

# 纳米结构 Pt 膜上 CO 吸附的异常红外效应机理研究<sup>\*</sup>

黄晓菁<sup>1,2)</sup> 吴晨旭<sup>1)†</sup> 陈友江<sup>3)</sup> 林海<sup>1)</sup> 姜冬华<sup>1)</sup> 孙世刚<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 厦门大学物理系软凝聚态研究室, 厦门 361005)

<sup>2)</sup> 集美大学理学院物理系, 厦门 361021)

<sup>3)</sup> 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

(2003 年 11 月 3 日收到, 2004 年 4 月 1 日收到修改稿)

CO 吸附在经方波电势处理后的纳米结构 Pt 金属膜电极上可观察到异常红外效应(AIREs). 在实验基础上用粒子间的相互作用和电子-空穴衰减机理分析, 模拟了 AIREs, 表明 Pt 金属表面的纳米岛状结构增强了 CO 分子间及 CO 分子与纳米结构表面的相互作用. 电子-空穴衰减引起的能量转移和粒子间相互作用的增强可以导致异常红外吸收谱线变化特征的出现.

关键词: 异常红外效应, 粒子相互作用, 电子-空穴衰减

PACC: 7865, 7320, 3640

## 1. 引 言

研究物质表面吸附分子对入射光谱吸收的形成机理是表面科学的一个重要课题, 目前已取得了不少成果<sup>[1-9]</sup>. 当物质表面性质均匀时, 如 CO 分子吸附在本体金属 Cu(100)表面上, 分子对红外光的吸收谱线通常呈单峰状或高斯型——一种对称线形, 其形成机理可用带有衰减的振动模式来说明<sup>[1,2]</sup>. 对一些非对称谱线, 其中大部分为 Fano 形状<sup>[3,10-13]</sup>, 则可用连续体上的分离自电离态合理地解释<sup>[3,4]</sup>, Langreth 指出电子-空穴对的衰减是非对称线形产生的机理之一<sup>[9]</sup>.

近年来, 对金属纳米材料的光谱吸收特性研究十分活跃<sup>[6,14-19]</sup>, 其中纳米结构金属表面吸附分子产生的异常吸收谱线或异常红外效应(AIREs)更是引起人们的极大关注<sup>[6,16-19]</sup>. 在一些金属(如 Pt、铈等<sup>[6,17]</sup>)上发现, 无论是在固体、液体界面或在固体、气体界面, 与均匀性质金属表面产生的高斯型谱线不同, 纳米结构金属膜上吸附的 CO 产生了异常红外效应<sup>[16,17,20]</sup>. 实验表明, 当纳米粒子凝聚到一定大小时, 红外吸收显著增强, 吸收峰方向相反, 半宽度也明显增大. 纳米结构膜上吸附分子的 AIREs 产生的原因至今还没有得到很好的解释, 研究 AIREs 对

于深入理解纳米结构金属的潜在物理性质具有深刻的意义.

Crjjen<sup>[9]</sup>对金属表面上 CO 分子考虑了粒子间的相互作用和电子-空穴衰减, 提出了归一化的单层极化率. 然而在没有相互作用的情况下( $U=0$ ), 我们发现它的结果与单个分子吸附不相符. 本文在电化学原位 FTIR 反射光谱实验基础上, 从更本质上综合考虑电子-空穴衰减和粒子间的相互作用, 讨论 CO 分子被纳米结构金属 Pt 膜电极吸附的红外吸收谱线线形和异常红外效应(AIREs).

## 2. 理论分析

按照经典理论, 吸附在金属膜上的 CO 的红外吸收谱线强度正比于 CO 分子的极化率, 包括电子极化率和振动极化率. 考虑洛伦兹衰减<sup>[9]</sup>, 金属上单个 CO 分子的极化率为

$$\alpha_{\omega} = \alpha_e + \beta\alpha_v - \frac{\alpha_v\omega_r^2}{\omega^2 - \omega_r^2 + i\omega\gamma} \quad (1)$$

式中  $\alpha_e$  来自分子中心和价电子的贡献,  $\beta$  是电子偶极矩的实部与总偶极矩的比值,  $\alpha_e$  和  $\alpha_v$  分别是电子极化率和分子振动极化率,  $\omega_r$  为共振频率,  $\gamma$  为衰减率.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10225420, 90206039, 20021002)及福建省自然科学基金(批准号: A0210019)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: cxwu@jingxian.xmu.edu.cn

当一个分子吸附在金属表面时,电子-空穴对的衰减立即出现,并在界面上产生了分子到金属表面的能量转移,这就给吸附分子的偶极矩  $\mu$  增加了一虚部,由于振动态化率正比于  $\mu^{1.5}$ ,也就带来了有效振动态化率  $\alpha_s(1-i\omega\tau)^{-1}$ ,其中  $\tau$  表示电子进入到金属底质的平均时间,可得单个被吸附分子的极化率

$$\alpha_s(\omega) = \alpha_e + \beta\alpha_e + i\omega\tau\alpha_e - \frac{\alpha_s\omega_i^2(1+i\omega\tau)}{\omega^2 - \omega_i^2 + i\omega\gamma} \quad (2)$$

但吸附到金属表面有大量的分子,显然此时必须考虑分子间及分子与金属表面间的相互作用.可以把吸附分子间的相互作用及界面的作用简化为偶极子-偶极子模型.当施加一外电场时,某一位置  $i$  处的粒子就产生一个有效偶极矩  $P_i$ ,考虑除  $i$  粒子外其他粒子  $j$  的有效偶极矩  $P_j$  在该处引起的内场,有

$$P_i = \alpha_s \left[ E_i - \sum_{j \neq i} U_{ij} P_j \right] \quad (3)$$

$U_{ij}$  (可以是虚数)反应了  $i$  粒子与  $j$  粒子间的相互作用.对(3)式进行傅里叶变换,得

$$P_q = \frac{\alpha_s}{1 + \alpha_s U_{(q)}} E_q \quad (4)$$

根据动量守恒和单层转换不变<sup>[9]</sup>,在红外波段只有  $q=0$  才能被有效激发.由方程(4)得有效极化率

$$\alpha = \frac{\alpha_s}{1 + \alpha_s U_{(0)}} \quad (5)$$

正如 FTIR 实验测量发现,在考虑相互作用的情况下,应用电子-空穴衰减机理,谱线强度正比于极化率  $\alpha$  的虚部

$$I \propto \text{Im}\alpha \quad (6)$$

将金属 Pt 表面吸附的 CO 分子看作一个二维单分子膜,其中粒子间(即有效偶极子-偶极子间)的相互作用与 CO 分子的分布有关,而 CO 分子的分布由 Pt 表面结构决定. Pt 表面形成纳米结构时,粒子间相互作用增强,电子-空穴衰减引起的能量转移也增强,使极化率  $\alpha$  发生变化,从而使吸收线谱发生变化.

### 3. 实验与讨论

#### 3.1. 实验

该实验中,直径  $200\mu\text{m}$  的 Pt 微电极是通过电化学循环伏安法在玻碳基底上沉积而成的,经不同

间的方波电势处理(0.02V, 1.57V (vs. Pd|H), 10Hz)<sup>[22]</sup>, Pt 膜形成不同的纳米结构. CO 通过硫酸溶液实现在纳米薄膜上的吸附.使用 EverGlo™ 红外光源,电化学原位 FTIR 反射光谱的测量在配备液氮冷却 MCT-A 型检测器的 Nexus 870 红外仪上进行.测量结果用反射光谱的反射率表示:

$$\Delta R/R = (R(E_S) - R(E_R)) / R(E_R)$$

其中  $R(E_S)$  是在 CO 稳定吸附的研究电势  $E_S$  下采集的单光束光谱,而  $R(E_R)$  是在 CO 完全氧化的参考电势  $E_R$  下采集的单光束光谱.

图 1 是在 0.1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中取  $E_R = 1.0\text{V}$ ,  $E_S = 0.5\text{V}$  记录到的结果,图 1(a)中在  $2087\text{cm}^{-1}$  的负向谱峰是本体金属 Pt 上 CO 线形吸附的红外吸收<sup>[23]</sup>,图 1(b)和(c)分别是 CO 吸附在经方波电势处理 20 和 60min 的 Pt 纳米薄膜电极上的吸收谱线,(b)中出现负峰值在  $2076\text{cm}^{-1}$  附近、正峰值在  $2090\text{cm}^{-1}$  附近的双极 CO 吸收,这是一种 Fano 线形<sup>[24,25]</sup>;(c)中谱峰方向完全改变,中心峰值在  $2082\text{cm}^{-1}$  附近,表现出纳米结构上 CO 吸附的异常红外效应.由图 1 还可见,CO 吸收峰强度和半峰宽随所加方波电势时间的加大而增强.

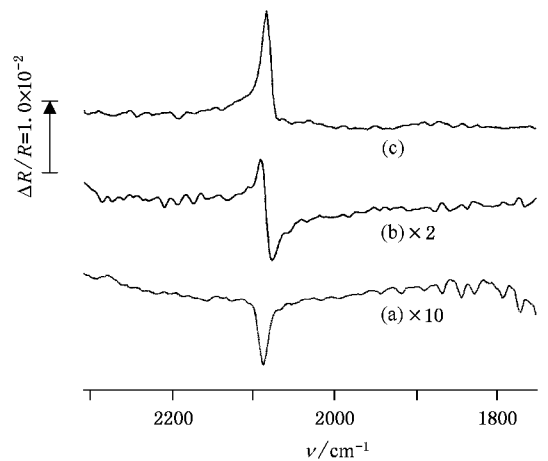


图 1 在 0.1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 Pt 和纳米 Pt 薄膜电极上 CO 吸附的原位 FTIR 光谱,  $E_R = 1.0\text{V}$ ,  $E_S = 0.5\text{V}$  (a)在本体 Pt 上 (b)在加方波电势 20min 的 Pt 上 (c)在加方波电势 60min 的 Pt 上

显然 CO 的红外吸收与 Pt 薄膜结构有关,图 2 为扫描电子显微镜(SEM)显示的 Pt 表面结构.图 2(a)为本体金属 Pt,相对比较光滑;图 2(b)为加方波电势 20min 的 Pt,出现了分布均匀的纳米小岛,大小在几十纳米左右;图 2(c)为加方波电势 60min 的 Pt,此时纳米小岛已凝聚成了羽状晶粒,测量显示这些

晶粒的大小为  $1\text{--}2\mu\text{m}$ .

从以上实验结果可以看出:吸收谱线的变化源于 Pt 表面 Pt 原子的凝聚.光滑的本体金属 Pt 表面

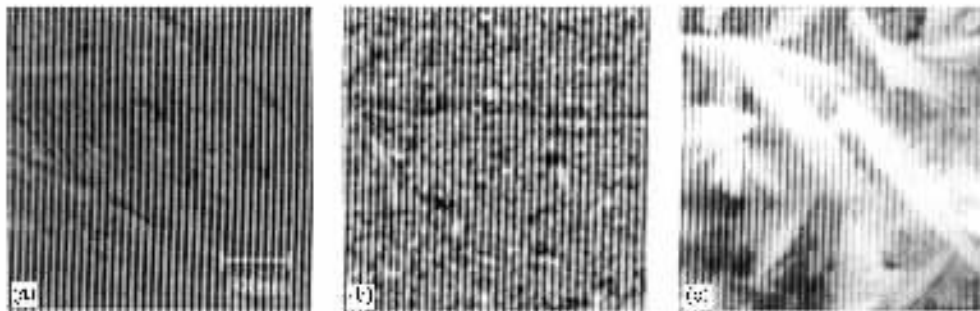


图2 SEM 显示的 Pt 表面结构 (a)本体 Pt (b)加方波电势 20min 的 Pt (c)加方波电势 60min 的 Pt

### 3.2. 讨论

实验中,当 Pt 表面吸附的 CO 分子达到饱和时,可将 CO 分子的分布视为一个二维单分子膜.粒子聚集到一定程度时出现反吸收谱线,由(6)式说明粒子的极化率符号发生了变化.为了研究极化的变化规律,将单个粒子复极化率表示为

$$\alpha_s = a + bi. \quad (7)$$

考虑到弛豫效应,这里  $a$  和  $b$  是频率的函数,在相互作用较低时(5)式可近似为

$$\alpha = \frac{\alpha_s}{1 + \alpha_s U_{(0)}} = \alpha_s (1 - \alpha_s U_{(0)}). \quad (8)$$

将(7)式代入(8)式,可得  $\alpha$  的虚部为

$$\text{Im}\alpha = b[1 - 2a(\omega)U_{(0)}] = \text{Im}\alpha_s [1 - 2a(\omega)U_{(0)}]. \quad (9)$$

当粒子间相互作用可以忽略时,  $U_{(0)} = 0$ ,  $\text{Im}\alpha = \text{Im}\alpha_s$ , 呈现正常的吸收谱线.随着 Pt 表面结构的变化即粒子的凝聚,相互作用变得越来越大,由此引起的内部电场影响分子的电子极化,使粒子的等效极化率  $\alpha$  发生变化,由于  $a$  与照射光频率  $\omega$  有关,因而在一定的  $\omega$  范围内可使  $\text{Im}\alpha/\text{Im}\alpha_s < 0$ , 从而出现谱峰倒转的异常吸收谱线.

为了模拟相互作用对不同结构 Pt 表面 CO 分子的吸附,取三个值  $U_{(0)} = 0.080, 0.089, 0.120$ , 它们的量级由二维密堆积排列估算得到,同时采用文献[9]提供的一些相关参数:电子极化率  $\alpha_e = 0.01723\text{nm}^3$ , 振动极化率  $\alpha_v = 0.0003097\text{nm}^3$ ,  $\alpha_e + \beta\alpha_e = 0.0042812\text{nm}^3$ , 振动衰减率和电子-空穴的衰减率分别为  $\gamma = 2.90\text{cm}^{-1}$  和  $\tau = 0.3084\text{eV}^{-1}$ , 并取实验中获

产生正常的 CO 红外吸收;Pt 原子凝聚成均匀分布的 Pt 纳米小岛时吸附 CO 分子产生 Fano 线形吸收谱线,纳米小岛进一步凝聚后 CO 产生了 AIREs.

得的振动频率  $\omega_r = 2060\text{cm}^{-1}$ . 模拟计算结果如图 3 所示.

从图 3 中我们发现随着  $U_{(0)}$  的增大,吸收谱线从正常转变成 Fano 线形最后形成 AIREs,而且强度逐渐增强.这说明随着 Pt 原子的不断凝聚,粒子间即有效偶极子间相互作用不断增强,电子-空穴衰减也相应加强.电子-空穴衰减是形成非对称光谱线形的原因,它由 CO 分子和 Pt 纳米结构表面的强相互作用形成,使电子穿过势垒引起能量转移.而纳米小岛的形及进一步凝聚增强了粒子间的相互作用,使吸收谱线发生变化,而且影响越来越大,谱线变成 Fano 线形后又进一步变化成 AIREs,强度也相应增加.

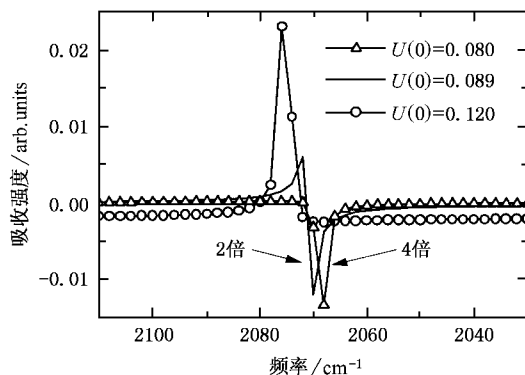


图3 纳米 Pt 表面 CO 吸附分子的红外吸收谱线的理论模拟结果

除了结构变化引起的内部电场因素外,从(9)式可以看出,函数  $a(\omega)$  若增大到一定程度也会引起谱峰的逆转,引起  $a(\omega)$  变化而  $U_{(0)}$  不变的因素是一些非内部电场因素如散射等.具体体现在影响 CO 分子的电子极化率和分子振动极化率,使得  $a(\omega)$  发

生变化,从而影响粒子的有效极化率,关于这些影响由于比较复杂,我们没有深入讨论.

## 4. 结 论

纳米结构 Pt 膜电极上吸附 CO 分子将产生异常红外效应,基于这一实验,用偶极子模型综合考虑了粒子间相互作用和电子-空穴衰减引起的电子能量

转移,表明 Pt 纳米结构的形成加强了 CO 分子间的相互作用以及 CO 分子和纳米结构表面的相互作用.纳米小岛的形及进一步凝聚,内部电场增大,使谱线变成 Fano 线形进而成为 AIREs.在纳米结构形成过程中,相互作用、电子-空穴衰减和一些非内部电场机理如散射在纳米膜上 CO 的红外吸收谱线的变化中起着主要的作用.

- [ 1 ] Rydberg R 1982 *Surf. Sci.* **114** 627
- [ 2 ] Persson B N J and Rydberg R 1980 *Solid State Comm.* **36** 613
- [ 3 ] Fane U 1961 *Phys. Rev.* **124** 1866
- [ 4 ] Kim S W and Kim S 2001 *Phys. Rev. B* **63** 212301
- [ 5 ] David C L 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 126
- [ 6 ] Sun S G 2003 A. Wieckowski *et al.* ( Eds. ), Chapter 21 , *Catalysis and Electrocatalysis at nanoparticle surfaces* ( Marcel Dekker , New York ) 785 - 826
- [ 7 ] Zhang Z Y and Langreth L 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10028
- [ 8 ] Persson B N J and Rydberg R 1981 *Phys. Rev. B* **24** 6954
- [ 9 ] Crljen Z and Langreth D C 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4224
- [ 10 ] Chabal Y J 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 845
- [ 11 ] Chabal Y J 1986 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **38** 159
- [ 12 ] Pathy F , Schaffner M H , Schneider W D and Delley B 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2971
- [ 13 ] Ujsaghy U , Kroha J , Szunyogh L and Zawadowski A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2557
- [ 14 ] Wang Q Q *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 539 ( in Chinese ) 王取泉等 1999 *物理学报* **48** 539 ]
- [ 15 ] Wang R Y , Wu X C , Wu P F , Zou B S , Wang L and Xu J Z 1998 *Chin. Phys.* **7** 203
- [ 16 ] Lu G Q , Sun S G , Cai L R , Chen S P , Tian Z W and Shiu K K 2000 *Langmuir* **16** 778
- [ 17 ] Lin W G , Sun S G , Zhou Z Y , Chen S P and Wang H C 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 11778
- [ 18 ] Lu G Q , Sun S G , Chen S P and Cai L R 1997 *J. Electroanal. Chem.* **421** 19
- [ 19 ] Zheng M S and Sun S G 2001 *J. Electroanal. Chem.* **500** 223
- [ 20 ] Chen W , Sun S G , Zhou Z Y and Chen S P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9808
- [ 21 ] Gong H , Sun S G , Li J T , Chen Y J and Chen S P 2003 *Electrochim. Acta* **48** 2933
- [ 22 ] Visintin A , Canullo J C , Triaca W E and Arvia A J 1988 *J. Electroanal. Chem.* **239** 67
- [ 23 ] Kunimatsu K , Seki H , Golden W G , Gordon J G II and Philpott M R 1985 *Surf. Sci.* **158** 596
- [ 24 ] Krauth O , Fahsold G , Magg N and Pucci A 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 6330
- [ 25 ] Priebe A , Fahsold G and Pucci A 2001 *Surf. Sci.* **90** 482

# Studies on the abnormal IR effects for CO adsorption on nanostructured Pt thin films \*

Huang Xiao-Jing<sup>1,2)</sup> Wu Chen-Xu<sup>1)</sup> Chen You-Jiang<sup>3)</sup> Lin Hai<sup>1)</sup> Jiang Dong-Hua<sup>1)</sup> Sun Shi-Gang<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

<sup>2)</sup>( Department of Physics , School of Science , Jimei University , Xiamen 361021 , China )

<sup>3)</sup>( State-Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

( Received 3 November 2003 ; revised manuscript received 1 April 2004 )

## Abstract

The abnormal IR effects (AIREs) of the adsorption of CO on electrodes made of Pt nanostructured thin films generated in square wave potential treatment were observed. Based on the experimental results, the AIREs were analysed and simulated by taking into consideration of the interparticle interaction and the electron-hole damping. The results illustrate that the islanded nanostructured Pt surfaces give rise to the interactions between CO molecules as well as between CO molecules and nanostructured Pt surface. The energy transfer due to electron-hole damping and the enhancement of interparticle interaction are the important cause of the changes of IR absorption spectra.

**Keywords** : abnormal IR effects , inter-particle interaction , electron-hole damping

**PACC** : 7865 , 7320 , 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 ).