

NO 双分子和二聚体与 Cu₂ 作用的理论计算*张 远 曹爱年 孙岳明 刘举正 顾 王番¹(东南大学化学化工系, ¹东南大学热能研究所, 南京 210096)

摘要 采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 在 Lan12DZ 基组下, 对 NO 双分子和二聚体与铜原子簇相互作用的结构进行了研究. 结果表明, NO 可以在铜表面相邻的两个铜原子上形成稳定的双分子吸附和二聚体吸附, 而在双分子吸附形式中 NO 以氮原子吸附在铜上的构型最稳定, 且顶点吸附的稳定性不如非顶点吸附形式. 在二聚体吸附形式中, N-N 键被加强, 而 N-O 键被削弱的程度大于双分子吸附形式, 说明二聚体的形成有利于 NO 在金属铜表面的直接分解. 同时电荷布居分析表明, 单重态的二聚体与铜作用时, 铜原子上的平均电荷达到 0.66 e, 说明在这种吸附形式中铜被离子化的倾向较大, 而且这种吸附形式最有利于 NO 的分解. 这些结果说明 NO 经二聚体形式在铜表面直接催化分解是可行的.

关键词: Cu₂, NO, 二聚体, 吸附, 密度泛函理论(DFT)

中图分类号: O641, O643

NO_x 是重要的大气污染物之一. 对它分解还原反应的研究较为广泛^[1-5], 它在金属表面直接催化分解的研究已成为热点^[6-10]. 对 NO_x 在催化剂上直接催化分解的机理已有了一定的认识^[7, 11-12].

两个 NO 分子是通过弱的相互作用形成二聚体, 其 N-N 键能约为 4 ~ 8 kJ·mol⁻¹^[13-15]. 而 Gonzalez 等人^[16-17]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 N₂O 的决速步. 自从发现铜对 NO 有较高的催化活性后, 关于铜对 NO 催化分解机理的理论研究也得到广泛重视^[10, 18-21]. 但 NO 二聚体与过渡金属相互作用的理论研究未见报导. Rochefort 等人^[21-22]认为, 在研究小分子与金属吸附作用时, 最简单、方便的方法是将金属表面简化成一个小的原子簇模型. 考虑到计算量, 本文以 Cu₂ 来代替部分铜金属表面, 研究 NO 二聚体与 Cu₂ 间的相互作用, 以及 NO 分子经二聚体形式分解的可能性.

1 计算模型和计算方法

优化结构时, 将 Cu-Cu 键固定为 0.255 6 nm, 让 NO 分子以不同的角度与金属铜原子簇相互作用, 并全优化了 NO 双分子吸附的结构. 首先优化

NO 二聚体的结构, 再全优化二聚体与原子簇相互作用的吸附结构. 然后, 在同一方法和基组下, 计算出体系的零点能和单点能. 同时计算出不同结构的相对能量 (相对于 Cu₂ + 2NO), 并作零点能校正. 考虑到二聚体中电子组态的影响, 分别计算了单重态和三重态二聚体与铜作用的结构. 所有工作用 Gaussian 98^[23] 程序中的 B3LYP^[24-25] 方法, 基组用 Lan12-DZ^[26-28], 在 PIII500 计算机上完成.

2 结果和讨论

2.1 几何构型

在双分子作用模型中, 共寻找到了六种稳定结构. 其中结构 V、VI (见图 1a) 是在固定了氮原子垂直 Cu-Cu 键后, 再全优化得到的构型. 用此构型来表示 NO 分子在铜表面相邻两个铜原子上作顶点吸附的情况. 而当 NO 分子以 O 与 Cu 作用时未优化出类似的顶点吸附结构, 说明这种吸附形式不存在. 在这些结构中, N-O 键长与自由的 NO 分子相比均有一定程度的增加. 图 1 的结构数据显示, 结构 I 和 II 中的 N-O 键是所有吸附构型中最长的. 而在其它几个以 N 与 Cu 作用的结构中, N-O 键最长的是 VI, 最短的是 I 中以 N 与 Cu 作用的 N-O 键,

2002-05-21 收到初稿, 2002-07-11 收到修改稿. 联系人: 孙岳明 (E-mail: sun@seu.edu.cn). * 国家重点基础研究专项基金 (G1999022209) 资助项目

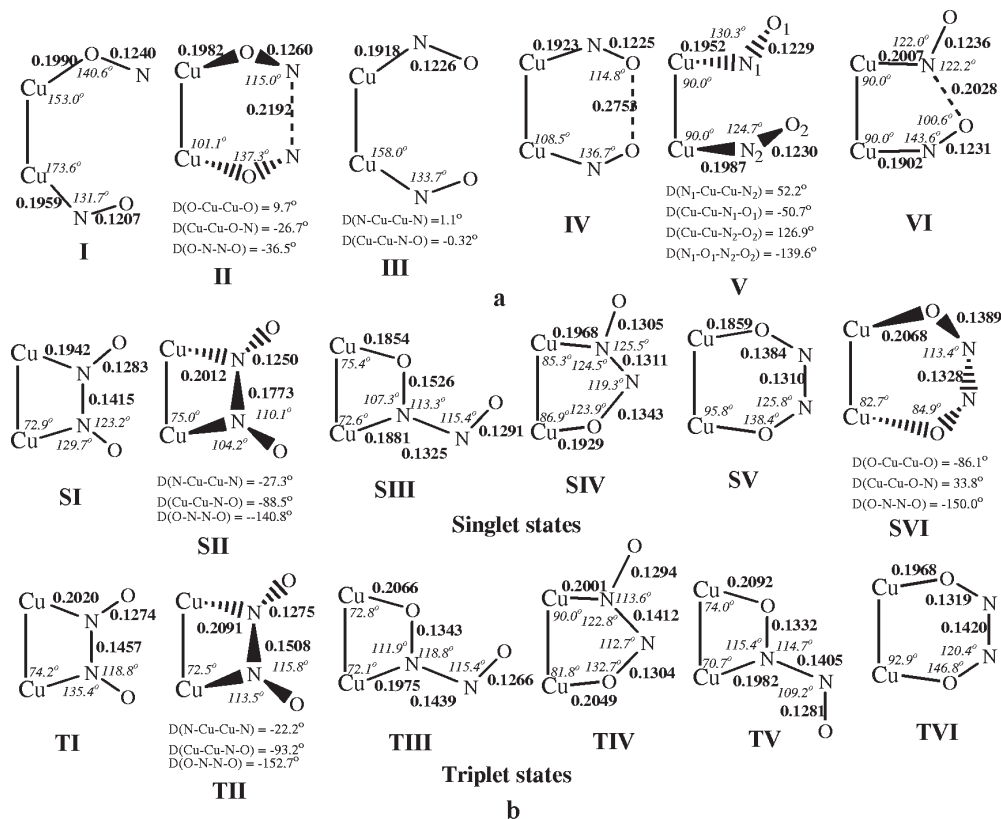


图 1 在 B3LYP/Lan12DZ 水平下优化得到的稳定结构

Fig. 1 The optimized geometries at B3LYP/Lan12DZ (Bond: nm, Angle: degree)

a) Co-adsorption configurations, b) Dimer-adsorption configurations

远小于此结构中另一个以 O 与 Cu 作用的 N-O 键长。因此,当 NO 以 O 与 Cu 作用时, N-O 键被 Cu 削弱的程度大于 NO 以 N 与 Cu 的作用。在顶点吸附结构中, VI 中的 NO 被削弱的程度大于 V。这与 VI 中两个 NO 在同一平面内相距较近有关,但顶点吸附构型中的 N-O 键稍弱于非顶点构型。

在 NO 二聚体与 Cu 作用时,我们优化了不同组态情况下顺式和反式 NO 二聚体与 Cu 作用的结构(见图 1b)。在单重态的结构中, N-N 键最长的构型为 SII;而最短的构型是 SIV 和 SV,都小于气相二聚体中的 N-N 键长(在 B3LYP/Lan12DZ 水平下,此键长顺式为 0.192 0 nm,反式为 0.183 6 nm),说明 Cu 的存在有利于 NO 二聚体的形成。从 N-N 键的长短可以看出,在铜表面,二聚体 N-N 键强弱的顺序为 SIV \approx SV > SIII \approx SVI > SI > SII。即,当二聚体以 N 与 Cu 作用时,Cu 对 N-N 键的增强作用不如以 O 与 Cu 作用的形式。而在铜表面反式二聚体中 N-N 之间的作用,除与 SV 的相近外,强于其它几种构型。同时,铜原子对二聚体中 N-O 键也有较大影响。构型 SI 和 SII 中的

N-O 键最短(均小于 0.130 nm),说明这种吸附形式中 Cu 对 N-O 键的削弱的程度较小。而当 NO 二聚体以 O 吸附在 Cu 表面时,Cu 对二聚体中 N-O 键的影响比前者大。在这些构型中(如 SV, SVI),N-O 键长均超过 0.138 nm。其中对 N-O 键影响最大的构型为 SIII,即 Brown^[7]认为的 N-N 键垂直金属表面的吸附构型。因此,这一吸附构型有利于 NO 二聚体在铜表面分解成 N₂O。而构型 SIV 中 N-O 键长介于二聚体仅以 N 或 O 吸附在铜表面的结构之间,也有利于 NO 的分解。

在三重态的结构中,铜对 N-O 和 N-N 键的影响小于结构相似的单重态。在这些结构中,Cu 对 N-O 键和 N-N 键影响能力的大小顺序基本与单重态中的一致,只是在三重态中,我们多找到了一个反式二聚体的吸附构型 TV,而与单重态中 SVI 相似的吸附形式在三重态中未优化出。TIII 和 TV 中与 Cu 直接相连的 N-O 键是所有构型中最容易断裂的,因此在铜表面 NO 可经这两种吸附形式分解成 N₂O。

2.2 相对能

表 1 在 B3LYP/Lan12DZ 水平下不同结构的零点能 (ZPE)、总能量 (E)、相对能 (ΔE) 以及铜原子上的电荷分布 (q_M)Table 1 The zero point energies (ZPE), total energies (E), relative energies (ΔE) and Mülliken population (q_M) on the Cu at B3LYP/Lan12DZ level

Species	q_M	ZPE (Hartree)	E (Hartree)	$\Delta E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cu ₂	-	0.00025	-392.2998	-
NO	-	0.00403	-129.8627	-
Cu ₂ + 2NO	0.00	0.00832	-652.0251	0
I	0.19	0.01017	-652.0684	-108.8
II	0.45	0.01068	-652.0595	-84.0
III	0.37	0.01135	-652.0769	-128.0
IV	0.38	0.01110	-652.0858	-152.0
V	0.38	0.01114	-652.0766	-127.7
VI	0.45	0.01165	-652.0654	-97.1
SI	0.68	0.01419	-652.0844	-140.2
SII	0.46	0.01251	-652.0611	-83.5
SIII	0.79	0.01337	-652.0632	-86.5
SIV	0.63	0.01412	-652.1017	-185.7
SV	0.74	0.01271	-652.0916	-162.9
SVI	0.67	0.01170	-652.0507	-58.1
TI	0.46	0.01344	-652.0819	-135.5
TII	0.42	0.01145	-652.0520	-62.3
TIII	0.50	0.01249	-652.0692	-104.8
TIV	0.44	0.01314	-652.0860	-147.0
TV	0.46	0.01315	-652.0754	-119.3
TVI	0.53	0.01141	-652.0736	-119.2

从表 1 相对能的大小可以看出, 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铜表面.

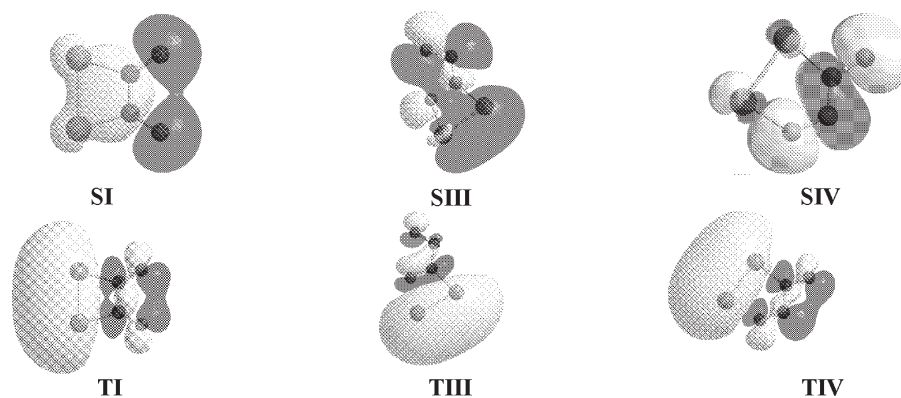
在双分子吸附构型中, 最稳定的是 **IV**, 而 **II** 则是双分子吸附形式中最不稳定的. **III** 和 **V** 的相对能相近, 且仅次于 **IV**. 所以, 稳定性从强到弱的顺序为 **IV** > **III** \approx **V** > **I** > **VI** > **II**. 这一强弱顺序说明, 当 NO 以 O 与铜作用时, 其构型的稳定性不如以 N 与铜作用的构型, 而且顶点吸附的稳定性也不如非顶点吸附的构型. 结合结构参数不难发现, 在这些构型中 N-O 键被铜原子削弱的程度随着 NO 吸附在铜上稳定性的增强而减小. 这也说明在铜表面最稳定的双分子吸附形式不一定有利于 NO 的分解.

NO 二聚体吸附在铜表面时, 相对能的大小也列在表 1 中. 在单重态的结构中最稳定的构型是 **SIV**. 而与双分子吸附形式不同的是单重态的二聚体以 N 吸附在铜表面的稳定性不如以 O 吸附在铜表面的构型. 在所有构型中扭曲的二聚体与铜作用时的构型 **SVI** 和 **SII** 是最不稳定的构型, 可以认为在金属铜表面上单重态 NO 二聚体主要以平面结构与金属原子作用. 同时, 由于在二聚体结构中对 N-O 键削弱能力最大的构型 **SIII** 的相对能仅为 -

86.5 kJ·mol⁻¹, 所以在金属铜表面这种形式不是主要吸附形式. 但最稳定的两个构型 **SIV** 和 **SV** 中 N-O 被削弱的程度也较大, 故可以认为这两种吸附形式应是 NO 经二聚体分解成 N₂O 或 N₂ 和 O₂ 的主要吸附构型.

在 NO 二聚体的三重态吸附构型中, 最稳定的吸附形式为反式二聚体与铜作用的构型 **TIV**, 相对能为 -147.0 kJ·mol⁻¹, 而另一反式二聚体与铜作用的较稳定构型 **TV** 在单重态中未能优化出. 在顺式 NO 二聚体与铜作用的结构中, 最稳定的吸附形式是二聚体以 N 与铜作用的构型 **TI**, 而不是以 O 与铜作用的构型 **TVI**. 这一顺序与单重态中的结果不同, 却与双分子吸附的顺序一致. 在三重态中, 扭曲的 NO 二聚体与铜作用的构型 **TII** 和单重态中的一样稳定性也较差. 由此可以认为, 无论单重态还是三重态的 NO 二聚体在金属铜表面通常情况下不会以扭曲的结构吸附在铜原子上, 证实了 Brown^[7] 等人对二聚体在金属表面吸附形式的假设. 在三重态中, 对 N-O 键削弱能力最大的构型 **TIII** 是稳定性最差的构型之一. 因此, 三重态中构型 **TIV** 和 **TVI** 和单重态中的一样应该是 NO 在金属铜表面以二聚体形式分解的主要构型.

2.3 电荷布居和成键分析

图2 NO二聚体与Cu₂作用时的HOMO轨道Fig. 2 The HOMO of NO dimers interacting with Cu₂

由表1的数据可以看出,电荷从铜原子转移到NO上的数量顺序为单重态二聚体吸附 > 三重态二聚体吸附 > 双分子吸附. 在双分子吸附形式中,从铜原子转移到NO上的平均电荷约为0.37 *e*,而在三重态二聚体吸附模型中平均转移的电荷约为0.47 *e*. 因此,在三重态二聚体吸附构型中铜对N-O键的削弱能力略强于双分子吸附构型,这与前面讨论的结论是一致的. 而在削弱N-O键能力最强的单重态二聚体中,平均转移的电荷为0.66 *e*,远远大于其它两种吸附形式,也说明在这些吸附构型中NO与金属铜原子之间离子键的特点较为明显^[20-21, 29-31]. 因此,电荷转移的多少直接反映了铜原子对N-O键削弱能力的大小.

为了解NO二聚体吸附在铜表面时的成键情况,计算并绘制了这些构型的前线轨道. 由于篇幅所限,图2中仅列出了部分结构的HOMO轨道.

SI和TI两构型的HOMO轨道显示,在单重态中N与Cu之间有较强的成键作用,而三重态中N与Cu之间却是反键作用. 所以,在这种吸附形式中,当一个电子从单重态激发后将削弱二聚体与Cu原子间的作用. 在构型SIII中,平躺在铜表面的N-O之间通过反键相互作用,而在三重态的构型TIII中,该键则是成键. 因此,当一个电子从单重态的HOMO轨道跃迁之后,使得这个N-O键增强,从两个组态中该键的键长也能得到这一结论. 而另一个N-O键在两种组态中都具有反键性质,因此不同组态中该键差别不大. 在单重态的构型SIV中,HOMO主要是由二聚体贡献. 在这个轨道中,N-N之间具有成键的性质,而N-O之间则反键的性质非常突出. 因此可以看出,这一构型中,N-N之间作用较强,而N-O之间的作用较弱,与

催化分解NO的要求是完全一致的. 同时这一构型也是所有二聚体吸附形式中最稳定的构型之一,因此认为它是NO在铜表面催化分解反应的重要吸附构型之一. 而在三重态中,HOMO轨道中的N-N之间是反键轨道,所以三重态中N-N键长比单重态中的长. 而N-O之间在不同的组态中都具有反键性质,则N-O键较弱.

3 结论

1) 两个NO分子分别吸附在相邻两个铜原子上时,NO主要以N与铜作用,而且非顶点吸附构型的稳定性大于顶点吸附的稳定性.

2) 金属铜表面的相邻两个铜原子上,NO能形成稳定的二聚体吸附,而且二聚体以平面或近平面结构吸附在铜表面时最稳定.

3) 在二聚体吸附构型中,N-N之间的作用得到加强,而N-O之间的作用则被削弱,说明NO在金属铜表面经二聚体形式直接分解是可行的.

4) 单重态的二聚体与铜原子作用时,由于电荷从铜原子转移到二聚体上的数量最多,因此在这种吸附构型中,铜原子被离子化的倾向最大,同时使得二聚体中N-O键被削弱的程度也最大,有利于NO的直接分解.

References

- 1 Kiram, B.; Vinckier, C.; Nguyen, M. T. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *344*: 213
- 2 Bosch, H.; Janssen, F. *Catal. Today*, **1988**, *2*: 369
- 3 London, J. W.; Bell, A. T. *J. Catal.*, **1973**, *31*: 32
- 4 Shimizu, K.; Kawabata, H.; Maeshima, H.; Satsuma, A.; Hattori, T. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*: 2885
- 5 Mullins, D. R.; Zhang, K. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*:

- 1374
- 6 Hou, H.; Huang, Y.; Gulding, S. J.; Rettner, C. T.; Auerbach, D. J.; Wodtke, A. M. *Science*, **1999**, **284**: 1647
- 7 Brown, W. A.; Gardner, P.; King, D. A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 7065
- 8 Dumas, P.; Suhren, M.; Chabal, Y. J.; Hirschmugl, C. J.; Williams, G. P. *Surf. Sci.*, **1997**, **371**: 200
- 9 So, S. K.; Franchy, R.; Ho, W. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**: 1385
- 10 Hammar, B. *Surf. Sci.*, **2000**, **459**: 323
- 11 Parvulescu, V. I.; Grange, P.; Delmon, B. *Catal. Today*, **1998**, **46**: 233
- 12 Ludviksson, A.; Huang, C.; Jansch, H. J.; Martin, R. M. *Surf. Sci.*, **1993**, **284**: 328
- 13 Ng, C. Y.; Tiedemann, P. W.; Maham, B. H.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **66**: 3985
- 14 Tonner, B. P.; Kao, C. M.; Plummer, E. W.; Cavesm, T. C.; Messmer, R. P.; Salamek, W. R. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, **51**: 1378
- 15 Mckellar, A. R.; Watson, J. K. G.; Howard, B. J. *Molec. Phys.*, **1995**, **86**: 273
- 16 Gonzalez, M.; Valero, R.; Sayos, R. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **343**: 119
- 17 Gonzalez, M.; Valero, R.; Anglada, J. M.; Sayos R. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 7015
- 18 Sun, Y. M.; Yang, P.; Cao, A. N.; Zhang, Y. *J. Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, **17**(8): 761 [孙岳明, 杨萍, 曹爱年, 张远. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(8): 761]
- 19 Duan, Y. H.; Zhang, K. M.; Fu, Y. L. *Acta Phys-Chim. Sin.*, **1995**, **11**(5): 407 [段玉华, 张开明, 伏羲路. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1995**, **11**(5): 407]
- 20 Fernandez-Carcia, M.; Conesa, J. C.; Illas, F. *Surf. Sci.*, **1993**, **280**: 441
- 21 Rochefort, A.; Fournier, R. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 13506
- 22 Endou, A.; Yamanch, R.; Kubo, M.; Stirling, A.; Miyamoto, A. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, **119**: 318
- 23 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- 24 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **97**: 9173
- 25 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 26 Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**: 284
- 27 Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**: 299
- 28 Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**: 270
- 29 Rodriguez, J. A. *Surf. Sci.*, **1990**, **226**: 101
- 30 Lindholm, E.; Li, J. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **92**: 1731
- 31 Rogozik, J.; Kuppers, J.; Dose, V. *Surf. Sci.*, **1984**, **148**: L653

Theoretical Study on the Interaction of Two NO Molecules and Dimers with Cu₂*

Zhang Yuan Cao Ai-Nian Sun Yue-Ming Liu Ju-Zheng Gu Fan¹

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering; ¹Thermoenergy Engineering Research Institute, Southeast University, Nanjing 210096*)

Abstract The interaction of two NO molecules and NO dimers with Cu₂ has been studied at B3LYP/Lan12DZ level. The results show that the NO molecules and dimers can be stably adsorbed on the adjacent Cu atoms on the copper surface. However, the structure of NO adsorbed on Cu atom with N-down ward is more stable than any other structure in the NO co-adsorption models, and the NO atop adsorption is less stable than the other. On the other hand, the N-N bond is strengthened, while the N-O bond is weakened in the NO dimer adsorption models. It indicates that the formation of NO dimer is favorable to the NO direct decomposition on the copper surface. The Mülliken population analysis shows that the average charge on Cu is 0.66 *e*, when the singlet state dimer interacts with the copper. It suggests that the bond between the singlet state dimer and the Cu atom is more ionic, and that the N-O bond is more reactive in singlet state dimer. The calculation results reasonably indicate that NO can be directly decomposed *via* the dimer configurations on the copper surface.

Keywords: Cu₂, NO, Dimer, Adsorption, Density functional theory(DFT)

Received: May 21, 2002; Revised: July 11, 2002. Correspondent: Sun Yue-Ming (E-mail: sun@seu.edu.cn). *The Project Supported by National Key Basic Research Special Foundation(G1999022209)