

CH₃NO₂在 Cu(111)面吸附态的研究*

杜志强

张训生

浙江大学化学系, 杭州 310027

浙江大学物理系, 杭州 310027

1993年1月3日收到

用 CNDO/2半经验量子计算方法对 CH₃NO₂分子在 Cu(111)面四个吸附位上25种吸附态进行了优化计算, 得到以 CH₃NO₂分子中的 -NO₂取向吸附在 Cu(111)面的桥位上, 且 CH₃NO₂分子中的 ONO 面与 Cu—Cu 键成60°时为最稳吸附态. 计算得到的这一稳定吸附态的吸附取向和吸附体系的态密度结果与我们的实验结果是一致的; 从吸附态的轨道成分分析表明, 吸附是通过 CH₃NO₂分子中 O 原子的2p 轨道与 Cu 的3d 轨道相互作用.

PACC: 8265; 3365; 7145N

一、引 言

铜是一种广泛应用的过渡金属催化剂, 它作为主催化剂在乙烯加氢、甲醇合成、水煤气转换等^[1-6]反应中具有很好的催化活性. 尤其在甲醇合成反应体系中, 对铜基催化剂 Cu 的作用原理已作系统的研究^[4, 6-8]. Cu 不同晶面上反应物的吸附实验和理论研究一直受到重视, 如 CHO, C₂H₂, NH₃, CO, CO₂ 和 H₂O 等在 Cu 面上的吸附研究^[9-11]. 但对一些同时含有 C, N, O, H 的化合物(如 CH₃NO₂)“大分子”吸附在 Cu(111)面上的实验和理论研究尚未见报道. 文献[12]对 CH₃NO₂在 Cu(111)面吸附用 LEED, AES 和 UPS 进行了实验研究, 本文用 CNDO/2半经验量子计算方法对 CH₃NO₂在 Cu(111)面上的吸附进行了研究, 优化计算得到了 CH₃NO₂在 Cu(111)面上吸附的最稳吸附态构型、吸附高度和吸附能. 计算结果表明: CH₃NO₂在 Cu(111)表面的吸附是以 -NO₂为取向吸附在 Cu 表面的桥位上, 且垂直于 Cu 表面的 ONO 面与 Cu—Cu 轴成交叉($\theta=60^\circ$)时为最稳构型, 其吸附高度为0.15 nm, 吸附能为1.9546 eV(188.59 kJ/mol); 从该稳定吸附态计算得到的态密度与 UPS 实验^[12]有很好的-致性; 从分子轨道成分分析该吸附态的结果表明, CH₃NO₂吸附在 Cu(111)表面主要是 Cu 的3d 轨道与 CH₃NO₂中 O 的2p 轨道相互作用.

二、计算方法与模型

本文用 CNDO/2全略微分重叠量子化学计算程序, 对 CH₃NO₂分子在10个 Cu 原子的

* 浙江省自然科学基金资助的课题.

(111)面上吸附行为的计算,所用参数取自文献[13]. 吸附模型按 CH_3NO_2 分子直立地在 10 个 Cu 原子的顶位、桥位和二个中心位(图1(a))上的吸附. 计算所取的吸附态分(1) CH_3NO_2 分子①以 $-\text{NO}_2$ 为取向, N 分别处在四个吸附位上(图1(b));②以 $-\text{NO}_2$ 为取向, O 分别处在四个吸附位上(图1(c));③以 $-\text{CH}_3$ 为取向, C 分别处在四个吸附位上(图1(d));(2) CH_3NO_2 分子以 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 为取向, ONO 面垂直于 Cu 表面, 且与 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键轴成 θ 角地吸附于 Cu 表面(图1(e))(俯视图);两者共 20 种吸附态. 计算中的几何尺寸, 铜的晶格常数为 0.254 nm, 硝基甲烷取自文献[14]数据.

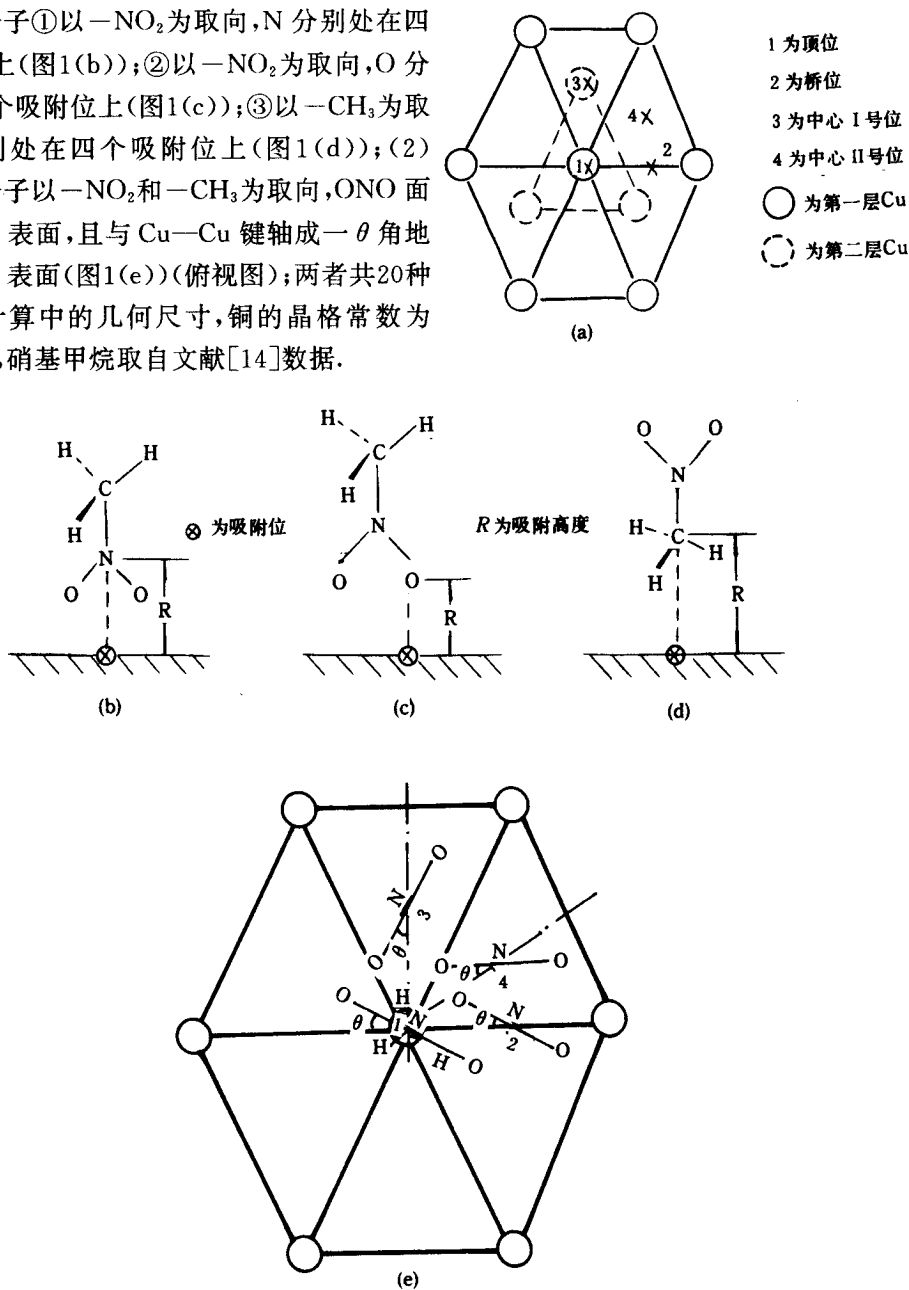


图1 吸附模型

- (a) 为四个吸附位;
(b), (c) 和 (d) 为 N, O 和 C 原子分别吸附在 Cu 表面四个吸附位;
(e) 为 N 和 C 原子分别吸附在 Cu 表面四个吸附位吸附(转动 θ)俯视图

三、计算结果与讨论

1. Cu_{10} 原子簇和 CH_3NO_2 的计算

Slater 等人^[15]用 SCF- X_α 方法计算了 Cu_3 原子簇的能级,与本文用 CNDO/2(全略微分重叠量子化学计算)方法计算的 Cu_{10} 原子簇能级间的比较和本文计算的态密度与 UPS 实验^[12]结果比较示于图2. 图2(a)是对 Cu 原子簇用 X_α 与 CNDO/2(全略微分重叠量子化学计算)两方法计算的能级比较,图2(a)中 SCF- X_α 方法计算的能级图是按文献[15]数据,以同一 E_F 基准下绘出. 从图2(a)可知,虽两方法所得能级的绝对值不同,但作一适当的位移后,两者间还是比较一致的. 本文的这一计算结果与 Rodriguez 等人^[16]用 INDO(间略微分重叠量子化学)计算结果相一致. 同样,考虑到功函数,计算得到的态密度图谱与 UPS 图谱比较,两者也有很好的一致性(见图2(b)).

对于 CH_3NO_2 分子,肖鹤鸣等人^[17]用 *ab initio* 作过计算,图3列出本文计算得到的键级和电子密度数据. 图3数据与 *ab initio*^[17]计算结果比较可知,虽两者的计算中所取几何尺寸稍有不同,但相对比较得到的结论是一致的.

从以上比较表明:用 CNDO/2(全略微分重叠量子化学计算)方法对 Cu 原子簇和 CH_3NO_2 分子的计算结果与 SCF- X_α (自洽 X_α 量子化学计算),*ab initio* 方法计算结果以及 UPS 实验结果之间,在相对比较中符合较好.

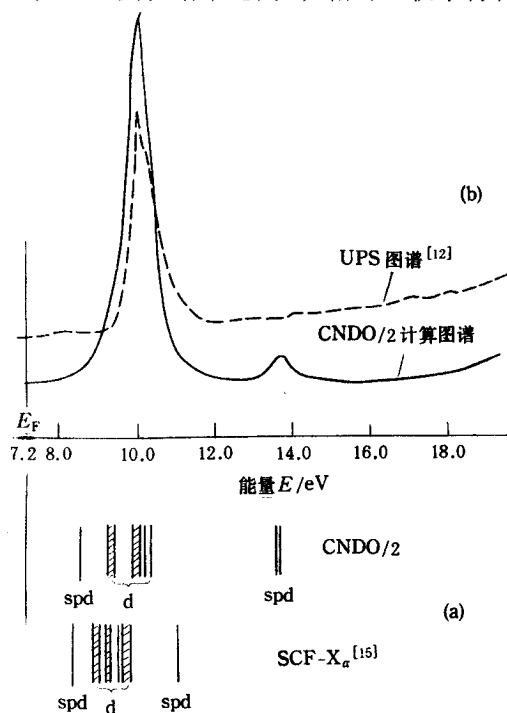


图2 Cu 原子簇计算值与实验结果比较

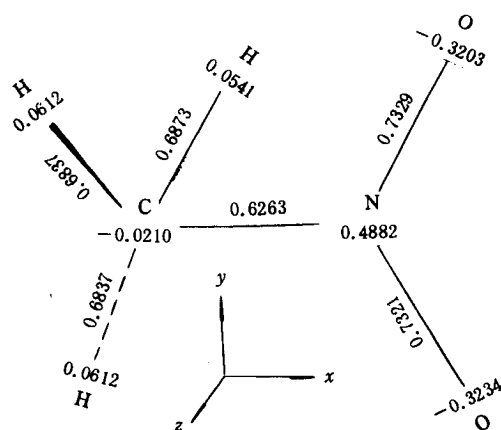


图3 CH_3NO_2 分子的电子密度和键级

2. 吸附产物稳定性构型的优化计算

对 CH₃NO₂ 分子在金属原子簇上吸附稳定性构型确定时,因 CH₃NO₂ 这种多原子的“大”分子可有多种情况向金属原子簇吸附的计算. 根据文献[12]实验研究,认为 CH₃NO₂ 以分子形式吸附. 其稳定性构型确定分以下几步优化计算:

1)CH₃NO₂ 分子不同取向吸附 按图1(b),(c),(d)的吸附模型,分别以 CH₃NO₂ 分子中的 N,O 和 C 原子直立地吸附在 Cu(111)的四个吸附位上,计算得到不同吸附高度(*R*)时的吸附总能量(*E*)(见图4(a)). 图4(a)的 a,b,c 组曲线分别表示 CH₃NO₂ 分子以 N,O 和 C 原子处在 Cu(111)面四个吸附位上12种吸附态的位能线.(注:图中阿拉伯数字编号与表1中相对应,其含义见表1. 下同)由图4(a)位能线可得每种吸附态的平衡吸附高度(*R*)、总能量(*E*)和吸附能(ΔE)(见表1中 a 栏). 从表1中 a 栏结果可知,在以 -NO₂ 为取向的吸附中,以 N 原子处在四个吸附位上时为较稳吸附.

表1 不同吸附态的吸附平衡高度(*R*)、吸附总能量(*E*)和吸附能(ΔE)

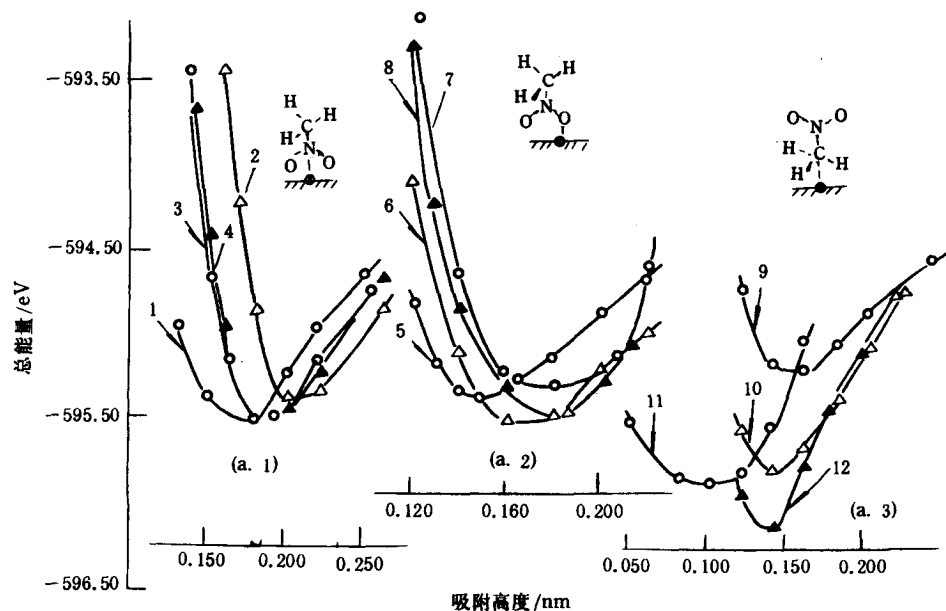
编号	吸附取向原子	吸附位	<i>R</i> _{平衡} /nm	<i>E</i> /eV	ΔE /eV	θ /deg
1	N	顶 位	0.180	-595.5321	-1.1952	0
2	N	桥 位	0.200	-595.4045	-1.0676	0
3	N	中心 I 号	0.180	-595.5250	-1.1881	0
4	N	中心 II 号	0.180	-595.5318	-1.1949	0
5	O	顶 位	0.150	-595.3853	-1.0485	0
6	O	桥 位	0.160	-595.5205	-1.1836	0
7	O	中心 I 号	0.180	-595.3147	-0.9778	0
8	O	中心 II 号	0.180	-595.5101	-1.1732	0
9	C	顶 位	0.160	-595.2112	-0.8743	0
10	C	桥 位	0.140	-595.8296	-1.4927	0
11	C	中心 I 号	0.100	-595.6805	-1.3436	0
12	C	中心 II 号	0.140	-596.1684	-1.8316	0
13	N	顶 位	0.180	-595.5615	-1.2246	75
14	N	桥 位	0.200	-595.5843	-1.2474	60
15	N	中心 I 号	0.180	-595.7122	-1.3735	90
16	N	中心 II 号	0.180	-595.8664	-1.5295	90
17	C	顶 位	0.180	-595.2112	-0.8743	0
18	C	桥 位	0.140	-595.8296	-1.5633	0
19	C	中心 I 号	0.100	-595.6805	-1.3436	0
20	C	中心 II 号	0.140	-596.1684	-1.8316	0
21	N	顶 位	0.160	-595.6742	-1.3372	75
22*	N	桥 位	0.150	-596.2915	-1.9546	60
23	N	中心 I 号	0.170	-595.7337	-1.3968	90
24	N	中心 II 号	0.180	-595.8664	-1.5295	90
25	C	桥 位	0.130	-595.9132	-1.5763	150

* 为最稳吸附态.

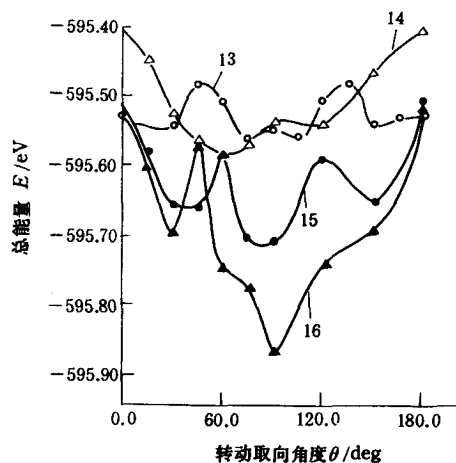
2)CH₃NO₂ 分子转动取向 根据表1中 a 栏的计算结果,取四个吸附位上 CH₃NO₂ 分子吸附以 -NO₂ 和 -CH₃ 为取向时较稳态(编号为1,2,3,4,9,10,11,12)的吸附高度(*R*),按图1(e)的吸附模型,改变角度(θ)(使 CH₃NO₂ 分子中每个 H,O 原子的位置平行于 Cu

(111)面而改变,C,N 不动)时吸附态的计算,得到总能量(E)与角度(θ)的关系曲线示于图4(b). 图4(b)中的位能线分别表示四个吸附位上 CH_3NO_2 分子以 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 为取向时的转动位能线,表1中 b 栏列出相应的平衡吸附数据.

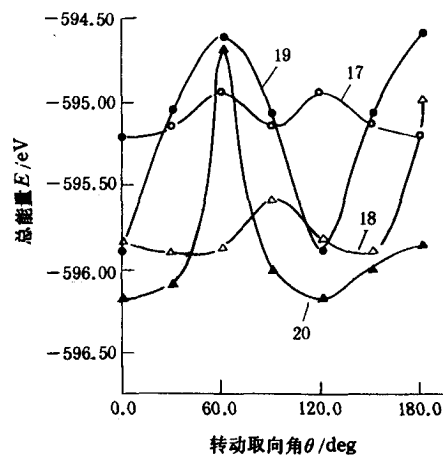
3)最稳吸附构型 仍以 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 为取向,取表1中 b 栏(编号为13,14,15,16,18)的平衡吸附 θ 值,计算得到 CH_3NO_2 分子在 Cu(111)面四个吸附位上不同高度(R)时的位能线(见图4(c)),表1中 c 栏列出每种吸附态的稳定吸附数据.



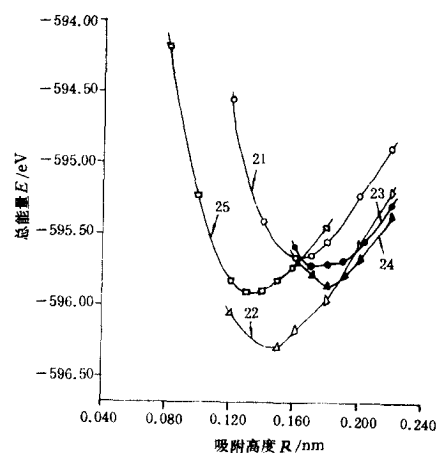
(a)为N,O和C原子分别在四个吸附位上



(b.1)为N原子在四个吸附位转动取向



(b.2)为C原子在四个吸附位转动取向



(c)为 N 和 C 原子分别在四个吸附位优化构型

图4 25种吸附态位能级

表2 稳定吸附态的部分原子轨道能量和原子轨道平均成分(%)^a

No ^b	E_o/eV	Cu			O	N	C	H
		3d	4s	4p	2p	2p	2p	1s
74	-2.6267		3.88(8) ^c	3.91(10)	2.47(1)			
73	-2.8200		5.22(5)	4.01(10)	2.89(2)			
	(LUMO)							
72	-6.5688		3.36(3)	5.05(9)	5.58(1)	4.99		
	(HOMO)							
71	-7.1943		3.08(4)	4.16(9)	4.06(2)	2.98		
70	-7.6034	5.93(1)	4.54(1)	4.36(2)	8.75(2)	15.61	3.79	5.38(2)
64	-8.8091	18.87(2)			5.63(1)			
59	-8.9589	7.92(4)			4.98(1)			
54	-9.1042	5.47(4)	2.93(2)	2.94(3)	6.45(1)	3.12	3.09	
53	-9.2391	3.77(6)		2.99(5)	6.84(2)	4.12	4.27	
50	-9.4357	11.92(2)			4.61(1)			
42	-9.6820	5.78(6)			3.77(2)			
35	-9.8982	13.68(3)			4.26(1)			
29	-10.1037	7.36(6)			4.26(1)			
28	-10.1632	5.28(4)			4.57(2)	3.07	3.25	
27	-10.3904	13.63(2)			4.60(1)			
23	-10.5705	7.41(5)			3.68(2)			
22	-10.6127	11.68(3)			4.87(2)	4.60	3.90	
19	-10.8382	7.39(4)			7.75(1)			
18	-10.9622	17.55(1)			6.11(2)	6.83	6.46	4.30(1)
17	-11.4375	3.81(1)	3.80(1)	4.42(2)	6.11(2)	6.34	12.13	14.25(2)
16	-11.4930	4.77(2)	3.71(2)	5.25(3)	5.66(2)		7.25	7.46(2)
15	-12.0703	3.80(2)	3.18(1)	3.12(1)	5.48(2)	3.69	10.97	10.91(2)

注:a 为原子轨道平均成分为 $\sum |C_i|^2 / N \times 100\%$, C_i 为波函数系数 ($|C_i| \geq 0.1$).

b 为表中所列的15—74原子轨道中未列轨道为 Cu 的3d 成分.

c 为表中数字分别为原子轨道平均成分(%)和 $|C_i| \geq 0.1$ 的原子数.

从表1的25种吸附态计算结果表明:CH₃NO₂分子在Cu(111)表面吸附是以—NO₂为取向吸附于Cu(111)面的桥位上,其吸附高度为0.15 nm,且CH₃NO₂分子的ONO面垂直于Cu表面,并与Cu—Cu轴成一角度($\theta=60^\circ$)时为最稳吸附构型.这一稳定吸附态时的总能量为-596.2915 eV,吸附能为1.9546 eV(188.59 kJ/mol).表2列出这一稳定吸附态的部分分子轨道能量(eV)和原子轨道平均成分(%),由表2可知CH₃NO₂分子在Cu(111)面吸附时,主要是CH₃NO₂分子中O原子的2p轨道与Cu的3d轨道相互作用.这一结论与文献[12]从实验得到“吸附作用是通过硝基甲烷的二个氧原子的p电子与衬底铜的d电子相互作用而形成的”的结论一致.

3. 吸附体系的态密度

利用态密度的计算公式^[18]: $DOS(E) = \sum_k [(\sigma/\pi) / \{(E-E_k)^2 + \sigma^2\}]$, 式中 σ 为常数, 取0.3^[19]. 计算得到CH₃NO₂在Cu(111)面吸附稳定构型时的吸附态密度谱图和吸附前后态密度的差谱图, 以及与实验的UPS谱图^[12]比较绘于图5中, 图5分别为实验和计算吸附谱图(曲线a, b)、吸附前后差谱图(曲线a', b'). 从图5比较表明: 当把计算谱图的 E_F 作一适当的移动(约7.2 eV), 得到的峰位与实验较为一致; 从图5的计算差谱图可得有结合能分别为7.5, 9.0, 10.5, 11.5和12.5 eV左右的峰位, 这些峰位与表2比较表明, 主要是由O原子的p轨道与Cu的d轨道相互作用而形成的.

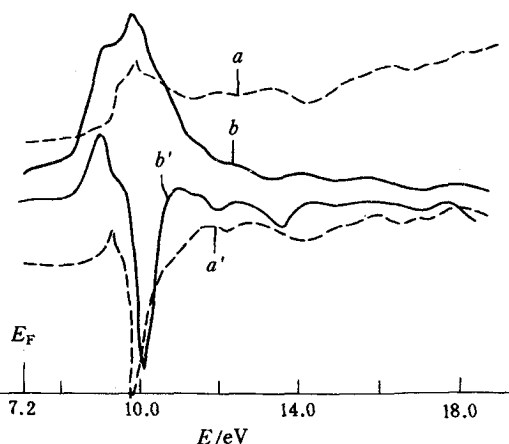


图5 吸附态的计算态密度与UPS谱图的比较
曲线a和a'分别为实验的UPS吸附谱图和差谱图;
曲线b和b'分别为计算的吸附态密度图和差谱图

四、结 论

本文用CNDO/2半经验量化计算方法对CH₃NO₂分子在Cu(111)面四个吸附位(顶位、桥位和二中心位)上的25种吸附态进行了优化计算, 得到吸附的稳定构型是以CH₃NO₂分子中的一NO₂取向于Cu(111)表面桥位上, 且CH₃NO₂分子具有一定的转向. 这一吸附态的情形与Bartran等^[20]NO₂附在Au(111)面的结论是相同的, 也与我们文献[12]的实验结果是一致的.

从稳定吸附态计算得到的态密度谱图与实验得到的UPS谱图比较表明: 当计算的谱图把 E_F 移动7.2 eV左右后, 两者的峰位置是比较一致的.

从稳定吸附态的吸附前后差谱图和稳定吸附态的轨道成分分析表明: CH₃NO₂分子在Cu(111)面的吸附作用主要是O原子的2p轨道与Cu的3d轨道相互作用产生的.

感谢蔡国强老师在本文计算过程中所给予的帮助.

[1] R. J. Kokes, Acc. Chem. Res., 6(1973), 226.

- [2] F. G. Dwyer, *Catal. Rev.*, **6**(1972), 261.
- [3] K. Klier, *Adv. Catal.*, **31**(1982), 243.
- [4] Y. Amenomiya & T. Tagawa, "Proceedings of the International Congress on Catalysis", Verlag Chemiz, Weinheim, Vol. II (1984), p. 557.
- [5] 张强、徐征、千载虎, 催化学报, **10**(1989), 22.
- [6] H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, *J. Catal.*, **69**(1981), 487.
- [7] O. Y. Prudnikova, *et al.*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**(1980), 413.
- [8] 陈林枫、黄开辉, 催化学报, **10**(1989), 14.
- [9] J. A. Rodriguez & C. T. Campbell, *Surf. Sci.*, **197**(1988), 567.
- [10] 于恒泰、袁维富, 高等学校化学学报, **8**(11)(1987), 1004.
- [11] 韩云竹、赵成火、杨光辉, 催化学报, **11**(1990), 33.
- [12] 张训生、杜志强, 真空科学与技术, 待发表.
- [13] 王志中、李向东, 半经验分子轨道理论和实践(北京, 科学出版社, 1981).
- [14] A. P. Cox, S. Waring, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**(1972), 10.
- [15] J. C. Slater, K. H. Johnson, *Phys. Today*, **34**(1974), 34.
- [16] J. A. Rodriguez & C. T. Campbell, *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 2161.
- [17] 肖鹤鸣、江明, 化学学报, **47**(1989), 1164.
- [18] Ru-Hong Zhou, Dan-Hua Shi, Bei-Lin Cao, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**(1992), 2429.
- [19] Dobler, U *et al.*, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 2532.
- [20] M. E. Bartran, B. E. Koel, *Surf. Sci.*, **213**(1989), 137.

A STUDY OF THE CHEMISORPTION OF CH₃NO₂ ON Cu(111) SURFACE

DU ZHI-QIANG

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027

ZHANG XUN-SHENG

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

(Received 3 January 1993)

ABSTRACT

The chemisorption of CH₃NO₂ on Cu(111) surface has been studied by the semiempirical quantum mechanical method (CNDO/2) of cluster models. The results indicate that the bridge site of Cu(111) is preferable for CH₃NO₂ adsorption, the orientation of CH₃NO₂ adsorption is that —NO₂ points downward to the Cu surface, and the angle between the plane ONO and Cu-Cu bond is 60°. The orientation of adsorption and the density of states calculated by CNDO/2 calculation are in agreement with the experimental results. The analyses of atomic orbital percentages show that CH₃NO₂ adsorption is the result of interaction of 2p atomic orbitals of O for CH₃NO₂ with 3d atomic orbitals of Cu.

PACC: 8265; 3365; 7145N