[Article] www.whxb.pku.edu.cn

NO 双分子在 $Cu_2O(111)$面吸附与解离的理论研究

孙宝珍 陈文凯* 徐香兰
(福州大学化学系, 福州 350002)

摘要 采用广义梯度密度泛函理论结合周期平板模型方法, 在 DNP 基组下, 研究了 NO 双分子在三重态和单重态两种电子组态下在 $Cu_2O(111)$完整表面的吸附情况. 考虑了 Cu^+(NO)(NO)、Cu^+(NO)(ON)及 Cu^+(ON)(ON)这三种构型, 计算了它们的吸附能和 Mulliken 电荷, 分析并预测了吸附后可能产生的物种. 结果表明, 当两个 NO 分子都以 O 端吸附在 $Cu_2O(111)$表面时即 Cu^+(ON)(ON)构型, N—N 键长很短, 只有 124.4 pm, 吸附的两个 NO 分子形成了二聚体形式, 这种吸附构型有利于进一步离解产生 N_2 或 N_2O 并形成 Cu-O 表面物种.

关键词: 密度泛函理论, 周期平板模型, NO, $Cu_2O(111)$, 吸附, 二聚体, 离解
中图分类号: O641

Theoretical Studies of the Adsorption and Dissociation of Two NO Molecules on $Cu_2O(111)$ Surface

SUN, Bao-Zhen CHEN, Wen-Kai* XU, Xiang-Lan
(*Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China*)

Abstract The adsorption and dissociation of two NO molecules on $Cu_2O(111)$ surface have been studied with periodic slab model by DFT method using the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) exchange-correlation functional. Three kinds of structures, Cu^+(NO)(NO), Cu^+(NO)(ON), and Cu^+(ON)(ON), with singlet and triplet states, were considered. Their corresponding adsorption energies and Mulliken charges were calculated. The calculated results indicate that in the optimized Cu^+(ON)(ON) configuration, two adsorbed NO molecules form a dimeric species with a much shorter N—N bond length(about 124.4 pm). Such a configuration contributes to the dissociation of NO to Cu-O surface species, with elimination of N_2 or N_2O.

Keywords: Density functional theory, Periodic slab model, NO, $Cu_2O(111)$, Adsorption, Dimer, Dissociation

Cu_2O 是 *p* 型半导体材料, 用途广泛. 除在有机合成中可作为催化剂使用外, 也可作为船舶防腐涂料及杀虫剂, 更应用于陶瓷和电子器件方面. 由于量子尺寸效应, 纳米级氧化亚铜具有特殊的光学、电学及光电化学性质, 在太阳能电池、传感器、超导体、制氢和电致变色等方面有着潜在的应用. 这些不同的功能主要取决于 Cu_2O 的表面性质. 研究 NO 分子与 Cu_2O 表面的相互作用及化学反应有利于表征 Cu_2O 的表面性质及其催化机理, 而且由于消除 NO 的污染问题, 引起催化工作者对 NO 的吸附、催化转化等的广泛兴趣[1]. Gonzalez 等[2-3]认为, 在气相中, NO 二聚体中 N—N 键形成的过程是 NO 分子经过二聚体形式分解成 N_2O 的决速步. $(NO)_{2,ads}$ 二聚体在金属[4-9]、非金属[10]和分子筛[11-12]表面上的离解已得

Received: March 27, 2006; Revised: May 18, 2006. *Correspondent, E-mail: qc2008@fzu.edu.cn; Tel: 0591-87893235-8313.
福州大学科技发展基金(2005-XQ-03), 福建省教育基金(JA03020)和福建省重大专项基金(2005HZ01-2-6)资助项目
©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

到了广泛的研究, 但对于 NO 分子在金属氧化物上解离的研究很少见诸报导[13]. Cu分子筛被看作NO自分解的优良催化剂, 可使NO分解成为N_2、O_2[14], 而且认为铜分子筛中 Cu^+是 NO 吸附和催化分解的活性中心 [15], 考虑到化学环境对 Cu^+催化活性的影响, 关于 Cu_2O 对 NO 催化分解机理的理论研究也得到广泛重视. 但大部分主要集中于单分子吸附[16-20], NO 双分子与 Cu_2O 表面的相互作用的理论研究尚未见报导.

本工作可与NO/Cu(111)吸附体系联系起来, 因为 NO 离解产生的 O 原子可与金属铜作用形成 Cu_2O 的微观结构, 实验发现可通过加热或延长反应时间的方式形成 $Cu_2O(111)$面[21]. Bogicevic 等[22]利用密度泛函理论的方法研究 NO 在 Cu(111)的离解路径发现, NO 通过$(NO)_{2,ads}$ 二聚体离解生成 N_2O 的路径在能量上比生成 N_2 更为有利. 本文应用广义梯度密度泛函理论方法研究了NO双分子在$Cu_2O(111)$表面的吸附行为, 考虑到电子组态对双分子吸附的影响, 对$Cu^+(NO)(NO)$、$Cu^+(NO)(ON)$及$Cu^+(ON)(ON)$在单重态和三重态两种电子组态下进行了构型优化, 并分别对它们的吸附能及 Mulliken 电荷进行了计算. 为明确 NO 二聚体在 $Cu_2O(111)$面的解离路径, 本文用Complete LST/QST方法搜索了$Cu^+(ON)(ON)$体系的过渡态.

1 模型和计算方法

$Cu_2O(111)$完整表面为非极性面, 含有四种不同类型的原子(图 1), Cu_{CUS}、Cu_{CSA}、O_{SUF}、O_{SUB}. 其中 Cu_{CUS} 是表面配位不饱和的铜原子, 为路易斯酸位; Cu_{CSA} 是配位饱和的表面铜原子; O_{SUF}是最表层的O原子, 是路易斯碱位; O_{SUB}为次表层的O原子. Cu_{CUS}和O_{SUF} 构成路易斯酸碱对, 为吸附活性位[23]. 本工作组[24]以前计算了 NO 单分子在 $Cu_2O(111)$面四个不同吸附位的吸附行为, 发现只有 Cu_{CUS} 吸附位存在较强的化学作用, Cu_{CSA}吸附位只是很弱的化学作用, O_{SUF}及 O_{SUB}只是发生简单的物理吸附. 因此本文只考虑NO 双分子在Cu_{CUS}吸附位上的吸附及解离情况. 计算时选取$Cu_2O(111)$-2×2六层平板厚度来讨论$(NO)_2$/ $Cu_2O(111)$吸附体系的性质. 相邻两层平板间的真空层厚度设为 1 nm, 以确保平板间的分子间相互作用力足够小.

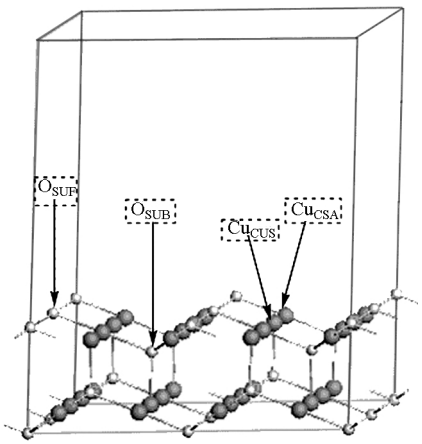

图 1 $Cu_2O(111)$-2×2 超晶胞模型

Fig.1 $Cu_2O(111)$-2×2 supercell model

Big circles (black) represent Cu atoms, small circles (light) represent O atoms.

所有计算采用非限制性 Kohn-Sham 方法, 由 $Dmol^3$ 软件包实现[25]. 密度泛函理论被证明在几何构型优化和过渡态计算中是非常可靠的[26], 因此, 我们用密度泛函理论中的 PBE[27-28]方法, Cu 原子内层电子由有效核电势(ECP)代替, 价电子波函数用双数值基加极化函数展开(DNP), 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 2×2×2, Methfessel-Paxton smearing 为 0.005 Ha; 结构优化时将底物全部固定, 以能量、位移和力收敛为判据, 收敛阀分别为 1×10^{-5} Ha、5×10^{-4} nm 和 2×10^{-2} Ha·nm^{-1}. 优化得到的自由 NO 分子的 N—O 键长为 116.4 pm, 与实验值 115.1 pm[29]比较接近.

结合能定义为吸附前后各物质总能量的变化, 其符号大小表示发生吸附的可能性和吸附的程度

$$\Delta E_B=E_{[substrate\cdots2(NO)]}-E_{[substrate]}-2E_{[NO]}$$

其中 $E_{[substrate\cdots2(NO)]}$表示吸附后体系的总能量, $E_{[substrate]}$和 $E_{[NO]}$分别表示吸附前底物和 NO 分子的能量, ΔE_B 的负值表示吸附体系的稳定性. 在同一吸附位上的两个 NO 分子存在相互作用, 此处定义 E_{int} 为它们之间的相互作用能.

$$E_{int}=E_{2NO,ads}-2E_{NO}$$

其中 $E_{2NO,ads}$ 为吸附后两个 NO 分子的能量, E_{NO} 为自由的 NO 分子的能量. 其中 $E_{2NO,ads}$ 是按照下面方法得到: 先将吸附后平衡体系(substrate…2(NO))中的底物直接去除, 然后计算剩余部分的能量, 这部分能量即为上述定义的 $E_{2NO,ads}$.

2 结果和讨论

2.1 双分子 NO 在 $Cu_2O(111)$面的吸附

2.1.1 吸附构型

对应于单分子吸附, $Cu_2O(111)$面的 Cu_{CUS} 吸附位可以吸附两个 NO 分子形成双分子吸附稳定模型[30]. 考虑 NO 分子的不同原子与 Cu_{CUS} 位相连的情况, 以 $Cu^+(NO)(NO)$表示 NO 双分子在 Cu_{CUS} 位上吸附时都以 N 原子与 Cu^+相连, 其他结构表示以此类推. 由于电子组态会对双分子吸附有一定的影响, 分别计算了三重态和单重态两种电子组态下, $Cu^+(NO)(NO)$、$Cu^+(NO)(ON)$及 $Cu^+(ON)(ON)$这三种构型的参数. 为简明起见, 本文只给出了优化的吸附位原子和吸附分子的构型, 如图 2 所示.

在这些结构中, 除构型 SII 和 TII 外, N—O 键长与自由的 NO 分子(116.4 pm)相比均有一定程度的增加, 构型 SII 和 TII 中, O 端吸附时 N—O 键长缩短, 但 N 端吸附时键长变化情况与其它构型一样, 也是相比自由的 NO 分子 N—O 键长有一定程度的伸长. 图 2 的结构数据显示, 在单重态的结构中, 结构 SIII 的 N—O 键是最长的, 结构 SI 中的 N—O 键长比结构 SIII 的 N—O 键长短, 而结构 SII 中 N 与表面作用时的 N—O 键长介于 SI 和 SIII 之间. 因此, 构型 SIII 中 N—O 键被削弱的程度最大, 构型 SIII 有利于双分子的 NO 在 $Cu_2O(111)$表面分解, 且对于结构 SIII 两个 Cu—O 键的键长并不相等, 而是相差 10.9 pm, 所以构型 SIII 中两个 O 原子与表面间的相互作用存在一定的差别, 因此 SIII 的离解可能存在两种情况, 一种为离解产生一个 Cu-O 表面物种同时产生 N_2O, 另一种为产生两个 Cu-O 表面物种同时产生N_2. 构型SII中r(Cu-O)明显大于r(Cu-N), 且r(Cu-O)接近于Cu和O原子的范德华半径和(Cu和O的范德华半径分别为143.0和140.0 pm[31]), 说明当两个 NO 分子一个以 N, 另一个以 O 与表面共作用时, N 与表面的作用更强, O 与表面几乎没有相互作用, 这也说明了 NO 吸附在 $Cu_2O(111)$表面时, N 端吸附更为有利. 同时, 在上述三种吸附构型中, 末端原子间的距离也不同, 末端原子间距离的大小关系为 SI>SII>SIII. 构型 SI 和 SII 中末端原子间距离即 d(O-O)和 d(N-O)接近于它们相应的范德华半径和(N 原子的范德华半径为 150.0 pm[31]); 而构型 SIII 中的末端原子间的距离 d(N-N)为 124.6 pm, 与通常的双键的键长相当(N═N双键的键长典型值为 125.0 pm[32]), 因此SI和SII构型中, 吸附的两个 NO 分子的分子间相互作用力以吸引力为主且很小, 而构型 SIII 中两个 NO 分子形成二聚体, 相互作用力

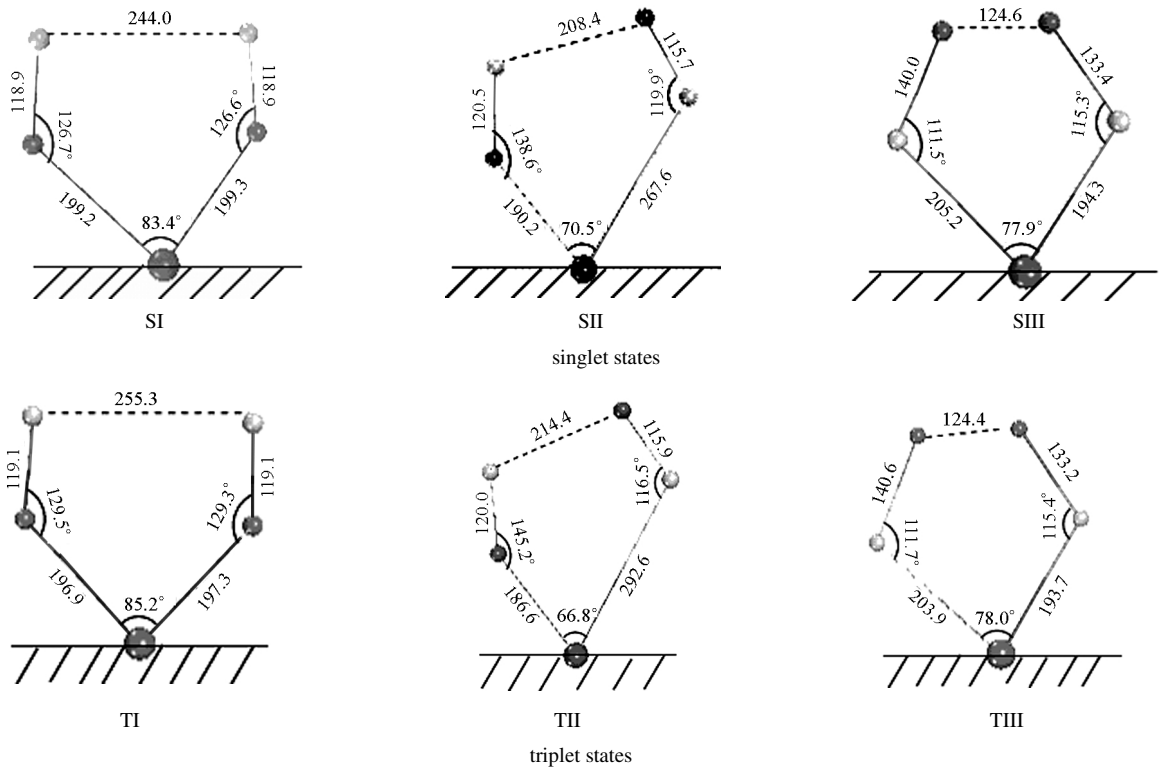

图 2 优化的几何构型

Fig.2 The optimized geometries

Black and big circles represent Cu atoms, light and small circles represent O atoms, black and small circles represent N atoms. Unit for distance is in pm.

以排斥力为主且较大, 同时也进一步说明了 NO 二聚体形式有利于 NO 在 $Cu_2O(111)$表面的分解, 即构型 SIII 有利于 NO 分解. 张远等[33]计算了 NO 双分子和二聚体与 Cu_2 作用, 结果表明二聚体的形成有利于 NO 在金属铜表面的直接分解, 与本文的计算结果相吻合.

在三重态的结构中, $Cu_2O(111)$表面对 N—O 键和末端原子间距离的影响能力的大小顺序与单重态中的一致. TIII 中的 NO 分子也形成二聚体形式, N—O键是最容易断裂的, 因此在$Cu_2O(111)$表面 NO 可经过这种二聚体吸附形式分解成 N_2 或 N_2O.

2.1.2 结合能

表 1 列出了各种吸附构型在吸附前后的能量变化. 从结合能的大小可以看出, 所有吸附构型都能使体系的总能量下降. 因此, 它们都能稳定存在于$Cu_2O(111)$表面. 因为分子间的相互排斥力会使结合能降低, 考虑到分子间相互作用力对结合能的影响, 本文对结合能进行了校正, 表 1 中 ΔE_{B2} 的数值即为校正后的结合能值. 对于单重态, 结合能的大小顺序为 SIII>SI>SII, 由于存在 N 端和 O 端的竞争吸附, SII 中的 O 端吸附的 NO 分子与表面作用很弱, 因此, SII 的吸附构型相当于单分子吸附, 吸附能最小. SIII 的结合能明显大于 SI, 说明仅以 N 或 O 与 Cu^+ 相连的双分子吸附构型中 Cu—O 键比 Cu—N 键更强, 进一步说明了 SIII 可能会进一步离解产生 Cu-O 表面物种同时伴随有 N_2 或 N_2O 气体. 如果 SIII 离解所需的活化能低于在 $Cu_2O(111)$表面形成 NO 二聚体吸附物种所放出的热量, 则 SIII 离解很容易发生. 从表 1 可知, SIII 构型的吸附能很大, 说明 SIII 发生离解的可能性很大. 比较三重态的结合能, 与单重态的情况相同. 相比单重态和三重态下的结合能发现, 它们的结合能相差很小, 单重态时稍大于三重态, 因此相对于三重态, 单重态的构型中 O 与表面 Cu 的作用更强, 更有利于解离.

表 1 计算得到的不同吸附结构的结合能(ΔE_B)、吸附分子间的相互作用能(E_{int})及校正后的结合能(ΔE_{B2})

Table 1 The binding energies(ΔE_B), interaction energies (E_{int}) between two adsorbed molecules, and corrected binding energies(ΔE_{B2})

Species	$-\Delta E_B$/(kJ·mol^{-1})	E_{int}/(kJ·mol^{-1})	$-\Delta E_{B2}$/(kJ·mol^{-1})
SI	163.7	−15.8	147.9
SII	124.7	−7.2	117.5
SIII	158.7	152.6	311.3
TI	146.1	−16.3	129.8
TII	113.7	−10.7	103.0
TIII	152.0	155.1	307.1

表 2 吸附的 NO 分子在 $Cu_2O(111)$面的 Mulliken 电荷布居分析

Table 2 Mulliken population analysis for NO/ $Cu_2O(111)$ adsorption systems(unit in a.u.)

Species	$q_{(N1)}+q_{(O1)}$	$q_{(N2)}+q_{(O2)}$
SI	−0.013	−0.013
SII	−0.063	0.091
SIII	−0.359	−0.232
TI	−0.016	−0.018
TII	−0.034	0.059
TIII	−0.360	−0.225

2.1.3 NO 分子的 Mulliken 电荷布居分析

表 2 列出了图 2 六种构型中吸附的每个 NO 分子的 Mulliken 电荷. $q_{(N1)}+q_{(O1)}$, $q_{(N2)}+q_{(O2)}$分别表示每个吸附的 NO 分子的 Mulliken 电荷. 值得注意的是, 对于构型 SII 及 TII, $q_{(N1)}+q_{(O1)}$表示 N 端吸附的 NO 分子的 Mulliken 电荷, $q_{(N2)}+q_{(O2)}$则表示 O 端吸附的 NO 分子的 Mulliken 电荷.

由表 2 列出的 Mulliken 电荷可知, 在 SII 和 TII 结构中, 吸附后 O 端吸附的 NO 分子带正电荷, 而 N 端吸附的 NO 分子带负电荷, 说明对于 O 端吸附的NO分子, 吸附过程中电子由NO分子向底物转移, 从而导致N—O键长缩短, 而N端吸附的NO分子则相反, 电子由底物反馈到NO分子, 导致 N—O 键长伸长. 在其它几种构型中, 吸附的 NO 分子都带负电荷, 电子也是从底物反馈到吸附质分子, 吸附分子的 N—O 键长都有不同程度的伸长, 因此吸附质分子与底物间的电荷转移情况与图 2 所给出的相应的 N—O 键长的变化一致.

2.2 NO 二聚体的离解

通过上述分析知道, 对于二聚体形式的$(NO)_2$分子, N—O 键极易断裂和易离解. 为进一步评估这种二聚体形式在 NO 分解中的作用及 Cu_2O 催化剂对 NO 二聚体的催化分解性能, 用 Complete LST/QST 方法寻找自由的 NO 二聚体和在 Cu_2O 催化剂上的 NO 二聚体的过渡态.

本文计算得到自由的 NO 二聚体的离解反应(离解生成 N_2 和 O_2)的反应热为−215 kJ·mol^{-1}, 为放热反应, 与实验值 180 kJ·mol^{-1}[11, 34]比较接近. 反应的活化能为 184 kJ·mol^{-1}, 与实验值 188 kJ·mol^{-1}[35]相一致. 可见自由的 NO 二聚体离解所需的活化能垒比较大, 解离反应很难发生. 相对于自由二聚体的

表 3 SIII 和 TIII 的可能的解离路径和相应的反应能(ΔE)及活化能(E_a)

Table 3 The possible dissociation passways of SIII and TIII, reaction energies (ΔE) and activation energies (E_a)

Possible dissociation pathway	$-\Delta E$/(kJ·mol^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})
(1) SIII $\xrightarrow{TS1}$ N_2(g)+2O(ads.)	37.85	87.42
(2) SIII $\xrightarrow{TS2}$ N_2O(g)+O(ads.)	35.34	14.57
(3) TIII $\xrightarrow{TS3}$ N_2(g)+2O(ads.)	37.53	93.90
(4) TIII $\xrightarrow{TS4}$ N_2O(g)+O(ads.)	35.03	19.54

离解, NO 二聚体在 Cu_2O(111)面的离解容易得多.

SIII 和 TIII 分别离解生成 N_2 或 N_2O 的可能的解离途径及相应的反应能(ΔE)和活化能(E_a)如表 3 所示. 这四个解离反应都为放热反应, 说明二聚体离解过程中 N—N 键的形成所放出的热量足以补偿 N—O 键断裂所消耗的热量.

从反应能垒看, 二聚体在 Cu_2O(111)表面解离的能垒明显小于自由的二聚体分子的解离能垒, 因此 Cu_2O 催化剂对 NO 二聚体的离解具有较大的催化活性. 活化能大小顺序为: TS1 > TS2, TS3 > TS4; TS1 < TS3, TS2 < TS4. 说明解离生成 N_2O 的离解路径更易进行, 只需越过一个很小的反应能垒(14.57 kJ·mol^{-1}或19.54 kJ·mol^{-1})即可到达产物, 与Bogicevic 等[22]得出的结论一致. Ramprasad 等[11]的计算结果也表明, NO 二聚体在铜分子筛表面上直接离解生成 N_2 和 O_2 是对称性受阻的, 如果一定要使此解离发生, 只有通过多步反应才能到达反应的终点, 比如先通过生成 N_2O 中间体. 我们的计算说明, 以 SIII 为反应起点的解离反应更为有利, 即单重态的构型更有利于解离反应的发生, 对于生成N_2O的解离反应更是如此, 与从结合能得出的结论相吻合. Bogicevic 等计算得到 NO 二聚体在 Cu(111)面离解生成 N_2O 的反应能垒为 77.2 kJ·mol^{-1}[22], 可见 Cu_2O 对 NO 离解的催化活性比 Cu 更大.

图 3 给出了以 SIII 作为解离反应起点的两种可能的解离途径的过渡态和产物构型. 为方便起见, 只绘出了部分构型. 以 TIII 作为解离反应起点得到的过渡态构型与 SIII 的相似.

从图 3 可以看出, 相对于吸附态构型 SIII, 过渡态和产物的构型中, Cu—O 键的键长缩短, N 与表面 O 原子间的距离明显拉长, 说明对于过渡态和产物, N—O 键断裂, 生成了 Cu-O 表面物种, 随之生成的气体 N_2 或 N_2O 远离氧化物表面. 生成的气体中, N—N 键及 N—O 键的键长小于吸附态时的键长, 非常接近于相应的自由气体分子中的键长(自由的 N_2 分子的 N—N 键长为 109.7 pm, 自由的 N_2O 分子的 N—N 键长为 112.8 pm, N—O 键长为 118.4 pm). 因此对过渡态和产物构型的计算结果与前面的推测机理一致. 从图 3 还可以看出, 产物中 Cu—O 键长比过渡态中更短, 说明产物中 O 与表面的相互作用更强.

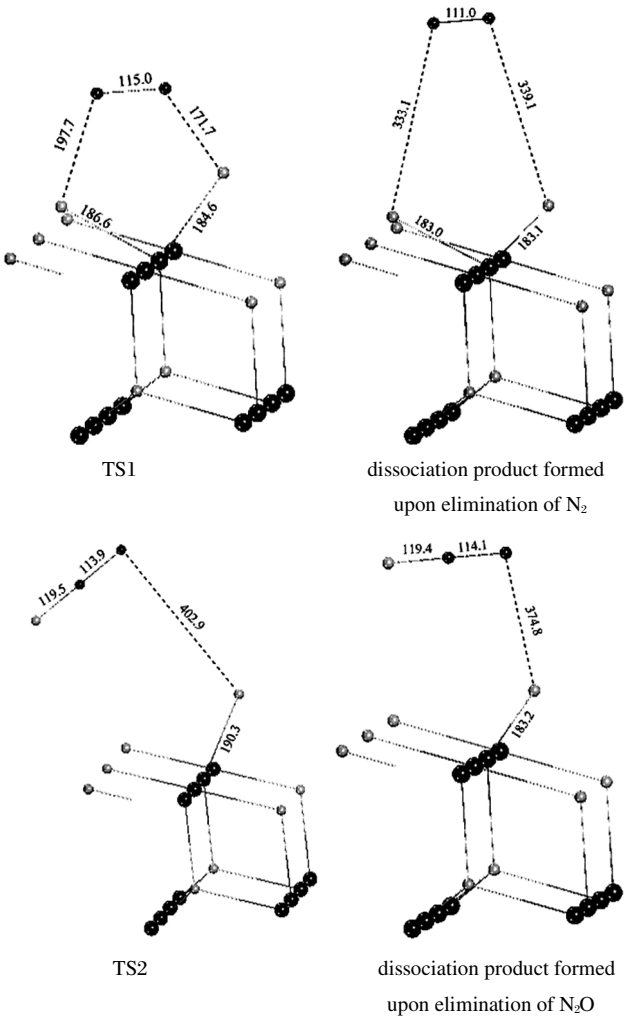

图 3 两种可能的解离路径的过渡态和产物构型

Fig.3 The geometries (bond lengths in pm) of transition states and products formed upon elimination of N_2 or N_2O

Big black circles stand for Cu atoms; small black circles stand for N atoms; small light circles stand for O atoms.

3 结 论

采用密度泛函方法, 对双分子 NO 在 Cu_2O(111)

理想表面的吸附和解离进行了研究. 结果表明, 组态对双分子吸附行为并没有很大的影响, 三种吸附构型中, 仅以 O 端吸附的两个 NO 分子在 $Cu_2O(111)$表面上形成二聚体形式, 这种构型 N—O 键被削弱的程度最大, N—N 键长最短, 是最易离解的构型. 解离路径有两种: 一种为一个 N—O 键断裂生成一个 Cu-O 表面物种同时产生 N_2O 气体, 这种气体远离 $Cu_2O(111)$表面; 另一为两个 N—O 键断裂生成两个 Cu-O 表面物种同时有 N_2 产生, N_2 分子远离 $Cu_2O(111)$表面. 前者的反应能垒比后者低得多, 因此前种解离路径更为有利, 同时也说明了 Cu_2O 对 NO 的离解具有较大的催化活性.

References

1 Chen, S. Y.; Sun, Y. H.; Ding, Y. J.; Zhou, R. X.; Luo, M. F. Adsorption and catalysis. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 2001: 135 [陈诵英, 孙予罕, 丁云杰, 周仁贤, 罗孟飞. 吸附与催化. 郑州: 河南科学技术出版社, 2001: 135]

2 Gonzalez, M.; Valero, R.; Sayos, R. *Chem. Phys. Lett.,* **2001, 343**: 119

3 Gonzalez, M.; Valero, R.; Anglada, J. M.; Sayos, R. *J. Chem. Phys.,* **2001, 115**: 7015

4 (a) Baldwin, E. K.; Friend, C. M. *J. Phys. Chem.,* **1985, 89**: 2576
(b) Queeney, K. T.; Friend, C. M. *J. Chem. Phys.,* **1997, 107**: 6432
(c) Queeney, K. T.; Friend, C. M. *ChemPhysChem,* **2000, 1**: 116

5 Ward, T. R.; Hoffmann, R.; Shelef, M. *Surf. Sci.,* **1993, 289**: 85

6 Brown, W. A.; Gardner, P.; King, D. A. *J. Phys. Chem.,* **1995, 99**: 7065

7 Dumas, P.; Suhren, M.; Chabal, Y. J.; Hirschmugl, C. J.; Williams, G. P. *Surf. Sci.,* **1997, 371**: 200

8 Behm, R. J.; Brundle, C. R. *J. Vac. Sci. Tecnol. A,* **1984, 2**: 1040

9 Ludviksson, A.; Huang, C.; Jansch, H. J.; Martin, R. M. *Surf. Sci.,* **1993, 284**: 328

10 Su, Z.; Lu, X.; Zhang, Q. E. *Chem. Phys. Lett.,* **2003, 375**: 106

11 Ramprasad, R.; Hass, K. C.; Schneider, W. F.; Andams, J. B. *J. Phys. Chem. B,* **1997, 101**: 6903

12 Sun, Y. M.; Yang, P.; Cao, A. N.; Zhang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.,* **2001, 17**: 761 [孙岳明, 杨 萍, 曹爱年, 张 远. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001, 17**: 761]

13 Xu, Y. J.; Chen, W. K.; Zhang, Y. F.; Li, J. Q. *Chinese J. Struct. Chem.,* **2004, 23**: 192 [徐艺军, 陈文凯, 章永凡, 李俊篾. 结构化学(*Jiegou Huaxue*), **2004, 23**: 192]

14 Iwamoto, M.; Yokoo, S.; Sakai, K.; Kagawa, S. *J. Chem. Soc. Fraraday Trans. 1,* **1981, 77**: 1629

15 Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Zhang, W. X.; Mine, Y.; Furukawa, H.; Kagawa, S. *J. Phys. Chem.,* **1992, 96**: 9360

16 Casarin, M.; Vittadini, A. *Surf. Sci.,* **1997, 387**: L1079

17 Duan, Y. H.; Zhang, K. M.; Xie, X. D. *Surf. Sci.,* **1994, 321**: L249

18 Casarin, M.; Maccato, C.; Vittadini, A. *Chem. Phys. Lett.,* **1997, 280**: 53

19 Tian, Y. C.; Duan, Y. H.; Li, J. Q.; Fu, Y. L. *Chin. J. Chem. Phys.,* **1994, 7**: 248 [田扬超, 段玉华, 李俊清, 伏义路. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **1994, 7**: 248]

20 Fernandez-Garcia, M.; Conesa, J. C.; Bagus, P. S.; Rubio, J.; Lllas, F. *J. Chem. Phys.,* **1994, 101**: 10134

21 (a) Jensen, F.; Besenbacher, F.; Stengaard, I. *Surf. Sci.,* **1992, 269/270**: 400
(b) Haase, J.; Kuhr, H. J. *Surf. Sci.,* **1988, 203**: L695

22 Bogicevic, A.; Hass, K. C. *Surf. Sci.,* **2002, 506**: L237

23 Soon, A.; Sohnel, T.; Idriss, H. *Surf. Sci.,* **2005, 579**: 131

24 Sun, B. Z.; Chen, W. K.; Liu, S. H.; Cao, M. J.; Lu, C. H.; Xu, Y. *Chinese J. Inorg. Chem.,* **2006, 22**(7): 1215 [孙宝珍, 陈文凯, 刘书红, 曹梅娟, 陆春海, 许 莹. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006, 22**(7): 1215]

25 (a) Delley, B. *J. Chem. Phys.,* **1990, 92**: 508
(b) Delley, B. *J. Chem. Phys.,* **2000, 113**: 7756.
$Dmol^3$ is available as part of Materials Sdudio.

26 (a) Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.,* **1999, 121**: 4229
(b) Cao, M. J.; Chen, W. K.; Liu, S. H.; Xu, Y.; Li, J. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin*., **2006, 22**: 11 [曹梅娟, 陈文凯, 刘书红, 许 莹, 李俊篾. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2006, 22**: 11]
(c) Chen, W. K.; Cao, M. J.; Liu, S. H.; Xu, Y.; Li, Y.; Li, J. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.,* **2005, 21**: 903 [陈文凯, 曹梅娟, 刘书红, 许 莹, 李 奕, 李俊篾. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2005, 21**: 903]

27 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.,* **1997, 78**: 1396

28 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.,* **1996, 77**: 3865

29 Lide, D. R. CRC handbook of chemistry and physics. 81st ed. Boca Raton: CRC Press, 2000: 22

30 Randall, H.; Doepper, R.; Renken, A. *Appl. Catal. B*: *Environmental*, **1998, 17**: 357

31 Zhou, G. D.; Duan, L. Y. Fundamental structural chemistry. 2nd ed. Beijing: Beijing University Press, 1995: 270 [周公度, 段连运. 结构化学基础. 第二版. 北京: 北京大学出版社, 1995: 270]

32 Liao, M. Z.; Wu, G. S.; Liu, H. L. *Ab initio* quantum chemistry methods and calculations. Beijing: Tsinghua University Press, 1984: 177 [廖沐真, 吴国是, 刘洪霖. 量子化学从头算方法. 北京: 清华大学出版社, 1984: 177]

33 Zhang, Y.; Cao, A. N.; Sun, Y. M.; Liu, J. Z.; Gu, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.,* **2003, 19**: 193 [张 远, 曹爱年, 孙岳明, 刘举正, 顾 璠. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003, 19**: 193]

34 Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.,* **1993, 98**: 5612

35 Masel, R. I. *Catal. Rev. -Sci. Eng.,* **1986, 28**: 335