

固体表面吸附分子及其振动

——Cu(100)-CO-c(2×2)体系的研究

胡凤鸣* 汪克林

(中国科技大学基础物理中心, 合肥)

近年来, 人们对表面吸附问题进行了大量的研究. 表面吸附可分为物理吸附及化学吸附, 这两种吸附都能造成吸附分子振动谱的移动. 化学吸附是由于吸附分子与固体表面层的原子或离子发生了电荷转移, 使得分子的偶极矩改变, 从而导致分子振动谱的移动. 物理吸附取决于吸附分子间偶极子的耦合作用, 对不同的固体表面、不同的吸附分子及不同的吸附结构, 这两种吸附对频移的贡献是不一样的, 通过研究这两种不同的吸附效应, 就可获得各种固体表面的特殊信息.

本文主要研究物理吸附效应对振动光谱的影响, 这方面的工作已经开展起来^[1-3]. 到目前为止, 计算吸附分子体系的简正振动的方法依旧是在计算分子或晶格振动常用的利用计算机对该体系动能矩阵 G 及力常数矩阵 F 直接对角化的方法^[4,5], 该方法只适用于较小的分子体系, 因为对角化的时间与体系的自由度的四次方成正比. 为此 Ippolitova 等人^[6]引入一个能将 F 直接对角化的矩阵 L , 但此 L 矩阵在通常的固定边界条件下仅适用于最紧邻近似, 而这种近似在描述偶极子耦合作用时欠妥当. 因此我们试图引入一广义边界条件, 在该边界条件下, 即使考虑到长程作用, 也能给出严格的对角化解.

振动模式和光谱强度

考虑一个 $N_1 \times N_2$ 的吸附分子体系, 其哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2} P^* G P + \frac{1}{2} q^* F q \quad (1)$$

这里假定每个分子只有一个自由度. 这是一个具有偶极相互作用的二维振动体系, Wilson^[7] G 矩阵可以很简单地写成

$$G = g_{00} E = \frac{1}{\mu} E \quad (\mu \text{ 为分子折合质量})$$

而力常数矩阵 F 为

$$F_{ii', jj'} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_{ij} \partial q_{i'j'}} = \sum_{t=-r_1}^{r_1} \sum_{s=-r_2}^{r_2} f_{ts} \delta_{i, i'-t} \delta_{j, j'-s} \quad (i, i' = 1, 2, \dots, N_1; j, j' = 1, 2, \dots, N_2) \quad (2)$$

上式中 q_{ij} 是第 (ij) 振子的位移, f_{ts} 是第 (ij) 振子与第 $(i+t, j+s)$ 振子的相互作用力常数, r_1 ,

1989年4月11日收初稿, 1989年10月25日收到修改稿.

r_2 为沿点阵矢量 \vec{a} 、 \vec{b} 的作用范围。

现假定吸附分子体系具有 $P2mm$ 对称性，这时可引入么正矩阵 L

$$L_{ii', jj'} = \left(\frac{2}{N_1+1} \frac{2}{N_2+1} \right)^{1/2} \sin \frac{ii'\pi}{N_1+1} \sin \frac{jj'\pi}{N_2+1} \quad (3)$$

于是

$$\begin{aligned} W_{ii', jj'} &\equiv (LGL)_{ii', jj'} \\ &= \frac{4}{(N_1+1)(N_2+1)} \sum_{p, p'} \sum_{n, n'} \sum_{i=1}^{r_1} \sum_{j=1}^{r_2} \sin \frac{ip\pi}{N_1+1} \sin \frac{i'p'\pi}{N_1+1} \\ &\quad \times \sin \frac{jn\pi}{N_2+1} \sin \frac{j'n'\pi}{N_2+1} f_{ts} \delta_{p, p'-t} \delta_{n, n'-s} \end{aligned} \quad (4)$$

显然，(4)式中的求和会受到边界的影响，但如果取最紧邻近似及通常的固定边条件，(4)式就可化成对角形式：

$$\begin{aligned} W_{ii', jj'} &= g_{00} \left[f_{00} \delta_{ii', jj'} + 2f_{10} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \cos \frac{i\pi}{N_1+1} \right. \\ &\quad \left. + 2f_{01} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \cos \frac{j\pi}{N_2+1} + 4f_{11} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \cos \frac{i\pi}{N_1+1} \cos \frac{j\pi}{N_2+1} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

若考虑长程作用 ($r_1 > 1, r_2 > 1$)，(4)式无法化成对角形式。为此，我们引入一种广义的固定边界条件 (图1)，就是将通常的固定边界条件中的一排固定不动的“振子”分别扩展成 r_1 排 (沿 \vec{a}) 及 r_2 排 (沿 \vec{b})。这样做的合理性在于：当体系变得很大时，边界条件就变得无足轻重了。这样做以后， W 矩阵不难化成对角化形式：

$$\begin{aligned} W_{ii', jj'} &= g_{00} \left(f_{00} + 2 \sum_{t=1}^{r_1} f_{t0} \cos \frac{it\pi}{N_1+1} \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{s=1}^{r_2} f_{0s} \cos \frac{js\pi}{N_2+1} + 4 \sum_{t=1}^{r_1} \sum_{s=1}^{r_2} \right. \\ &\quad \left. f_{ts} \cos \frac{it\pi}{N_1+1} \cos \frac{js\pi}{N_2+1} \right) \delta_{ii'} \delta_{jj'} \\ &\equiv \Lambda_{ij} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \end{aligned} \quad (6)$$

从而得吸附体系的简正振动频率

$$\begin{aligned} \nu_{ij} &= \frac{1}{2\pi c} \Lambda_{ij}^{1/2} = \frac{1}{2\pi c} \left[g_{00} \left(f_{00} + 2 \sum_{t=0}^{r_1} f_{t0} \cos \frac{it\pi}{N_1+1} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \sum_{s=1}^{r_2} f_{0s} \cos \frac{js\pi}{N_2+1} + 4 \sum_{t=1}^{r_1} \sum_{s=1}^{r_2} f_{ts} \cos \frac{it\pi}{N_1+1} \cos \frac{js\pi}{N_2+1} \right) \right]^{1/2} \\ &\quad (i = 1, 2, \dots, N_{13} \quad j = 1, 2, \dots, N_2) \end{aligned} \quad (7)$$

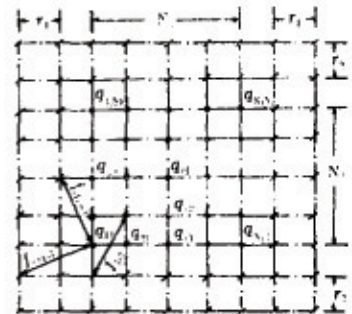


图1 力常数 f_{ts} 及“广义的固定边界条件”，“••”及“•••”分别代表振动的和面定的振子(分子)

Fig.1 Designation of interaction force constants and generalized fixed ends conditions. The symbols “••”, “•••” indicate unfixed and fixed oscillators respectively

由么正矩阵 L , 还可给出本征模强度

$$I_{ij} \propto \begin{cases} \operatorname{ctg}^2 \frac{i\pi}{2(N_1+1)} \operatorname{ctg}^2 \frac{j\pi}{2(N_2+1)} & (i, j \text{ 均为奇}) \\ 0 & (\text{其它}) \end{cases} \quad (8)$$

应用与讨论

由(8)式可见, ν_{11} 谱线最强, 它对应于IR谱带的峰值, ν_{11} 比单个孤立的吸附分子振动频率 ν^0 大, 这定性说明一个事实: 吸附分子体系的振动频率随分子数目增多而增大. 现在考虑吸附在Cu(100)表面上的CO分子体系^[8], 由LEED资料, 当覆盖度 $\theta = 0.5$ 时, 吸附结构为 $c(2 \times 2)$, 此时所有CO振子排成正方形点阵, 分子偶极矩相互平行且垂直Cu(100)面. 实验表明, 当 θ 从零增加到0.5时, CO的振动频率从 2077cm^{-1} 增加到 2086cm^{-1} . 而 Pearson 和 Ryberg^[9,10] 应用同位素 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 掺合的办法^[2,11,12] 给出了由偶极子耦合产生的频移为 43cm^{-1} , 它使CO的振动频率从 2044cm^{-1} ($\theta \approx 0$) 增加到 2077cm^{-1} ($\theta = 0.5$). 由于总频移为 9cm^{-1} , 因此化学吸附效应产生的频移为 -34cm^{-1} .

利用上面的数据, 能确定CO分子之间的侧向力常数 f_{ts} , 据对称性和偶极子作用势形式

$$f_{ts} = f_{10} a^3 / r_{ts}^3 \quad (a \text{ 为点阵常数}) \quad (9)$$

于是(7)式可写成

$$\nu_{ij} \equiv \nu_{ij}^{(N_1 \times N_2)} = \nu^0 \left(1 + \rho_{ij}^{(N_1 \times N_2)} \frac{f_{10}}{f_{00}} \right)^{1/2} \quad (10)$$

其中

$$\nu^0 = \frac{1}{2\pi c} [g_{00} f_{00}]^{1/2} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \rho_{ij}^{(N_1 \times N_2)} &= 2 \sum_{i=1}^{r_1} \frac{a^3}{r_{i0}^3} \cos \frac{it\pi}{N_1+1} + 2 \sum_{s=1}^{r_2} \frac{a^3}{r_{s0}^3} \cos \frac{js\pi}{N_2+1} \\ &+ 4 \sum_{i=1}^{r_1} \sum_{s=1}^{r_2} \frac{a^3}{r_{is}^3} \cos \frac{it\pi}{N_1+1} \cos \frac{js\pi}{N_2+1} \end{aligned}$$

ν^0 为仅有一个吸附分子时的振动频率 ($\nu^0 = 2044\text{cm}^{-1}$) 由(11)式及(10)式, 得

$$f_{00} = 4\pi^2 c^2 \nu^0{}^2 / g_{00} \quad (12)$$

$$f_{10} = f_{00} \left[\left(\frac{\nu^{(N_1 \times N_2)}}{\nu^0} \right)^2 - 1 \right] / \rho^{(N_1 \times N_2)} \quad (13)$$

当 $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ 时, $\nu^{(N_1 \times N_2)} \equiv \nu^{(\infty)}$ (2077cm^{-1}), 由(13)式, 可以计算出CO分子之间的侧向力常数. 图2中给出取不同作用范围(r)时相邻分子侧向力常数 f_{10} 的变化. 可见由最紧邻近似($r=1$)所导致的 f_{10} 的相对误差大于50%, 表明最紧邻近似用来处理具有偶极相互作用的吸附分子体系是不合适的, 吸附分子之间的长程作用已由 Ryberg^[8] 的同位素掺和实验所证实.

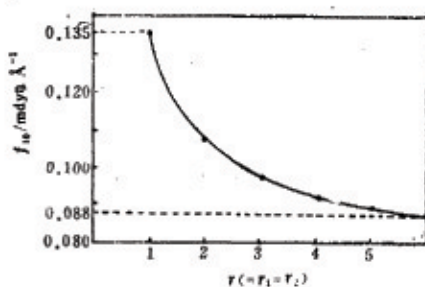


图2 CO分子相互作用力常数 f_{10} 随作用范围的变化趋势
Fig.2 The force constant f_{10} as a function of interaction-range $r (= r_1 = r_2)$

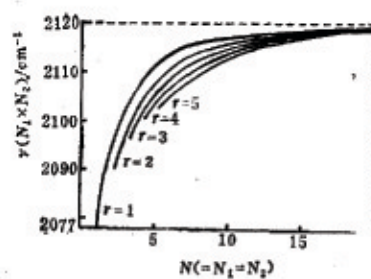


图3 取不同作用范围(r)时, 振动频率随吸附分子体系大小的变化
Fig.3 The band frequencies as a function of molecular system size with different interaction-ranges

当 N_1, N_2 为有限值时, (10)式指出体系的振动频率将随 N_1, N_2 的增大而增大, 在图3中, 我们列出了取不同作用范围(r)所对应的尺寸效应。可见当 $N (= N_1 = N_2)$ 较小时, 取不同作用范围会给出频率的较大差异, 但随着分子体系的逐渐增大, 这五条曲线趋于吻合, 由不同的边界条件造成的差异逐渐消失, 这正是预期的结果。

参 考 文 献

- [1] Moskovitz, M., Hulso, J. E., *Surface Sci.*, 1978, 78, 397.
- [2] Crossley, A., King, D. A., *Surface Sci.*, 1980, 95, 131.
- [3] Vinals, J., Gunton, J. D., *Surface Sci.*, 1985, 157, 473.
- [4] Painter, P.C., "The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Applications to Polymer Materials".
- [5] 胡凤鸣、程黎夫、汪克林, 化学物理学报, 1989, 2(5), 389.
- [6] Ippolitova, S.F. et al, *Surface Sci.*, 1987, 188, 301.
- [7] Wilson, E. B., "Molecular Vibrations", N.Y., McGraw, 1955.
- [8] Persson, B.N.J., *Surface Sci.*, 1981, 110, 356.
- [9] Persson, B.N.J., Ryberg, R., *Phys. Rev.*, 1981, B24, 6954.
- [10] Ryberg, R., *Surface Sci.*, 1982, 114, 627.
- [11] Ortega, A. et al, *Surface Sci.*, 1982, 119, 79.
- [12] Crossley, A., King, D.A., *Surface Sci.*, 1977, 68, 528.

**ADSORBED MOLECULES ON SOLID SURFACE AND
THEIR VIBRATIONS**

—STUDIES ON Cu(100)-CO-c(2×2) SYSTEM

Hu Fengming Wang Kelin

*(Center for Fundamental Physics, University of Science
and Technology of China, Hefei)*

ABSTRACT

A method is proposed to calculate vibrational frequencies and intensities of an adsorbed molecule system with $P2mm$ or $P4$ symmetry. The method can be used if the system can be considered as a group of coupled oscillators with one freedom per oscillator. The stretch vibrations and lateral interactions of CO molecules adsorbed on Cu(100) face are studied by means of this method. The calculated results show that the lateral force constants have a strong dependence on interaction range assumed. The size effects on vibrational frequencies of adsorbed system are also examined. The results given here are to be expected.