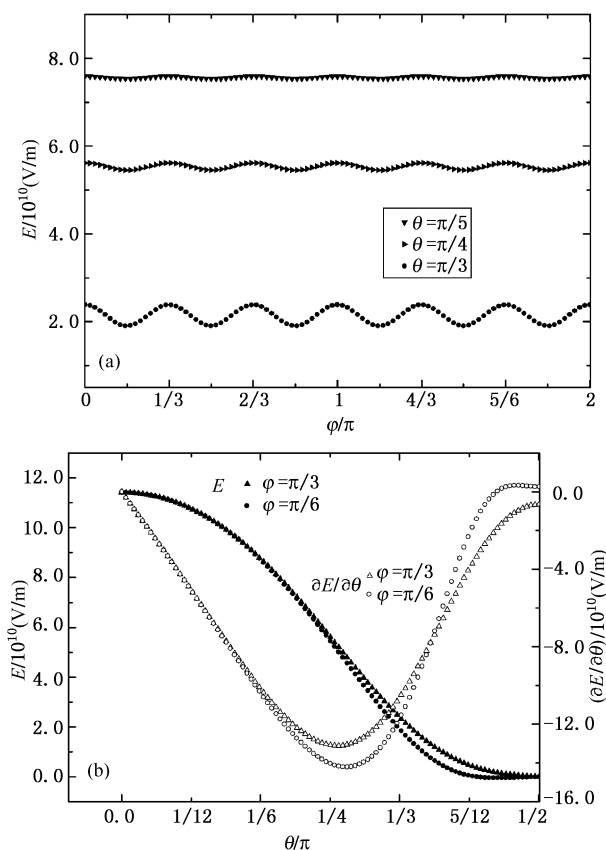


图3 一纳米小球表面上的局域电场 (a) θ 一定时的局域电场; (b) φ 一定时的局域电场及局域电场梯度

近平面. 对 $R = 5.0\text{nm}$ 情况, 和局域电场与分子有效偶极矩的作用能 W_2 相比, 分子有效偶极矩间的相互作用能 W_2 可忽略不计; 而对 $R = 2.5\text{nm}$ 情况, W_2 为 W_1 的 10%. 也就是说, 随着纳米颗粒半径的减小, CO 分子的相互作用能增加. 而 $W_1 \gg W_2$, 说明分子与局域电场的相互作用占主要地位, 这一作用使 CO 在纳米小球上聚集, 如图 4. 虽然相对一个纳米小球, 图 4(a) CO 分布的 θ 角范围比图 4(b) 大, 但因为小球半径只是图 4(b) 的 $1/2$, CO 分子的覆盖区域面积实际上反而小, 对同样数目的 CO 分子, 图 4(a) 的 CO 分布更密集, 覆盖区域数值如表 3. 表 3 中, $\langle \theta_{\max} \rangle$ 是 CO 覆盖区域对应的最大 θ 角范围, S 是区域面积. 入射光的异常红外吸收实验^[1-3] 表明在表面纳米结构的制备过程中, 纳米颗粒从基底往金属表面长出, 伴随着纳米颗粒半径的减小. 以上计算表明, 金属纳米颗粒结构使得 CO 分子在纳米颗粒表面上凝聚, 而且颗粒半径的减小使 CO 分子凝聚度增加, 这将导致分子间相互作用的增强, 而分子相互作用的增加是异常红外吸收产生的重要原因^[5]

表 2 纳米小球上 CO 分子的相互作用能

R/nm	d/nm	N	$W_1/10^{-17}\text{J}$	$W_2/10^{-17}\text{J}$	$W/10^{-17}\text{J}$
2.5	5.1	400	-1.36	1.17×10^{-1}	-1.24
5.0	10.2	400	-1.69	2.16×10^{-4}	-1.69

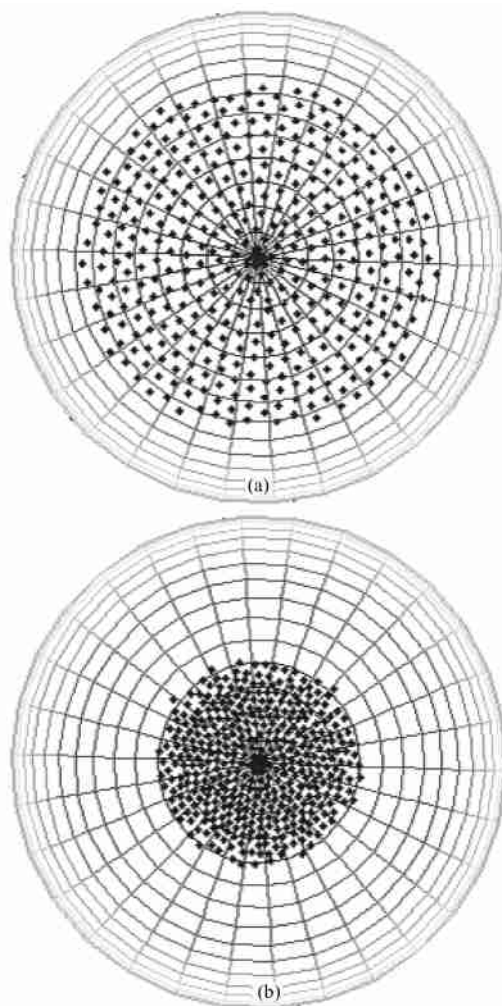


图 4 纳米小球上 CO 分子分布的俯视图, $N = 400$ (a) $R = 2.5\text{nm}$, $d = 5.1\text{nm}$; (b) $R = 5.0\text{nm}$, $d = 10.2\text{nm}$

表 3 纳米小球上 CO 分子的分布范围

R/nm	d/nm	N	$\langle \theta_{\max} \rangle$	S/nm^2
2.5	5.1	400	0.752	10.6
5.0	10.2	400	0.396	12.2

4. 结 论

本文通过分析金属纳米颗粒表面上吸附 CO 分子在外电场中其有效偶极子与局域电场以及有效偶极子间的相互作用, 讨论和计算了在一定纳米颗粒

结构模型下的局域电场, 用 Monte_Carlo 模拟得出 CO 分子的分布形式和相互作用能. 结果表明, 当金属表面形成纳米结构时, CO 分子主要聚集在纳米颗粒的顶部附近; 在金属表面纳米结构形成的实验过程

中, 纳米颗粒渐渐由表面长出, 使得纳米颗粒的半径越来越小, 此时 CO 分子将进一步凝聚, 导致分子间相互作用能增强, 而分子相互作用的增强是异常红外吸收产生的重要原因^[5].

- [1] Sun S G, Wieckowski A *et al* 2003 Chapter 21, *Catalysis and Electrocatalysis at nanoparticle surfaces* (Marcel Dekker, New York) 785–826
- [2] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, Chen S P, Tian Z W, Shiu K K 2000 *Langmuir* **16** 778
- [3] Lin W G, Sun S G, Zhou Z Y, Chen S P, Wang H C 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 11778
- [4] Crljen Z, Langreth D C 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4224
- [5] Huang X J, Wu C X, Chen Y J *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 429 (in Chinese) [黄晓菁、吴晨旭、陈友江等 2005 物理学报 **54** 429]
- [6] Zhdanov V P, Kasemo B 1997 *Phys. Rev. B* **56** R10067
- [7] Hernandez E S, Cole M W, Boninsegni M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125418
- [8] Kim S M, Kim S 2001 *Phys. Rev. B* **63** 212301
- [9] Zhang Z Y, Langreth L D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10028
- [10] Tobin R G 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12110

Interactions of CO molecules adsorbed on metallic nanostructured surfaces in an external electric field*

Huang Xiao_Jing¹⁾²⁾ He Su_Zhen²⁾ Wu Chen_Xu²⁾

1) (*Department of Physics, School of Science, Jimei University, Xiamen 361021, China*)

2) (*Soft Condensed Matter Laboratory, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 3 August 2005; revised manuscript received 5 February 2006)

Abstract

A model is proposed to analyze the interaction energy of CO molecules adsorbed on metallic nanostructured surfaces in an external electric field, including the one between effective dipoles and the local electric field as well as the one between effective dipoles. The local fields near the nanoparticles surfaces are also calculated and discussed. Using Monte_Carlo numerical computation and simulation, the configuration of CO molecules adsorbed on nanoparticle surfaces and the interaction energy are given in detail. The results show that the metallic nanostructures cause the CO molecules to agglomerate and the interaction energy increase may explain the abnormal IR effects (AIREs).

Keywords: nanostructured metal, adsorbed molecule, interaction, local electric field

PACC: 7155, 7340, 3640

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10225420, 90206039, 20021002) and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. A0210019).