

学校编码: 10384
学号: B200424001

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

CO-Pt 纳米结构表面吸附体系
红外光谱性质的机理研究

A Mechanism Study on IR Spectra Properties of CO
Adsorption on Nanostructure Pt Surfaces

黄 晓 菁

指导教师姓名: 吴 晨 旭 教授

专 业 名 称: 理 论 物 理

论文提交日期: 2007 年 7 月

论文答辩时间: 2007 年 9 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 7 月

CO-Pt 纳米结构表面吸附体系红外光谱性质的机理研究

黄晓菁

指导教师
吴晨旭

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

本文以 CO-Pt 化学吸附体系为例, 从体系中粒子间以及粒子与外场间的相互作用关系研究了体系极化率、相互作用能、能量转移等问题。指出这些相互作用的变化将引起吸附分子极化率、覆盖度、红外谱线等的变化。理论计算结果表明, 金属吸附表面的纳米结构将导致分子红外吸收谱线性质的变化, 产生异常红外效应。本文重点分析了 CO-Pt 吸附体系分子间及分子与表面局域电场的相互作用的形式, 计算了等效偶极子的极化率、纳米结构金属表面的纳米颗粒附近的局域电场、吸附分子的空间分布、红外振动谱线等。本文的主要贡献归纳如下: (1) 研究吸附体系的分子势能函数, 应用嵌入能原子方法, 建立了体系模型, 分析 CO-Pt 吸附体系多粒子间的相互作用对 CO 和 Pt 原子的作用, 对不同情况选取合适的相互作用势能函数, 并给予计算。(2) 基于电子-空穴衰减机理, 讨论了吸附体系分子的极化率受粒子间相互作用的影响, 并由体系的极化率计算得出红外吸收谱线型, 模拟了异常红外效应。(3) 基于经典电磁场理论, 建立纳米结构金属表面的物理模型, 理论推导并计算金属表面附近的局域电场, 分析局域电场的性质, 并求出局域电场与 CO 的相互作用。(4) 综合各种相互作用, 用 Monte-Carlo 方法模拟得出纳米小球表面上 CO 分子的稳定分布形态。分析了 CO 分子的分布的对称性和覆盖范围及纳米小球间的相互影响。得出金属纳米颗粒结构使得 CO 分子在颗粒表面上凝聚, 而且颗粒半径的减小使 CO 分子凝聚度增加的重要结论。(5) 从理论计算上解释了异常红外效应的物理本质。Pt 纳米颗粒表面上 CO 分子分布密集, 导致内部电场增大, 有效偶极子间的相互作用增强。纳米粒子的形成及进一步团聚, 使谱线从正常吸收转变成有正负吸收峰的 Fano 线型进而转变为反吸收的 AIREs。(6) 基于吸附体系粒子的嵌入原子能, 应用时域有限差分数值计算方法, 计算了振动光谱谱线。发现 CO-Pt 吸附体系的振动状态仍近似谐振动, 与自由态

CO 分子振动态比较，本征振动能量降低，谱线红移。同时，讨论了势能函数参量对理论计算的影响。

关键词：吸附；纳米颗粒；异常红外效应

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

This dissertation is concerned with the chemical adsorption of CO-Pt system, from many aspects, such as polarizability, interaction energy, energy transfer, through the interactions among atoms (or molecules), as well as atoms with external field near the CO-Pt surface. It is found that the changes of these interactions may give rise to the changes of the polarizabilities, the coverage and the IR absorption spectra of the adsorbed molecules. The results of theoretical calculations show that the nanostructure of metallic adsorption surface would cause the changes of the IR spectrum properties, which lead to abnormal IR effects (AIREs). We analyzed the forms of interaction, and calculated the polarizability of effective dipoles, the local fields near the surface of nanoparticles, the distributions of adsorption CO molecules, IR vibrational spectra, and so on. The main contributions of this dissertation are: (1) The potential energy function of a molecule was studied, by using the Embedded Atom Method (EAM) to set up a model for CO-Pt system, and the interactions among atoms(or molecules), as well as atoms with external field near the CO-Pt surface were analyzed. Then, we chose reasonable potential functions for different cases and did the calculations. (2) Based on the mechanism of electron-hole damping, we discussed the influence of interparticle interaction on the polarizability of adsorbed molecules, which leads to an abnormal structure of IR spectrum through computer simulation. (3) Based on classical electromagnetic field theory, a model for metallic nanostructured surfaces was established to calculate the local field near the surface. The interaction acting on CO molecules by the local field was also analyzed. (4) Using Monte-Carlo simulation with various interactions taking into consideration, the stable distribution of CO molecules on a nanoparticle surface were obtained. We analyzed the symmetry of the distribution of CO molecules, the coverage range, and the influence among nanoparticles. It is shown that the structures of metal nanoparticle make the CO molecules agglomerate on the particle surface. The smaller the size of particles is, the more agglomerative the CO molecules are. (5) By theoretical calculation, the physical picture of AIREs is unveiled.

The nanostructured metal surface leads to the agglomeration of the adsorbed CO molecules, which increases the internal field as well as the interaction among CO molecules. As a result, the agglomeration make the IR spectra transform from normal to Fano-like (positive and negative-going peak) line shape, then to anti-absorption AIREs. (6) Based on the embedded-atom energy model and the finite difference method, the IR vibrational spectra were calculated. It is found that the vibration states of the CO-Pt system are similar to those of the harmonic oscillation, the eigenvibration energies of CO-Pt system are lower than those of the free state of CO, and the spectra are red-shift. Besides, we discussed the influences of the potential function parameters on the theoretical calculations.

Key words: adsorption; nanoparticle; abnormal IR effects (AIREs)

目 录

第一章 研究现状及本文结构	1
1.1 实验研究方法	2
1.2 理论研究方法	12
1.3 本文结构	15
第二章 吸附体系的红外光谱	17
2.1 分子吸附在金属表面的理论基础	17
2.2 红外反射吸收光谱	21
2.3 表面增强红外吸收	24
2.4 异常红外效应	25
2.5 Fano 型红外光谱	27
第三章 吸附体系粒子间的相互作用	29
3.1 分子势能函数	29
3.2 嵌入原子法	34
3.3 CO 分子吸附在 Pt 表面的相互作用势能	38
第四章 吸附体系的极化率和振动线型	45
4.1 吸附体系的红外反射光	45
4.2 单个吸附分子的极化率	46
4.3 吸附分子间相互作用的影响	49
第五章 外电场中吸附分子在纳米结构金属表面上的分布	55
5.1 金属纳米结构表面的局域电场	56
5.2 体系相互作用能	66
5.3 纳米小球上吸附分子的分布	68
5.4 本章小结	75
第六章 CO-Pt 吸附体系振动光谱的计算	77
6.1 计算方法	77

6.2 CO-Pt 体系的势能函数.....	78
6.3 计算结果和讨论.....	79
6.4 本章小结.....	92
第七章 本文总结和今后的研究方向	93
参考文献	97
附录 博士在学期间发表及投稿的论文和承担的科研项目.....	107
致谢	109

Contents

Chapter 1 Current Research Status and the Structure of the Dissertation.....	1
1.1 Experimental Methods	2
1.2 Theoretical Methods.....	12
1.3 Structure of the Dissertation.....	15
Chapter 2 IR Spectra of Adsorption System	17
2.1 Theoretical Basis of Molecules Adsorbed on Metal Surface.....	17
2.2 IR Reflection Absorption Spectra	21
2.3 Surface Enhanced IR Absorption	24
2.4 Abnormal IR Effects.....	25
2.5 Fano-Like IR Spectra Line Shape.....	27
Chapter 3 Interaction among Adsorbed Particles.....	29
3.1 Molecular Potential Energy Function.....	29
3.2 Embedded Atom Method.....	34
3.3 Potential Energy of CO Adsorbed on Pt Surface.....	38
Chapter 4 Polarizability and Vibrational Line Shape of Adsorption System.....	45
4.1 IR Reflection of Adsorption System.....	45
4.2 Polarizability of a Single Adsorbed Molecule.....	46
4.3 Effect of Interaction between Adsorption Molecules.....	49
Chapter 5 Distribution of Molecules Adsorbed on Nanostructured Metal Surface in External Field.....	55
5.1 Local Field of Nanostructured Metal Surface.....	56
5.2 Interaction Energy of the System.....	66
5.3 Configuration of CO Molecules Adsorbed on Nano-Sphere Surface.....	68
5.4 Conclusion of This Chapter.....	75

Chapter 6 Calculation of Vibrational Spectra of the CO-Pt Adsorption System	77
6.1 Calculation Method	77
6.2 Potential Function of the CO-Pt System	78
6.3 Computation Results and Discussion	79
6.4 Conclusion of This Chapter	92
Chapter 7 Summary of this Dissertation and Research Perspective in the Futue	93
References	97
Appendix Published or Submitted Papers and Scientific Research Projects	107
Acknowledgments	109

第一章 研究现状及本文结构

原子或分子与固体表面的相互作用是原子与分子物理学研究的一个重要分支，也是表面科学研究的一个重要方面。近年来，原子或分子在过渡金属表面化学吸附所表现出的种种理化特性已引起人们的广泛关注，特别是一氧化碳（CO）分子在过渡金属（如铑、钯、铂等）表面的吸附问题成为人们广泛研究的热点。由于CO分子在过渡金属表面的吸附属于强吸附，且对表面的物理和化学环境极其敏感，因此它成为一种用于表面研究的典型探针分子。铑、钯、铂等贵金属是重要的催化剂，由于其特殊的结构与物性，能极大地促进一氧化碳的氧化过程。CO-金属纳米材料表面吸附体系在光谱方面显示出了独特的性质，如增强光学效应包括表面增强拉曼散射、表面增强红外吸收谱线以及红外吸收反常现象（异常红外效应），这些现象与材料的组成、结构、尺度、表面、吸附分子有关。CO在过渡金属表面的吸附问题的研究不仅具有重要的化学意义，而且借助理论研究可以发现小分子在过渡金属表面上吸附的物理机制，尤其是小分子与金属表面原子在不同结构和条件下的相互作用原理，为揭示这一体系复杂的性质和隐藏的物理本质提供理论基础。

近二十年来，该研究领域无论在实验技术方面还是在理论分析方面都取得了很大进展。人们用不同的实验手段对分子在过渡金属表面的吸附作了广泛的研究，许多表面测试技术如低能电子衍射、光电子能谱、红外光谱、热脱附等，都已用来研究 N_2 、 H_2 、CO 等小分子在各种金属表面的吸附情况。有代表性的研究包括：通过实验结果研究吸附在表面上原子和分子的种类和位置，吸附原子和分子是如何通过它们的电子与衬底材料中原子的电子相互作用的，这种相互作用对吸附原子和衬底原子的电子能态的影响以及电子能态与表面结构和成份的联系等等。本文主要研究 CO 分子在过渡金属表面上的吸附体系的红外光谱性质及其相互作用关系。大量文献信息表明实验方面对该吸附体系的研究超前于理论研究，但实验手段获取体系的性质常常是不全面的，而且由于实验手段的不同，不同的实验组报

道的结果差别较大,这一点在分子吸附热的测量上尤为突出^[1,2]。CO 在过渡金属表面吸附性能的理论研究虽已有大量报导,分别采用了各种不同模型来研究分子吸附于金属表面的化学键、结构、振动、光谱等方面性质,但大都利用不同的实验手段及经典的理论方法。由于涉及到含 d 电子较多的过渡金属,计算中大多采用半经验方法,而半经验方法必须依靠实验数据来验证。目前理论上对这一体系的研究还不成熟,特别是金属表面成纳米结构的吸附更是如此。从理论上研究分子-金属吸附体系的性质,一个关键问题是分子与金属表面相互作用的机制。本文将从粒子间相互作用及粒子与外场的相互作用理论上对这一体系作进一步的探讨,重点研究分子-纳米结构表面金属吸附体系的红外振动光谱性质。为此,首先对分子吸附在金属表面这一研究对象目前广泛采用的实验和理论研究方法作概括性的介绍。

1.1 实验研究方法

分子-金属吸附体系的实验研究方法可归纳为电子或离子的能谱技术及光谱技术。目前谱学技术常与电化学技术相结合,使人们不仅能获得电极表面上各种信息的平均总和,还能从分子水平上进行分析研究。谱学电化学是以光子、电子和离子作为激励和检测的手段,通过反射、透射、散射、谐振等手段来检测电化界面微观状态及其变化,它具有灵敏度高、检测速度快等优点,并能从分子水平上提供所研究的对象在吸附、氧化还原、催化以及化学修饰等电化学过程的信息。通常,根据谱学电化学能否被直接用于研究电极-电解质界面,将谱学电化学方法^[3-8]分为原位法 (*in-situ*) 和非原位法 (*ex-situ*)。

许多能谱技术,如俄歇电子能谱、X—射线光电子能谱、二次离子质谱、电子能量损失光谱和低能电子衍射等技术都能用于表面研究,非原位谱学电化学方法以电子能谱为核心,它们主要用来观察电化学过程前后电极状态和结构的变化以及表面组成和价态的鉴别。电子和离子束与表面发生相互作用,低能电子和离子具有 1—2 nm 的穿透深度,对表面变化很敏感。但这些方法所给出的信息往往需要超高真空($<10^{-8}$ torr, 托)中。原位光谱电化学技术的建立和发展,很好地解决

了这一问题。光子的穿透深度较大，且表面光学的方法有分辨率高，对固-固、固-液和固-气界面有普适性等优点。原位谱学电化学方法是以光学光谱为核心，以光子为探针，直接在反应条件下探测和显示电化学过程的微观状态及变化历程，从而在分子水平上原位研究电化学过程。在原位谱学电化学方法中，分子振动光谱技术是十分重要的一种，现有的分子振动光谱技术中应用较多的通常是原位红外光谱 (IR) [3-8]、拉曼光谱 (Raman) [9-14] 以及近年来发展迅速的和频技术 (Sum Frequency Generation) [15,16] 和二次谐波发生 (Second Harmonic Generation) [17] 等非线性光谱。

1.1.1 电子能谱

1.1.1.1 电子能量损耗谱 (electron-energy-loss spectroscopy, EELS)

电子能量损耗谱对吸附分子几何构形及分子-金属、分子-分子间相互作用是一种有效的研究手段，可用于研究金属表面振动能量的损耗机制^[18]。由于金属表面振动寿命是 ps 数量级，在时间域研究振动能量传递或衰减需要皮秒或次皮秒激光脉冲^[19,20]。电子将表面物的振动激发后，相应损失掉的能量可达 $\sim 400\text{meV}$ ($1\text{meV}=8\text{cm}^{-1}$)，形成一种非弹性散射。为了观测这一能量损失，将充分单色化的一束电子打到一个金属单晶表面上，然后检测镜面反射束，对反射电子进行能量分析，即可得电子能量损耗谱。由于电子能量损耗谱的宽谱线范围，对吸附物单层覆盖度的高灵敏度以及偶极子和碰撞-散射选择定则，成为一种广泛应用于研究振动光谱的技术，但由于其表面清洁度的要求，整个谱仪必须具备超高真空条件，且谱线分辨率较低，大约为 30 cm^{-1} ，使得它不适于用来研究线型、谱峰位置、动力学、吸附物相互作用。

1.1.1.2 低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED)

低能电子衍射 (LEED)，是研究表面结构的理想手段^[18-24]，它是将能量为 $20\sim 500\text{eV}$ 对应波长为 $0.3\sim 0.05\text{nm}$ 的单色电子入射于样品表面，通过电子与晶体相互作用，由于晶体中的原子对能量低于 500eV 的电子有很大的散射截面，大部分电子

以相干散射的形式反射到真空中，所形成的衍射束进入可移动接收器进行强度测量，或者再被加速至荧光屏，给出可观察的衍射图像。由于物质对电子的散射比对 X 射线的散射强很多，使低能电子具有很高的表面灵敏度。虽然在 1927 年 C. J. 戴维孙和 L. H. 革末发现了 LEED，但因多重散射带来了技术和理论上的复杂性，使低能衍射的实际应用推迟了 40 年。直到 70 年代以后，在超高真空技术发展的基础上，才使此技术获得新生。目前，人们已对一百多种表面结构进行了研究，得到许多表面吸附结构方面的知识。但由于多重散射的存在，使得低能电子衍射结果的分析极为复杂。至今，还不能唯一地根据低能电子衍射数据决定晶体表面原子的排列，这方面的研究还在继续进行中。单晶表面吸附分子时，LEED 图案将随之变化。改变后的衍射图案反映了吸附质的排列规律。吸附表面的衍射图案和原单晶面的衍射图案有一定的几何关系。但吸附质的排列可能有多种形式，吸附面的衍射图只说明吸附质的单元网格的形状和大小，即表面周期性信息，不能给出吸附质的具体位置，以及表面层与衬底之间的距离和单元格中吸附原子或分子分布的信息。所以通常需要分析各级衍射束的强度随入射电子能量的变化，即低能电子衍射谱。根据实验数据与某种模型计算出来的衍射谱进行比较，调整模型中的原子或分子位置使二者符合得很好，从而确定吸附表面的原子或分子位置。然而这种计算是相当复杂的，而且结果往往取决于所选的模型和参数。同时还需要考虑多次散射、非弹性碰撞及温度效应等问题。目前，LEED 分析可达到的极限可能性为：单元网格面积限于 2.5nm^2 ，同层单元网格内的原子数不超过 4 个，纵向尺寸的误差一般在 0.01nm 以内，横向尺寸的误差一般在 0.02nm 以内，键长误差在 $0.005\sim 0.02\text{nm}$ ，百分误差为 $2\sim 10\%$ 。

1.1.1.3 光电子能谱 (PES)

光子打入样品，可以被原子内的电子吸收或散射。内层电子容易吸收 X 光量子，价电子容易吸收紫外光子。电子吸收光子后跃迁到更高能级，如果被吸收的光子的能量大于电子的束缚能及样品的功函数，该电子可以逃逸出样品表面，并且还具有一定的动能，这就是光电效应。若以一定能量的光照射分子或固体表面，分析从样品中发射出的光电子的能量，即得到光电子能谱^[18]。为使这过程实现，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库