文章编号：1001-3555(2007)05-0463-06

周期性密度泛函理论研究 NO 在 CuCl(111) 表面上的吸附

王　霞[1]，邓昭浦[2]，孙宝珍[1]，徐香兰[1]，陈文凯[1*]
(1. 福州大学　化学系，福建 福州 350002；2. 浙江瑞安市质量检测院，浙江 瑞安 325204)

摘　要： 运用广义梯度密度泛函理论(GGA)的 RPBE 方法结合周期平板模型，在 DNP 基组下，研究了 NO 以 N 端和 O 端两种吸附取向在 CuCl (111)表面上的吸附. 通过对不同吸附位和不同覆盖度下的吸附能和几何构型参数的计算和比较发现：NO 吸附在 CuCl (111)表面 Cu 原子上的 top 位时为稳定的吸附；覆盖度为 0.25 mL 时吸附比较稳定；NO 的 N 端吸附比 O 端吸附更有利，N 端吸附时为化学吸附，O 端吸附时为物理吸附. 布居分析结果表明整个吸附体系发生了从 Cu 原子向 NO 分子的电荷转移，且 O 端吸附时电荷转移更多. N 端吸附和 O 端吸附时，N－O 键的伸缩振动频率均红移，同时 O 端吸附时红移更多.

关　键　词： 密度泛函理论；吸附；NO；CuCl (111)表面
中国分类号： O643　　**文献标识码：** A

近年来，由于氮氧化物(NO_x)给生态环境造成了严重危害[1~4]，因此氮氧化物的脱除已成为众多实验和理论研究工作者最感兴趣的课题之一. 从热力学数据来看，在较低温度下，相对于 N_2 和 O_2，NO 是不稳定的，催化分解法应是除去 NO 的最简便的方法[5~7]. Cu^+ 是 NO 吸附和催化分解的活性中心[8~10]，尽管化学环境对 Cu^+ 催化活性有一定的影响，但是对 CuCl 表面结构的研究仍有利于进一步了解一价配位未饱和 Cu^+ 的电子结构. 目前，NO 在一价配位未饱和 Cu^+ 上的吸附也进行了多方面的研究. M. Casarin 等人[11]用密度泛函结合簇模型方法计算了 NO 以不同取向在 Cu_2O(111)表面上的吸附，发现 N 端吸附更强(N 端模式的吸附能高达 163 kJ/mol，O 端模式的吸附能为 71 kJ/mol)，且伸缩振动频率发生红移；P. Treesukol 等人[12]用簇模型的方法计算了 NO 和 CO 在 Cu^+ 分子筛上的吸附，计算表明 N 端吸附更强，所得的吸附能为 92.4 kJ/mol，且伸缩振动频率红移；Davidova M. 等人[13]用密度泛函理论计算了 NO 在沸石上的 Cu^+ 的吸附情况，吸附后 NO 的伸缩振动频率发生红移；Umamaheswari V 等人[14]用电子顺磁共振光谱的方法研究了 NO 在 Cu^+ 分子筛上的吸附，结果表明 NO 分子稳定吸附在 Cu^+ 上. 但是由于实验中采用的 Cu^+ 的复杂性和实验表征手段的局限性，要从实验上给出 NO 分子在 Cu^+ 表面的具体吸附位及吸附构型较为困难，所以我们从理论上研究了 NO 分子与 CuCl 表面之间的相互作用. 本文采用密度泛函理论结合周期平板模型方法，模拟 NO 在 CuCl(111)表面的吸附行为. 对 NO 在 CuCl(111)面上的不同吸附位和不同覆盖度下的吸附模式进行构型优化和频率以及布局分析的计算，讨论了两种吸附取向下(N 端和 O 端)各吸附位的稳定性和吸附能以及伸缩振动频率的变化情况，并通过布居分析表明整个吸附体系中电荷的转移情况.

1 模型和计算方法

CuCl 属面心立方构型[15]，a = 0.54057 nm，Cu 和 Cl 均采取四面体配位形式. 本文在计算中选取 CuCl(111)-1 × 1，CuCl(111)-2 × 2 和 CuCl(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$六层平板厚度来讨论 NO 分别以 N 端和 O 端在 CuCl(111)面的吸附情况. CuCl(111)- 1 × 1，

收稿日期： 2006-11-07；**修回日期：** 2007-03-21.
基金项目： 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(10676007)，福建省重大专项基金(2005HZ01-2-6)，福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划和福州大学科技发展基金(2005-XQ-03)资助项目.
作者简介： 王　霞，女，生于 1981 年，硕士生.
* 通讯联系人，Tel：(0591)87893235-8313；Fax：(0591)87892522；E-mail：qc2008@fzu.edu.cn.

CuCl(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$和 CuCl(Ⅲ)-2×2 超晶胞模型如图 1 所示.

采用广义梯度密度泛函理论和平板模型方法模拟 NO 在 CuCl(111)面的吸附，所有计算由 Dmol^3 软件包[16]实现. 密度泛函理论被证明在几何优化和过渡态计算中是非常可靠的[17~25]，因此我们采用密度泛函理论中的 RPBE 方法. 计算时 Cu 原子内层电子由有效核势(ECP)代替，价电子波函数用双数值基加极化函数(DNP)展开，Cl 、N 和 O 原子采用全电子基组. Brillouin-zone 积分的 Monkhorst-Pack 网络参数设为 4×4×1，Methfessel-Paxton smearing 设为 0.005 Ha；结构优化以能量、位移和力收敛为判据，收敛阀分别为 1.0×10^{-5}a.u、5×10^{-4} nm 和 2×10^{-3}Ry/a.u. 构型优化时底物全部固定. 优化得到的自由 NO 分子的 N－O 键长为 0.1168 nm，与实验值 0.1151 nm[26] 比较接近. 相邻两层平板间的真空层厚度为 1 nm，以确保平板间的分子间相互作用足够小.

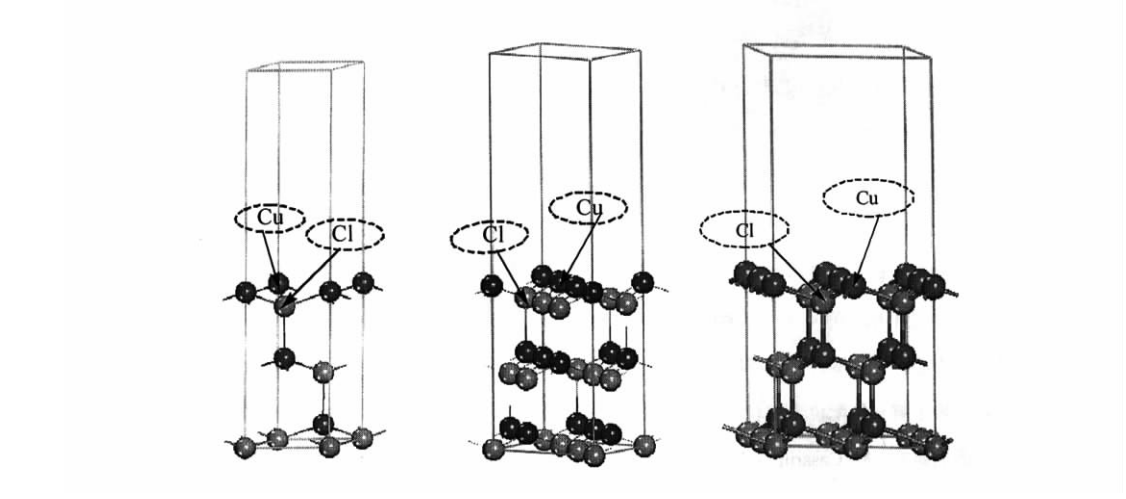

图 1 CuCl(111)-1×1，CuCl(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$和 CuCl(111)-2×2 超晶胞模型

Fig. 1 Supercell models of CuCl(111)-1×1，CuCl(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ and CuCl(111)-2×2

吸附能定义为吸附前后各物质中能量的变化，其大小可以表示吸附体系的稳定性.

$$E_{ads} = E_{NO} + E_{substrate} - E_{(NO+substrate)}$$

其中 E_{NO}和 $E_{substrate}$分别表示吸附前 NO 分子和底物的能量，$E_{(NO+substrate)}$ 表示吸附后体系的总能量. 吸附能的负值表示发生吸附的可能型和吸附的程度(吸附能的相反数即通常定义的结合能).

2 结果和讨论

2.1 NO 分子的计算

首先通过不同方法计算 NO 分子的键长和离解能来验证我们所选方法的可靠性. 计算结果列于表 1 中. 由表 1 可见，GGA-RPBE 的计算值更接近实验值，因此在以下计算中选取 GGA-RPBE 方法.

表 1 NO 分子的键长和结合能

Table 1 Bond length and binding energy of free NO molecule

Method	R_{N-O}(nm)	BE (kJ/mol)
LDA-PWC	0.1154	824.0
LDA-VWN	0.1154	822.1
GGA-PW91	0.1163	730.4
GGA-BP	0.1165	709.2
GGA-PBE	0.1164	732.3
GGA-BLYP	0.1169	701.5
GGA-VWN-BP	0.1165	708.2
GGA-RPBE	0.1168	693.8
Exp.	0.1151[27]	627.2[28]

2.2 不同吸附位的吸附活性比较

根据 NO 质心在 CuCl(111)面的投影位置，可以采取的吸附模式有顶位(Top site)、穴位(Hollow site)、桥位(Bridge site)、氯位(Cl site)，具体的吸附形式见图 2.

吸附构型优化计算表明，无论是 N 端还是 O 端吸附，NO 分子稳定构型均是以 N－O 键轴垂直于表面方式吸附，即吸附构型局部是 C_{3v} 对称性. 表 2 给出了覆盖度为 0.33 个单层(0.33 mL)时吸附构型的几何参数和相应的吸附能.

由表 2 可见，对于同一吸附位，N 端吸附要远比 O 端吸附更稳定，N 端吸附时的吸附能的大小顺序为 top > hollow > bridge > Cl，而 O 端吸附时吸附能相差不大. 吸附能愈大，吸附分子与底物之间的吸附键愈强，由此可见 NO 在 top 位的吸附最强. 只有 NO 以 N 端吸附在 top 位，hollow 位，bridge 位时，吸附能才大于 40 kJ/mol，为化学吸附，NO 以 O 端吸附时的吸附能明显小于 40 kJ/mol，只是物理

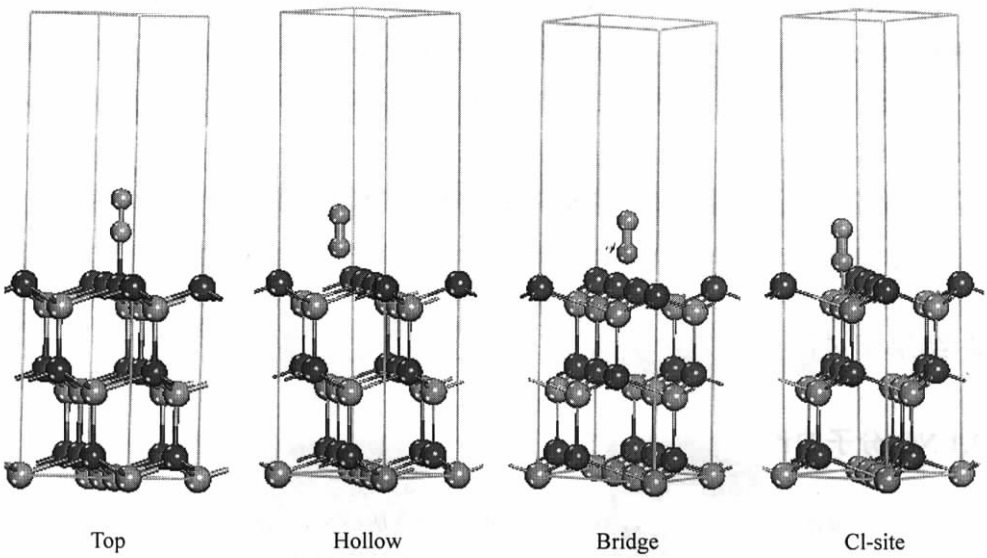

图 2 计算模型示意图

Fig. 2 Calculation models

(Big circles (black) represent Cu atoms, big circles (light) represent Cl atom, small circles (light) represent O and N atoms)

表 2 不同吸附位的几何构型参数和结合能(0.33 mL)

Table 2 The predicted geometrical parameter and the binding energies at the four selected sites

	Top site		Hollow site		Bridge site		Cl site	
	N-end	O-end	N-end	O-end	N-end	O-end	N-end	O-end
R_{s-l}(nm)	0.1922	0.2161	0.2652	0.2881	0.2594	0.2811	0.3026	0.3335
R_{N-O}(nm)	0.1199	0.1209	0.1204	0.1209	0.1204	0.1205	0.1188	0.1191
Eads/(kJ·mol^{-1})	72.7	21.4	62.4	23.5	62.3	22.4	33.3	16.6

吸附. 因此，NO 以 N 端吸附在 top 位的吸附模式在能量上最为有利，为稳定的吸附构型.

NO 在 CuCl(111)表面的 top 位的吸附使 N－O 键键长相对于自由 NO 分子明显增长. 可见 NO 在 top 位的吸附造成了 NO 键削弱，有利于 NO 的进一步解离，O 端吸附与 N 端吸附相比较而言对 N－O 键的削弱程度会更大一些；从吸附高度来看，NO 在 top 位吸附时的吸附高度明显小于其它 3 个吸附位，hollow、bridge 和 Cl 这三个吸附位的吸附高度大于或趋近于相应原子的范德华半径和(Cu、N 和 O 原子的 van der Waals 半径分别为0.140、0.155和0.152 nm)[24]，吸附键越短，吸附越强，因此进一步说明了 NO 分子在 top 位上的吸附更稳定. 且 N 端吸附的吸附键长比 O 端吸附时短，表明 N 端比 O 端更有利于吸附，和上面通过能量分析得出的结论一致.

2.3 不同覆盖度下的吸附活性的比较

综合上述分析，NO 在 top 位上吸附最稳定，因此以下仅讨论 top 位上的吸附. 我们对覆盖度为 0.25、0.33、0.50、0.67 mL 和 1.00 mL 的构型分别进行构型优化. 在 CuCl(111)-2×2 超晶胞上垂直吸附一个 NO 分子时覆盖度为 0.25 mL；在 CuCl(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$超晶胞上垂直吸附一个 NO 分子时覆盖度为 0.33 mL；在 CuCl(111) -2×2 超晶胞上垂

直吸附两个 NO 分子时覆盖度为 0.50 mL；在 CuCl(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$超晶胞上垂直吸附两个 NO 分子时覆盖度为 0.67 mL；在 CuCl(111)-1×1 超晶胞上垂直吸附一个 NO 分子时覆盖度为 1.00 mL. NO 分子分别以 N 端和 O 端在 CuCl(111)表面吸附平衡的几何构型参数如表 3 所示.

由表 3 可见，随着覆盖度的增加吸附能减小，且 N 端吸附的吸附能大于 O 端吸附的吸附能. 吸附能的计算结果显示：NO 分子以 N 端吸附时的吸附能均大于40 kJ/mol，为化学吸附，NO分子以O端吸附时的吸附能均小于 40 kJ/mol，只是物理吸附. 因此覆盖度为 0.25 mL 且 NO 分子以 N 端吸附时的吸附构型为稳定的构型. 值得注意的是，覆盖度为 1.00 mL 时的吸附能偏大，这是由于随覆盖度的增大，NO 分子间的距离减小，使分子之间存在相互作用力，吸附后的体系能量降低，从而使吸附能偏大.

表 3 NO 分子在 CuCl(111)表面平衡吸附的几何构型参数

Table 3 The predicted geometrical parameters for NO adsorption over CuCl(111) surface

Coverage(θ)	0.25		0.33		0.50		0.67		1.00	
(mL)	N-end	O-end	N-end	O-end	N-end	O-end	N-end	O-end	N-end	O-end
R_{s-l}(nm)	0.1923	0.2148	0.1922	0.2161	0.1906	0.2267	0.1907	0.2404	0.1923	0.2175
R_{N-O}(nm)	0.1202	0.1212	0.1199	0.1209	0.1190	0.1192	0.1187	0.1188	0.1185	0.1194
Eads (kJ/mol)	74.4	23.0	72.7	21.4	50.8	−6.3	50.5	−5.2	65.2	17.8

NO 键长的计算结果显示：吸附后的 NO 分子的 N－O 键长相对于自由 NO 分子的 N－O 键长的都有不同程度的伸长. NO 分子以 N 端吸附且覆盖度为 0.25 mL 时的 N－O 键长变化较大，可见吸附后 NO 的 N－O 键削弱，有利于 NO 的进一步解离，O 端吸附与 N 端吸附相比较而言对 N－O 键的削弱程度会更大一些. 从吸附高度来看，NO 分子以 N 端吸附时吸附高度随覆盖度变化不明显，差别比较小. NO 分子以 O 端吸附时吸附高度随覆盖度的增加吸附高度有所增大. 且 N 端吸附时的吸附键长比 O 端吸附时短，表明 N 端比 O 端吸附更有利，和上面的能量分析结果一致.

2.4 布居分析

综合上述分析，0.25 mL 下 NO 在 CuCl(111)表面的吸附最稳定，是化学吸附，吸附物与底物之间存在化学相互作用，而其它几种吸附模式的吸附能相对比较小，有的吸附是物理吸附，吸附物与底物之间存在很弱的化学相互作用或者不存在化学相互作用. 因此下面主要讨论 0.25 mL 下的 NO 分子的布居分析和伸缩振动频率.

表 4 给出了 NO 分子以两种吸附取向(N 端和 O 端)吸附在 CuCl(111)表面上时 N 原子和 O 原子的 Mulliken 电荷密度. 两种吸附取向下 O 原子和 N 原子所带的电荷都发生了变化，且 O 原子的电荷的变化值更大一些，这是因为 O 原子电负性较大，吸引电子的能力更强. 吸附后 NO 所带的净电荷为负，说明电子由 Cu 原子向 NO 分子转移. 化学吸附键的形成主要是 Cu 的 d 轨道和 NO 的反键 π 轨道间的相互作用，由于 Cu 的 d 轨道是全填满电子的轨道，而 NO 的反键 π 轨道是未填满电子的轨道，所以只是 Cu^+ 的 d 轨道上的电子反馈给 NO 的 π^* 轨道，造成 N－O 键伸长，频率红移，同时由表 4 可以看出，O端吸附时电荷转移更多，这主要是因为 O 端吸附时 NO 分子是以电负性比较强的 O 原子接近底物，使得更多的电荷转移到 NO 分子的 π^* 轨道，造成 N－O 键的削弱，所以氧端吸附时 NO 分子的键长变化更大. 田扬超等人[8]的计算结果表明，NO 在 Cu^+ 上吸附时，电子由底物向 NO 反馈. 我们对 NO 吸附时电荷转移的分析结果与该报道一致.

表 4 NO 分子中 N 原子和 O 原子的 Mulliken 电荷密度

Table 4 The Mulliken charges for N and O atoms in NO molecule

	N-end	O-end	Free NO
q_N	0.013	−0.017	0.050
q_O	−0.118	−0.184	−0.050
q_{NO}	−0.105	−0.201	0.00

2.5 NO 的伸缩振动频率分析

计算得到的自由 NO 分子的伸缩振动频率为 1 877 cm^{-1}，与实验值(1 876 cm^{-1}[25])非常接近. 以 N 端吸附在 CuCl(111)表面的 NO 分子的伸缩振动频率为 1 656 cm^{-1}，以 O 端吸附在 CuCl(111)表面的 NO 分子的伸缩振动频率为 1 513 cm^{-1}，和自

由的 NO 分子相比，均发生了红移，同时，氧端吸附时红移较多. 由上面的分析可以看出，O 端吸附时电荷转移更多，转移的电荷填充在 NO 分子的 π^* 轨道上，使 NO 分子中 N－O 键削弱的程度较大，所以与 N 端吸附相比较而言，O 端吸附时 NO 分子的伸缩振动频率红移较多，这和上述讨论的结果是一致的.

3 结　　论

对 NO/CuCl(111)体系的计算结果表明，在所讨论的四个吸附位中，top 位为活性吸附位，吸附能最大，吸附之后 NO 的 N－O 键长伸长，且 N 端吸附比 O 端吸附更为有利，其余的吸附位的吸附方式从能量上看均不利，有的只是简单的物理吸附；不同覆盖度下的吸附结果表明，随覆盖度的增加吸附愈困难，所讨论的几种覆盖度中，0.25 mL 下的吸附最稳定；布居分析结果表明整个吸附体系发生了从 Cu 原子向 NO 分子的电荷转移，同时氧端吸附时电荷转移更多；振动频率计算结果表明，相对于自由的 NO 分子，吸附后的 NO 分子均发生了红移，且氧端吸附时红移更多.

参考文献：

[1] Brand H V, Redondo A, Hay P J. *J. Phys. Chem.* B [J], 1997, **101**(39): 7 691 ~ 7701

[2] Xu Xue-yan (涂学炎), Tian Kai (田　凯), Dai Shu-shan (戴树珊). *Chem. J. Chin. Univer.* (高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(12): 2 354 ~ 2 356

[3] Sun Yue-ming (孙岳明), Yang Ping (杨　萍), Cao Ai-nian (曹爱年), *et al*. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2001, **17**(8): 761 ~ 764

[4] Ruggiero C E, Carrier S M, Antholine W E, *et al*. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1993, **115**(24): 11 285 ~ 11 298

[5] Zhu Yue-xiang (朱月香), Wei Ji-ying (尉继英), Xie You-chang (谢有畅). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2000, **14**(3): 166 ~ 170

[6] Zhu Yue-xiang (朱月香), Xie You-chang (谢有畅), Tang You-qi (唐有祺). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1997, **18**(1): 64 ~ 67

[7] Zhu Y X (朱月香), Xie Y C (谢有畅). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 1999, **13**(4): 265 ~ 270

[8] Iwamoto M, Yahiro H, Mizuno N, *et al*. *J. Phys. Chem.* [J], 1992, **96**(23): 9 360 ~ 9 366

[9] Ding Bo (丁　波), Sun Yue-ming (孙岳明), Zhang Yuan (张　远). *Comput. Appl. Chem.* (计算机与应用化学) [J], 2003, **20**(5): 583 ~ 586

[10] Jia M J, Zhang W X, Wu T H. *J. Mol. Catal.* A [J]. 2002, **185**: 151 ~ 157

[11] Casarin M, ittadini A. *Surf. Sci.* [J], 1997, **387**(1 ~ 3): L1079 ~ L1084

[12] Treesukol P, Limtrakul J, Truong T N. *J. Phys. Chem.* B [J], 2001, **105**(12): 2 421 ~ 2 428

[13] Davidova M, Nachtigallova D, Nachtigall P. *J. Phys. Chem.* B [J], 2004, **108**: 13 674 ~ 13 682

[14] Umsmsheswari V, Hartmann M, Poppl A. *J. Phys. Chem.* B [J], 2005, **109**(4): 1 537 ~ 1 546

[15] Baenziger N C, Modak S L, Fox C L. *Jr. Acta Crystallogr. Sect.* C [J], 1983, **39**: 1 620 ~ 1 623

[16] (a) Delley B. *J. Chem. Phys.* [J], 1990, **92**(1): 508 ~ 517
(b) Delley B. *J. Chem. Phys.* [J], 2000, **113**(18): 7 756 ~ 7 764

[17] Su M D, Chu S Y. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**(17): 4 229 ~ 4 237

[18] Cao Mei-juan (曹梅娟), Chen Wen-kai (陈文凯), Liu Shu-hong (刘书红), *et al*. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2006, **27**(3): 223 ~ 227

[19] Chen Wen-kai(陈文凯), Cao Mei-juan (曹梅娟), Liu Shu-hong (刘书红), *et al*. *Acta Phys . Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2005, **21**(8): 903 ~ 908

[20] Yin X, Han H, Kubo M, Miyamoto A. *Theor. Chem. Acc.* [J], 2003, **109**(4): 190

[21] Sun Bao-zhen (孙宝珍), Chen Wen-kai (陈文凯), Xu Xiang-lan (徐香兰). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2006 , **22**(9): 1 126 ~ 1 131

[22] Liu Shu-hong (刘书红), Chen Wen-kai (陈文凯), Cao Mei-juan (曹梅娟), *et al*. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2006, **27**(1): 55 ~ 59

[23] Liu Jia-wen (刘佳雯), Liu Ying (刘　颖), Liu Yue (刘　跃). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2006, **20**(1): 51 ~ 56

[24] Liu Shu-hong (刘书红), Chen Wen-kai (陈文凯), Cao Mei-juan (曹梅娟), *et al*. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J] , 2006, **20**(1): 46 ~ 50

[25] lv Ren-qing (吕仁庆), Qiu Guang-min (邱广敏), Liu Chen-guang (刘晨光). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J] , 2006, **20**(2): 142 ~ 148

[26] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M], Boca Raton: CRC Press, 2000. 9

[27] Mei Song-wei (麦松威), Zhou Gong-du (周公度), Li Wei-ji (李伟基). Advanced Structural Inorganic Chem-

istry.（高等无机结构化学）[M] 北京：北京大学出版社，2001.101
[28] Herzberg G.. Molecular Spectra and Molecular Structure Ⅱ Infrared and Roman Spectra of Polyatomic Molecules [M]. New York：Lancaster，1946. 365

A DFT Study on the Adsorption of NO over CuCl (111) Surface

WANG Xia[1], DENG Zhao-pu[2], SUN Bao-zhen[1], XU Xiang-lan[1], CHEN Wen-kai[1]*
(1. *Department of Chemistry*, *Fuzhou University*, *Fuzhou* 350002, *China*;
2. *Ruian Institute of Testing for Qulity and Technical Supervision*, *Ruian* 325204, *China*)

Abstract: The adsorption of NO molecule on CuCl (111) surface has been studied with periodic slab model by RPBE approach of GGA within the framework of density functional theory (DFT). Two molecular orientations, N-end and O-end, over various adsorption sites, top, hollow, bridge and Cl site of CuCl (111) surface have been considered. Two molecular orientations under different coverage of CuCl (111) surface also have been considered. The optimized results indicate that the N-end adsorption models are more stable than the O-end ones. The adsorption of N-end modes over CuCl (111) surface are chemisorption while the adsorption of O-end modes over CuCl (111) surface are physical adsorption. The N-O stretching vibrational frequencies are significantly red-shifted upon coordination for N-end. The population analysis indicates that the charges transfer from Cu atoms to NO molecule.
Key words: DFT; Periodic slab model; Nitrogen oxide; Adsorption; CuCl (111) surface