

## 小分子在 Pd(100) 面上的共吸附

张耀举 路文昌 张 涛

河南师范大学物理系, 新乡, 453002

1990 年 3 月 2 日收到

本文应用紧束缚模型和单电子理论研究了几种小分子在 Pd(100) 面上的共吸附特性. 结果表明: 在 Pd(100) 面上两个吸附分子(或吸附原子)间的间接相互作用随吸附质与衬底之间的耦合强度的减小呈现振荡性衰减的趋势. 并且, 当  $O_2$  或  $H_2$  存在时, NO 在 Pd(100) 面上的解离将受到影响. 此外, 根据两吸附质之间的间接相互作用, 推断出一些吸附层结构. 这些结果与实验结果作了比较.

PACC: 6845; 8265; 8230

### 一、引 言

气体污染分作一次性污染和二次性污染. 最常见的一次性污染物有  $NO_x$  (主要是 NO 和  $NO_2$ ),  $SO_2$  和 CO. 在污染控制系统中, 通常用 Pd 族金属作为解离 NO, CO 的催化剂<sup>[1]</sup>. 为了使污染物按拟定的比例解离, 以有效地利用解离后的物质, 一般让几种分子同时在催化剂表面存在, 靠这些吸附质间新的反应的发生来达到这一目的. 在这种情况下, 对催化过程的研究, 本质上是对多种气体分子共吸附在过渡金属表面的研究.

最近, 已有大量的实验<sup>[2,3]</sup>研究了 NO 在 Pd(100) 面上的吸附. 也有一些实验研究了  $H_2$  和 NO 在 Pd(100) 面上的共吸附<sup>[4]</sup>及 CO 和 NO 在 Pd(100) 面上的共吸附<sup>[5]</sup>. Hahn 和 Lintz<sup>[6]</sup>对 CO 和 NO 在 Pd(100) 上的共吸附与 CO 和  $O_2$  在 Pd(100) 面上的共吸附的实验研究后指出: 在 Pd(100) 表面, CO 和 NO 之间的相互作用比 CO 和  $O_2$  之间的相互作用大 3 倍; 当存在  $O_2$  时, NO 在 Pd(100) 面上的解离率下降.

与实验相比较, 对 NO 和 CO 或 CO 和  $O_2$  共吸附在 Pd 面上的理论研究比较少. 为了能够对 Pd 表面上的共吸附性质有一个量子力学的认识, 本文用紧束缚模型和单电子的化学吸附理论<sup>[6]</sup>研究了  $O_2$ ,  $H_2$ , CO 和 NO 在 Pd(100) 表面的吸附与共吸附, 计算了同类吸附质之间和不同类吸附质之间的间接相互作用能. 并且, 对吸附层的吸附结构作了一些预言.

紧束缚模型和单电子的化学吸附理论, 已成功地用来处理单一个分子或原子在过渡金属表面的化学吸附<sup>[7]</sup>, 以及同类的两个吸附质在过渡金属 Ni 或 W 表面的共吸附<sup>[8]</sup>.

## 二、模型与公式

研究中所用的基本公式已由 Einstein 和 Schrieffer<sup>[6]</sup> 详细给出. 这里所用的模型与文献[8]相类似. 假设吸附质 A 和 B 分别吸附于表面格点  $\xi$  和  $\eta$  的顶位. 在紧束缚近似下, 吸附系统的哈密顿量为

$$H = E_A |a\rangle\langle a| + E_B |b\rangle\langle b| + H_s + V_a [|a\rangle\langle \xi| + |\xi\rangle\langle a|] + V_b [|b\rangle\langle \eta| + |\eta\rangle\langle b|], \quad (1)$$

式中  $E_A$  和  $E_B$  分别为两个吸附原子(或吸附分子)的有效能级,  $|a\rangle$  和  $|b\rangle$  分别为它们的有效轨道,  $|\xi\rangle$  和  $|\eta\rangle$  分别为 Wannier 表象中衬底表面两个任意原子的原子轨道,  $V_a$  和  $V_b$  分别为 A 和 B 与衬底原子间的耦合强度. 在(1)式中, 忽略了吸附质-吸附质之间的直接相互作用, 因为这种相互作用同吸附质与衬底之间的相互作用相比要小得多<sup>[9]</sup>.  $H_s$  为半无限衬底的哈密顿量. 如果选取衬底原子轨道能级为能量零点, 在紧束缚近似下,

$$H_s = -T \sum_{i,j} |i\rangle\langle j|, \quad (2)$$

式中对  $i, j$  的求和仅限于最近邻原子,  $-T(T > 0)$  为最近邻原子间的交迭积分.

按照文献[6], 化学吸附能为

$$\Delta E(V_a, V_b) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \ln \det(1 - \hat{G}_0 \hat{V}) dE, \quad (3)$$

式中  $E_F$  为体系的费密能级,  $\hat{G}_0$  为吸附前系统的有效格林函数矩阵,  $\hat{V}$  为吸附时引起的微扰势矩阵, 它们分别为

$$\hat{G}_0 = \begin{bmatrix} G_a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{\xi\xi} & G_{\xi\eta} \\ 0 & 0 & G_{\eta\xi} & G_{\eta\eta} \end{bmatrix}, \quad (4a)$$

和

$$\hat{V} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & V_a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_b \\ V_a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_b & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (4b)$$

把(4a)和(4b)式代入(3)式可求得行列式

$$\det(1 - \hat{G}_0 \hat{V}) = 1 - G_a V_a^2 G_{\xi\xi} + G_b V_b^2 G_{\eta\eta} + G_a G_b V_a^2 V_b^2 (G_{\xi\xi} G_{\eta\eta} - G_{\xi\eta} G_{\eta\xi}). \quad (5)$$

(4)和(5)式中格林函数  $G_a$  和  $G_b$  分别为两个吸附质 A 和 B 的有效格林函数

$$G_a = \frac{1}{z - E_A}, \quad G_b = \frac{1}{z - E_B}. \quad (6)$$

这里应用了复能量  $z, z = E + i0^+$ . 而(4)和(5)式中的格林函数  $G_{ij}$  可以用类似 Ho 等人<sup>[10]</sup>的双能带方法推得, 具体表达式为

$$G_{ij} = \sum_{k_x, k_y} G_s(k_x, k_y) \exp[i(k_x i + k_y j) \cdot (R_i - R_j)], \quad (7)$$

式中  $G_s(k_x, k_y)$  为 Bloch 表象中衬底表面层格林函数,

$$G_s(k_x, k_y) = \frac{E_1}{f^2} \frac{t}{t+1}, \quad (8)$$

式中

$$E_1 = z - 2T(\cos \phi_x + \cos \phi_y), \quad f = 4T \cos \frac{1}{2} \phi_x \cos \frac{1}{2} \phi_y, \\ t = D_1 - \sqrt{D_1^2 - 1}, \quad D_1 = E_1^2/2f^2 - 1, \quad \phi_x = \frac{\sqrt{2}}{2} a k_x, \quad \phi_y = \frac{\sqrt{2}}{2} a k_y, \quad (9)$$

式中  $a$  为晶格常数。注意到(7)式的对称性,  $G_{ij} = G_{ji}$  和  $G_{ii} = G_{jj} = G_{00}$ 。利用这些关系并把(7)式代入(5)式可得

$$\det(1 - \hat{G}_0 \hat{V}) = 1 - G_a V_a^2 G_{00} - G_b V_b^2 G_{00} \\ + G_a G_b V_a^2 V_b^2 (G_{00}^2 - G_{\xi\eta}^2). \quad (10)$$

由于分裂态和共振尖峰的存在,直接积分(3)式是相当麻烦的。因此,采用复能积分方法<sup>[11]</sup>来克服这一困难。最后得计算两个吸附质之间间接相互作用能公式

$$\Delta W = \Delta E(V_a, V_b) - \Delta E(V_a, 0) - \Delta E(0, V_b). \quad (11)$$

要说明的是,在前面所有的格林函数当中,为了表示简单性,省去了格林函数与能量  $E$  的显函数关系。

### 三、计算结果与讨论

将分别计算  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$  及  $NO$  吸附和共吸附在面心立方晶体  $Pd(100)$  面上时的间接相互作用能。计算中用到的参数列于表 1 中,其中能量零点选作  $Pd$  原子的轨道能级处。图 1 描述吸附位置。为了计算简单,但不影响所讨论问题的本质特性,假设吸附质  $A$  位于衬底原子的顶位,而吸附质  $B$  可以吸附于最近邻、次近邻和三近邻的顶位。由于  $O_2$  和  $H_2$  在  $Pd$  上一般呈解离性的原子吸附,而  $NO$  和  $CO$  在  $Pd$  上则是呈分子吸附(不解离)<sup>[15]</sup>,所以在研究中,把  $O_2$  和  $H_2$  作为解离性的原子吸附处理,而把  $CO$  和  $NO$  处理作为分子吸附。

表 1 计算中用到的参数(以 eV 为单位)

| $f^{[11]}$ | $E_F^{[11]}$ | $E_i(0)^*$ | $E_i(H)^*$ | $E_i(CO)^{[11]}$ | $E_i(NO)^*$ |
|------------|--------------|------------|------------|------------------|-------------|
| 0.344      | 2.2          | -1.0       | -0.7       | -1.2             | 1.4         |

\* 取与 Einstein 的相同数据<sup>[6]</sup>。

图 2(a)~(d) 分别为同类吸附质之间的间接相互作用能  $\Delta W$  随吸附质-衬底原子间的耦合强度  $V$  的变化曲线。从图 2 可以看出,每种吸附质之间的间接相互作用能随耦

合强度  $V$  的变化有相同的趋势,只是在数值的大小和峰的位置方面存在差异。发现  $\Delta W$  随  $V$  的减小呈振荡性衰减的趋势。这一现象在两个吸附质处于次近邻位置时尤为明显,这与文献 [8] 中对 H 和 O 分别在 Ni(100) 面上吸附和 H 在 W(100) 面上的吸附得到的结果类似。

实验上已给出  $O_2, H_2$  和 CO 在 Pd(100) 面上吸附时的吸附热 ( $H_{ad}$ )<sup>[12]</sup> 分别为 2.29, 0.91 和 0.4 eV。取  $H_2$  和  $O_2$  的解离能  $D$  分别为 4.33 eV 和 5.03 eV<sup>[14]</sup>, 以及 CO 和 NO 的解离能  $D = 0$  (由于现在认为它们不解离)。根据吸附热 ( $H_{ad}$ ), 解离能 ( $D$ ) 和吸附单一原子的化学吸附能 ( $\Delta E_s$ ) 三者的关系

$$H_{ad} = -2\Delta E_s - D,$$

结合(3)式,可以求出 O, H 和 CO 分别与衬底 Pd(100) 面之间的耦合强度(见表 2)。对于 NO, 则是根据它在 Pd(100) 面上吸附时的  $(2 \times 2)$  吸附结构<sup>[13]</sup>, 利用吸附能公式自治地求出了耦合强度和吸附热。由这些耦合强度, 求出在 Pd(100) 面上共吸附 NO 和

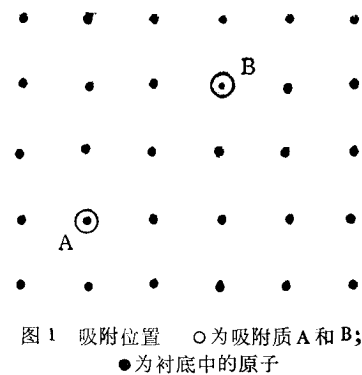


图 1 吸附位置 ○为吸附质 A 和 B;  
●为衬底中的原子

表 2 几种不同体系的吸附热和耦合势

| 体系                  | Pd- $O_2$ | Pd- $H_2$ | Pd-CO | Pd-NO |
|---------------------|-----------|-----------|-------|-------|
| $H_{ad}(\text{eV})$ | 2.290     | 0.917     | 0.400 | 0.380 |
| $V(\text{eV})$      | 4.44      | 3.77      | 2.52  | 1.43  |

CO 时的吸附热为 0.29 eV, 共吸附 CO 和 O 时吸附热为 1.93 eV, 而共吸附 CO 和 H 时则吸附热为 1.41 eV。

表 3 给出按照相互作用能公式(11)所求出的间接相互作用能随两吸附质之间相对位置的变化情况, 以及由这些能量预言的吸附结构。

相互作用能为正时, 表明两吸附质之间将呈排斥作用, 吸附层为无序结构; 反之, 相互作用能为负时, 两吸附质之间为吸引作用, 吸附层将呈有序的结构。因而根据表 3 数值可以推知, 在 Pd(100) 面上, 吸附 H 时, 吸附结构为  $(1 \times 1)$  或  $(2 \times 2)$ ; 吸附 O 时为  $(1 \times 1)$  或  $(2 \times 2)$ ; 吸附 CO 时, 吸附结构为  $c(2 \times 2)$ ; O 和 H 共吸附时, 吸附结构则为  $(2 \times 2)$ -O, H 或  $(1 \times 1)$ -O, H; 共吸附 CO 和 O, CO 和 NO, 以及 CO 和 H 时, 吸附层均成无序的结构。其中  $(1 \times 1)$ -H,  $(2 \times 2)$ -O,  $c(2 \times 2)$ -CO,  $(1 \times 1)$ -O, H,  $(2 \times 2)$ -O, H, 以及共吸附 CO 和 O 时的无序结构均与实验观察到的吸附层结构相同<sup>[13]</sup>。

仔细观察表 3 可以看出(以最近邻相互作用为例): CO 与 NO 共吸附时, 它们之间的相互作用能 (0.180 eV) 比 CO 与 O 共吸附时它们之间的相互作用能 (0.038 eV) 约大 4 倍。这两种情况下, 最近邻的两个吸附质之间是排斥作用。CO 与 NO 共吸附时, 排斥的结果使 NO 在 Pd(100) 面上的吸附能力减弱; CO 与 O 共吸附时排斥的结果使 CO 在 Pd(100) 面上的吸附能力也减弱。但前者排斥能比后者排斥能大, 因而对化学吸附减弱

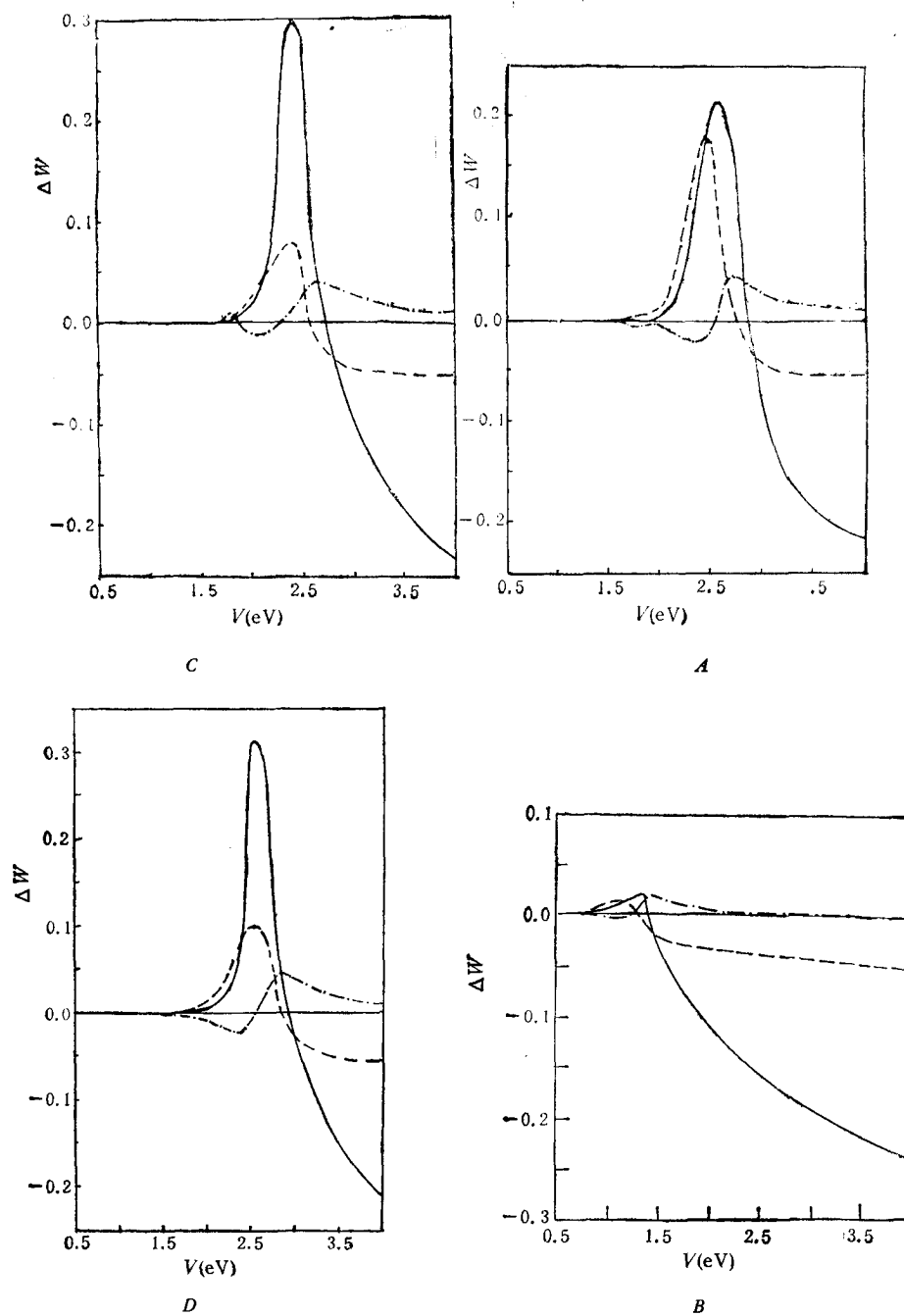


图2 吸附质-吸附质之间的间接相互作用能随吸附质-衬底之间耦合强度  $V$  的变化

(a) Pd 上吸附两个 O 原子 (b) Pd 上吸附两个 NO 分子

(c) Pd 上吸附两个 H 原子 (d) Pd 上吸附两个 CO 分子

实线表示最近邻情况;虚点线为次近邻情况;虚线为三近邻情况

的程度也要比后者大。如果在Pd(100)面上有  $O_2$  存在时,共吸附 CO 和NO,  $O_2$  和 CO 间接相互作用结果将增加 CO 与 NO 之间的间接排斥能,那么 NO 的解离就更加困难,这与

实验结果定性一致<sup>[9]</sup>。另外,由表 3 还可以看出: CO 与 H 共吸附在 Pd(100)面上时它们之间的相互作用能(0.056eV)要比 CO 与 NO 共吸附在 Pd(100) 上时它们之间的相互作用能约小 3 倍。那么若存在 H<sub>2</sub> 时, Pd(100) 面上共吸附 CO 和 NO, CO 和 NO 之间的排斥能也将加大,使得 NO 的解离受到影响,但影响的程度与存在 O<sub>2</sub> 时影响的程度不同。

表 3 间接相互作用能和吸附层结构(能量均以 eV 为单位)

|          |        |        |        |                     |
|----------|--------|--------|--------|---------------------|
| Pd-H-H   | -0.220 | 0.012  | -0.052 | (1×1),(2×2)         |
| Pd-O-O   | -0.264 | 0.008  | -0.057 | (1×1),(2×2)         |
| Pd-CO-CO | 0.238  | -0.010 | 0.189  | c(2×2)              |
| Pd-NO-NO | 0.003  | 0.002  | -0.020 | (2×2)               |
| Pd-CO-NO | 0.180  | 0.021  | 0.032  | 无序                  |
| Pd-CO-O  | 0.038  | 0.025  | -0.001 | 无序                  |
| Pd-CO-H  | 0.056  | 0.027  | -0.006 | 无序                  |
| Pd-O-H   | -0.240 | 0.010  | -0.055 | (1×1)-O,H (2×2)-O,H |

引言中已经指出,在污染控制系统中,为了有效地利用污染物,使污染物按人为的计划和适当的比例解离是一个关键的因素。由我们的研究结果发现,可以在过渡金属催化剂中掺入不同的成份(例如 O<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>),靠新的反应的可能发生来达到这一目的。

#### 四、结 论

本文应用紧束缚模型和单电子化学吸附理论研究了同类的和不同类的两个吸附质在 Pd(100) 面上的共吸附特性。得到的主要结果如下:

(1) 几种小分子在 Pd(100) 面上共吸附时,其间接相互作用能随它们与衬底间的耦合强度的减小呈振荡性衰减的趋势。这与 H 在 W(100) 表面及 H 和 O 在 Ni(100) 表面的情况类似<sup>[8]</sup>。

(2) 推测出几种小分子在 Pd(100) 面上吸附时的吸附结构,其绝大部分与实验相符<sup>[13]</sup>,一些尚待实验证实。

(3) 计算出一些混合气体在 Pd(100) 面上的吸附热。

(4) 研究发现,在 Pd(100) 面上, O<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub> 的存在都会使 CO 与 NO 共吸附时它们之间的相互作用强度发生变化,致使 NO 的解离率有不同程度的影响。

所有前面的研究,都是建立在比较简单的模型之上,例如没有考虑吸附时引起的晶格畸变、吸附质之间的直接相互作用等。而且为运算简单化,仅考虑顶位吸附的情况。一般情况下,这些吸附质要被吸附在对称性比较高的位置,如心位吸附。预计采用心位吸附计算,吸附能将会低一些。关于这一点仍在研究之中。

[1] W. F. Egelhoff, Jr., in: Fundamental studies of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4 of chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Eds. D. A. King and D. P. Woodruff, Elsevier Amsterdam, (1982).

[2] S. W. Jorgensen *et al.*, *Surf. Sci.*, **187**(1987), 322.

- [3] C. Nyberg and P. Uvdal, *Surf. Sci.*, **204**(1988), 517.
- [4] C. Nyberg and P. Uvdal, *Surf. Sci.*, **211/212**(1989), 923.
- [5] T. Hahn and H. G. Lintz, *Surf. Sci.*, **211/212**(1989), 1030.
- [6] T. L. Einstein and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 3629.
- [7] T. Zhang and W. K. Liu, *Surf. Sci.*, **180**(1987), 605; **185**(1987), 343; K. W. Sulston *et al.*, *Surf. Sci.*, **148**(1984), 311.
- [8] W. C. Lu, T. Zhang and M. Wang, *Surf. Sci.*, **222**(1989), 153;  
路文昌、张涛、王勉, *物理学报*, **38**(1989), 1864;  
T. L. Einstein, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 1262.
- [9] G. Piccitto, F. Siringo, M. Baldo and R. Pucci, *Surf. Sci.*, **167**(1986), 437.
- [10] W. Ho, S. L. Cunningham, W. H. Weinberg and Dobrzynski, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3027.
- [11] S. Holloway and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.*, **136**(1984), 59.
- [12] G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions Surfaces*, Ed. G. A. Somorjai, Cornell University Press, (1981), p. 314.
- [13] V. J. Feldman, M. B. Partenski and M. M. Vorobev, *Prog. Surf. Sci.*, **23**(1986), 3; and ref. therein.
- [14] *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd ed. Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1971).
- [15] G. Broden *et al.*, *Surf. Sci.*, **59**(1976), 593.

## COADSORPTION OF SMALL MOLECULES ON Pd(100) SURFACE

ZHANG YAO-JU   LU WEN-CHANG   ZHANG TAO

*Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang, 453002*

(Received 2 March 1990)

### ABSTRACT

The coadsorptive properties of some small molecules adsorbed on Pd(100) surface are investigated by taking the tight-binding model and the one electron approximation. The results show that (1) the indirect interaction between the two adatoms (or adatoms) on Pd(100) surface has an oscillatory behaviour with the decrease of the coupling strength between these adsorbates and the substrate, and (2) the existence of O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> affects the dissociation of NO on Pd(100). In addition, some adsorptive structures are derived from adsorbate-adsorbate indirect interactions. These results are compared with experimental results.

**PACC:** 6845; 8265; 8230