

NO 在 Y_n ($n = 1-12$) 团簇表面的解离性吸附*姚建刚^{1)†} 官宝安¹⁾ 王渊旭²⁾

1) (烟台南山学院基础教学部, 烟台 265713)

2) (河南大学计算材料科学研究所, 开封 475004)

(2013年7月18日收到; 2013年10月15日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论中的广义梯度近似, 在考虑自旋多重度的情况下, 对 $Y_n\text{NO}$ ($n = 1-12$) 团簇进行了构型优化, 以及稳定性和成键特性分析, 结果表明: $n = 5, 7, 8, 10$ 时, NO 吸附使相应的 Y_n 团簇基态结构发生了明显变化, 吸附后, 所有尺寸中的 N—O 键长明显伸长, 振动频率减弱, 表明 NO 在 Y_n 团簇表面发生的是解离性吸附, N—Y, O—Y 键的共同作用使 $Y_n\text{NO}$ 团簇具有很大的吸附能; 特别是 $n = 3, 5, 8$ 时, N—O 键断裂, 吸附能值分别为 9.92, 9.24, 9.82 eV. $Y_n\text{NO}$ 和 Y_n 的二阶能量差分变化趋势表明, NO 吸附对 Y_n 团簇稳定性和成键特性均产生较大影响. N, O 原子 sp^3 轨道杂化时孤对电子的出现导致 N—O 键断裂, 增强了 N—Y 和 O—Y 间的成键能力, 使 $Y_3\text{NO}$, $Y_5\text{NO}$, $Y_8\text{NO}$ 团簇表现出了很好的稳定性.

关键词: 团簇, NO 吸附, 基态结构, 稳定性

PACS: 36.40.Cg, 31.15.ae, 31.15.E-

DOI: 10.7498/aps.62.243601

1 引言

研究小分子 H_2 , O_2 , CO 等在金属表面的吸附行为具有重要的科学意义和应用价值, 一直是表面及催化科学的热点领域之一. 理论研究在解释吸附机理以及实验现象等方面发挥着重要的作用, 近年来人们给予了更多的关注^[1-8]. 小分子 NO, 由于最外层分子轨道 $2\pi^*$ 键存在未配对电子, 相比其他分子而言, 其吸附机理更具多样性和复杂性. 因此, 关于 NO 吸附的理论研究也多见报道. 通过研究 NO 在中性及带正负电的 Au(111), Au(100), Au(310) 以及 Au/Au(111) 表面的吸附规律, 发现 NO 在 Au(111) 表面几乎不吸附, 而在 Au/Au(111) 表面的吸附能高达 0.89 eV. 同时, 金表面增加或减少一个电子时, 吸附能有明显变化^[9]. NO 在 O 预吸附 Ir(100) 的吸附和解离行为表明, 桥位和顶位的 NO 在表面存在两种解离通道, 其中由桥位和顶位扩散至平行空位, 继而发生 N—O 键断裂生成 N 原子和 O 原子为解离的主要通道^[10]. Sun 等^[11]

发现, NO 吸附在 $\text{LaFeO}_3(010)$ 表面时, 主要与 Fe 原子 d 轨道相互作用而成键. Ghosh 等^[12] 研究了 NO 吸附在 Rh 团簇表面的电子性质和磁性, 发现 NO 在 Rh 团簇表面的吸附强度远大于吸附在金属 Rh(100) 和 Rh(111) 的表面. 但是, NO 吸附却导致了 Rh 团簇磁矩的明显减小. Danilczuk 等^[13] 报道了 $[\text{Li-NO}]^+$ 体系的结构与电子性质, 发现体系的最终结构与 O 原子配位数有关. NO 在 Pt(111) 表面的解离比较困难, 必须克服 2.29 eV 的势垒^[14]. 而 NO 在 $\text{CuCr}_2\text{O}_4(100)$ 表面的 4 个顶位吸附研究表明, Cu 和 Cr 为活性吸附位, 吸附能分别为 98.1 和 92.9 kJ/mol, 且 N 端比 O 端更有利于活性位的吸附^[15].

提高催化效率是研究小分子吸附行为的重要课题, 而催化效率的高低与吸附能密切相关. 但上述的相关理论研究多数给出的吸附能的值都很小, 与之相对应的 NO 的 N—O 键长变化值也很小, 表明 NO 在金属及其氧化物表面发生的仅是简单的物理吸附. 另外, 上述理论研究更多地关注 NO 在固体表面的吸附机理, 而在团簇表面的吸附行为很

* 山东省高等学校科技计划 (批准号: J12LJ54) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yjg0323@126.com

少报道, 仅有上文所述的 NO 在 Rh 团簇表面的理论研究, 但其所研究的尺寸又太小, 仅为 5 个原子, 不能进一步发现尺寸增大时的吸附机理。

钇作为一种过渡金属, 在许多领域有重要的应用^[16,17]. 已有研究表明, 过渡金属钇 (Y) 作为一种重要的催化剂, 在表面及吸附领域有很好的应用前景^[18]. 然而, 不论是钇团簇还是固体, 其吸附小分子的理论研究至今未见报道. 鉴于此, 本文运用密度泛函理论, 在较大范围内研究了 NO 在 Y_n ($n = 1—12$) 团簇表面的吸附机理. 结果表明, 在所研究的尺寸内, Y_nNO 表现出了巨大的吸附能. 特别是 $n = 3, 5, 8$ 时, 吸附能值超过了 9 eV, 这在团簇吸附小分子的已有理论研究中, 吸附能的值是最大的. 希望我们的计算结果能为相关研究提供有意义的借鉴.

2 计算方法

采用密度泛函理论 (DFT) 下的广义梯度近似 (GGA), 用 DMOL³ 软件包^[19] 对全部结构进行构型优化和电子性质计算. 在 GGA 方案中, 选择 PBE (Perdew Burke and Ernzerhof) 交换相关函数^[20], 采用 DSPP (DFT-based relativistic semicore pseudopotential) 基组进行计算^[21]. 在计算过程中, 电子结构计算以体系的能量是否收敛为判据, 精度优于 10^{-5} a.u.. 结构优化以梯度、位移和能量是否收敛为判据, 梯度和位移均优于 10^{-3} a.u., 能量收敛精度优于 10^{-5} a.u..

为了验证所用方法的有效性, 首先计算了二聚体 Y_2 的磁矩 ($4\mu_B$)、频率 (178.4 cm^{-1}), 与实验值 ($4\mu_B, 184.4\text{ cm}^{-1}$)^[22] 符合较好, 键长 (0.2976 nm) 也与其他理论结果相近^[23,24]. 对于优化后的自由 NO 分子, 计算得到的键长为 0.1164 nm, 与实验值 0.1151 nm^[25] 十分接近, 给出的频率 (1897.64 cm^{-1}) 也与实验结果 (1876 cm^{-1})^[26] 符合得很好, 说明所用方法对该体系是合适的.

3 结果与讨论

3.1 基态结构

为了确定 Y_nNO ($n = 1—12$) 团簇的基态构型, 我们首先用同样方法计算得到了 Y_n ($n = 1—13$) 团簇的基态结构和其他亚稳态构型, 与已有报道给出

的计算结果相比, 基态构型基本一致^[23]. 然后在所得 Y_n 团簇平衡结构的基础上, 分别在 Y_n 的端位、桥位、空位吸附 NO, 对所得构型在 GGA 方案下进行几何优化和频率分析, 对于有虚频的结果, 通过结构的适当调整进行再优化, 直至频率为正, 以确保得到的是稳定结构. 在 Y_n ($n = 1—13$) 及 Y_nNO ($n = 1—12$) 团簇的所有构型中, 把能量最低且振动频率为正的稳定结构定为基态结构. 在计算过程中, 对所有构型均充分考虑了自旋多重度. 但结果表明, Y_nNO ($n = 1—12$) 基态团簇在 n 为奇数时, 为自旋单重态, n 为偶数时为自旋双重态. 为了更好地反映 NO 吸附对 Y_n 团簇基态结构的影响, 图 1 同时给出了 Y_n ($n = 2—12$) 和 Y_nNO ($n = 1—12$) 团簇的基态构型.

$n = 1$ 时, Y_nNO 的构型为等腰三角形结构 (图 1 未给出), 其中 N—Y (2.107 nm) 键长和 Y—O 键长 (2.097 nm) 近似相等. 此时 N—O 键长为 0.1348 nm. 计算未得到线性结构. $n = 2$ 时, N 原子吸附在两个 Y 原子中间桥位, 而 O 原子位于 N, Y 原子中间. 与 $n = 1$ 相比, N—O 键略有伸长, 为 0.1375 nm. $n = 3$ 时情况发生很大变化, N 原子吸附在三个 Y 原子组成的平面中央, 而 O 原子吸附在 Y—Y 桥位中央却倾向于远离 N 原子, 表明 N—O 原子间存在排斥力. 事实上, 计算得到的 N—O 原子间距明显增大, 为 0.2796 nm. 与优化的 NO 分子的 N—O 键 (0.1164 nm) 相比, 伸长两倍多. Y_4NO 为 Y_4 基态基础上的 NO 空位吸附, N 原子吸附在三个 Y 原子中央而 O 原子位于两个 Y 原子桥位, 此时 N—O 键长为 0.1441 nm.

Y_5 的基态结构为对称性为 C_{3v} 的三角双锥结构, 但 NO 吸附使其发生了根本改变. 结果表明, N 原子吸附四个 Y 原子底面中央, 而 O 原子位于两个 Y 原子桥位的四角锥结构为 Y_5NO 的最低能量结构. 而且, N—O 原子间距为 0.2967 nm, 比 Y_3NO 团簇的 N—O 间距还长 0.07 nm. $n = 6$ 时, 吸附并未改变 Y_6 的基态构型, N 原子位于三个 Y 原子的面位中央, O 原子吸附于两个 Y 原子桥位, 此时 N—O 键长分别为 0.1448 nm. $n = 7, 8$ 时, NO 吸附使 Y_7, Y_8 的基态结构发生了根本改变. Y_7 基态为五角双锥构型, 但 Y_7NO 则是在 Y_6NO 的基础上一个 N 原子侧面戴帽形成的. 此时 N—O 键长相比 $n = 6$, 略有缩短, 为 0.1445 nm. Y_8 的基态为双戴帽的四角双锥, 而 N 原子位于四个 Y 原子底面, 而 O 原子

吸附于三个 Y 原子侧面的反四棱柱结构为 Y_8NO 的最低能量结构, 与 Y_8 的双戴帽四角双锥构型相比, 发生了根本性的改变. 特别是此时 N—O 原子间距为 0.3129 nm, 与自由的 NO 分子相比, 伸长接

近 3 倍, 很显然, 此时 N—O 相互作用可以忽略. 从 $n=9$ 开始, 除 $Y_{10}NO$ 结构明显扭曲外, 主团簇基本框架没有明显改变, 且 N—O 键长值变化不大, 约为 0.143 nm.

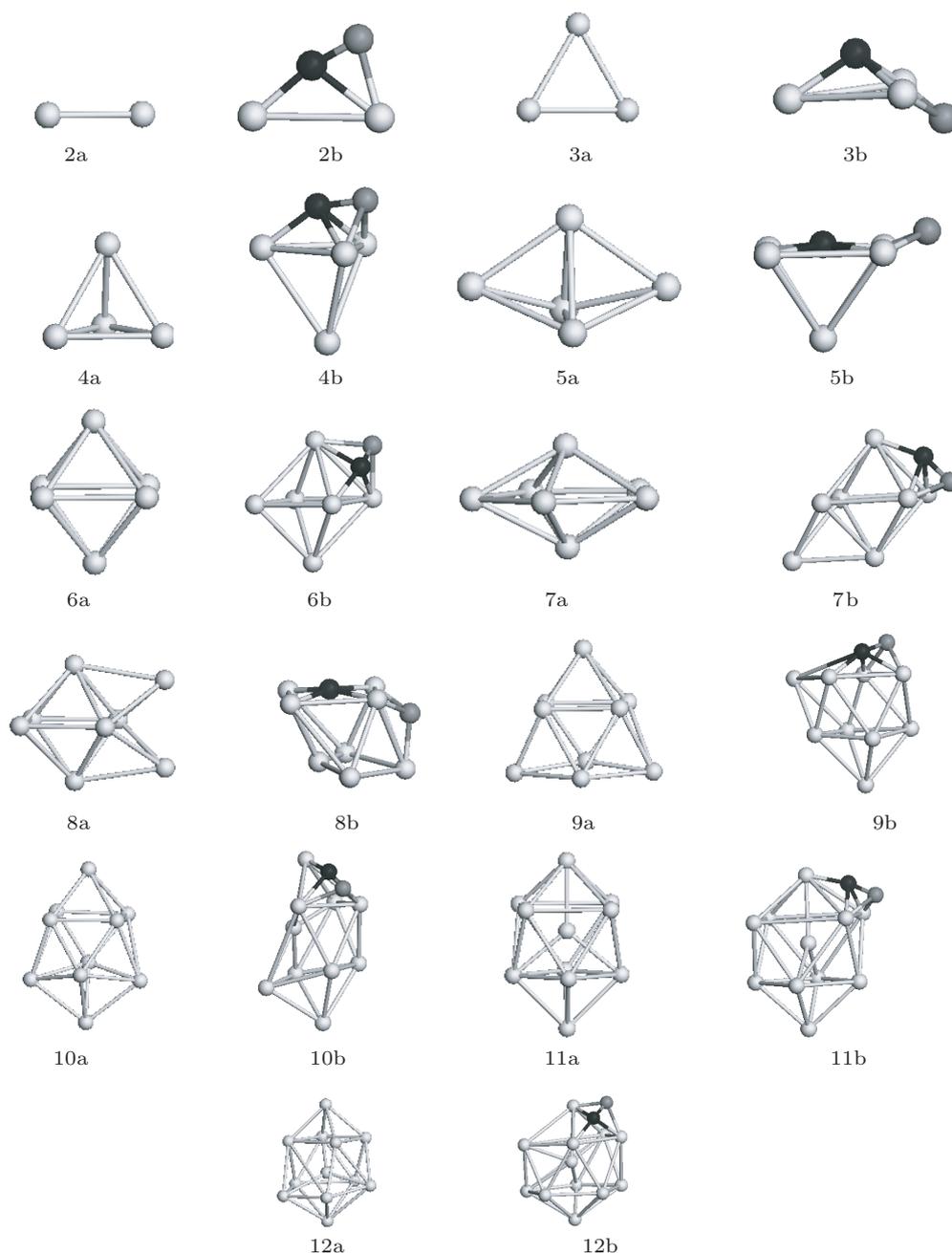


图 1 $Y_n (n=2-12)$ 团簇的基态结构和 $Y_nNO (n=1-12)$ 团簇基态结构 (深色球表示 N 原子, 浅色球表示 O 原子 na, nb 分别为 Y_n 和 Y_nNO 基态结构)

可以看出, NO 吸附在 Y_n 团簇表面时, N, O 原子倾向于同时与最近邻 Y 原子成键. 而且在多数情况下, N 原子吸附在三个 Y 原子空位中央而 O 原子位于两个 Y 原子桥位中央. 这是可以理解的, 因为 NO 最外层分子轨道为反键的 $2\pi^*$ 轨道存在一个未

配对电子, 其贡献主要来源于 N 原子. 因此在与 Y 原子相互作用时, N 原子倾向于与更多的 Y 原子成键. 这与 NO 吸附在 $CuCr_2O_4(100)$ 表面的情况是相似的, 即 N 端比 O 端更有利于活性位的吸附 [15].

同时, 与优化后的自由 N—O 键长相比

(0.1164 nm), 吸附后, N—O 键长明显变长 (1.348—3.127 nm), 表明吸附后 N—O 键被削弱, N—O 分子被活化了, 而且与 NO 吸附在其他金属表面相比^[9-15], 活化程度明显增强. 特别是在 $n = 3, 5, 8$ 时, N—O 原子间距分别为 0.2796, 0.2967, 0.3127 nm, 此时 N—O 键已经断裂, 为明显的解离性吸附.

3.2 吸附强度和稳定性

为了讨论 NO 吸附于 Y_n 团簇表面的吸附效率, 我们重点关注两个物理量. 其一, 体系的吸附能 Δ^1 , 它反映了 Y_n 团簇与 NO 分子相互作用的强弱, 其值越大, 说明 NO 分子更易于吸附在团簇表面, 吸附效率越高. 其公式定义如下:

$$\Delta^1 = -[E(Y_nNO) - E(Y_n) - E(NO)]. \quad (1)$$

其二, 体系的分裂能 Δ^2 , 它反映了 Y_{n-1} 团簇在吸附一个 NO 分子后, 持续与 Y 原子相互作用的能力, 直至体系增大到块体, 从而能更好地反映出 Y 在团簇与固体过渡阶段的吸附能力的变化. 其公式定义如下:

$$\Delta^2 = -[E(Y_nNO) - E(Y_{n-1}NO) - E(Y)]. \quad (2)$$

图 2 同时给出了 Δ^1 和 Δ^2 随体系尺寸增大的变化规律. 可以看出, 吸附能 Δ^1 随 n 的增大并不是简单的线性关系, 表现出了明显的尺寸依赖性. $n = 1$ 时 Δ^1 值较小 (约为 3.206 eV); $n = 2, 4, 6, 7, 9$ 时, 吸附能的值基本稳定 (约为 5.7 eV); 而 $n = 10, 11, 12$ 时, 主团簇结构趋向于形成正二十面体构型, 此时对应着吸附能值约为 6.2 eV; $n = 5, 8$ 时, 如前文所述, N 原子倾向于与相邻的四个 Y 原子成键, 同时伴随着 N—O 键的断裂, 导致主团簇 Y_5 和 Y_8 基态构型发生根本改变. 这种改变增强了主团簇与 NO 分子的相互作用, 体系表现出了巨大的吸附能, 其值分别为 9.238 和 9.816 eV. 另外发现, $n = 3$ 时, 吸附并没有改变 Y_3 基态构型, 但吸附同样导致 N—O 键断裂, 吸附能值高达 9.917 eV.

Δ^2 也可以理解为在团簇范围内 NO 分子可与多少个 Y 原子相互作用的能力. 可以看出, $n = 10, 11, 12$ 时, 其值基本稳定在 3.5 eV. 可以预测, 在形成稳定的正二十面体结构后, 分裂能 Δ^2 的值基本稳定, 由此过渡到固体金属 Y 吸附 NO, 其应用前景值得期待. 同样, $n = 3, 5, 8$ 时, 体系的分裂能值很大 (7.342, 6.632, 7.464 eV). 其整体变化趋势与 Δ^1 基本一致.

为了进一步讨论 Y_nNO 团簇的相对稳定性以及吸附对 Y_n 主团簇稳定性的影响, 图 3 同时给出了 Y_n 和 Y_nNO ($n = 1-12$) 团簇的有限二阶能量差分随体系尺寸变化规律. 其公式定义如下:

$$\Delta_2E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n), \quad (3)$$

其中 $E(n)$ 为 Y_nNO 的总能量.

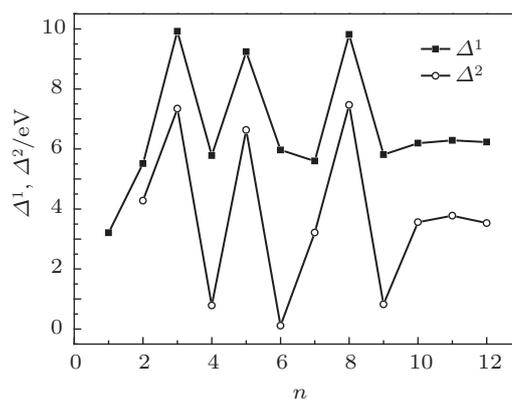


图 2 Y_nNO ($n = 1-12$) 基态团簇的吸附能和分裂能

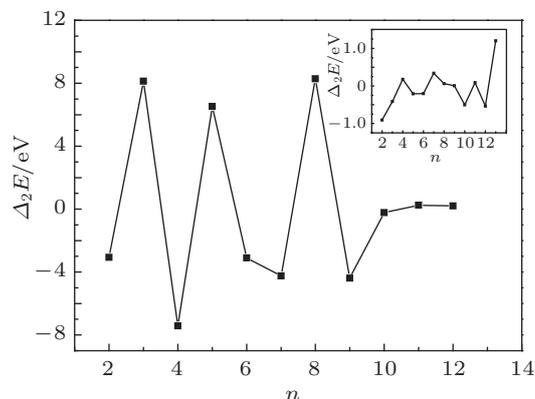


图 3 Y_n (插图) 和 Y_nNO ($n = 1-12$) 基态团簇的有限二阶能量差分 Δ_2E 随尺寸的变化规律

众所周知, Δ_2E 是反映团簇稳定性的一个很敏感的量, 其值越大, 说明对应的团簇越稳定. 由图 3 可以看出, 在 $n = 1-12$ 范围内, Y_n 团簇稳定性较好的尺寸为 $n = 4, 7, 9, 11, 13$. 很显然, 这种稳定性主要与体系的密堆积的结构效应有关^[21]. 然而, 吸附 NO 以后, 情况发生改变. Y_nNO 团簇的 Δ_2E 也呈现出明显的峰谷振荡变化, $n = 3, 5, 8$ 时各对应一峰值, 说明 Y_3NO, Y_5NO, Y_8NO 与其近邻相比, 稳定性好, 即 $n = 3, 5, 8$ 是团簇的幻数. 这与团簇在 Δ^1 和 Δ^2 表现出来的稳定性规律完全一致. 但是结合上文分析可知, 与 Y_n 相比, Y_nNO 的稳定性不是结构效应所致, 应该来源于 Y_n 团簇与 NO 分子相

互作用的能力.

3.3 频率分析

研究团簇吸附小分子时,分析键长与频率是研究体系催化能力的重要步骤.图4同时给出了 Y_nNO 团簇中NO的N—O原子间距及振动频率随尺寸增大的变化规律.可以看出,吸附后,除 $n=3, 5, 8$ 外,N—O原子间距约为0.14 nm与优化后自由的NO分子的N—O键长(0.1164 nm)相比,伸长约20%.与之对应的N—O振动频率则表现出了相反的变化趋势.除 $n=1, 2$ 频率较大(1037.88 cm^{-1} , 1064.21 cm^{-1}),在其他对应尺寸,振动频率值基本稳定在 900 cm^{-1} ,与自由NO分子振动频率(1897.64 cm^{-1})值相比,减小量达到了50%.表明吸附后,N—O键被削弱,N—O振动频率发生明显红移.

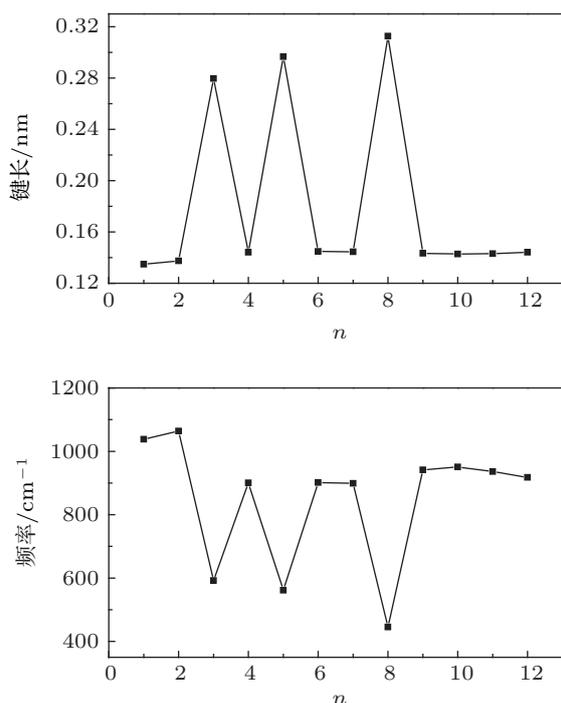


图4 Y_nNO 基态团簇中N—O原子间距(上图)、振动频率(下图)随尺寸的变化规律

特别是, $n=3, 5, 8$ 时,N—O原子间距分别为0.2796, 0.2967, 0.3127 nm,与之对应的频率值为592.34, 561.67, 445.67 cm^{-1} ,与自由NO分子相比,变化量甚至达到了300%,与前文得出的结论($n=3, 5, 8$ 时N—O键断裂,N—O间无相互作用)完全一致.

3.4 成键特性及电荷转移

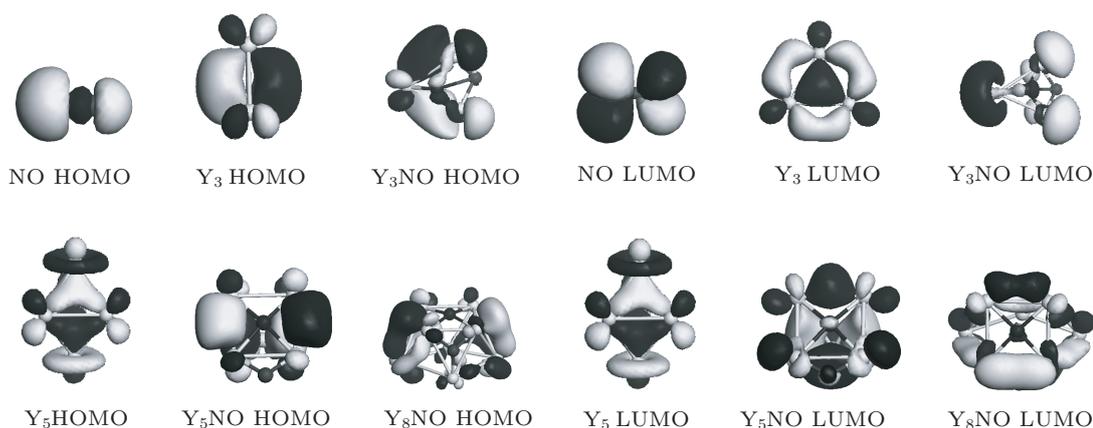
表1给出了N—Y和O—Y的最近邻键长,以及N原子和O原子密立根电荷布居数.图5给出了自由NO分子以及 $n=3, 5, 8$ 时 Y_nNO 的最高占据轨道(HOMO)、最低未占据轨道(LUMO)图,以进一步说明吸附对成键特性的影响.

表1 $Y_nNO(n=1-12)$ 团簇基态结构中N—Y最近邻键长(L_1),O—Y最近邻键长(L_2),N原子(Q_1)和O原子(Q_2)密立根电荷布居数

n	L_1/nm	L_2/nm	Q_1/e	Q_2/e
1	0.2107	0.2097	-0.279	-0.404
2	0.1998	0.2090	-0.454	-0.451
3	0.2066	0.2046	-0.929	-0.819
4	0.2086	0.2215	-0.561	-0.545
5	0.2014	0.2051	-1.007	-0.829
6	0.2094	0.2236	-0.580	-0.549
7	0.2008	0.2216	-0.566	-0.549
8	0.2025	0.2122	-0.970	-0.905
9	0.2079	0.2190	-0.569	-0.549
10	0.2064	0.2224	-0.556	-0.535
11	0.2091	0.2242	-0.572	-0.537
12	0.2114	0.2217	-0.570	-0.549

由图5可以看出,对于自由NO分子,其HOMO, LUMO为典型的 σ 键和反 π 键.但图5显示,吸附以后, Y_3NO, Y_5NO, Y_8NO 团簇的N—O间无电子云分布,表明N—O间无相互作用.反而N—Y, O—Y间出现了明显的 σ 键的特征.另外,对于主团簇 Y_n ,NO吸附使其成键特性发生根本改变.例如, Y_5 分子轨道(HOMO及LUMO)为典型的 $d(z^2)$ 原子轨道重叠形成的 σ 键轨道特征,但NO吸附以后, Y_5 构型改变,N, O原子p轨道参与成键形成的 σ 键特征比较明显,同时电子云空间取向也发生明显变化,成键情况较为复杂.其他尺寸团簇情况相似(多数图中未给出),即NO吸附导致主团簇成键特性发生改变.

由表1可以看出,N原子和O原子在成键过程中都得到了电子,而且N原子得到电子数略大于O原子得到电子数,同时,N—Y最近邻键长也比相应的O—Y键长要短,表明NO吸附后,N—Y间成键能力略大于O—Y键,这与前面构型分析的结果是一致的.

图5 NO, Y_3 , Y_5 , Y_3NO , Y_5NO , Y_8NO 基态团簇的 HOMO 和 LUMO

另外, 在 $n = 3, 5, 8$ 时, N, O 得到电子数明显增加, 与其他尺寸相比, 电子数增加将近一倍. 此时, 我们特别关注 O—Y 键长的变化, 因为在已有的 NO 吸附的体系中, 一般是 N 端吸附为主, O 端吸附为辅^[9-15]. 但是表 1 数据表明, Y_3NO , Y_5NO 的 O—Y 键长 (0.2046, 0.2051 nm) 在所有尺寸中最短. $n = 8-12$ 时, Y_nNO 团簇的倾向是形成正二十面体构型, 此时 Y_8NO 中 O—Y 键长 (0.2122 nm) 亦为最短. 说明 $n = 3, 5, 8$ 时, O—Y 间相互作用明显增强, 而三个尺寸的 N—O 原子间距却最大 (N—O 键已经断裂). 我们认为, 这可能与 NO 吸附时, N, O 原子的 sp^3 轨道杂化时出现的孤对电子有关.

以 Y_3NO 为例, NO 吸附在 Y_3 表面时, N, O 原子以 sp^3 杂化方式分别形成四个杂化轨道, 其中 N 原子的三个单电子轨道与近邻的三个 Y 原子成键后, 还有一对孤对电子不参与成键. 而 O 原子四个杂化轨道中两个单电子轨道与近邻的两个 Y 原子成键后, 还有两对孤对电子不参与成键. 根据价电子对互斥理论, 孤对电子与孤对电子间存在最大的排斥力^[27], 由此导致了 N, O 原子间距急剧增大. 事实上, 由 Y_3NO 的 N, O 原子位置也可看出, O 原子位于近邻的两个 Y 原子右下方, 表明 N, O 原子间存在较大斥力, 其最终结果导致了 N—O 键的断裂, 自然也增强了 O 原子与 Y 原子的成键概率. 从图 5 给出的 HOMO, LUMO 轨道图也可看出, N—O 间几乎看不到电子云的分布, 这与表 1 给出的 N—O 键长的局域最大值也完全一致.

$n = 5, 8$ 时, 情况略有不同, 表现为 O 原子剩余的两对孤对电子与成键的 N—Y 轨道存在的较大斥力, 同样使 N—O 原子间距变大, O 原子与 Y 原子成键概率增大, O—Y 相互作用增强, 从而使相应

团簇具有更好的稳定性.

总之, $n = 3, 5, 8$ 时, N, O 原子同时发生 sp^3 杂化, 电子云重新排布, 有利于 N—Y 键和 O—Y 键的增强. 而此时孤对电子的出现, 导致 N—O 键断裂, 增加了 N, O 原子与 Y 原子的成键概率, 进一步增强了体系的稳定性.

4 结论

采用密度泛函理论中的广义梯度近似, 在考虑自旋多重度的情况下, 对 Y_nNO ($n = 1-12$) 团簇进行了结构优化、稳定性和成键特性分析. 结果表明:

- 1) n 为奇数时, Y_nNO 的基态构型为自旋单重态, n 为偶数时, 为自旋双重态;
- 2) 多数情况下, N 原子倾向于面位吸附而 O 原子倾向于桥位吸附, 而且 $n = 5, 7, 8, 10$ 时, 吸附使相应的主团簇基态结构发生了显著变化;
- 3) NO 吸附后, N—O 键长伸长, 振动频率减弱, 表明 NO 分子被活化了, 特别是 $n = 3, 5, 8$ 时, N—O 原子间距显著增大, N—O 键断裂, 为典型的解离性吸附;
- 4) N—Y 和 O—Y 键的共同作用使 Y_nNO 团簇表现出了很大的吸附能, 特别是 Y_3NO , Y_5NO , Y_8NO 的吸附能值超过了 9 eV;
- 5) Y_nNO 和 Y_n 的二阶能量差分变化趋势截然不同, 表明 NO 吸附对主团簇稳定性和成键特性影响较大;
- 6) $n = 3, 5, 8$ 时, N, O 原子 sp^3 轨道杂化时孤对电子的出现, 导致 N—O 键断裂, 增加了 N—Y, O—Y 间的成键概率, 对 Y_3NO , Y_5NO , Y_8NO 团簇的稳定性产生了重要影响.

- [1] Guo L 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 3458
- [2] Li W J, Yang H H, Chen H S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 053601 (in Chinese) [李文杰, 杨慧慧, 陈宏善 2013 物理学报 **62** 053601]
- [3] Fang C H, Shang J X, Liu Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047101 (in Chinese) [房彩虹, 尚家香, 刘增辉 2012 物理学报 **61** 047101]
- [4] Zhang X R, Wang Y Y, Li W J, Yuan A H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 053603 (in Chinese) [张秀荣, 王杨杨, 李维军, 袁爱华 2013 物理学报 **62** 053603]
- [5] Kuang X J, Wang X Q, Liu G B 2010 *Catal. Lett.* **137** 247
- [6] Tian F Y, Shen J, Wang Y X 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 1616
- [7] Wang Y J, Wang C Y, Wang S Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 036801
- [8] Li M, Zhang J Y, Zhang Y, Wang T M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 067302
- [9] Wang Y Y, Zhang D J, Liu C B 2011 *Sci. China Chem.* **54** 194
- [10] He C Z, Wang H, Huai L Y, Liu J Y 2013 *Chem. J. Chinese Univ.* **34** 946 (in Chinese) [何朝政, 王会, 淮丽媛, 刘靖尧 2013 高等学校化学学报 **34** 946]
- [11] Sun L H, Hu J F, Gao F, Zhang Y J, Qin H W 2011 *Physica B* **406** 4105
- [12] Ghosh P, Pushpa R, de Gironcoli S, Narasimhan S arxiv: **0709** 4365
- [13] Danilczuk M, Lund A 2010 *Chem. Phys. Lett.* **490** 205
- [14] Lü B, Linghu R F, Song X S, Li Y F, Yang X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 226801 (in Chinese) [吕兵, 令狐荣锋, 宋晓书, 李应发, 杨向东 2012 物理学报 **61** 226801]
- [15] Xu X L, Chen W K, Wang X, Lu C H, Li Y 2007 *Chinese J. Inorg. Chem.* **23** 1375 (in Chinese) [徐香兰, 陈文凯, 王霞, 陆春海, 李奕 2007 无机化学学报 **23** 1375]
- [16] Osterberg U, Margulis W 1986 *Opt. Lett.* **11** 516
- [17] Xu C, Ai X 2001 *Int. J. Ref. Mater. Hard Mater.* **19** 85
- [18] Patel D, Liddle S T, Mungur S A, Rodden M, Blake A J, Arnold P L 2006 *Chem. Commun.* **10** 1124
- [19] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Delley B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155125
- [22] Fang L, Chen X, Shen X, Liu Y, Lindsay D M, Lomabrdi J R 2002 *Low Temp. Phys.* **26** 752
- [23] Yuan H K, Chen H, Kuang A L, Ahmed A S, Xiong Z H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174412
- [24] Walch S P, Bauschlicher Jr C W, 1983 *Chem. Phys. Lett.* **94** 290
- [25] Lide D R 1998 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton: CRC Press) p9
- [26] Herzberg G 1946 *Molecular Spectra and Molecular Structure ii Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (New York: Lancaster Press) p365
- [27] Lin M H, Xie Z X 2008 *Structural Chemistry* (Beijing: Science Press) pp119–121 (in Chinese) [林梦海, 谢兆雄 2008 结构化学 (北京: 科学出版社) 第 119—121 页]

Dissociative adsorptions of NO on Y_n ($n = 1-12$) clusters*

Yao Jian-Gang^{1)†} Gong Bao-An¹⁾ Wang Yuan-Xu²⁾

1) (Department of Basic Education, Yantai Nanshan University, Yantai 265713, China)

2) (Institute of Computational Materials Science, Henan University, Kaifeng 475004, China)

(Received 18 July 2013; revised manuscript received 15 October 2013)

Abstract

The geometry structures, stabilities and chemical bonding properties of the $Y_n\text{NO}$ ($n = 1-12$) clusters are studied in the generalized gradient approximation based on the density functional theory with the consideration of spin multiplicities. The results show that NO adsorption changes the basic frameworks of the corresponding Y_n clusters with $n = 5, 7, 8, 10$. The obvious elongation of N—O bond length and the attenuate vibrational frequency indicate that the adsorption of NO on Y_n cluster can be regarded as the dissociative adsorption. The chemical bondings of N—Y and O—Y both simultaneously play an important role in enlarging the adsorption energy of $Y_n\text{NO}$ clusters. Specially, $Y_3\text{NO}$, $Y_5\text{NO}$, and $Y_8\text{NO}$ have the giant adsorption energies (9.92, 9.24, and 9.82 eV) coupled with the break of the N—O bond. The calculated second-order energy differences suggest that the NO adsorption has influences on the stabilities and bonding properties of Y_n clusters. The appearance of the couple electrons, arising from the sp^3 hybridization of N and O atom, not only leads to the fracture of N—O bond, but also enhances the ability to form N—Y bond and O—Y bond, which has important effects on the high stabilities of $Y_3\text{NO}$, $Y_5\text{NO}$, and $Y_8\text{NO}$ clusters.

Keywords: clusters, NO adsorption, basic structures, stabilities

PACS: 36.40.Cg, 31.15.ae, 31.15.E—

DOI: 10.7498/aps.62.243601

* Project supported by the Science and Technology Program of High Education of Shandong Province, China (Grant No. J12LJ54).

† Corresponding author. E-mail: yjg0323@126.com