

用 X_{α} -DV 方法研究 CO, NO 在 VIII 族 过渡金属表面的化学吸附 (II)*

NO 分子在 Pd(111) 表面的化学吸附

吴 钺 曹培林

(浙江大学物理系)

陈芸琪 郑德娟

(中国科学院物理研究所)

1984年8月22日收到

提 要

本文用 X_{α} -DV 方法计算了 NO 在 Pd(111) 表面化学吸附问题, 得到了它的电子结构, 包括分子轨道能量本征值谱、态密度、电荷转移等等结果. 在计算中特别考虑了 NO 之间的相互作用, 所得总态密度与实验 UPS 十分相符, 从而支持了 LEED 所示的几何结构, 决定了 NO 的吸附高度为 1.27 Å, 并得知吸附于 Pd 表面的 NO 分子之间的相互作用十分重要. 从理论上探讨了 NO 分子在 Pd 表面吸附时的活化作用. 计算了 NO 分子各个轨道上的占有数, 发现其电荷转移情况与 CO 在过渡金属表面吸附的情况相似. 另外, 还发现 NO 的吸附对 Pd 的价电子能带无重大影响.

一、引 言

由于世界上汽车和其它内燃机越来越多, 排出的废气造成的污染越来越严重, 因此如何处理内燃机废气, 已成为环境控制方面的一个重要课题. 内燃机废气的主要成分有 CO 和 NO, 其中 NO 是不稳定的, 它易在空气中与 O_2 反应生成 NO_2 , 而 NO_2 是有毒的棕色酸性气体, 污染着空气^[1,2]. 但是如果发生下列反应^[2]: (1) NO 与 CO 反应生成 CO_2 和 N_2 ; (2) NO 与 H_2 反应生成 N_2 和 H_2O , 或是 NH_3 和 H_2O , 这些反应的生成物都是无害的. 在一般情况下, 这些反应只有在催化剂的作用下才能进行. 实验发现, VIII 族金属可以作为这类反应的催化剂, Pd 就是其中重要的一种^[3,4].

这些反应都是多相催化反应. 在多相催化反应中, 反应物一般须经过在催化剂表面上化学吸附的过程^[5]. 从键合理论来看, 反应物分子吸附到催化剂上时, 由于相互作用其成键轨道的电子占有数会减少, 而反键轨道的电子占有数会增加, 使得反应物分子的键削

* 中国科学院科学基金资助的课题.

弱,以致断裂,使它处于激活状态.

对于 NO 在 Pd(111) 面上的吸附,近几年来 Conrad 等人做了不少实验研究,包括 LEED, UPS, TDS 等^[6-9],这些实验提供了许多有用的资料.由 LEED 得知^[6],当 NO 吸附的覆盖度为 $\theta = 0.5$ 时,几何结构为 $C(4 \times 2)$;当 $\theta = 0.75$ 时,结构为 (2×2) .由 UPS^[6,9] 得知,有饱和吸附时, E_F 以下 2.6, 9.2 和 14.6eV 处各有一个吸附引起的峰,并且由实验知 NO 在 Pd(111) 面上是非解离吸附,即分子吸附^[7].

本文用 X_α-DV 方法计算了 NO 分子在 Pd(111) 表面上吸附的电子结构,包括分子轨道能级本征值谱、态密度、电荷转移、能级相关等等.还特别计算了 NO 分子间相互作用在吸附中的影响.

二、计算模型

我们用于计算的两种分子丛模型如图 1 所示.这两个模型是根据 LEED 实验结果选取的,分别对应于吸附覆盖度高、低两种情况,其中,模型 (b) 考虑了 NO 分子间的相互作用.这两个模型都具有 C_{2v} 对称性, C_{2v} 群有四个一维不可约表示 (a_1, a_2, b_1, b_2). NO 以分子形式垂直吸附于衬底表面,且 N 在下, h 是 N 与 Pd 表面的距离.我们计算了不同 h 的电子结构.在计算中, N—O 键长取为自由 NO 分子的键长 1.15 Å, Pd 原子间距保持晶格原子间距,即假定不存在 Pd 表面的再构.

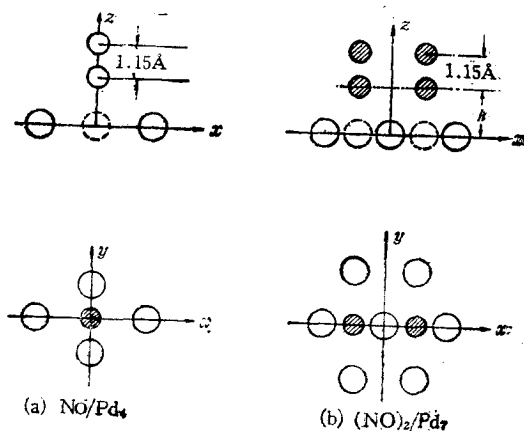


图 1

三、结果与讨论

1. 基态能级和成键特性

图 2 为由计算得到的 NO/Pd₄ 分子丛的基态价电子能级及其随高度 h 的变化.我们发现此图与 CO 分子在 Pd 表面吸附的计算结果有相似之处^[10,11],如 3σ 与 CO 吸附在 Pd(100) 上的 3σ 的情况很相象.能级的成键性能可与自由 NO 分子比较及偏导数 $\partial \epsilon_i / \partial h$ 决定,当偏导数为正,其能级是成键的;当偏导数为负,其能级是反键的.由此可见, 4σ ($2 a_1$) 和 1π ($1 b_2$) 的偏导数为正且数值较大是强成键态, 5σ ($3 a_1$) 的偏导数在平衡位置 ($h = 1.27 \text{ \AA}$) 时虽接近零,但与自由 NO 的 5σ 相比,它在吸附过程中向下移动了 1 eV,因此它是成键态. 3σ ($1 a_1$) 的偏导数是负的,是弱反键态. 1π ($1 b_1$) 在 h 较大时偏导数为负,是弱反键态,在接近平衡位置时变为正,即变为成键态.

我们看到 1π 分裂成 $1b_1$ 和 $1b_2$ 后,它们的键合性质有重大差别.在自由 NO 中 1π 是

二重简并的,当吸附到金属表面上时与价电子相互作用,这个作用若在 x 和 y 方向不相同就会发生能级分裂. 根据图 1 所示的模型 (a), NO 与 Pd 的距离在 x 和 y 方向是不同的,

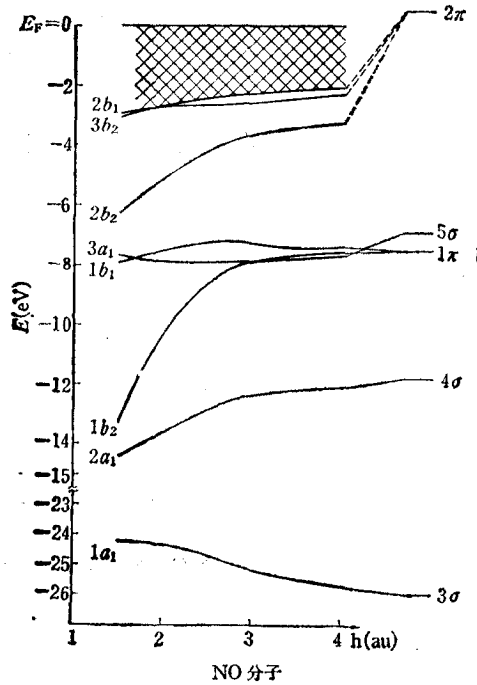


图 2

的,相互作用也就不一样. y 方向的 Pd 原子与 NO 的距离较小,该方向的相互作用较强,由 N 和 O 的 $2p_y$ 及 Pd 价电子组成的 $1b_2$ 在吸附过程中变化就较快;而 x 方向的 Pd 原子与 NO 相距较远,由 N 和 O 的 $2p_x$ 与 Pd 价电子能级组成的 $1b_1$ 变化就较小,只有当 h 很小时,它的变化才会明显起来.

图 3 为 NO/Pd_4 和 $(\text{NO})_2/\text{Pd}_7$ 在平衡点 $h = 1.27 \text{ \AA}$ 的基态能级图. 从图 3 中可以看出,由于 NO 间的相互作用能级发生分裂和移动, $1a_1 \rightarrow 1a_1, 1b_1$; $2a_1 \rightarrow 2a_1, 2b_1$; $3a_1 \rightarrow 4a_1, 4b_1$; $1b_1 \rightarrow 1b_2, 1a_2$; $1b_2 \rightarrow 3a_1, 3b_1$.

自由 NO 分子, NO/Pd_4 和模拟清洁表面的 Pd_4 分子簇的能级及相关图见图 4. 我们用分子-原子轨道混合线性展开法(见附录)求得它们的相关性,图中实线相联表示较强的相关,虚线表示

较弱的相关.

下面分析一下能级的相关性. 根据分子轨道形成所遵循的对称性匹配原则, CO 的 3σ , 4σ 和 5σ 轨道只能和 Pd_4 中的 a_1 表示能级相互作用形成 NO/Pd_4 的 A_1 表示能级. 1π 和 2π 这两个简并轨道中由 $2p_x$ 组成的轨道,只能与 Pd_4 中的 b_1 表示能级相互作用形成 NO/Pd_4 的 b_1 表示能级;由 $2p_y$ 组成的轨道只能与 Pd_4 中的 b_2 表示能级相互作用形成 NO/Pd_4 的 b_2 表示能级. 而 Pd_4 中的 A_2 表示能级不与 CO 分子能级作用. 检查图 4, 可以看到无一例外地符合对称性匹配原则. NO/Pd_4 中的 $3\sigma(1a_1)$ 主要来自 CO 中 3σ . NO/Pd_4 中 $4\sigma(2a_1)$ 和 $5\sigma(3a_1)$ 主要分别来自 CO 中 4σ 和 5σ , 但 5σ 和 4σ 分别对它们的作用也很大, Pd_4 中的 $1a_1$ (主要成分为 Pd 的 $5s, 4d_0, 4d_2$) 对它们也有影响. $1\pi(1b_1, 2b_1)$ 主要来自 CO 的 $1\pi, 2\pi$ 对它们也有影响. 另外, 从图 4 中可以看到, 2π 对 b_1 和 b_2 表示的另几个能级都有影响, 这些能级 ($2b_1, 3b_1, 3b_2, 4b_2$) 都含有 2π 的成分, 它们就是组成 TDOS 中 $(2\pi + d)$ 峰的主要能级. 因为 2π 是 NO 的反键轨道, 这些能级又都在 E_F 以下, 它们对 NO 吸附后的活化起着重要作用.

2. 电荷转移

NO 的总电荷数及 N 和 O 的 $2s, 2p$ 轨道的占有数列于表 1. 从表 1 中看到, NO 分子的总电荷数随着吸附高度的减小而增加, 这样在吸附过程中 NO 得到了金属价电子.

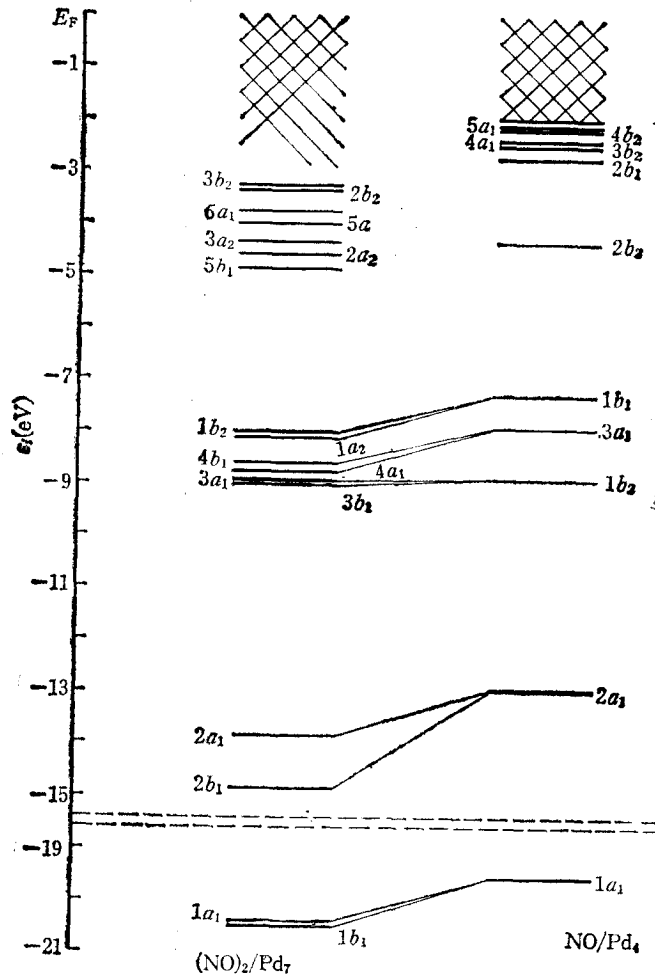


图 3

我们用分子-原子轨道混合线性展开方法, 计算了在吸附平衡位置上各 NO 分子轨道的占有数, 其结果及自由 NO 分子的占有数列于表 2 中。我们发现 3σ , 4σ 和 1π 的电

表 1 NO 分子在各点位置的占有数

$h(\text{au})$	1.5	2.4	2.79	3.4	12.0	$(\text{NO})_2/\text{Pd}_7$ $h = 2.4$
O(2s)	1.801	1.812	1.821	1.822	1.831	1.802
O(2p)	4.172	4.190	4.175	4.195	4.200	4.198
φ_{O}	5.973	6.002	5.996	6.017	6.031	6.000
N(2s)	1.586	1.633	1.664	1.663	1.732	1.573
N(2p)	3.688	3.443	3.342	3.306	3.202	3.592
φ_{N}	5.274	5.076	5.006	4.969	4.934	5.165
$\varphi_{\text{总}}$	11.247	11.078	11.002	11.000	10.965	11.165

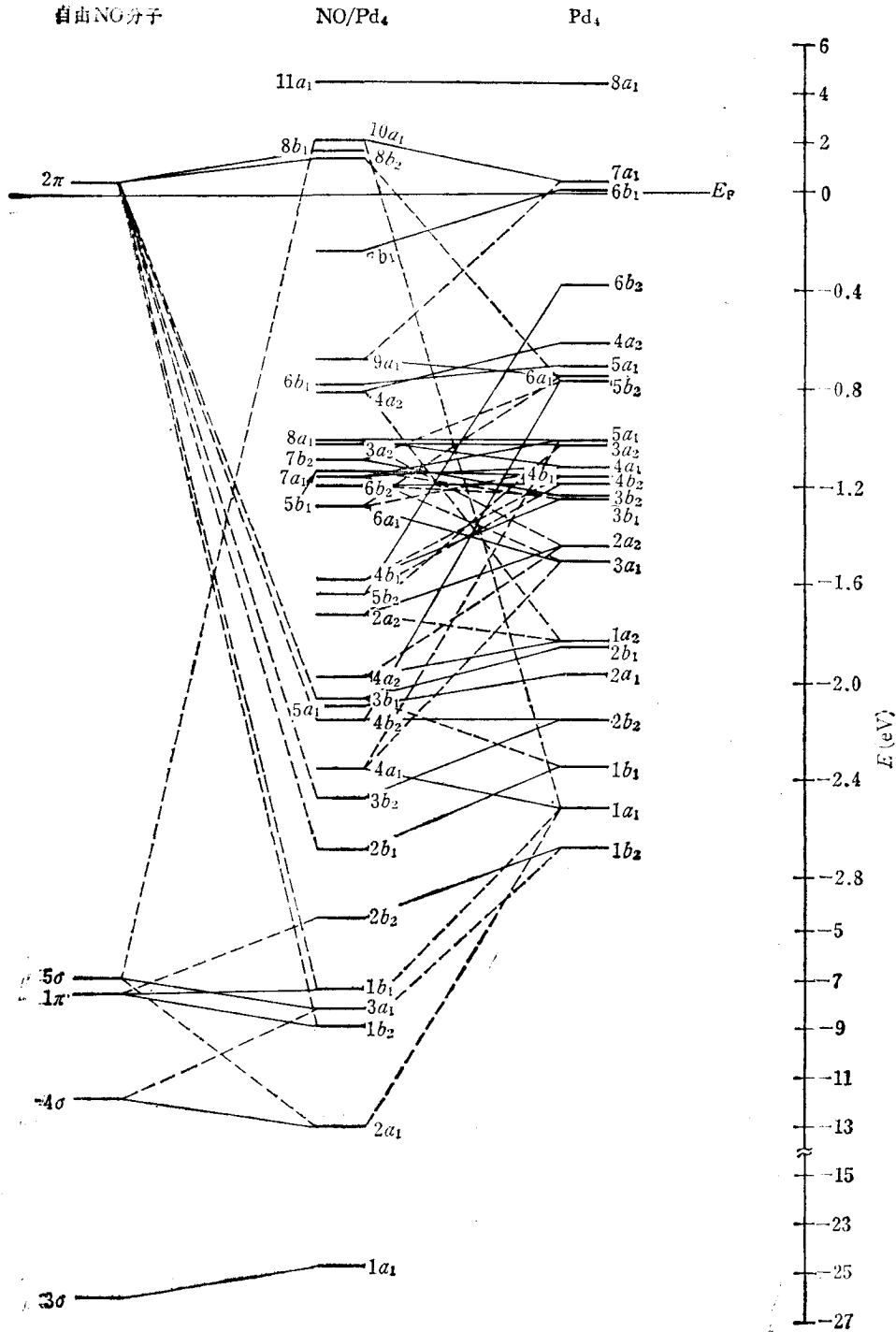


图 4

子占有数均未发生变化, 仍为两个电子. 5σ 的占有数减少了 0.13 个电子, 2π 增加了 0.21 个电子. 这个结果与 CO 在过渡金属表面的吸附情况相似^[11]. 这样, 解释 CO 吸附的电

表 2 NO 分子轨道占有数

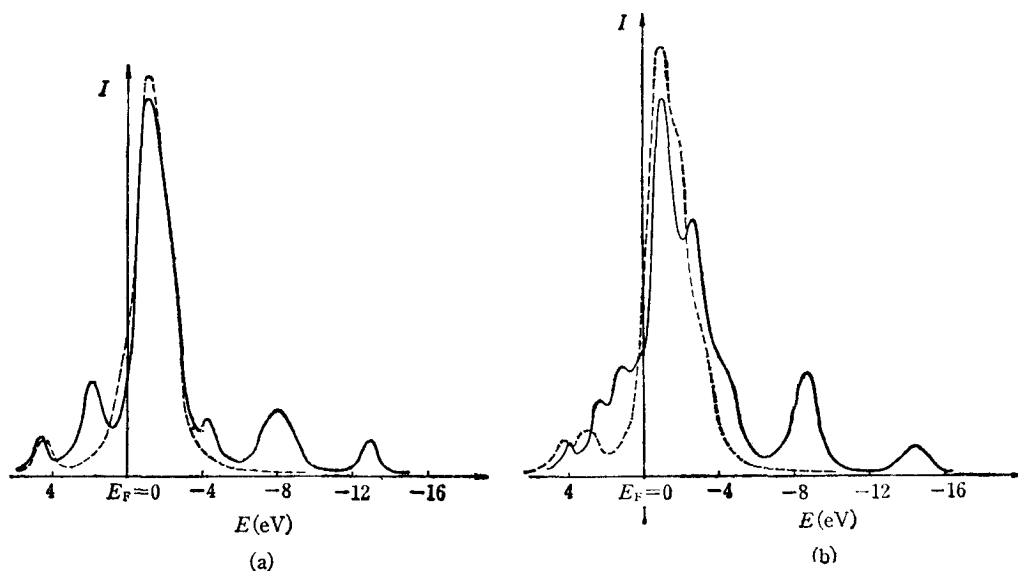
分子轨道	3σ	4σ	5σ	1π	2π
$\hbar = 2.4\text{au}$	2.00	2.00	1.87	4.00	1.21
自由 NO	2.00	2.00	2.00	4.00	1.00

子给予和反向给予理论^[12]在此也能适用。按此理论, NO 的 5σ 轨道向 Pd 价轨道给予了 0.13 个电子, Pd 价轨道又反向给予了 NO 的 2π 轨道 0.21 个电子。 5σ 是 N—O 的非键轨道, 2π 是 N—O 的反键轨道。整个过程的结果是使 N—O 键削弱, 使被吸附的 NO 分子处于激活状态。与 CO 在过渡金属表面吸附的电荷转移比较, 我们看到 NO 的电子给予和金属反向给予都比较小, 如 CO 在 Pd(111) 上吸附时^[11], 5σ 失去 0.41 个电子, 2π 得到 0.73 个电子。自由 NO 分子中 2π 轨道上有一个电子, 而自由 CO 分子中 2π 轨道是空的, NO 比 CO 易于解离, NO 的结合能为 7.01 eV, CO 结合能为 11.08 eV。因此 NO 的少量电荷转移已能够使它活化。正是因为它的电荷转移较少, 还不能破坏 N—O 键, 使之断裂, 这正好与 NO 在 Pd(111) 面上的非解离吸附的实验结论相符合^[7]。

我们还可以看到, 在考虑了 NO 分子间相互作用的 $(\text{NO})_2/\text{Pd}_7$ 中, N(2p) 比 NO/Pd₄ 中增加了 0.1 个电子, 而 N(2s) 减少了 0.1 个电子。这表明在高覆盖度时, 更有利于 NO 分子的活化。

3. 态密度及其与 UPS 实验的比较

平衡位置 ($\hbar = 1.27 \text{ \AA}$) 的 NO/Pd₄ 和 $(\text{NO})_2/\text{Pd}_7$ 总态密度 (TDOS) 见图 5。在计算 NO/Pd₄ 各点 \hbar 时, 我们发现 $\hbar = 1.27 \text{ \AA}$ 的 TDOS 与 UPS 实验较接近。它的 4σ



(a) NO/Pd₄ 的 TDOS 虚线为模拟清洁表面的 Pd₄ 分子丛的 TDOS

(b) $(\text{NO})_2/\text{Pd}_7$ 的 TDOS 虚线为 Pd₇ 的 TDOS

峰在 E_F 以下 13 eV 处, $5\tilde{\sigma} + 1\tilde{\pi}$ 在 E_F 下 8 eV 处, $(2\tilde{\pi} + d)$ 在 E_F 下 4 eV 处, 而 UPS 的这三个分别在 E_F 以下 14.6, 9.2 和 2.6 eV 处, 因此这个结果与实验符合得不很好. 这是

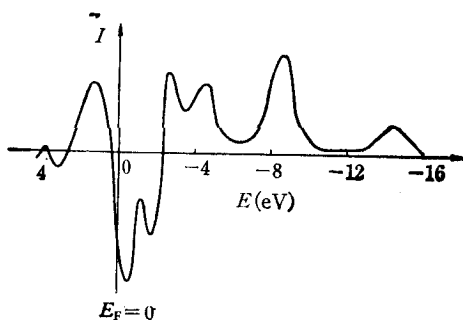


图 6

由于 UPS 实验是在高吸附覆盖度时进行的^[6], 计算中必须考虑 NO—NO 的相互作用, 才能与实际情况相符. 我们计算了 $(NO)_2/Pd_7$ 的 TDOS, 如图 5(b) 所示, $4\tilde{\sigma}$ 峰位于 E_F 以下 14.5 eV 处, $5\tilde{\sigma} + 1\tilde{\pi}$ 位于 E_F 下 9.0 eV 处, $(2\tilde{\pi} + d)$ 位于 E_F 下 2.5 eV 处. 这个结果与 UPS 符合得很好^[6,9]. 另外, 我们还画出 $(NO)_2/Pd_7$ 和 Pd_7 的差谱, 见图 6, 它的各个峰位置与实验也符合得很好. 其中, 实验结果在 E_F 以下 5 eV 附近有一个小

峰, 而我们计算得到的差谱中此处也有一个峰, 但它比较大, 这是由于我们计算中没有考虑跃迁几率造成的. 现在着重分析一下 $(2\tilde{\pi} + d)$ 峰的形成, 这峰是由于 NO 中的 2π 和金属中的 d 轨道交迭后, 分裂成大量 $(d + 2\pi)$ 轨道并向下移动形成的. 它们位于 E_F 以下, 从而被更多的电子填充. 这些轨道含有 2π 的成分, 电子填充后, 使得 NO 分子趋于分裂成原子态, 增加了 NO 分子的活性.

四、结 论

1. 由于我们的理论结果与 UPS 实验十分相符, 从而支持了由 LEED 得到的吸附几何结构, 还确定了 NO 在 Pd(111) 表面桥位吸附的高度为 1.27 Å, N 与最近邻的 Pd 原子的键长为 1.87 Å.

2. 与 CO 的情况不同, 吸附于 Pd 表面的 NO 分子之间相互作用十分重要.

3. 理论上证实了过渡金属 Pd 对 NO 分子的活化作用.

4. NO 吸附时, 除由于 2π 与价电子耦合引起 E_F 下 2.5 eV 处小峰外, 对金属价带无重大影响.

作者对王鼎盛、林彰达的有益讨论表示感谢.

附 录

原子-分子轨道混合线性展开方法求分子轨道占有数

在本文中为了求得吸附分子轨道上的电子占有数, 我们引入了原子-分子轨道混合线性展开方法. 分子丛的本征函数 φ_i 是组成分子丛的各个原子的本征函数 ϕ_i 的线性组合

$$\varphi_i = \sum_j a_{ij}\phi_j + \sum_l a_{il}\phi_{l2} \quad (A \cdot 1)$$

其中等式右边第一项中 ϕ_j 为吸附分子各原子本征波函数; 第二项中 ϕ_l 为衬底各原子本征波函数. 同时, 第一项又可用自由分子的轨道本征波函数 φ_j 展开, 第二项则用模拟清洁表面的衬底分子丛本征函数 φ'_l 展开,

$$\varphi_i = \sum_j c_{ji} \varphi'_j + \sum_l c_{li} \varphi'_l. \quad (\text{A}\cdot 2)$$

注意自由分子本征波函数 φ'_i 又可用组成该分子的原子本征波函数 ϕ_j 展开, 则

$$\varphi_i = \sum_j c_{ji} \sum_n a'_{nj} \phi_n + \sum_l c_{li} \varphi'_l. \quad (\text{A}\cdot 3)$$

其中 a_{ij} 和 a'_{ij} 由自洽计算中给出, (A·3) 与 (A·1) 式比较, 得联立方程组

$$\sum_{n=1}^m c_{ni} a'_{jn} = a_{ji} \quad i = 1, \dots, N, \quad (\text{A}\cdot 4)$$

N 为分子丛的本征轨道个数, $i = 1, \dots, M$, M 为吸附分子中各原子本征轨道个数. 由 (A·4) 式可求得所有 c_{ni} .

另一方面, 我们可用类 Mulliken 占有数分析法, 把每个分子丛轨道上的占有数分为与吸附分子有关的部分 $n'(i)$ 和与衬底有关的部分, 再用同样方法, 把每个 $n'(i)$ 分给吸附分子的各个轨道:

$$n(j, i) = n'(i) \times \frac{c^2(j, i)}{\sum_n c^2(n, i)}. \quad (\text{A}\cdot 5)$$

再把所有 $n(j, i)$ 按总轨道数 i 叠加, 得

$$N(j) = \sum_i n(j, i).$$

这就是我们要求的吸附分子第 j 轨道上的占有数.

参 考 文 献

- [1] M. Shelef, *Catal. Rev.*, **11** (1975), 1.
- [2] B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, **126** (1983), 307.
- [3] Nicholas D. Spencer and G. A. Somorjar, *Rep. Prog. Phys.*, **46** (1983), 1.
- [4] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.*, **3** (1983), 107.
- [5] 黄开辉、万忠霖著, 催化原理, 科学出版社, (1983).
- [6] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers and E. E. Latta, *Surf. Sci.*, **65** (1977), 235.
- [7] J. Küppers and H. Michel, *Surf. Sci.*, **85** (1979), L201.
- [8] Akira Obuchi, Shuichi Naito, Takaharu Onishi and Kenzi Tamaru, *Surf. Sci.*, **122** (1982), 235.
- [9] K. Kunimori, *et al.*, *Surf. Sci.*, **59** (1976), 302.
- [10] A. Rosén, P. Grundevik and T. Morović, *Surf. Sci.*, **95** (1980), 477.
- [11] 郑德娟、陈芸琪、曹培林、吴钺, 待发表.
- [12] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Wiley, New York, (1972).

INVESTIGATION OF CO AND NO CHEMISORPTION ON THE VIII GROUP TRANSITION METAL SURFACE BY X_a-DV METHOD(II)

CHEMISORPTION OF NO ON Pd(111) SURFACE

WU YUE CAO PEI-LIN

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

CHEN YUN-QI ZHENG DE-JUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The Chemisorption of NO on Pd (111) surface is calculated using X_a-DV method. It's electronic structure, including spectrum of the ground state valence levels, density of states, and the charge transfer between adsorbate and substrate, is obtained. The interaction between adsorbed NO molecules is included in our calculations. The results of DOS are in good agreement with UPS, supporting the LEED structural analysis, and the adsorption height is determined to be 1.27 Å. Our theoretical results have verified that the interaction between NO is rather important in the chemisorption of NO on Pd surfaces. The activation of adsorbed NO on Pd(111) is discussed. It is evident from our results that the charge transfer between adsorbed NO and substrate is similar to CO adsorption on transition metal. Finally, we found that the adsorption of NO does not significantly affect the valence band of Pd.