

Rh(111)表面上 CO 和 O 共吸附的密度泛函理论计算研究

杨明媚^{1,2}, 包信和¹, 李微雪¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用密度泛函理论对 Rh(111)表面上 CO 和 O 的吸附和共吸附进行了系统的研究, 计算了三类不同的共吸附结构. 从吸附能和化学位移的角度, 通过与已有实验结果对比, 推断出可能存在的吸附构型. CO 和 O 之间存在较大的排斥作用, 在表面上竞争吸附. 电子结构分析发现, 这种排斥作用来源于 CO 和 O 之间与 Rh 的 *d* 轨道成键的竞争. 用密度泛函理论计算的化学位移与实验测量结果一致, 说明化学位移的理论计算能辅助对表面结构的预测.

关键词: 密度泛函理论; 一氧化碳; 氧; 吸附; 化学位移

中图分类号: O643 文献标识码: A

A Density Functional Theory Study on Co-adsorption of CO and O on Rh(111) Surface

YANG Mingmei^{1,2}, BAO Xinhe¹, LI Weixue^{1*}

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: CO and O adsorption and co-adsorption on Rh(111) surfaces were studied by density functional theory calculations. Three types of co-adsorption systems, $(2 \times 2)(\text{CO} + \text{O})$, $(2 \times 2)(2\text{CO} + \text{O})$, and $(2 \times 2)(\text{CO} + 2\text{O})$, were considered from energy, geometry, work function, and chemical shift points of view. The interactions between CO and O are repulsive, which is explained in terms of bonding competition. The calculated chemical shift of CO and O agrees well with experimental studies, which convince that it is a powerful method to predict the adsorption from theoretical chemical shifts.

Key words: density functional theory; carbon monoxide; oxygen; adsorption; chemical shift

CO 在金属催化剂上氧化为 CO_2 是汽车尾气处理中的一个重要反应. 另外, CO 是甲醇燃料电池中不可避免的产物, 容易对金属电极造成毒化. 因此, 通过氧化反应去除 CO 成为提高电池效率的一个必要步骤. 基于以上原因, CO 在金属(如 Rh, Pt, Ni 和 Ru 等)表面的吸附和氧化得到了广泛的研究^[1~6].

人们通过低能电子衍射(LEED)、X 射线光电子能谱(XPS)和反射吸收红外光谱等实验手段对 CO 与 O 原子在 Rh(111)上的吸附及共吸附状态进

行了表征^[1~3]. Schwegmann 等^[1]通过 LEED 实验发现, CO 和 O 共吸附后形成了 $(2 \times 2)(\text{CO} + \text{O})$ 和 $(2 \times 2)(2\text{CO} + \text{O})$ 结构, 前者构型中 CO 吸附于顶位, 后者构型中两个 CO 分子分别处于顶位和 hcp 三重谷位, 而 O 原子始终吸附于 fcc 三重谷位. Jaworowski 等^[2]采用 LEED 及 XPS 表征实验发现, 除以上两种结构外, 还存在第三种结构 $(2 \times 2)(\text{CO} + 2\text{O})$. 他们详细测定了各体系中 CO 和 O 的 C 1s 和 O 1s 化学位移数值, 认为共吸附前后 C 和 O 元素的化学位移变化很小.

收稿日期: 2007-07-20. 第一作者: 杨明媚, 女, 1981 年生, 博士研究生.

联系人: 李微雪. Tel: (0411) 84379996; E-mail: wxli@dicp.ac.cn.

基金来源: 中国科学院“百人计划”; 国家自然科学基金(20503030, 90206036).

本文以 Rh(111) 表面为例,应用密度泛函理论系统研究了 CO 及 O 的吸附和共吸附. 与以往对 CO 和 O 共吸附的理论研究^[3]不同的是,本文除了考察分子和原子吸附的能量以及结构等因素外,还计算了元素的化学位移和功函数,计算结果与已有的实验结果一致.

1 计算方法及模型

本文应用 DACAPO 程序^[7,8],采用周期性赝势平面波的密度泛函计算方法,结合 GGA-PW91 交换关联泛函^[9]. 选用约 1.1 nm 真空(五倍层间距)间隔的周期性五层平板模型模拟金属表面,平板和真空构成一个超晶胞,从而在空间中周期性重复. 所有的吸附构型都在(2×2)超晶胞中完成,系统地考察了 CO 和 O 原子在表面上单独吸附和共吸附的不同构型. 计算所得 Rh 的平衡晶格常数为 0.383 nm,与实验测得的体相晶格常数 0.380 nm 吻合较好,因而在本文中应用于 Rh(111) 面的计算. 表面布里渊区使用 Monkhost-Pack 筛状 k 点空间取样,其数值为(4×4×1). 平面波基组的动能截断值取 340 eV. Kohn-Sham 方程用 Pulay 的密度混和方法来改进迭代之间的电子密度,直到迭代自治为止. 金属模型顶层原子及吸附分子在结构优化时弛豫,其他原子固定不动. 结构优化时,每个原子受力小于 0.2 eV/nm 后,认为原子已处于平衡位置. 自由的气相 O₂ 分子和 CO 分子能量的计算在 1.00 nm×1.02 nm×1.03 nm 超胞中进行,用 Gamma 点取样并考虑了自旋修正.

XPS 的基本原理是原子或分子吸收一个光子激发出一个芯电子到真空能级,产生带一个正电荷的离子,此过程所需能量就是对应轨道电子结合能. 由于原子所处化学环境不同而引起内壳层电子结合能改变,表现为谱峰的位移,这种现象叫作化学位移. XPS 主要通过测定内壳层电子能级谱的化学位移推知原子吸附位和电子分布状态^[10]. 本文对轨道电子结合能的计算基于以下公式:

$$E_{BE} = E(n_c - 1) - E(n_c) \quad (1)$$

其中, $E(n_c)$ 和 $E(n_c - 1)$ 是 DFT 计算得到的特定原子的芯电子被激发前后的总能量. 计算 $E(n_c - 1)$ 时,激发该原子赝势中一个电子,为保证体系电中性,假设该电子激发到了 Fermi 能级上. 化学位移就是化学环境改变前后轨道电子结合能的变化,即 $E'_{BE} - E_{BE}$. 由于化学位移对化学环境非常敏感,因而可作

为元素状态分析与相关结构分析的主要依据.

近年来,密度泛函理论在这方面也发展了一系列计算方法,得到了很好的结果^[11~14]. 我们前期计算结果显示, Rh(111) 面上 0.25 单层(ML) 覆盖度下,顶位吸附的 CO 和 hcp 三重谷位 CO 的 C 1s 差值为 0.67 eV^[12],这与实验测量值(0.69 eV)和以前的理论计算值(0.68 eV^[13]和 0.72 eV^[14])非常接近,证明该计算方法是可信的. 而这两个位置 CO 的 O 1s 位移计算值为 1.72 eV,实验值为 1.6 eV 左右. 在这里,我们将顶位 CO 的 C 1s 和 O 1s 轨道电子结合能作为基准,由此计算 CO 在不同吸附状态下的化学位移. 如 hcp 位 CO 的 C 1s 化学位移为 $E_{BE}(\text{CO}_{\text{hcp}}) - E_{BE}(\text{CO}_{\text{top}})$.

吸附质之间的相互作用能 ΔE 可由下式得到:

$$\Delta E = E_{\text{ads}}(m\text{CO} + n\text{O}) - mE_{\text{ads}}(\text{CO}) - nE_{\text{ads}}(\text{O}) \quad (2)$$

其中 $E_{\text{ads}}(m\text{CO} + n\text{O})$ 是各共吸附体系的吸附总能量, m 和 n 代表 CO 和 O 的个数, $E_{\text{ads}}(\text{CO})$ 和 $E_{\text{ads}}(\text{O})$ 是 CO 和 O 单独吸附在表面上对应位置的吸附能. ΔE 数值为正值说明吸附质之间相互排斥,负值说明相互吸引.

我们还通过以下公式计算了 CO 和 O 单独吸附及共吸附体系的差分电荷密度:

$$\rho_{\text{diff}}(\text{CO}) = \rho(\text{CO}/\text{M})_{\text{ind}} - \rho(\text{M})_{\text{ind}} - \rho(\text{CO})_{\text{ind}} \quad (3)$$

$$\rho_{\text{diff}}(\text{O}) = \rho(\text{O}/\text{M})_{\text{ind}} - \rho(\text{M})_{\text{ind}} - \rho(\text{O})_{\text{ind}} \quad (4)$$

$$\rho_{\text{diff}}(\text{CO} + \text{O}) = \rho(\text{CO} + \text{O}/\text{M})_{\text{co-ads}} - \rho(\text{M})_{\text{co-ads}} - \rho(\text{CO} + \text{O})_{\text{co-ads}} \quad (5)$$

式中 M 代表金属,下标 ind 代表单独吸附, co-ads 代表共吸附. 其中, $\rho(\text{CO}/\text{M})$, $\rho(\text{O}/\text{M})$ 和 $\rho(\text{CO} + \text{O}/\text{M})$ 分别是单独吸附以及共吸附时体系的总电荷密度, $\rho(\text{M})$ 是金属基质的电荷密度, $\rho(\text{CO} + \text{O})$, $\rho(\text{CO})$ 和 $\rho(\text{O})$ 分别是共吸附的 CO 和 O、单独吸附的 CO 分子以及单独吸附的 O 原子的电荷密度. $\rho(\text{M})$, $\rho(\text{CO} + \text{O})$, $\rho(\text{CO})$ 和 $\rho(\text{O})$ 都是用各体系中优化后的构型计算得到的.

2 结果与讨论

2.1 CO 和 O 在 Rh(111) 表面的单独吸附

关于 CO 和 O 在 Rh(111) 表面的吸附能和吸附结构已经有大量文献从实验和理论两方面进行了详细的研究^[13~15], 在此不再赘述. 本文中所有关于

吸附能的计算都是相对于干净的 Rh(111)表面,气相 CO 分子及 O₂ 分子. 由于使用的是(2×2)超晶胞,对应单独吸附的 CO 或 O 的覆盖度为 0.25 ML. 在此覆盖度下,CO 最易吸附于表面的顶位 Rh 原子上,而对于 O 原子,fcc 和 hcp 三重谷位的能量相差 6.5 kJ,fcc 位吸附的能量更加稳定.

表 1 列出了 CO 和 O 单独吸附在 Rh(111)上时最稳定吸附状态的吸附能(E_{ads})以及功函数($\Delta\varphi$)的变化.CO 分子倾向于吸附在顶位 Rh 原子上,而 O 原子倾向于吸附在三重谷位.CO 和 O 的吸附均引起表面功函数增加,也就是说电子由表面向吸附质转移,表面电荷密度减小,这一点可以从 2.5 节中电荷密度分析得到论证. 计算得到 CO/Rh(111)的 $\Delta\varphi$ 为 0.72 eV,fcc 位 O/Rh(111)为 0.42 eV,hcp 位 O/Rh(111)为 0.37 eV,分别对应文献[3]中 DFT 计算值 0.54,0.61,和 0.48 eV.

表 1 CO 和 O 在干净 Rh(111)表面的吸附能和功函数变化
Table 1 Binding energy (E_{ads}) and variation of work function ($\Delta\varphi$) for CO and O adsorption on clean Rh(111) surface

Sorbent	Adsorption site	E_{ads}/kJ	$\Delta\varphi/\text{eV}$
CO	top	-200.79	0.72
O	fcc	-210.43	0.42
O	hcp	-203.96	0.37

顶位吸附的 CO 其 C 端与表面一个 Rh 原子成键,Rh-C 间距离为 0.182 nm,C-O 键键长为 0.117 nm,与文献值一致^[3]. fcc 位 O 原子与表面 3 个 Rh 原子作用,其 Rh-O 距离分别为 0.199,0.199 和 0.200 nm.

我们还计算了 CO 分子的化学位移,单独吸附的顶位 CO 的 C 1s 和 O 1s 的轨道电子结合能作为下面计算的基准,因此它们的化学位移为 0 eV.

2.2 (2×2)(CO+O)结构

LEED 实验发现,CO 和 O 共吸附于 Rh(111)表面上能形成一种(2×2)(CO+O)结构,并且认为共吸附体系中 CO 仍处于顶位,O 原子则处于 fcc 位^[1]. 我们根据实验描述搭建了(2×2)(CO+O)

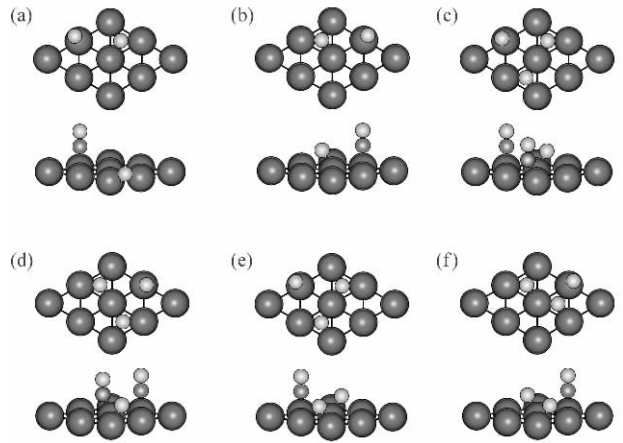


图 1 CO 和 O 在 Rh(111)表面上共吸附的顶视及侧视结构示意图

Fig 1 Top and side views of optimized structure of CO and O adsorption on Rh(111) surface
(a) CO top + O fcc, (b) CO top + O hcp, (c) CO top + O fcc + O fcc, (d) CO top + CO fcc + O hcp, (e) CO top + O hcp + O fcc, (f) CO top + O fcc + O fcc

构型(a),见图 1. 为了考察是否还存在其他构型,还搭建了另外一种构型(图 1(b)),其中 CO 处于顶位,而将 O 原子置于 hcp 谷位.

构型(a)和(b)的计算结果列于表 2. 构型(a)和构型(b)的总吸附能相差 10.14 kJ,因此(a)在能量上更加稳定,为优先吸附构型.(a)和(b)中吸附质间相互作用能 ΔE 的数值分别为 13.23 和 23.37 kJ,均为正值,所以 CO 和 O 存在排斥作用. 而构型(b)中的排斥能更大,因而不如(a)稳定.

(2×2)(CO+O)构型(a)引起的表面功函数变化是 0.990 eV(文献中理论计算值 0.83 eV^[3]). 与 CO 或 O 在干净表面单独吸附的情况相比,功函数的升高数值有所增大. 这说明共吸附体系中总的电子转移量更大,表面失去了更多的电子.

从表 2 中的化学位移来看,DFT 与实验结果一致. 构型(a)中 CO 分子的 C 1s 较单独吸附的 CO 的化学位移为 -0.07 eV,与实验测量值^[2]非常吻合,而构型(b)中 CO 分子的 C 1s 化学位移为 -0.04 eV,与实验值也很接近. 对于 CO 的 O 1s

表 2 (2×2)(CO+O)结构在干净 Rh(111)表面的吸附能、功函数变化及化学位移

Table 2 Binding energy, variation of work function, and chemical shift for (2×2)(CO+O) structure on clean Rh(111) surface

Geometry	E_{ads}/kJ	$\Delta E/\text{kJ}$	$\Delta\varphi/\text{eV}$	Chemical shift of C 1s (eV)		Chemical shift of O 1s (eV)	
				DFT	Exp. ^[2]	DFT	Exp. ^[2]
(a)	-397.99	13.23	0.990	-0.07	-0.06	0.04	0
(b)	-387.85	23.37	0.925	-0.04	-0.06	0.09	0

ΔE — The interaction energies between CO and O.

位移, 构型(a)与实验值更为接近. 当然(a)与(b)之间的差别只有 0.05 eV, 在 DFT 的误差范围内, 还不能排除构型(b)的存在. 因此, 在我们所考察的两种结构中, O 原子的位置不同并未对顶位 CO 的化学位移造成显著影响. 所以单纯依赖化学位移是不能对构型进行区分的, 还要从能量上加以判断.

另外, 根据 DFT 计算结果, 相对于单独吸附的 CO, $(2 \times 2) \times (\text{CO} + \text{O})$ 结构中 CO 的 C 1s 电子结合能向低能方向移动, 而 O 1s 电子结合能向高能方向移动. 内层电子结合能的化学位移可以反映原子化学态变化, 而原子化学态变化源于原子上电荷密度的变化. 内层电子受到两种作用: 一是核的较强库仑吸引力, 其次是外层电子的屏蔽作用. 因此, 当外层电子密度减小时, 屏蔽作用也减弱, 使内层电子的结合能增加, 反之结合能降低. CO 的 C 1s 电子结合能向低能方向移动, 说明其外层电子密度增加, 屏蔽效应增强, 而 O 的外层电子密度减小. 但无论是 CO 的 C 1s, 还是 CO 的 O 1s, 其化学位移变化幅度都不大, 在几十个 meV 范围内, 说明共吸附的影响很小.

图 1(a)中, 顶位 CO 的 Rh-C 间距离为 0.183 nm, 与单独吸附时相比, 略微增长了 0.001 nm. C-O 键键长为 0.116 nm. fcc 位 O 的 Rh-O 距离分别为 0.199, 0.200 和 0.200 nm, 其中一个 Rh-O

键比单独吸附时增长了 0.001 nm. Rh-C 和 Rh-O 的变化说明 CO 与 O 间存在一定的相互作用.

2.3 $(2 \times 2) \times (2\text{CO} + \text{O})$ 结构

Schwegmann 等^[1]认为, 在 $(2 \times 2) \times (2\text{CO} + \text{O})$ 构型中, 一个 CO 分子位于顶位, 另一个位于 hcp 谷位, 而 O 原子仍处于 fcc 位. 据此我们搭建了图 1 构型(c), 与之对比, 又搭建了能与 LEED 图像吻合的构型(d). 与(c)不同的是, (d)中第二个 CO 处于 fcc 位, 而 O 处于 hcp 位, 也就是二者位置互换. 两种构型的吸附能等数值列于表 3. 构型(c)和(d)的吸附能相差 19.4 kJ, 从能量上已经表现出位置选择性, (c)为优先吸附构型. 另外, 从 CO-O 相互作用能 ΔE 来看, 两种构型都表现出较强的排斥作用, 其产生是由于谷位的 CO 与相邻谷位的 O 共享一个表面原子(见图 1).

单独吸附时, CO 和 O 都倾向于从表面得到电子. 这从它们引起的功函数升高(表 1)可以得知. CO 和 O 互相排斥是由于它们之间的竞争与金属原子 d 轨道成键, 详见 2.5 节中电子结构分析. 从数值上看, 构型(c)中的 CO-O 排斥稍弱一些, ΔE 与 (d)相差 2 kJ. $(2 \times 2) \times (2\text{CO} + \text{O})$ 结构引起的表面功函数变化是 1.66 eV(文献值 1.59 eV^[3]), 由于比 CO + O 结构增加了一个 CO, $\Delta\phi$ 数值增大了 0.67 eV.

表 3 $(2 \times 2) \times (2\text{CO} + \text{O})$ 结构在干净 Rh(111) 表面的吸附能、功函数变化及化学位移

Table 3 Binding energy, variation of work function, and chemical shift for $(2 \times 2) \times (2\text{CO} + \text{O})$ structure on clean Rh(111) surface

Geometry	E_{ads}/kJ	$\Delta E/\text{kJ}$	$\Delta\phi/\text{eV}$	CO site	Chemical shift of C 1s (eV)		Chemical shift of O 1s (eV)	
					DFT	Exp. ^[2]	DFT	Exp. ^[2]
(c)	-535.30	81.78	1.66	top	-0.03	-0.08	0	0
				hcp	-0.51	-0.68	-1.49	-1.5
(d)	-515.90	83.77	1.61	top	-0.06	-0.08	-0.02	0
				fcc	-0.54	-0.68	-1.45	-1.5

在图 1 构型(c)中, 顶位 CO 的 Rh-C 间距离为 0.184 nm, 与单独吸附时相比增长了 0.002 nm. C-O 键键长为 0.116 nm. hcp 位 CO 中 C 原子与表面 Rh 原子间的距离为 0.210, 0.212 和 0.212 nm, 其 C-O 键键长为 0.119 nm. fcc 位 O 的 Rh-O 距离均为 0.201 nm, 平均比单独吸附时增长了 0.002 nm. 与 $(2 \times 2) \times (\text{CO} + \text{O})$ 结构相比, $(2 \times 2) \times (2\text{CO} + \text{O})$ 结构中 Rh-C 和 Rh-O 的变化更大一些, 说明 CO 与 O 之间相互作用也更大, 这与 ΔE 的增大是一致的.

表 3 还列出了构型(c)和(d)的化学位移计算值. 可以发现, 两种构型中 CO 的理论计算值都与

实验值吻合, 这是因为 fcc 位和 hcp 位的化学环境比较接近, 因而造成的化学位移也非常接近. 对于单独吸附的 CO, 也存在类似情况. 与单独吸附的 CO 相比, 能量稳定的构型(c)中 CO 的 C 1s 位移计算值为 -0.03 eV, 对应实验测量值 -0.08 eV^[2]; 而 CO 分子的 O 1s 未发生变化, 这与实验观测是完全一致的.

2.4 $(2 \times 2) \times (\text{CO} + 2\text{O})$ 结构

$(2 \times 2) \times (\text{CO} + 2\text{O})$ 是 Jaworowski 等^[2]发现的第三种共吸附结构, 其中 CO 处于顶位, 两个 O 原子都处于三重谷位, 但未指出具体是 fcc 还是 hcp 位. 在这种情况下, 两个 O 原子的排布有三种可能性:

fcc 和 hcp, fcc 和 fcc, hcp 和 hcp. 但基于上面的计算, O 对 fcc 位的倾向性总是高于 hcp 位, 因而排除了两个 O 都处于 hcp 位的结构. 根据前两种可能搭建了图 1 构型(e)和构型(f), 它们的吸附能数值列于表 4. 由表 4 可见, 构型(e)的吸附能比(f)低 57.16 kJ, 表现出强烈的位置选择性. 两种构型中 CO-O 都表现出排斥作用, 而(e)的 ΔE 数值比(f)小 63.62 kJ, 这说明构型(f)与(e)吸附能之间的差别大部分来自 CO-O 排斥作用的差别, 构型(e)应

该是能量上优先的结构. CO 和 O 之间强烈的排斥仍然是由于对表面原子竞争成键引起的.

在构型(e)中, 顶位 CO 的 Rh-C 间距离为 0.184 nm, C-O 键键长为 0.117 nm. hcp 位 O 的 Rh-O 距离为 0.200, 0.200 和 0.201 nm; fcc 位 Rh-O 距离均为 0.201 nm. 构型(e)引起的表面功函数变化是 1.25 eV(文献值 1.14 eV^[3]), 比(2×2)(CO+O)结构要高, 但是低于(2×2)(2CO+O)结构, 这与文献中得到的趋势一致^[3].

表 4 (2×2)(CO+2O)结构在干净 Rh(111)表面的吸附能, 表面功函数变化及化学位移

Table 4 Binding energy, variation of work function and chemical shift for (2×2)(CO+2O) structure on clean Rh(111) surface

Geometry	E_{ads}/kJ	$\Delta E/kJ$	$\Delta\phi/eV$	Chemical shift of C 1s (eV)		Chemical shift of O 1s (eV)	
				DFT	Exp. ^[2]	DFT	Exp. ^[2]
(e)	-519.25	95.94	1.25	-0.06	-0.04	0.05	0
(f)	-462.09	159.56	0.78	0.35	-0.04	0.43	0

构型(e)中 CO 的 C 1s 位移计算值为 -0.06 eV, 对应实验值为 -0.04 eV^[2]; 其 O 1s 位移计算值为 0.05 eV, 实验值为 0^[2], 也就是与单独吸附的 CO 的 O 1s 相比没有变化. 构型(f)中 CO 的化学位移计算值为 0.35 和 0.43 eV, 与实验测量值偏差很大, 因此根据化学位移的比较就能够将其排除.

2.5 差分电荷密度分析

为进一步了解吸附质与金属表面以及吸附质之间的相互作用, 我们计算了 CO 和 O 单独吸附及共吸附体系的差分电荷密度, 结果如图 2 所示, 这里共吸附体系是以(2×2)(CO+O)结构为代表进行分析的. 由图 2 可以看出, 当 CO 单独吸附在表面(图 2(a))时, 电子主要通过 Rh d_z^2 轨道传递给 CO, 同时 CO 反馈电子给金属, 这正符合 Blyholder^[16]提出的 CO 与金属作用的模型. 当 O 单独吸附在表面(图 2(b))时, 大量电子通过 Rh d_{yz} 轨道转移到了表面 O 原子 p 轨道上. CO 与 O 共吸附后, O 和 Rh 的相互作用方式几乎没有发生变化, 但 CO 与 Rh 之间增加了 Rh d_{xz} 或 d_{yz} 轨道的作用; 与单独吸附相比, 共吸附后体系电荷转移的数量明显增加, 这与 2.2 节中功函数的结果相一致. 共吸附后表面功函数升高的数值增大, 说明此体系中总的电子转移量增大, 表面失去了更多电子. 另外, 由于 CO 和 O 都倾向于通过 p 轨道与 Rh d 轨道成键, 当它们与同一个 Rh 原子作用时, 吸附质之间出现强排斥作用, 这与文献中提出的共吸附物质之间竞争金属 d 轨道的机理^[17]是一致的.

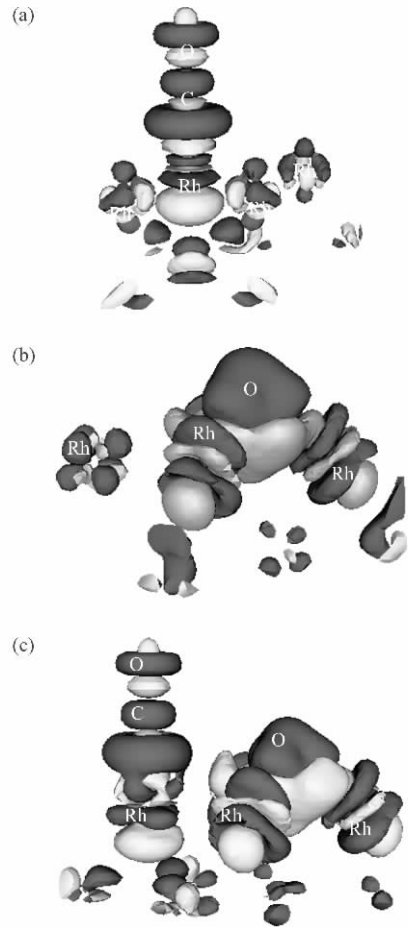


图 2 差分电荷密度图

Fig 2 Isosurfaces of the difference of electron density (a) CO adsorption, (b) O atom adsorption, (c) Co-adsorption of CO and O (Deep contours indicate electron depletion, and shallow contours indicate electron accumulation.)

3 结论

应用密度泛函理论系统地研究了 CO 和 O 在 Rh(111) 表面上的单独吸附及共吸附。(CO+O) 结构中, CO 分子处于表面顶位, O 原子处于 fcc 谷位;(2CO+O) 结构中一个 CO 分子处于表面顶位, 另一个处于 hcp 谷位, O 原子处于 fcc 谷位;(CO+2O) 结构中 CO 分子处于表面顶位, 一个 O 原子处于 hcp 谷位, 另一个处于 fcc 谷位. 除了(CO+O) 结构中 CO-O 间的相互作用较小外, 另外两种共吸附体系中 CO-O 之间均存在着较强的排斥作用. CO 和 O 之间的排斥作用来源于它们之间竞争与 Rh 的 d 轨道成键. 表面功函数变化按照(CO+O), (CO+2O), (2CO+O) 的顺序逐渐增大, 说明表面向吸附质转移电子的程度增大. 本文对化学位移的理论计算结果与已有的 XPS 实验结果一致, 这证实了我们对吸附结构的判断.

参 考 文 献

- Schwegmann S, Over H, De Renzi V, Ertl G. *Surf Sci*, 1997, **375**(1): 91
- Jaworowski A J, Beutler A, Strisland F, Nyholm R, Setlik B, Heskett D, Andersen J N. *Surf Sci*, 1999, **431**(1-3): 33
- Krenn G, Bako I, Schennach R. *J Chem Phys*, 2006, **124**(14): 144703
- Lynch M, Hu P. *Surf Sci*, 2000, **458**(1-3): 1
- Kang J-H, Toomes R L, Robinson J, Woodruff D P, Terborg R, Polcik M, Hoeft J T, Baumgärtel P, Bradshaw A M. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(18): 3701
- Stampfl C, Scheffler M. *Phys Rev B*, 2002, **65**(15): 155417
- Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. *Phys Rev B*, 1999, **59**(11): 7413
- White J A, Bird D M. *Phys Rev B*, 1994, **50**(7): 4954
- Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C. *Phys Rev B*, 1992, **46**(11): 6671
- 文美兰. 化工时刊(Wen M L. *Chem Ind Times*), 2006, **20**(8): 54
- Wang J G, Li W X, Borg M, Gustafson J, Mikkelsen A, Pedersen T M, Lundgren E, Weissenrieder J, Klikovits J, Schmid M, Hammer B, Andersen J N. *Phys Rev Lett*, 2005, **95**(25): 256102
- Yang M M, Bao X H, Li W X. *J Chem Phys*, 2007, **127**(2): 024705
- Birgersson M, Almbladh C-O, Borg M, Andersen J N. *Phys Rev B*, 2003, **67**(4): 045402
- Köhler L, Kresse G. *Phys Rev B*, 2004, **70**(16): 165405
- Mavrikakis M, Rempel J, Greeley J, Hansen L B, Nørskov J K. *J Chem Phys*, 2002, **117**(14): 6737
- Blyholder G. *J Phys Chem*, 1964, **68**(10): 2772
- Liu Z P, Jenkins S J, King D A. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(34): 10746

(Ed ChRh)