

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

CO 吸附在 Rh(111) 面的电子结构

陈 芸 琪 郑 德 娟 曹 培 林 吴 敏
(中国科学院物理研究所) (浙江大学物理系)

1984年8月22日收到

提 要

本文用自洽 Hartree-Fock-Slater 分子丛方法计算了 CO 在 Rh(111)面上($\theta \leq 1/3$)的电子结构. 计算了分子丛的总能量、基态能级随吸附高度的变化. 从总能量曲线确定的最佳键长为 $1.85 \text{ \AA}$ 与实验值 $1.95 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 符合得较好. 相应的吸附能为 0.98 eV 比实验值 1.3 eV 略小. 在以上最佳键长处计算了总态密度, 考虑终态和弛豫效应后与 UPS 实验结果符合更好. 通过 CO 分子接近表面时各分子轨道能量本征值的变化, 讨论了各轨道的成键、反键特征. 通过 Mulliken 总数分析和用 CO 分子波函数展开总波函数的系数分析着重讨论了 CO 分子被过渡金属 Rh 吸附前后的电荷转移. 这种电荷转移导致被吸附 CO 分子的活化.

一、引 言

金属 Rh 是一种多功能的工业催化剂. 用它从 CO 和 H_2 产生甲烷和其它碳氢化合物. 通过加氢反应还可把 CO 和 H_2 加到烯烃中产生醛类. 因此 Rh 的催化反应在化工合成、能源等方面均有重大意义^[1,2]. 近年来对于 CO 与过渡金属 Rh 表面的相互作用已有大量工作, 包括 TDS, LEED, UPS, ELS 等^[3-7], 为研究 CO/Rh 相互作用提供了丰富的信息.

LEED 和 HREELS 联合分析结果给出 CO 吸附在 Rh(111) 面上的各种结构^[3], 在覆盖度小于等于 $1/3$ 时呈 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 结构. KOESTNER 等人^[5] 对此结构的 LEED 动力学分析结果表明, CO 是顶位吸附在 Rh(111) 面上, 其键轴垂直于 Rh 表面且 C 原子在下面, 并给出 C 与 Rh 表面的距离为 $d_{\text{Rh-C}} = 1.95 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 和 C-O 距离为 $d_{\text{C-O}} = 1.07 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Braun 等人用同步辐射观察了 Rh(111) 面吸附 CO 的 UPS 谱, 发现当 Rh(111) 面吸附了 CO 后在 E_F 以下 $\sim 8 \text{ eV}$ 和 11.2 eV 处有两个附加峰, 且 8 eV 处的峰是不对称的, 半宽度也比 11.2 eV 处的峰大.

分子丛方法为处理吸附局域相互作用提供了一个简化的图象, 已被大量用来分析吸

* 中国科学院科学基金资助的课题.

附物与衬底的相互作用,局域密度理论广泛地被用在理论计算中,用它算出态密度与实验结果进行比较.

本文用自洽 Hartree-Fock-Slater 分子丛方法计算了 CO 吸附在 Rh(111) 面上 ($\theta \leq 1/3$) 的电子结构包括分子丛的总能量、基态能级随吸附高度的变化,平衡位置的局域和总的态密度,进而讨论了吸附过程中的电荷转移情况.

二、理论模型及方法

A. 模型

计算中选用的分子丛的几何排列如图 1 所示. Rh(111) 面为六角密堆积, CO 分子

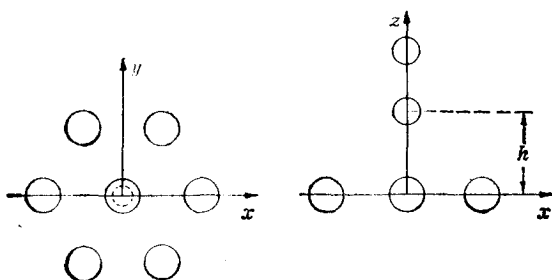


图 1 分子丛模型

垂直顶位吸附在中心 Rh 原子上. Rh 的原子间距取为体晶格常数 $d = 1.6889 \text{ \AA}$, C-O 距离取为自由 CO 分子的键长 $d_{\text{C-O}} = 1.126 \text{ \AA}$, 按对称性分类该分子丛属于 C_{6v} 群, 该群有四个一维表示 (A_1, A_2, B_1, B_2) 和两个二维表示 (E_1, E_2). 计算中系统的总能量、基态能级、态密度分布都将随着 CO 分子与第一层 Rh 原子间的距离变化而改变.

B. 计算方法

在 Hartree-Fock-Slater 模型中, 单电子的哈密顿量为

$$H(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}),$$

其中第一项为动能项, 第二项为势能项. 通常把它分为库仑势 V_c 和交换势 V_x 之和, 其中

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{-z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} + \int \frac{d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$V_x(\mathbf{r}) = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3},$$

式中 $\rho(\mathbf{r})$ 为在 $\mathbf{r}$ 处的电荷密度, α 为交换参数, 通常取 $2/3 \leq \alpha \leq 1$, 在我们的计算中取 $\alpha = 0.7$.

解自由原子的 Hartree-Fock-Slater 方程得到原子波函数的数值基函数, 把此基函数按照群的对称性分类, 对称性相同的作线性组合组成对称化基函数, 分子波函数则近似取为此基函数的线性组合

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_i C_{in} \varphi_i(\mathbf{r}).$$

把此分子波函数代入薛定格方程得久期方程

$$HC = ESC.$$

这里 H 和 S 分别为哈密顿矩阵和交叠矩阵.

为了减少计算量, 我们采用了冻结核近似, 即认为原子的内层波函数不受其周围原子存在与否的影响. 如: 对于 O 和 C 其 1s 轨道被冻结, 对于 Rh: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p 波函数是不变的. 只有价轨道 O 和 C 的 2s, 2p 和 Rh 的 4d, 5s 引入了变分过程.

用分立变分的方法来计算矩阵元 H 和 S ^[8,9]. 对于 CO/Rh(111) 分子丛我们取了 3000 个取样点, 对此 3000 个点作权重和数值积分方法来求 S 和 H . 用自洽电荷近似方法^[10,11]进行自洽. 即从对称轨道基函数的 Mulliken 轨道总数得分子丛的电荷密度近似为

$$\begin{aligned}\rho_{\text{cluster}} &= \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \\ &\approx \sum_{vnl} f_{nl}^v |R_{nl}(\mathbf{r}_v)|^2 = \rho_{\text{scs}}.\end{aligned}$$

这里 f_i 为第 i 个本征矢的占有数, 它是由 Fermi-Dirac 统计确定的. f_{nl}^v 为第 v 个原子的第 nl 轨道的占有数.

把此 ρ_{cluster} 代回原方程进行自洽计算, 当输入和输出的轨道占有数相等时自洽结束.

为了把理论结果与实验进行比较, 我们计算了局域态密度和总的态密度. 局域态密度为

$$d_{nl}^v(E) = \sum_p f_{nl,p}^v \frac{\sigma/\pi}{(E - \epsilon_p)^2 + \sigma^2}.$$

这里 $f_{nl,p}^v$ 为第 v 个原子的 n, l 态对于第 p 个分子轨道的贡献总数. 为了把分立的能级结构平滑到带, Lorentzian 宽度参数 σ 选为 1eV^[8]. 对于局域态密度求和得出总的态密度为

$$D(E) = \sum_{vnl} d_{nl}^v(E) = \sum_p \frac{\sigma/\pi}{(E - E_p)^2 + \sigma^2}.$$

分子丛的总能量, 采用局域密度近似表示式, 用数值积分计算其值. 被吸附 CO 在衬底上的结合能则是大 h 时 ($h > 10.0$) 分子丛的总能量与平衡位置时分子丛总能量之差^[12].

三、结果与讨论

1. 计算了分子丛总能量 E 随吸附高度 h 的变化, 给出了键长和吸附能. 图 2 给出 CO/Rh₇(111) 分子丛总能量 E 随吸附高度 h 变化的曲线. 从图 2 中可以看出能量的极小点在 $d_{\text{Rh-C}} \approx 3.5\text{au}$ 处, 由此可以得出 C—Rh 的键长为 1.85 Å, 与实验值 $1.95 \pm 0.1\text{Å}$ 符合. 此时相应的吸附能为 0.96eV 比实验值 1.3eV^[7] 略小.

2. 基态能级和各分子轨道在吸附中的作用. 图 3 给出 CO/Rh(111) 的基态能级 ϵ_i 随 CO 与 Rh 表面距离 h 的变化, 及自由 CO 分子的能级. 从各分子轨道能量随高度 h 变

化的大小及其斜率的正负,可以估计该轨道的成键特征.从图 3 清楚可见, 5σ 轨道能量在吸附过程中向下移动了约 2.3eV 是一个强成键轨道,特别是在大的 h 情况下,几乎是唯一的成键轨道. 对于 4σ 和 1π 轨道,在大 h 时呈非键性质,这表明 CO 的 4σ 和 1π 轨道与衬底原子轨道交迭甚少,但随着 h 的减少,交迭增加,从而使 4σ 呈现出强的成键性,而 1π 也呈现出弱的成键性质.

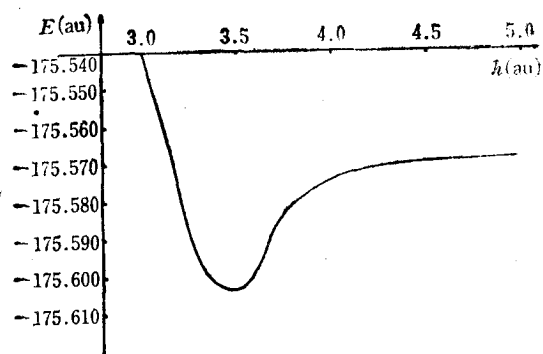


图 2

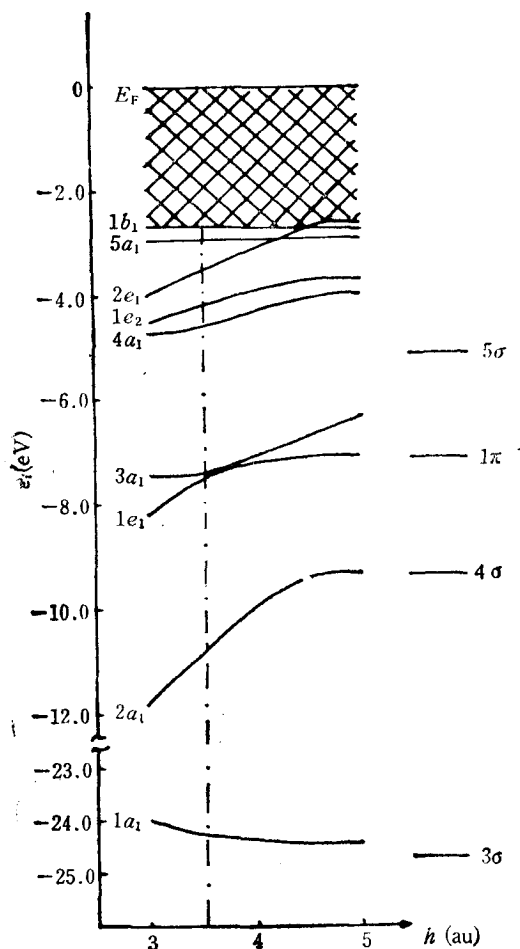


图 3

3. 电荷转移与 CO 分解吸附的倾向 在解释 CO 在金属表面上的催化活性中, Blyholder^[13,14] 提出了背键模型. 该模型认为吸附过程中, CO 成键轨道上的部分电子通过金属的 d 轨道反向转移到 CO 反键轨道上去, 形成了 CO 和金属之间的化学键. 这种键的形成

表 1 Rh 吸附 CO 时, O, C 的 $2s$, $2p$ 轨道电荷占有数的变化

h	3.0	3.35	3.50	3.686	5.0	10.0
O_{2s}	1.8083	1.8159	1.8193	1.8230	1.8375	1.8411
O_{2p}	4.4636	4.4381	4.4298	4.4211	4.4017	4.4005
O_{Σ}	-0.2719	-0.2540	-0.2490	-0.2442	-0.2392	-0.2416
C_{2s}	1.2069	1.2749	1.3058	1.3465	1.5351	1.5983
C_{2p}	2.7736	2.6905	2.6527	2.6043	2.3475	2.2400
C_{Σ}	0.0195	0.0346	0.0415	0.0492	0.1174	0.1617
Q_{CO}	-0.2524	-0.2194	-0.2075	-0.1949	-0.1218	-0.0800

削弱了原来的 C—O 键而产生了 CO 的催化活性. 我们通过 Mulliken 总数分析估算了 CO 的总电荷占有数和 O, C 的 2s, 2p 轨道上的占有数随高度 h 的变化, 结果列于表 1. 从表 1 中可以看出 O 原子的 2s 和 2p 的电荷占有数随 h 的变化改变不大, 而 C 原子的 2p 电荷数随 h 的减少增加较快, 总的结果是在成键过程中 CO 从金属的价电子中净得 ~ 0.2 个电子, 此电子主要集中于 C 原子的 2p 轨道上.

为了更进一步了解被吸附 CO 分子与衬底间的电荷转移情况, 我们把分子从轨道波函数中有关 C 和 O 原子波函数部分, 重新展开成自由 CO 分子轨道波函数的线性组合, 从而求得被吸附的 CO 在平衡位置时各 CO 分子轨道的电子占有数, 如表 2 所示. 同时

表 2 CO 在 Rh(111) 面上吸附时各 CO 分子轨道上的电子占有数变化

	3 σ	4 σ	5 σ	1 π	2 π
被吸附的 CO	2.0	2.0	1.59	4.0	0.61
自由 CO	2.0	2.0	2.0	4.0	0.0
得失电子数	~ 0.0	~ 0.0	~ 0.41	~ 0.0	+0.61

列出了自由 CO 分子中分子轨道电荷占有数. 由表 2 清楚可见, 在吸附过程中, CO 的 3 σ , 4 σ 和 1 π 的电子占有数保持不变而 5 σ 失去了 0.41 个电子, 这就是 5 σ 的给予作用. 在吸附过程中, 部分 5 σ 电子转移给了衬底的空 d 轨道. 5 σ 与金属衬底组成键轨道时将失去部分电子, 但 4 σ 与 1 π 在小 h 时成键, 并不伴随电子转移. 在吸附过程中, CO 的 2 π 得到了 0.61 个电子, 这就是反向给予作用. 这 0.61 个电子, 主要分布在 2E₁(46%, E_F 下 3.55eV) 和 5E₁(24%, E_F 下 1.1eV) 分子轨道上. 对 CO 分子, 5 σ 是非键轨道, 此轨道失去部分电子, 对 C—O 结合无大影响, 而反键轨道 2 π 上得到 0.61 个电子, 则大大削弱了 C—O 键, 从而使得被吸附于 Rh(111) 面上的 CO 活化.

从上面对 CO 吸附在过渡金属 Rh 上时电荷转移情况的讨论可以看出过渡金属在 CO 分子的非键轨道 5 σ 和反键轨道 2 π 间的电荷转移中起了桥梁作用. 正是这种电荷转移, 大大地削弱了 C 和 O 之间的键合而使 CO 分子活化.

4. 计算了平衡位置的总态密度和局域态密度 图 4 给出模拟清洁表面 Rh₇(111) 及 CO 吸附后 CO/Rh₇(111) 的价电子态密度的计算结果. 比较可见吸附 CO 后 E_F 以下 ~ 1 eV 处主要由衬底 4d 电子贡献的峰向低能端位移了约 0.4eV, 且高度减少. 在 E_F 以下 ~ 7.48 eV 和 10.8eV 处明显增加了两个峰, 它们各相应于 CO 的 1 π + 5 σ 和 4 σ . 考虑到十分之几电子伏的终态效应, 即光电子与留下的带正电的“空位”的库仑吸引, 及电子弛豫过程, 上述结果与实验值 8eV 和 11.2eV 十分吻合. 且 8eV 处是由两个轨道 1 π 和 4 σ 的合成, 它们的中心位置分别处于 E_F 以下 7.49 和 7.45eV 处, 因此造成了 8eV 处的峰展宽, 这 and 实验

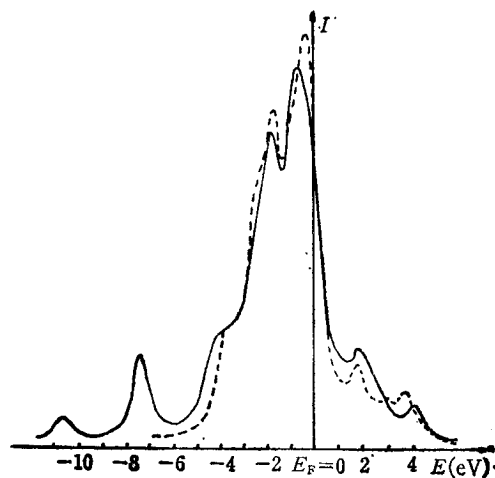


图 4 总态密度 实线为吸附后;虚线为吸附前

结果是一致的。在上述吸附表面的 DOS 计算中,所用平衡吸附高度的决定,有两种方法:一是由分子从总能量的极小点决定;二是如不计算总能量,则比较不同吸附高度的总态密度与 UPS 实验结果,从与实验符合最好的 DOS 来定出吸附高度^[12],我们的计算表明,这两种方法所定出的平衡吸附高度是一致的,均为 $h \approx 3.5\text{au}$ 。

作者对王鼎盛、林彰达的有益讨论表示感谢。

参 考 文 献

- [1] B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, **126** (1983), 307.
- [2] H. P. Bonzel *et al.*, *Surf. Sci.*, **117** (1982), 639.
- [3] L. H. Dubois *et al.*, *Surf. Sci.*, **91** (1980), 514.
- [4] W. Braun *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **90** (1978), 525.
- [5] R. J. Koestner *et al.*, *Surf. Sci.*, **107** (1981), 439.
- [6] V. V. Gorobetskii *et al.*, *Surf. Sci.*, **105** (1981), 299.
- [7] R. J. Baird *et al.*, *Surf. Sci.*, **97** (1980), 346.
- [8] D. E. Ellis *et al.*, *Phys. Rev.* **B2** (1970), 2887.
- [9] T. Parameswaran *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973), 2088.
- [10] A. Rosen *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **65** (1976), 3629.
- [11] D. E. Ellis *et al.*, *Phys. Rev.*, **B20** (1979), 1198.
- [12] Pei-Lin Cao *et al.*, 已投 *Phys. Rev. B*.
- [13] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964), 2773.
- [14] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975), 756.
- [15] J. Paul *et al.*, *Phys. Rev.*, **B26** (1982), 4073.

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

ELECTRONIC STRUCTURE OF CHEMISORPTION OF CO ON Rh(111) SURFACE

CHEN YUN-QI ZHENG DE-JUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

CAO PEI-LIN WU YUE

(Department of Physics, Zhenjing University, Hangzhou)

ABSTRACT

In this paper, the electronic structure of chemisorption of CO on Rh(111) surface ($\theta \leq 1/3$) has been calculated by the method of the self-consistent Hartree-Fock-Slater molecular cluster. The variation of the energy levels and total energy with respect to the vertical distance of the CO molecule above this surface is obtained. The optimized bond distance determined from the total energy curve is 1.85 Å, which is quite close to experimental result 1.95 ± 0.1 Å. The binding energy is 0.98 eV, which is smaller than the experimental adsorption energy of 1.3 eV. The total density of states with above bond distance is calculated and it is in good agreement with the UPS result considering final state and relaxation effect. The bonding and antibonding character for the CO valence level have also been studied by analysis of the variations of the molecular eigenvalues when the CO molecule approaches the surface. The charge transfer for CO chemisorption on transition metal Rh is investigated through a Milliken population analysis and the analysis of coefficients of cluster wavefunction which is expanded by using CO molecular wavefunction. This charge transfer causes the activation of absorbed CO molecules.