

Rh(111) 表面 NO 分子对多层膜的原子结构

汪辰超 吴太权 王新燕 江影

Structure of NO dimer multilayer on Rh(111)

Wang Chen-Chao Wu Tai-Quan Wang Xin-Yan Jiang Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 026301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.026301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Au(111) 表面甲基联二苯丙硫醇盐单层膜的原子结构

Structure of BP3S monolayer on Au(111)

物理学报.2016, 65(21): 216301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.216301>

CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 的电子和热电性质的第一性原理研究

The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe₂ and CuInTe₂

物理学报.2016, 65(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156301>

H 掺杂 α -Fe₂O₃ 的第一性原理研究

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

物理学报.2015, 64(11): 116301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

Au(111) 表面甲基联二苯丙硫醇盐单层膜的原子结构

Structure of BP3S monolayer on Au(111)

物理学报.2016, 65(21): 216301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.216301>

胶体在基础物理研究中的应用

Colloids in the study of fundamental physics

物理学报.2016, 65(17): 176401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176401>

DNA 及基于 DNA 链替换反应的分子计算

DNA and DNA computation based on toehold-mediated strand-displacement reactions

物理学报.2016, 65(17): 178106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178106>

Rh(111)表面NO分子对多层膜的原子结构*

汪辰超 吴太权† 王新燕 江影

(中国计量大学应用物理系, 杭州 310018)

(2016年9月1日收到; 2016年11月3日收到修改稿)

利用第一性原理研究了NO分子对 $[(\text{NO})_2]$ 分子链、分子单层膜, Rh(111)表面上的 $(\text{NO})_2$ 分子单层膜和多层膜的原子结构. $(\text{NO})_2$ 分子单体在虚拟Rh(111)表面自组装成两个稳定的分子链, $(\text{NO})_2$ 分子平行有序排列, 氧原子和氮原子都呈现(100)和(111)结构. 在虚拟Rh(111)- $(1 \times \sqrt{3})$ 上, 1.00 ML (molecular layer)覆盖度时, $(\text{NO})_2$ 分子自组装成两个稳定的分子单层膜(M1和M2), 分子膜M1中N—N键与衬底的夹角为 $70^\circ\text{--}90^\circ$; 分子膜M2中N—N键平行衬底. 在M2/Rh(111)中, $(\text{NO})_2$ 分子可吸附于顶位、fcc空心位和hcp空心位, 通过电荷转移可解释两个空心位的稳定性强于顶位. Rh(111)表面 $(\text{NO})_2$ 分子多层膜系统中, $(\text{NO})_2$ 分子垂直吸附于两个空心位, 第一层是分子膜M2, N—N键平行于衬底, 第二层及以上都是分子膜M1, N—N键与衬底夹角为 $70^\circ\text{--}90^\circ$, 分子膜真空层为 $0.31 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$.

关键词: 一氧化氮分子对, 单层膜, 多层膜, 自组装

PACS: 63.20.dk, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.66.026301

1 引言

分子自组装(molecular self-assembly)是分子在热力学平衡条件下, 通过化学键和弱的非共价键的协同作用自发地形成有序的结构^[1]. 通过自组装形成的有序结构是分子间相互作用力和无序性两种作用机制相互竞争, 在一定的条件下达到平衡的结果. 无序的分子在自发形成有序结构的过程可从外界环境中引入负熵, 使得自身变得有序. 分子自组装膜是构膜分子通过分子间及其与基底材料间物化作用而自发形成的一种热力学稳定, 排列规则的单层(或多层)分子膜. 在金属表面处理、生物工程、微电子学、非线性光学、分子器件、传感器件等众多的领域都有广泛的应用^[2-5], 是近年来许多领域的科学家们所研究的热点.

一氧化氮(NO)是大气污染物中的主要成分之一^[6], NO分子很容易形成NO分子对 $[(\text{NO})_2]$ 分子^[7]. Rh在异相催化领域里是众多催化剂

中最有效的催化剂之一, 它能催化CO, NO等来控制汽车尾气, 具有重要的工业价值^[8-14]. 1986年, Root等^[8]利用电子能量损失谱研究了NO/Rh(111)系统, 结果表明NO分子吸附于桥位. 1998年, Loffreda等^[9]利用周期密度泛函理论研究了NO/Rh(111)系统, 指出fcc空心位和hcp空心位更稳定. 2006年3月, Wallace等^[10]利用偏振调制红外反射吸收谱研究了NO/Rh(111)系统, 结果表明NO分子可吸附于顶位和两个空心位. 同年8月, Nakamura等^[11]利用红外反射吸收谱研究了NO/Rh(111)系统, 其结果与文献^[10]一致, 即NO分子可吸附于顶位和两个空心位, 但是文献^[8-11]均未涉及 $(\text{NO})_2$ 分子的研究.

2007年, Nakai等^[12]利用近边X射线吸收精细结构和从头计算方法研究了 $(\text{NO})_2/\text{Rh}(111)$ 系统, 其吸附位的结论与文献^[10, 11]一致, 并指出Rh(111)表面上分子第一层膜中NO分子不成对, NO分子垂直吸附于表面的顶位和两个空心位, 分子第二层膜中NO分子开始成对, N—N键

* 浙江省自然科学基金(批准号: LY13E080007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: buckyballing@hotmail.com

和 $(\text{NO})_2$ 分子平面都是倾斜于表面, 分子多层膜中 $(\text{NO})_2$ 分子的 N—N 键垂直于表面. 文献 [12] 中给出了 $(\text{NO})_2$ 分子的 N—N 键约为 0.230 nm, N—N—O 角约为 96.0° (记为 $\angle\text{NNO} = 90^\circ$), 但是未分析 $(\text{NO})_2$ 分子间的相互作用, 也未考虑 $(\text{NO})_2$ 分子在吸附过程中结构的变化情况. 2008 年, Jansen 和 Popa [13] 利用贝叶斯统计和密度泛函理论研究了不同覆盖度的 NO/Rh(111) 系统, 其吸附位的结论与文献 [10—12] 一致, 但是文献 [13] 强调吸附位与覆盖度有关, 在覆盖度为 0.5 ML (molecular layer) 时 NO 分子主要吸附在顶位.

2012 年, Wu 等 [14] 利用 Castep 模块研究了 $(\text{NO})_2/\text{Rh}(111)$ 系统, 给出了 $(\text{NO})_2$ 单体、分子链、单层膜和吸附系统的结构参数, 其中分子稳定的吸附位为两个空心位和顶位, 该结论与文献 [10—13] 一致. 文献 [14] 中讨论了 $(\text{NO})_2$ 分子间的相互作用, 并强调研究吸附系统时需考虑分子单层膜的整体吸附, 同时指出了 $(\text{NO})_2$ 分子的结构参数在单体、分子链、单层膜和吸附系统中可取不同的数值, 如当 $\angle\text{NNO} = 90^\circ$ 时, $(\text{NO})_2$ 分子的 N—N 键取值范围为 0.19—0.31 nm. 文献中计算 $(\text{NO})_2$ 分子链时未考虑 Rh(111) 结构, 解离 Rh(111) 面之前未优化 Rh 晶体, 也未给出 $(\text{NO})_2$ 分子单层膜在 Rh(111) 表面的自组装过程, 还未分析 $(\text{NO})_2$ 分子多层膜的原子结构与相互作用.

1995 年, Brown 等 [15] 利用反射吸收红外光谱研究了低温下的 $(\text{NO})_2/\text{Ag}(111)$ 系统, 指出 Ag(111) 表面上 $(\text{NO})_2$ 分子单层膜中 N—N 键平行于表面, 而 $(\text{NO})_2$ 分子多层膜中 N—N 键垂直于表面. 而文献 [12] 中 $(\text{NO})_2/\text{Rh}(111)$ 系统第二层 $(\text{NO})_2$ 分子膜与其他分子层不同. 因此本文在文献 [14] 的基础上, 以 $(\text{NO})_2$ 分子为基本结构单元, 研究 Rh(111) 表面上 $(\text{NO})_2$ 分子多层膜的结构参数及多层膜内的相互作用.

2 模型参数

CASTEP (ambridge sequential total energy package) 是一个基于密度泛函方法的第一性原理的程序. 本文中原子结构的计算基于密度泛函理论. 交换关联泛函采用的是最流行的 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似 [16]. 核心电子和价

电子之间的作用采用超软赝势描述.

在本文中, $(\text{NO})_2$ 分子单体的结构见图 1. 该原胞为正方体, 其长宽高标记为 a, b, c , 其中 N—O 间距标记为 L_{NO} , N—N 间距标记为 L_{NN} , O—O 间距标记为 L_{OO} , 夹角 $\angle\text{NNO}$ 标记为 α . 考虑到 $(\text{NO})_2$ 分子单体的平面结构尺寸 ($0.120 \text{ nm} \times 0.251 \text{ nm}$), 为了忽略分子间的相互作用, 分子单体 N—N 键平行于原胞底面的对角线. 此时原胞边长 a, b, c 均取值 1.400 nm.

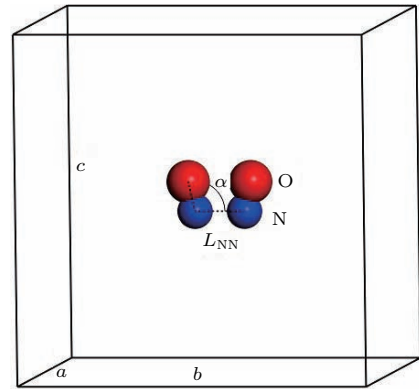


图1 (网刊彩色) $(\text{NO})_2$ 分子单体的结构示意图
Fig. 1. (color online) The sketch map of $(\text{NO})_2$ monomer.

衬底 Rh(111)- $(1 \times \sqrt{3})$ 的俯视图见图 2. Rh 的初始晶格参数为 0.380 nm, 结构优化后晶格参数为 0.390 nm. Rh(111) 表面取四层, 根据 $(\text{NO})_2$ 分子单体的最大线度 (0.251 nm), 考虑到吸附高度 (暂定 0.200 nm) 和分子多层膜 (取两到三层分子膜), 真空层取 2.500 nm. 把第三和第四层衬底原子坐标固定以模拟金属内部, 第一和第二层衬底原子自由. Rh(111) 表面的四个吸附位分别为顶位、fcc 空心位、桥位和 hcp 空心位.

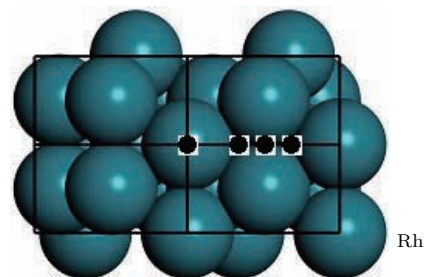


图2 Rh(111)- $(1 \times \sqrt{3})$ 结构示意图 1, 顶位; 2, fcc 空心位; 3, 桥位; 4, hcp 空心位
Fig. 2. The sketch map of Rh(111): 1, top site; 2, fcc hollow site; 3, bridge site; 4, hcp hollow site.

当 $(\text{NO})_2$ 分子单体吸附于 Rh(111) 表面时, 通常化学吸附能 ΔE_{chem} 表示为

$$\Delta E_{\text{chem}} = E_{(\text{NO})_2/\text{Rh}(111)} - E_{\text{Rh}(111)} - E_{(\text{NO})_2\text{monomer}}, \quad (1)$$

其中 $E_{(\text{NO})_2/\text{Rh}(111)}$ 为 $(\text{NO})_2/\text{Rh}(111)$ 吸附系统的能量, $E_{\text{Rh}(111)}$ 为 Rh(111) 衬底的能量, $E_{(\text{NO})_2\text{monomer}}$ 为 $(\text{NO})_2$ 分子单体的能量.

当 $(\text{NO})_2$ 分子单体组成团簇 (如分子链和单层膜) 时, 结合能 ΔE_b 表示为

$$\Delta E_{b1} = E_{(\text{NO})_2\text{monomer}} - E_{(\text{NO})_2\text{molecular chain}}, \quad (2)$$

$$\Delta E_{b2} = E_{(\text{NO})_2\text{monomer}} - E_{(\text{NO})_2\text{monolayer}}, \quad (3)$$

其中 $E_{(\text{NO})_2\text{molecular chain}}$ 和 $E_{(\text{NO})_2\text{monolayer}}$ 分别是 $(\text{NO})_2$ 分子链和单层膜的能量.

因为吸附于 Rh(111) 表面的 $(\text{NO})_2$ 分子单体容易组成了单层膜, 则化学吸附能 $\Delta E'_{\text{chem}}$ 应改写为

$$\Delta E'_{\text{chem}} = E_{(\text{NO})_2\text{monolayer}/\text{Rh}(111)} - E_{\text{Rh}(111)} - E_{(\text{NO})_2\text{monolayer}}. \quad (4)$$

吸附系统中 Rh(111) 表面上分子多层膜间的

相互作用可表示为

$$\Delta E = E_{(n+1)\text{monolayer}/\text{Rh}(111)} - E_{\text{monolayer}} - E_{n\text{monolayer}/\text{Rh}(111)}, \quad (5)$$

其中 $E_{(n+1)\text{monolayer}/\text{Rh}(111)}$ 是 $n + 1$ 层单层膜在 Rh(111) 表面吸附的能量, 而 $E_{n\text{monolayer}/\text{Rh}(111)}$ 是 n 层单层膜在 Rh(111) 表面吸附的能量.

由于分子单层膜的能量低于分子单体, 对于分子自组装吸附系统, 必须考虑单层膜的整体吸附, 而不能只简单考虑单体与衬底的作用. 要考虑单层膜的整体吸附, 必须引入虚拟表面. 虚拟表面和第一性原理已被广泛应用于确定金属表面分子自组装膜的原子结构 [14,17-21], 由这些文献可知分子膜的原子结构主要由相邻分子决定, 吸附衬底对其的影响较弱.

在计算过程中, 为了获得满意的结果我们采用了截止能量为 380.0 eV 的赝势波. 精细精度的收敛判据如下: Hellmann-Feynman 力小于 0.001 eV/nm; 能量变化小于 0.000005 eV; 位移变化小于 0.00005 nm. 对结构模型结构优化过程中 k 点取为精细, 具体参数列于表 1. 所有的计算都采用 Materials Studio 8.0 环境下 [22] 的 CASTEP 模块 [23,24].

表 1 $(\text{NO})_2$ 单体、Rh 晶体、Rh(111) 面、分子链、单层膜和吸附系统的结构参数

Table 1. The structural parameters of $(\text{NO})_2$ monomer, Rh crystal, Rh(111) surface, molecular chains, monolayers and $(\text{NO})_2/\text{Rh}(111)$ system.

模型	结构	覆盖度/ML	k 点	晶格/nm
$(\text{NO})_2$ 单体	—	—	$1 \times 1 \times 1$	$1.400 \times 1.400 \times 1.400$
Rh 晶体	—	—	$4 \times 4 \times 4$	$0.390 \times 0.390 \times 0.390$
Rh(111) 表面 S	$(1 \times \sqrt{3})$	—	$5 \times 3 \times 1$	$0.275 \times 0.477 \times 3.175$
分子链 C1, C2	—	—	$6 \times 1 \times 1$	$0.220 \times 1.400 \times 1.400$
			$1 \times 1 \times 1$	$1.000 \times 1.400 \times 1.400$
分子链 C3	—	—	$5 \times 1 \times 1$	$0.275 \times 1.400 \times 1.400$
单层膜	$(1 \times \sqrt{3})$	1.00	$5 \times 3 \times 1$	$0.275 \times 0.477 \times 1.400$
单层膜吸附系统	$(1 \times \sqrt{3})$	1.00	$5 \times 3 \times 1$	$0.275 \times 0.477 \times 3.175$
多层膜吸附系统	$(1 \times \sqrt{3})$	1.00	$5 \times 3 \times 1$	$0.275 \times 0.477 \times 3.175$

3 结果与讨论

3.1 虚拟 Rh(111) 表面 $(\text{NO})_2$ 分子链的原子结构

在文献 [14] 的基础上对 $(\text{NO})_2$ 分子单体进行结构优化, 获得分子单体内键长 L_{NO} 为 0.120 nm,

L_{NN} 为 0.199 nm, L_{OO} 为 0.251 nm, 键角 α 为 103° , 分子单体能量为 -1408.805 eV. 以优化后的分子单体为基构建两种最可能的分子链 (C1 和 C2), 相邻 $(\text{NO})_2$ 分子中 O—O 间距标记为 D , 如图 3 所示. 改变分子间距 D , 从 1.000 nm 减小到 0.220 nm, 对这些分子链进行结构优化, 结果列于表 2, “—” 表示该分子链结构不稳定, 对应的结合能曲线绘于图 4.

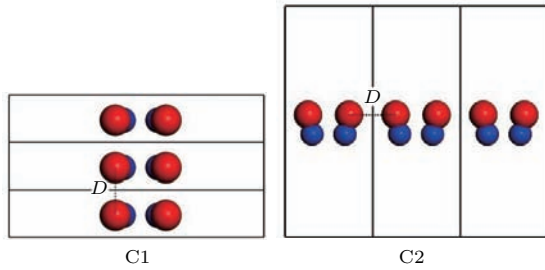


图3 (网刊彩色) (NO)₂分子链 C1和 C2结构示意图
Fig. 3. (color online) The sketch map of (NO)₂ molecular chains C1 and C2.

表2 随分子间距 D 从 1.000 nm 减小到 0.220 nm 时 (NO)₂ 分子链的能量
Table 2. Energy of (NO)₂ molecular chains as distance D from 1.000 nm to 0.220 nm.

D/nm	分子链 C1		分子链 C2	
	E/eV	$\Delta E_{b1}/\text{eV}$	E/eV	$\Delta E_{b1}/\text{eV}$
0.220	-1408.786	-0.019	—	—
0.240	-1409.025	0.220	—	—
0.260	-1409.110	0.305	-1408.747	-0.058
0.280	-1409.105	0.300	-1408.783	-0.022
0.300	-1409.023	0.218	-1408.804	-0.001
0.320	-1408.929	0.124	-1408.801	-0.004
0.340	-1408.882	0.077	-1408.806	0.001
0.360	-1408.838	0.033	-1408.807	0.002
0.380	-1408.836	0.031	-1408.798	-0.007
0.400	-1408.812	0.007	-1408.802	-0.003
0.420	-1408.811	0.006	-1408.793	-0.012
0.440	-1408.804	-0.001	-1408.793	-0.012
0.460	-1408.802	-0.003	-1408.798	-0.007
0.480	-1408.799	-0.006	-1408.794	-0.011
0.500	-1408.781	-0.024	-1408.801	-0.004
0.600	-1408.797	-0.008	-1408.803	-0.002
0.700	-1408.791	-0.014	-1408.802	-0.003
0.800	-1408.794	-0.011	-1408.803	-0.002
0.900	-1408.799	-0.006	-1408.794	-0.011
1.000	-1408.802	-0.003	-1408.801	-0.004

比较表 2 和图 4 中两种分子链的结合能, 可知当分子间距 D 取值在 0.240—0.380 nm 区间时分子链 C1 结构稳定, 而不论分子间距 D 取值如何, 分子链 C2 结构都不稳定. 由文献 [12, 14] 可知 (NO)₂

分子为平面分子, 呈梯形状, 氮原子呈弱正电性, 氧原子呈弱负电性, 两个氮原子和两个氧原子间都是弱排斥, 氧原子和氮原子间是弱吸引, 当弱吸引和弱排斥平衡时, 分子单体结构稳定. 在两种分子链中逐渐减小分子间距 D , 当间距较大, 相邻 (NO)₂ 分子作用力很弱, 结合能约为零, 分子链能量约等于分子单体的能量. 在分子链 C1 中, 当分子间距 $D \leq 0.380$ nm 时, 相邻分子内的排斥开始小于吸引, 分子链 C1 开始趋于稳定; 当分子间距 $D \leq 0.220$ nm (小于分子单体内间距 L_{OO}) 时, (NO)₂ 分子的结构被破坏, 分子链 C1 结构不稳定. 在分子链 C2 中, 当分子间距 $D \leq 0.280$ nm 时, 相邻分子内的氧原子的排斥使得分子链 C2 结构不稳定. 在分子链 C1 中当分子间距取值为 $0.280 \text{ nm} \pm 0.040$ nm 时, 分子单体内 L_{NO} 为 0.120 nm, L_{NN} 为 0.193 nm, L_{OO} 为 0.278 nm, 键角 α 为 110° . 该数据和文献 [14] 一致.

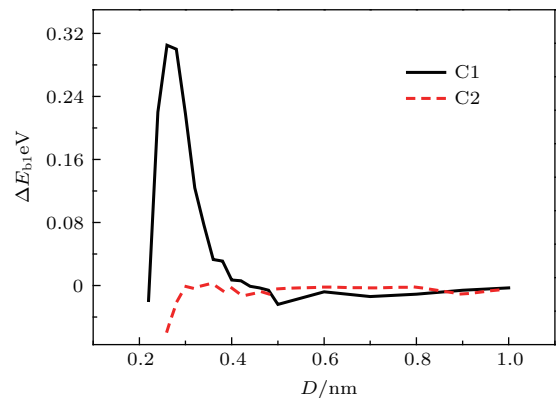


图4 分子间距 D 从 1.000 nm 减小到 0.220 nm 时 (NO)₂ 分子链的结合能 ΔE_{b1}
Fig. 4. Energy ΔE_{b1} of (NO)₂ molecular chain as distance D from 1.000 nm to 0.220 nm.

结构优化后的 Rh 晶胞中, Rh 晶格参数中 1, $\sqrt{3}$, 2 分别对应于 0.275, 0.390 和 0.550 nm. 由于稳定的分子链 C1 中分子间距 D 为 $0.280 \text{ nm} \pm 0.040$ nm, 则虚拟 Rh(111) 表面上合适的 (NO)₂ 分子间距 D 为 0.275 nm. 令分子链 C1 中相邻分子中夹角 $\angle OOO$ 为 β , 固定分子间距 D 改变夹角 β 从 90° 每隔 5° 依次减小到 45° , 构建出分子链 C3. 对这些分子链 C3 进行结构优化, 结果可知只有两个分子链稳定, 此时夹角 β 分别取值 90° 和 60° , 结构稳定的分子链 (C3-a 和 C3-b) 列于表 3, 对应的结构示意图见图 5.

表3 (NO)₂ 分子链 C3-a 和 C3-b 的能量与结构参数
Table 3. Energy and structural parameters of (NO)₂ molecular chains C3-a and C3-b.

模型	$\beta/(\circ)$	E/eV	$\Delta E_{b1}/\text{eV}$	L_{NO}/nm	L_{NN}/nm	L_{OO}/nm	$\alpha/(\circ)$
(NO) ₂ 单体	—	-1408.805	0	0.120	0.199	0.251	103
分子链 C3-a	90	-1409.114	0.309	0.120	0.193	0.279	111
分子链 C3-b	60	-1409.071	0.266	0.120	0.236	0.280	100



图5 (网刊彩色) (NO)₂ 分子链 C3-a 和 C3-b 的结构示意图

Fig. 5. (color online) The sketch maps of (NO)₂ molecular chains C3-a and C3-b.

比较表3中 L_{OO} 和分子间距 D , 它们几乎相等, 即分子链 C3-a 和 C3-b 中, 氧原子和氮原子均有序排列, 呈现 (100) 和 (111) 结构. 分子链 C3-a 中分子单体结构特征明显, 而分子链 C3-b 中分子单体的每个 NO 分子都是等价的. 和分子单体结构相比较, 分子链 C3-a 中, L_{NO} 保持不变, L_{NN} 微减小 3%, L_{OO} 增大了 11%, 键角 α 增大了 8%, 而分子链 C3-b 中, L_{NO} 保持不变, L_{NN} 增大了 19%, L_{OO} 增大了 12%, 键角 α 减小了 3%. 这意味着 (NO)₂ 分子结构在不同的团簇中可取不同的值, 且比较 (NO)₂ 分子单体的能量和 NO 单分子的能量可知 (NO)₂ 分子是否存在^[14]. 由结合能可知, 分子链是一个自组装系统.

3.2 虚拟 Rh(111) 表面 (NO)₂ 分子单层膜的结构

稳定的分子链 C3 中相邻分子单体间距 (0.275 nm) 对应 Rh 晶格参数中 1. 由于相邻分子链最可能的作用距离为 0.300—0.500 nm, 则 Rh 晶

格参数中的 $\sqrt{3}$ (0.390 nm) 为合适的相邻分子间距, 即分子单层膜的衬底结构为覆盖度为 1.00 ML 的 $(1 \times \sqrt{3})$. 令 (NO)₂ 分子单体中 N—N 键与表面的夹角为 γ . 把分子链 C3-a 和 C3-b 吸附于虚拟 Rh(111) 表面构建出分子单层膜, 改变夹角 γ 从 0° 每隔 10° 增大到 90°, 对这些分子膜进行结构优化, 结果可知分子链 C3-a 和 C3-b 分别组成一个稳定的分子膜 (M1 和 M2). 由于当 γ 取值在 70°—90° 之间时, 分子膜的能量相等, 且结构参数一致, 故把这些分子膜合起来标记为 M1. 分子膜 M2 中, NO 分子几乎垂直虚拟表面, 而 N—N 键平行虚拟衬底. 分子膜 M1 和 M2 的结构示意图见图 6.

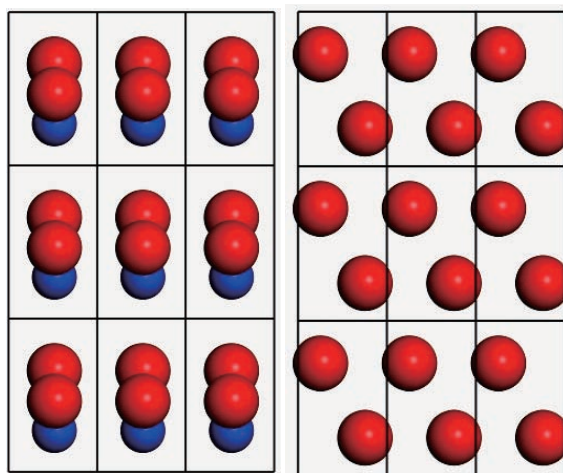


图6 (网刊彩色) (NO)₂ 分子单层膜 M1 和 M2 的结构示意图

Fig. 6. (color online) The sketch maps of (NO)₂ monolayers M1 and M2.

表4 (NO)₂ 分子单层膜的能量与结构参数
Table 4. Energy and structural parameters of (NO)₂ monolayers.

模型	$\gamma/(\circ)$	E/eV	$\Delta E_{b2}/\text{eV}$	L_{NN}/nm	L_{OO}/nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$
(NO) ₂ 单体	0	-1408.805	—	0.199	0.251	103	—
M1	70—90	-1409.123	0.318	0.193	0.277	110	90
M2	0	-1409.071	0.266	0.240	0.268	97	60

分子膜M1由许多旋转的分子链C3-a组成,因其能量略大于分子链C3-a的能量(约0.01 eV),则在分子膜M1中相邻分子链呈弱吸引作用. 分子膜M2由分子链C3-b组成,因其能量等于分子链C3-b的能量,则在分子膜M2中相邻分子链之间的相互作用约为零.

3.3 Rh(111)表面(NO)₂分子单层膜的原子结构

在优化后的Rh晶胞中解理出平面Rh(111)-(1 × √3)(标记为S)后进行结构优化,能量为-4851.559 eV. 由文献[12, 14, 15]可知衬底表面(NO)₂分子单层膜中NO分子几乎垂直吸附,则把分子膜M2分别吸附于Rh(111)-(1 × √3)的顶位、fcc空心位、桥位和hcp空心位构建出分子单层膜吸附系统. 吸附高度*h*暂取0.200 nm. 对这些吸附模型进行结构优化,结果表明稳定的吸附结构有三个,其吸附位分别为fcc空心位、hcp空心位和顶位. 结果见表5,相应的结构示意图见图7.

比较三个结构的能量,可知fcc空心位的稳定性稍强于hcp空心位,空心位的稳定性强于顶位. 已知氮原子有五个核外电子,其中两个电子与氧原子形成共价键,剩下的三个电子对应三个衬底原子时比对应一个衬底原子合适. 当NO分子吸附于hcp空心位时,第二层的Rh原子对N原子有弱排斥作用. 因此(NO)₂分子膜M2在Rh(111)表面吸附时,fcc空心位稍强于hcp空心位,他们都强于顶位,而桥位不稳定. 根据CASTEP计算结果,(NO)₂分子单体中NO的电子结构为N^{+0.16}=O^{-0.16},N原子转移了部分电子给O原子. 而分子吸附于顶位时,其电子结构为Rh^{+0.14}-N⁰=O^{-0.14},即N原子转移给O原子的部分电子等于N原子从Rh原子获得的部分电子. 当分子吸附于两个空心位时,其电子结构为Rh^{+0.34}-N^{-0.18}=O^{-0.16},即N原子从Rh原子获得的部分电子除了

转移给O原子的部分电子还剩下部分电子. 根据电荷转移情况可知空心位吸附时电荷相互作用强于顶位吸附时,即空心位吸附比顶位更稳定,该结论和文献[9—14]的结论一致.

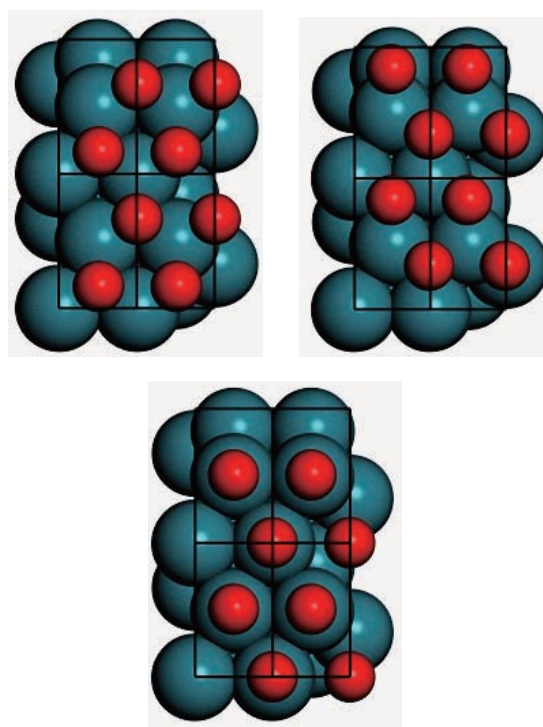


图7 (网刊彩色) M2/Rh(111)-(1 × √3)表面fcc空心位、hcp空心位和顶位的吸附结构

Fig. 7. (color online) The sketch map of M2/Rh(111)-(1 × √3) in fcc hollow, hcp hollow and top sites.

3.4 Rh(111)表面(NO)₂分子多层膜的原子结构

在三个稳定分子膜吸附结构的基础上,把分子膜M1和M2分别吸附于M2/Rh(111)-(1 × √3)的顶位,桥位和两个空心位构建出分子双层膜吸附系统,分子膜之间的真空层*H*暂取0.30 nm. 对这些系统进行结构优化,结果列于表6,分子膜M2在M2/Rh(111)吸附不稳定.

表5 M2/Rh(111)吸附系统的能量及结构参数
Table 5. The energy and structural parameters of M2/Rh(111).

吸附位	<i>E</i> /eV	$\Delta E'_{\text{chem}}$ /eV	<i>h</i> /nm	<i>L</i> _{NN} /nm	<i>L</i> _{OO} /nm	α /($^{\circ}$)	β /($^{\circ}$)
M2 + S	-6260.630	0	0.200	0.240	0.268	97	60
fcc 空心位	-6263.485	-2.855	0.133	0.275	0.275	90	60
hcp 空心位	-6263.359	-2.728	0.133	0.275	0.275	90	60
顶位	-6262.453	-1.823	0.188	0.275	0.275	90	60

表6 M2/Rh(111)上吸附分子膜M1的能量及结构参数

Table 6. The energy and structural parameters of M1 on M2/Rh(111).

吸附位	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	H/nm
M1 + M2/Rh(111) [fcc 空心位]	-7672.608	0	0.30
N 位于四个吸附位	-7672.624	0.016	0.31 ± 0.02
M1 + M2/Rh(111) [hcp 空心位]	-7672.482	0	0.30
N 位于四个吸附位	-7672.500	0.018	0.31 ± 0.02
M1 + M2/Rh(111) [顶位]	-7671.576	0	0.30
N 位于四个吸附位	-7671.582	0.006	0.31 ± 0.02

从表6可知,两个分子膜之间的相对平移对分子间相互作用影响很小.在 $(\text{NO})_2$ 分子膜M2吸附于Rh(111)的两个空心位的基础上吸附分子膜M1,则分子膜M1和M2之间的相互作用约0.02 eV,真空层为 (0.31 ± 0.02) nm.而在分子膜M2吸附于Rh(111)的顶位的基础上吸附分子膜M1,则分子膜M1和M2之间的相互作用小于0.01 eV.因此可判断要吸附分子多层膜,第一层NO分子最佳的吸附位是两个空心位,且第二层分子膜中N—N键与衬底的夹角为 $70^\circ-90^\circ$.

为了进一步研究 $(\text{NO})_2$ 分子多层膜在Rh(111)表面的吸附结构,在分子膜M1吸附于M2/Rh(111)的fcc空心位的基础上,再加一分子膜M1,对该分子多层膜吸附系统进行结构优化,结果见表7,对应的吸附结构见图8.由表7可知分子多层膜间的相互作用约为0.010 eV.文献[12,15]所述分子多层膜中N—N垂直衬底,本文的计算结果是分子多层膜中N—N键与衬底夹角取值在 $70^\circ-90^\circ$ 之间.

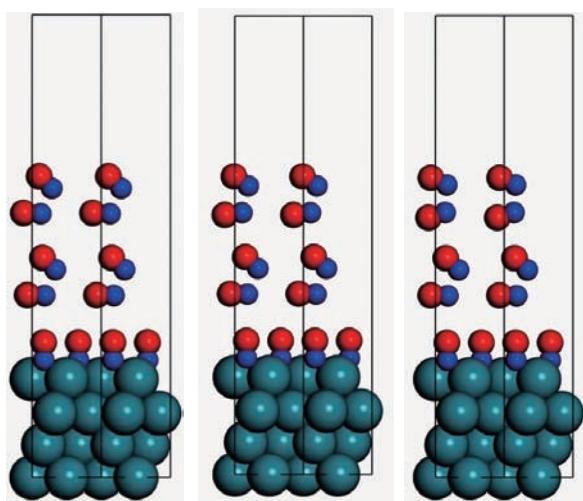
图8 (网刊彩色) $(\text{NO})_2$ 分子多层膜在Rh(111)表面的吸附结构Fig. 8. (color online) The sketch map of $(\text{NO})_2$ multi-layer on Rh(111) surface.

表7 (M1+M2)/Rh(111)上吸附分子膜M1的能量及结构参数

Table 7. The energy and structural parameters of M1 on (M1+M2)/Rh(111).

吸附位	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	H/nm
M1 + (M1+M2)/Rh(111) [fcc 空心位]	-9081.747	0	0.30
N 位于四个吸附位	-9081.757	0.010	0.31 ± 0.02

4 结 论

利用第一性原理研究了虚拟Rh(111)表面的 $(\text{NO})_2$ 分子链、分子单层膜, Rh(111)表面上的 $(\text{NO})_2$ 分子单层膜和多层膜的原子结构. $(\text{NO})_2$ 分子单体在虚拟Rh(111)表面自组装成两个稳定的分子链,一分子链结合能为0.309 eV, $(\text{NO})_2$ 分子平面平行有序排列,氧原子和氮原子都呈现(100)结构;另一分子链结合能为0.266 eV, $(\text{NO})_2$ 分子平面旋转后平行有序排列,氧原子和氮原子都呈现(111)结构.以这两个分子链为基础,在覆盖度为1.00 ML的虚拟Rh(111)- $(1 \times \sqrt{3})$ 上, $(\text{NO})_2$ 分子自组装成两个稳定的分子单层膜(M1和M2),一分子膜M1结合能为0.318 eV, N—N键与衬底的夹角为 $70^\circ-90^\circ$;另一分子膜M2结合能为0.266 eV, N—N键平行衬底, N—O键与衬底夹角 97° .

在M2/Rh(111)吸附系统, $(\text{NO})_2$ 分子可吸附于顶位、fcc空心位和hcp空心位,通过电荷转移可解释两个空心位的稳定性强于顶位. Rh(111)表面 $(\text{NO})_2$ 分子多层膜系统中, $(\text{NO})_2$ 分子垂直吸附于两个空心位,第一层分子膜中N—N键平行衬底,第二层及其他层分子膜中N—N键与衬底夹角为 $70^\circ-90^\circ$,分子膜间相互作用为0.01 eV,分子层间真空层为 (0.31 ± 0.02) nm.

参考文献

- [1] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T 1991 *Science* **254** 1312

- [2] Hickman J J, Ofer D, Laibinis P E, Whitesides G M, Wrighton M S 1991 *Science* **252** 688
- [3] Fujita M, Ibukuro F, Hagihara H, Ogura K 1994 *Nature* **367** 720
- [4] Wang W, Huang L, Zhang Y, Li C M, Zhang H Q, Gu N, Peng L, Zhao L X, Shen H Y, Chen T S, Hao L P 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 63 (in Chinese) [王伟, 黄岚, 张宇, 李昌敏, 张海黔, 顾宁, 彭力, 赵丽新, 沈浩瀛, 陈堂生, 郝丽萍 2002 物理学报 **51** 63]
- [5] Hu H L, Zhang K, Wang Z X, Kong T, Hu Y, Wang X P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1674 (in Chinese) [胡海龙, 张琨, 王振兴, 孔涛, 胡颖, 王晓平 2007 物理学报 **56** 1674]
- [6] Palmer R M J, Ferrige A G, Moncada 1987 *Nature* **327** 524
- [7] Orville-Thomas W J 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1267
- [8] Root T W, Fisher G B, Schmidt L D 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 4679
- [9] Loffreda D, Simon D, Sautet P 1998 *Chem. Phys. Lett.* **291** 15
- [10] Wallace W T, Cai Y, Chen M S, Goodman D W 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 6245
- [11] Nakamura I, Kobayashi Y, Hamada H, Fujitani T 2006 *Surf. Sci.* **600** 3235
- [12] Nakai I, Kondoh H, Shimada T, Yokota R, Katayama T, Ohta T 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 024701
- [13] Jansen A P J, Popa C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085404
- [14] Wu T Q, Zhu P, Jiao Z W 2012 *Appl. Surf. Sci.* **263** 502
- [15] Brown W A, Gardner P, King D A 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7065
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3865
- [17] Wu T Q, Wang X Y, Jiao Z W, Luo H L, Zhu P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186301 (in Chinese) [吴太权, 王新燕, 焦志伟, 罗宏雷, 朱萍 2013 物理学报 **62** 186301]
- [18] Wu T Q, Wang X Y, Jiao Z W, Luo H L, Zhu P 2014 *Vacuum* **101** 399
- [19] Wu T Q, Wang X Y, Zhou H, Luo H L, Jiao Z W, Zhu P 2014 *Appl. Surf. Sci.* **290** 425
- [20] Wu T Q, Cao D, Wang X Y, Jiao Z W, Jiang Z T, Chen M G, Luo H L, Zhu P 2015 *Appl. Surf. Sci.* **339** 1
- [21] Wu T Q, Cao D, Wang X Y, Jiao Z W, Chen M G, Luo H L, Zhu P 2015 *Appl. Surf. Sci.* **330** 158
- [22] Guo Z H, Yan X H, Xiao Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 1534
- [23] Florence A J, Bardin J, Johnston B, Shankland N, Griffin T A N, Shankland K 2009 *Z. Kristallogr. Suppl.* **30** 215
- [24] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717

Structure of NO dimer multilayer on Rh(111)*

Wang Chen-Chao Wu Tai-Quan[†] Wang Xin-Yan Jiang Ying

(Department of Applied Physics, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 1 September 2016; revised manuscript received 3 November 2016)

Abstract

Molecular self-assembly is the spontaneous organization of molecules under thermodynamic equilibrium conditions into well-defined arrangements via cooperative effects between chemical bonds and weak noncovalent interactions. Molecules undergo self-association without external instruction to form hierarchical structures. Molecular self-assembly is ubiquitous in nature and has recently emerged as a new strategy in chemical biosynthesis, polymer science and engineering. NO monomer is apt to be absorbed on the surfaces of some metals such as Ir(111), Ni(111), Pd(111), Pt(111), Rh(111) and Au(111), and the interactions of NO monomer with the metal surfaces have been extensively studied. When NO monomer is weakly adsorbed on the noble-metal surface, it cannot be reduced completely but forms a stable structure, which is named NO dimer. The first-principle technique is employed to determine the structures of NO dimer ((NO)₂) molecular chains and monolayers on virtual Rh(111), as well as (NO)₂ monolayer and multilayer on Rh(111). First, (NO)₂ monomers are assembled into two stable molecular chains on the virtual Rh(111) surface, whose bind energies are 0.309 and 0.266 eV, respectively. The molecular chains are self-assembly systems, in which (NO)₂ monomers are parallel and ordered, and the O atoms and N atoms are shown to be of (100) and (111) structures, respectively. Then, the two molecular chains are assembled into two stable monolayers (denoted as M1 and M2) on the virtual Rh(111)-(1 × √3), and the coverage is 1.00 ML. In the M1 monolayer, the angle between the N—N bond of (NO)₂ monomer and the substrate is in a range of 70°–90°, and in the M2 monolayer, the N—N bond is parallel to the substrate.

In the adsorption system of M2/Rh(111), (NO)₂ molecules can be adsorbed on the top as well as the hcp and fcc hollow sites. When (NO)₂ molecules are adsorbed on the top site, the adsorption system is best described by the electron structure Rh^{+0.14}—N⁰ = O^{-0.14}, and when (NO)₂ molecules are adsorbed on the two hollow sites, the adsorption system is described by the electron structure Rh^{+0.34}—N^{-0.18} = O^{-0.16}. Therefore, (NO)₂ molecules are more apt to be adsorbed on the two hollow sites than on the top site. In the adsorption systems of M1+M2/Rh(111) and M1+(M1+M2)/Rh(111), (NO)₂ molecules are adsorbed vertically on the two hollow sites, the N—N bond is parallel to the substrate in the first monolayer, and the angle between the N—N bond and the substrate is in a range of 70°–90° in the second and third monolayers. The interaction between the neighbor monolayers is about 0.01 eV, and the thickness of the vacuum layer is 0.31 nm ± 0.02 nm.

Keywords: NO dimer, monolayer, multilayer, self-assembly**PACS:** 63.20.dk, 81.16.Dn**DOI:** 10.7498/aps.66.026301

* Project Supported by the National Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY13E080007).

† Corresponding author. E-mail: buckyballing@hotmail.com