

金属纳米椭球结构表面的局域电场和吸附分子分布^{*}

黄晓菁 游荣义[†]

(集美大学理学院物理系, 厦门 361021)

(2008 年 7 月 29 日收到, 2008 年 8 月 15 日收到修改稿)

过渡金属纳米结构表面吸附 CO 分子时会出现异常红外效应, 这一现象可以用纳米结构表面吸附分子在外电场作用下产生局部凝聚从而相互作用能增加来解释. 在前期研究的基础上, 给出金属基底表面生长出的纳米颗粒为椭球状颗粒的理论计算结果. 基于均匀外电场中金属纳米椭球颗粒按一定对称性排列的表面结构模型, 用经典电磁学理论计算了纳米椭球颗粒表面附近的局域电场. 在此基础上, 将吸附的 CO 分子等效为偶极子, 在考虑了偶极子与局域电场、偶极子之间以及偶极子与金属基底三种相互作用的情况下, 用 Monte-Carlo 方法进行数值模拟, 最后给出纳米椭球颗粒表面吸附分子的空间分布构型.

关键词: 金属纳米结构表面, 纳米椭球, 吸附分子, 局域电场

PACC: 7155, 7340, 3640

1. 引 言

原子或分子在金属表面吸附所表现出的种种理化特性已引起人们的广泛关注. CO 分子是一种用于表面研究的典型探针分子, 它在催化剂铈、钨、铂等过渡金属表面的吸附问题已成为广泛研究的热点. 近年研究发现^[1-3], 在某些纳米结构的过渡金属表面上吸附 CO 分子时, 随着纳米颗粒的形成和吸附分子的凝聚, 红外吸收谱线逐渐增强, 直至红外谱峰方向完全倒反, 半宽度明显增大, 称为异常红外效应 (abnormal infrared affects, 简记为 AIREs).

AIREs 现象的物理机理十分复杂, 与材料性质、实验条件、吸附形式等都有关系. 已有文献指出^[4,5], 目前实验方面对该吸附体系的研究超前于理论研究. 已有的研究成果表明, 分子的极化率虚部决定了红外谱线线型^[6-9], 而分子极化率又与多种因素密切相关, 其中吸附体系中各种相互作用至关重要. 当入射光照射在金属表面时, 由于金属表面为纳米结构, 纳米颗粒表面附近形成不同的局域电场, 体系中的相互作用包括了分子与局域电场、分子与分子、分子与金属基底的综合作用^[7-12]. 这些相互作用能使表面吸附分子重新分布, 产生局部凝聚. 在吸附分子密集的区域, 分子间相互作用能增强, 导致分子的有

效极化率发生变化, 从而使谱线发生异常.

理论计算金属纳米颗粒表面的局域电场和吸附分子的分布可为更深入研究 AIREs 的机理提供依据. 然而这方面的求解非常困难. 由于纳米结构表面复杂, 生长出的纳米颗粒的形状、大小、间距等各不相同, 加之颗粒数目庞大, 而局域电场和 CO 分子的分布随表面结构不同而不同, 因而难以确定. 由于实验上观察到的纳米颗粒形状更接近椭球^[13], 因此本文基于均匀外电场中金属纳米椭球颗粒按平面六度对称排列的表面结构模型, 用经典电磁学理论方法计算椭球颗粒表面附近的局域电场, 并将颗粒表面吸附的 CO 分子等效为偶极子, 相互作用能考虑了偶极子与外电场、偶极子之间以及偶极子与金属基底原子之间的综合作用, 用 Monte-Carlo 方法模拟得到椭球表面 CO 分子的稳定分布构型.

2. 理论模型

考虑二维金属平面基底上按一定的对称性生长出全同纳米颗粒的吸附体系, 当颗粒数目足够大时, 各颗粒的电学性质等价, 并假设外电场为均匀场, 大小为 E , 方向垂直于接地金属平面基底, 如图 1 所示.

^{*} 福建省自然科学基金 (批准号: C0710036, E0610023, T0750008) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ryyou@jmu.edu.cn

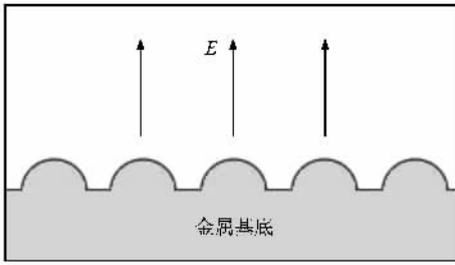


图1 均匀外电场中金属纳米结构平面

2.1. 局域电场

为求纳米颗粒附近的局域电场,可以先求解空间的电势分布,即静电场中拉普拉斯方程在给定边界条件下的解.采用球坐标系,则电势解可以取拉普拉斯方程在球坐标通解中的前若干项,忽略高阶项.由于颗粒数量大且各颗粒等价,对以各颗粒中心为坐标原点的独立解应具有相同的形式,根据场的独立性和叠加原理,局域电场的电势应为各独立解的线性叠加.考虑纳米颗粒以二维六角形对称排列情况,如图2所示.

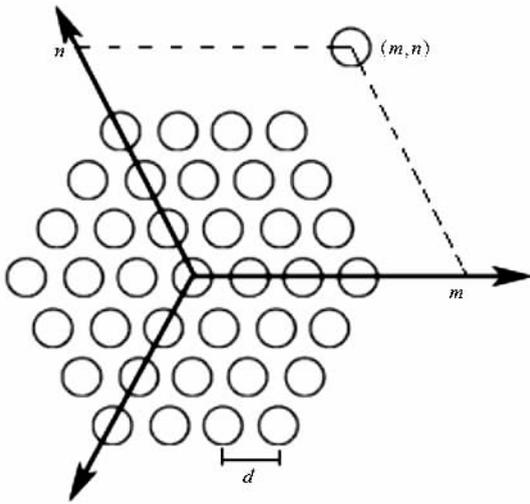


图2 纳米椭球颗粒的二维分布结构

在六度对称情况下,每个颗粒附近的电势分布也应具有六度对称性,为此,图1上半空间电势的解可以表示为

$$\Phi = -rE\cos\theta + a_1 \sum_{m,n} \frac{\cos\theta_{mn}}{r_{mn}^2} + a_2 \sum_{m,n} \frac{P_3(\cos\theta_{mn})}{r_{mn}^4} + a_3 \sum_{m,n} \frac{P_5(\cos\theta_{mn})}{r_{mn}^6}$$

$$+ a_4 \sum_{m,n} \frac{P_7(\cos\theta_{mn})}{r_{mn}^8} + a_5 \sum_{m,n} \frac{P_7^6(\cos\theta_{mn})\cos 6\phi_{mn}}{r_{mn}^8}, \quad (1)$$

其中 $P_l(\cos\theta_{mn})$ 是 Legendre 多项式, $P_l^6(\cos\theta_{mn})$ 是连带 Legendre 多项式,待定系数 a_1, \dots, a_5 可以利用边界条件求得. $r_{mn}, \theta_{mn}, \phi_{mn}$ 是对应于图2中 (m, n) 处颗粒中心的球坐标,利用几何关系,可以用系统主坐标 (r, θ, ϕ) 表示出.利用场强与电势梯度的关系,纳米颗粒表面上的局域电场为

$$E_{\text{Loc}} = -\nabla\Phi. \quad (2)$$

2.2. 相互作用能

将纳米颗粒表面上吸附的 CO 分子等效为偶极子,不难分析,外电场的作用将使偶极子向颗粒的顶部聚集.假设在某一纳米颗粒表面上第 i 个 CO 分子处的局域电场为 $E_{\text{Loc}i}$, CO 分子的有效偶极矩为 μ ,则所有偶极子与局域电场的总相互作用能为

$$W_1 = -\mu \sum_{i=1}^N E_{\text{Loc}i}, \quad (3)$$

其中 N 为偶极子数.由于 CO 分子在纳米颗粒表面上比较密集,而且邻近纳米颗粒的间距比 CO 分子的间距大得多,因而有效偶极子数 N 只考虑同一纳米颗粒上的 CO 分子数.

由于颗粒表面吸附了大量的 CO 分子,CO 分子之间必然产生相互作用,我们可以把这种作用等效为偶极子-偶极子间的相互作用,其效果表现为相互排斥的力.根据经典电磁学理论,当偶极子的间距比偶极子的极轴尺度大很多时,偶极子之间的相互作用能可以表示为

$$W_{21} = -\frac{\mu^2}{2} \sum_{i \neq j}^{N_1} \frac{3(\mathbf{e}_{ri} \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{e}_{rj} \cdot \mathbf{r}_{ij}) - (\mathbf{e}_{ri} \cdot \mathbf{e}_{rj})r_{ij}^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^5}, \quad (4)$$

式中 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, \mathbf{e}_{ri} 为第 i 分子的偶极矩的单位矢量, N_1 为对分子 i 来说与它相距比极轴尺度大很多的分子数.而对于偶极子间距较小的情况,偶极矩可近似看作相互平行,且它们之间的相互作用应采用点电荷之间的相互作用来表示,相互作用能表示为

$$W_{22} = \sum_{i \neq j}^{N_2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{\sqrt{r_{ij}^2 + l^2}} \right), \quad (5)$$

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尺度相比拟的分子数.这样,吸附分子

之间的相互作用能由(4)和(5)式两部分构成,为 $W_2 = W_{21} + W_{22}$.

此外,吸附分子与金属纳米颗粒上的原子还存在一定的相互作用能,以 CO-Pt 吸附体系为例,其相互作用能采用类 Rose 函数为^[4]

$$W_3 = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} E_0 [1 + k(r_{ij})] e^{-k r_{ij}}, \quad (6)$$

其中

$$k(r_{ij}) = \alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right), \quad (7)$$

(6)和(7)式中的各参数采用文献[4]用密度泛函理论计算和实验的结果: $E_0 = 1.77$ eV, $r_0 = 0.24$ nm, $\alpha = 10.75$.

这样,在有外电场存在的情况下,分子-金属纳米颗粒吸附体系三种相互作用的总相互作用能为

$$W = W_1 + W_2 + W_3. \quad (8)$$

由于 CO 分子在纳米颗粒表面的聚集,等效偶极子之间相互作用能变得越来越大,内部电场使分子的等效极化率发生变化,这一变化可以导致红外吸收谱线出现异常吸收现象^[9].

2.3. 坐标转换

为了方便计算,对原球坐标 (r, θ, φ) 作适当的尺度伸缩转换为新坐标 (r', θ', φ') , 设纳米椭球所在的三个直角坐标轴的伸缩比分别为 a, b, c , 对应的球坐标转换关系为

$$\begin{aligned} r \sin \theta \cos \varphi / a &= r' \sin \theta' \cos \varphi', \\ r \sin \theta \cos \varphi / b &= r' \sin \theta' \sin \varphi', \\ r \cos \theta / c &= r' \cos \theta'. \end{aligned} \quad (9)$$

经过(9)式的尺度伸缩变换,原坐标系中的椭球变为新坐标系的球,使计算变得更简单.利用(9)式不难得到各坐标量之间的关系为

$$\begin{aligned} r &= w_1 r', \\ \sin \theta &= w_2 \sin \theta' / w_1, \\ \cos \theta &= c \cos \theta' / w_1, \\ \sin \varphi &= b \sin \varphi' / w_2, \\ \cos \varphi &= a \cos \varphi' / w_2, \end{aligned} \quad (10)$$

其中,

$$\begin{aligned} w_1 &= (a^2 \sin^2 \theta' \cos^2 \varphi' + b^2 \sin^2 \theta' \sin^2 \varphi' \\ &\quad + c^2 \cos^2 \theta')^{1/2}, \\ w_2 &= (a^2 \cos^2 \varphi' + b^2 \sin^2 \varphi')^{1/2}. \end{aligned} \quad (11)$$

3. 计算结果

不失一般性,本文采用椭球旋转体纳米颗粒进行计算,坐标转换伸缩比 $a = b = 1$, 而 $c = 0.8, 1.2$ (即扁椭球和长椭球),对应椭球三个半轴长分别为 $a \times R, b \times R$ 和 $c \times R$, 当 $a = b = c = 1$ 时,椭球变成半径为 R 的球.取 $R = 5$ 和 8 nm, 小球间距取 $d = 10.2, 16.2$ nm. 椭球颗粒数为 1141, 对应图 2 中 $(m, n)_{\max} = (20, 20)$, 每个椭球颗粒上的吸附分子数 $N = 6 \times 96 = 576$, 外电场 $E = 6 \times 10^{10}$ V/m. 此外,为了使(1)式中的系数 a_1, \dots, a_5 不至于太小,计算时系数改为 $h_1 = a_1 \times ER^3, h_2 = a_2 \times ER^5, h_3 = a_3 \times ER^7, h_4 = a_4 \times ER^9, h_5 = a_5 \times ER^9$. 对四种不同尺寸的纳米小椭球,数值计算求得系数 h_1, \dots, h_5 如表 1 和表 2 所示.

表 1 椭球参数 $a = b = 1, c = 0.8$ 时系数 h_i 的值

R/nm	d/nm	$h_1/10^{-1}$	$h_2/10^{-1}$	$h_3/10^{-2}$	$h_4/10^{-3}$	$h_5/10^{-8}$
5.0	10.2	5.56	1.79	-4.43	4.30	3.04
8.0	16.2	5.55	1.81	-4.42	4.29	3.03

表 2 椭球参数 $a = b = 1, c = 1.2$ 时系数 h_i 的值

R/nm	d/nm	$h_1/10^{-1}$	$h_2/10^{-2}$	$h_3/10^{-2}$	$h_4/10^{-4}$	$h_5/10^{-8}$
5.0	10.2	3.79	1.55	-1.88	3.75	1.33
8.0	16.2	3.78	1.54	-1.89	3.74	1.35

从表 1 和表 2 的数据可以看出,当旋转椭球的 c 轴伸缩比(扁椭球或长椭球)一定时,只要 d/R 的值一定,系数值基本相同,说明空间的电势或局域电场的分布主要取决于 d/R .

求得系数 h_1, \dots, h_5 后(1)式中的系数 a_1, \dots, a_5 自然可得.再根据(1)和(2)式,利用 Mathematica 和 Matlab 软件,即可求得纳米颗粒表面的局域电场.图 3(a)和(b)为一纳米椭球颗粒在极角范围 $\theta = \pi/6 - \pi/3$ 和方位角范围 $\varphi = 0 - 2\pi$ 时表面局域电场大小的分布,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,长椭球(a)比扁椭球(b)的对称性更明显.

为了得到任一纳米椭球颗粒表面吸附的 CO 分子的空间分布构型,利用 Monte-Carlo 方法按相互作用能最小原理,进行 576×10000 次模拟计算,最后收敛到一个稳定分布构型,如图 4 和图 5 所示.

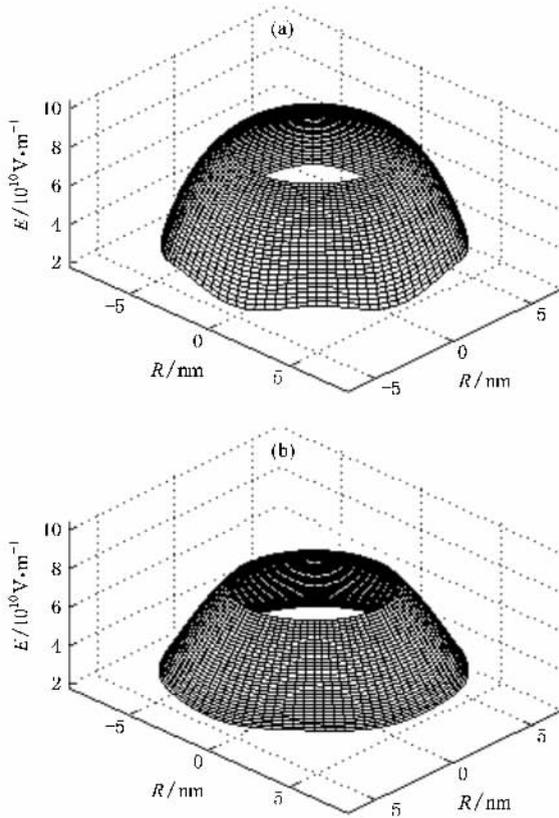


图3 纳米椭球表面的局域电场分布 极角范围 $\theta = \pi/6 - \pi/3$ 。
(a) $a = b = 1, c = 1.2$ (b) $a = b = 1, c = 0.8$

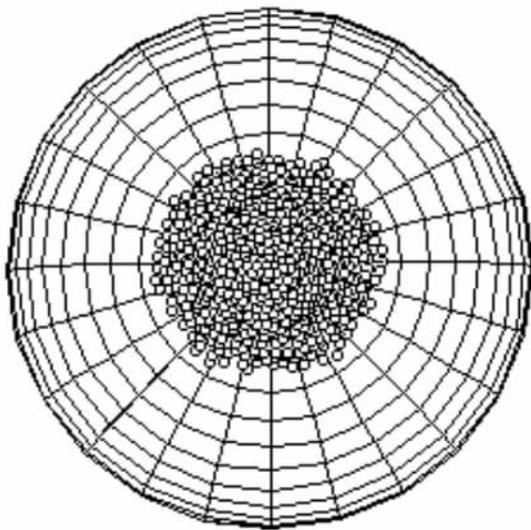


图4 纳米椭球上吸附的CO分子分布的俯视图 $a = b = 1, c = 1.2, R = 5 \text{ nm}, d = 10.2 \text{ nm}, N = 576$

图4和图5分别为长椭球和扁椭球上吸附的CO分子分布情况,两球的水平轴尺寸一样,仅仅垂直轴的伸缩比不同。不难看出,长椭球顶部吸附的

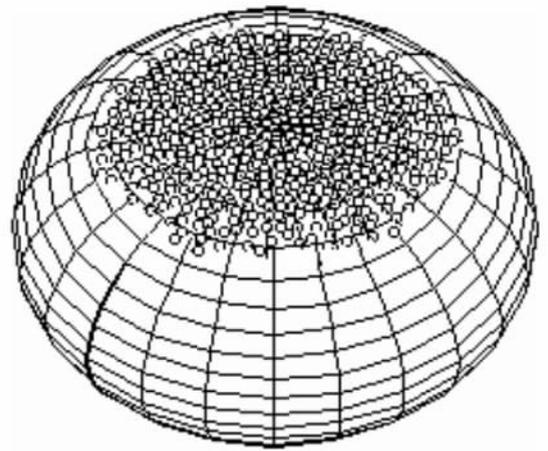


图5 纳米椭球上吸附的CO分子分布的三维图 $a = b = 1, c = 0.8, R = 5 \text{ nm}, d = 10.2 \text{ nm}, N = 576$

CO分子比扁椭球更密集,覆盖面积更小(对长椭球和扁椭球,CO分子的覆盖范围最大极角的平均值分别为0.382和0.564 rad,覆盖面积分别约占上半椭球表面积的7.3%和15.6%),但无论是长椭球还是扁椭球,吸附分子都表现出不同程度的集聚,且具有显见的对称性。可以预见,伴随着椭球垂直方向的伸缩比增大(变细长),吸附分子的集聚程度也将随之增大,这是外电场和纳米颗粒共同作用的必然结果。计算结果表明,随着颗粒尺寸的减小,吸附分子的集聚程度将进一步增加,从而导致分子间相互作用能的增强,成为AIREs现象的重要原因^[9]。为了考察本文的结果对其他金属是否有类似的影响,计算中针对文献4的参数,在相同数量级范围内作适当变化并计算,发现结果没有本质上的差异,说明本文计算结果在一定范围内是稳定的。

4. 结 论

在纳米结构的过渡金属表面上吸附CO分子时出现的异常红外吸收是新发现的一种物理现象,分析和研究其产生机理具有重要意义。但因该吸附体系涉及吸附分子和外电场、吸附分子本身以及吸附分子与金属基底之间的相互作用,使得问题变得很复杂。本文在充分考虑这些相互作用的情况下,将吸附分子等效为偶极子,利用经典电磁学理论方法建立了该问题的理论模型,计算并讨论了由金属基底生长出的纳米椭球颗粒表面的局域电场分布。在此基础上,获得了吸附在纳米椭球颗粒表面上的分子空间分布。结果表明,在外电场一定的情况下,分子

分布与纳米椭球的形状尺寸有很大关系,随着纳米椭球的尺寸变小,椭球垂直轴变长,吸附在椭球顶部的分子更加密集,导致分子间相互作用更强,为从物

理上解释异常红外吸收现象提供了很好的理论依据.

- [1] Chen W , Sun S G , Zhou Z Y , Chen S P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9808
- [2] Lin W G , Sun S G , Zhou Z Y , Chen S P , Wang H C 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 11778
- [3] Lu G Q , Sun S G , Cai L R , Chen S P , Tian Z W , Shiu K K 2000 *Langmuir* **16** 778
- [4] van Beurden P , Verhoeven H G J , Kramer G J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235409
- [5] Jia H Y , Wang Z X 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 144 (in Chinese) [贾红英、王泽新 2005 物理化学学报 **20** 144]
- [6] Zhu B H , Wang F F , Zhang K , Ma G H , Guo L J , Qian S X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4024 (in Chinese) [朱宝华、王芳芳、张琨、马国宏、郭立俊、钱士雄 2007 物理学报 **56** 4024]
- [7] Crljen Z , Langreth D C 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4224
- [8] Pinchuk A , Kreibig U , Hilger A 2004 *Surf. Sci.* **557** 269
- [9] Huang X J , Wu C X , Chen Y J , Lin H , Jiang D H , Sun S G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 429 (in Chinese) [黄晓菁、吴晨旭、陈友江、林海、姜冬华、孙世刚 2005 物理学报 **54** 429]
- [10] Zhdanov V P , Kasemo B 1997 *Phys. Rev. B* **56** R10067
- [11] Hernandez E S , Cole M W , Boninsegni M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125418
- [12] Kim S M , Kim S 2001 *Phys. Rev. B* **63** 212301
- [13] Gong H , Sun S G , Chen Y J , Chen S P 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 11575

Distribution of partial electric field and CO molecules adsorbed on the surface of nanostructured nanoellipsoids^{*}

Huang Xiao-Jing You Rong-Yi[†]

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

(Received 29 July 2008 ; revised manuscript received 15 August 2008)

Abstract

The abnormal infrared effect (AIRE) will happen when CO molecules are adsorbed on the nanostructured transition-metal surface , which can be explained by the partial agglomeration of the adsorbate and the increase of interaction energy due to the effect of external electric field. Based on our previous studies , in this paper , the calculation results are given with respect to the nanoellipsoid growing out from the metal substrate. Based on the surface structure model that the metal nanoellipsoids are arranged symmetrically on a metal substrate in the uniform electric field , the partial electric fields near the nanoellipsoid surfaces are calculated by using the classical electromagnetic theory. On the basis of the calculation results , the CO molecules being modeled as equivalent dipoles , and considering the three kinds of interactions between dipoles and partial electric field , dipole and dipole , as well as dipoles and substrate , we give the spatial configuration of CO molecules adsorbed on the nanoellipsoid surfaces by using Monte-Carlo numerical simulation.

Keywords : metal nanostructured surface , nanoellipsoid , adsorbed molecule , partial electric field

PACC : 7155 , 7340 , 3640

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province , China (Grant Nos. C0710036 , E0610023 , T0750008).

[†] Corresponding author. E-mail : ryyou@jmu.edu.cn