

周期性密度泛函理论研究氯气在 CuCl(111)表面上的吸附与解离

王 霞¹ 陈文凯^{*,1} 孙宝珍¹ 陆春海²

(¹ 福州大学化学系, 福州 350002)

(² 成都理工大学, 核技术与自动化工程学院, 成都 610059)

摘要: 运用广义梯度密度泛函理论(Generalized Gradient Approximation, GGA)的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerh)方法结合周期性平板模型, 研究了氯气分子和氯原子在 CuCl(111)表面上的吸附。通过对不同吸附位和不同单层覆盖度下的吸附能和几何构型参数的计算和比较发现: 氯气分子在 CuCl(111)表面的吸附为解离吸附; 单层覆盖度为 0.50 时的吸附构型为稳定的吸附构型; 氯气分子平行吸附在 CuCl(111)表面时最稳定, 吸附能最大, 达 $364.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 伸缩振动频率的计算结果表明, 吸附后的氯气分子的伸缩振动频率与自由氯气分子的伸缩振动频率相比, 都发生了红移; 布居分析结果表明整个吸附体系发生了由 Cu 原子向氯气分子的电荷转移。氯原子吸附的计算结果显示氯原子以穴位稳定的吸附在 CuCl(111)表面。

关键词: 密度泛函理论; 吸附; 解离; Cl_2 ; CuCl(111)表面

中图分类号: O614.121; O641.43+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0807-06

A DFT Study on the Adsorption and Dissociation of Cl_2 on CuCl(111) Surface

WANG Xia¹ CHEN Wen-Kai^{*,1} SUN Bao-Zhen¹ LU Chun-Hai²

(¹Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(²College of Applied Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract: The adsorption of Cl_2 molecule on CuCl(111) surface has been studied with periodic slab model by Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) approach of the generalized gradient approximation (GGA) within the framework of density functional theory (DFT). The adsorption models under different coverage of CuCl (111) surface and the adsorption over various adsorption sites (top, hollow, bridge, parallel, and Cl site) have been considered. The optimized results indicate that the adsorption is very stable when the coverage is set to 0.50 monolayer and the most stable site is parallel. The Cl-Cl stretching vibrational frequencies are significantly red-shifted. The population analysis indicates that the charges transfer from Cu atoms to Cl_2 molecule. The favorite adsorption occurs at the hollow site for Cl atoms adsorption on CuCl(111) surface.

Key words: DFT; adsorption; dissociation; chlorine; CuCl(111) surface

0 引 言

无机分子在固体催化剂表面上的吸附对于基础研究和工业应用都是令人感兴趣的课题。作为工业上应用广泛且具有毒性的双原子分子, 氯气分子在

固体催化剂表面尤其是金属表面上的吸附得到了较为广泛的研究, 但是在金属氯化物表面上的吸附却很少报道。含铜催化剂在很多化学反应^[1-4]中是优良的催化剂, Cu^+ 被认为是催化活性中心^[5,6]。虽然 Cu^+ 在各类催化反应中所处的化学环境不同, 但是对 CuCl

收稿日期: 2006-10-30。收修改稿日期: 2007-03-22。

国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(No.10676007), 福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划, 福州大学科技发展基金(No.2005-XQ-03)和福建省重大专项基金(No.2005HZ01-2-6)资助。

*通讯联系人。E-mail: qc2008@fzu.edu.cn; Tel: 0591-87893235-8313

第一作者: 王 霞, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 应用量子化学。

表面结构的研究仍有利于进一步了解 Cu^+ 的电子结构。理论研究小分子(如 NO , O_2 , Cl_2 等)在 CuCl 表面的吸附为进一步探索 Cu^+ 的催化机理提供理论依据。目前,对氯气在金属表面^[7-11](尤其是铜表面^[12-14])的吸附已作了大量研究,但是有关氯气在 CuCl 表面吸附的研究很少见报道。本课题组的 Xu 等人^[15]采用簇模型的方法模拟氯气在 $\text{MgO}(001)$ 表面的吸附和解离行为,计算结果显示氯气分子在 $\text{MgO}(001)$ 完整表面的吸附很弱,在缺陷表面上吸附更强烈,同时氯气分子倾向于自发的解离成 Cl 原子。Cosic 等人^[16]采用实验的方法研究了 CuCl 和氯气反应的动力学,他们认为由于 CuCl 的闭壳层电子结构,反应需要很大的活化能($40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),但是由于实验中采用的 CuCl 催化剂的复杂性和实验表征手段的局限性,要从实验上给出氯气分子及氯原子在 CuCl 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氯气分子及氯原子在 CuCl 表面之间的相互作用。本文拟采用密度泛函理论结合周期平板模型方法模拟氯气分子和氯原子在 $\text{CuCl}(111)$ 表面的吸附行为。对不同单层覆盖度和不同的吸附位的吸附构型进行了几何构型优化,并对它们的吸附能,伸缩振动频率和 Mulliken 电荷进行了计算。

1 模型和计算方法

CuCl 属面心立方构型^[17], $a=5.4057 \text{ nm}$, Cu 和 Cl 均采取四面体配位形式。本文在计算中选取 CuCl

$(111)-1 \times 1$, $\text{CuCl}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 和 $\text{CuCl}(111)-2 \times 2$ 六层平板厚度来讨论 Cl_2 在 $\text{CuCl}(111)$ 面的吸附情况。 $\text{CuCl}(111)-1 \times 1$, $\text{CuCl}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 和 $\text{CuCl}(111)-2 \times 2$ 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氯气分子和氯原子在 $\text{CuCl}(111)$ 面的吸附,所有计算由 Dmol³ 软件包^[18]实现。密度泛函理论被证明在几何优化和过渡态计算中时非常可靠的^[19-22],因此我们采用密度泛函理论中的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)^[23,24]方法。计算时 Cu 原子内层电子由有效核势 (ECP) 代替,价电子波函数采用双数值基加极化函数 (DNP) 展开,基组大小与 Gaussian 程序包中的 6-31G** 相当, Cl 原子采用全电子基组。计算时氯气分子设为单重态,氯原子设为二重态, k 网络参数设为 $4 \times 4 \times 1$,Methfessel-Paxton 扫描设为 0.005 Ha ; 结构优化以能量、位移和力收敛为判据,收敛阈分别为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$, $5 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 和 $2 \times 10^{-3} \text{ Ry} \cdot \text{a.u.}^{-1}$ 。构型优化时底物全部固定。优化得到的自由 Cl_2 分子的 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键长为 0.2019 nm ,与实验值 0.1988 nm ^[25]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。

吸附能定义为吸附前后各物质中能量的变化,其符号和大小可以表示发生吸附的可能性和吸附的程度。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Cl}_2} + E_{\text{substrate}} - E_{(\text{Cl}_2 + \text{substrate})}$$

其中 E_{Cl_2} 和 $E_{\text{substrate}}$ 分别表示吸附前氯气分子和

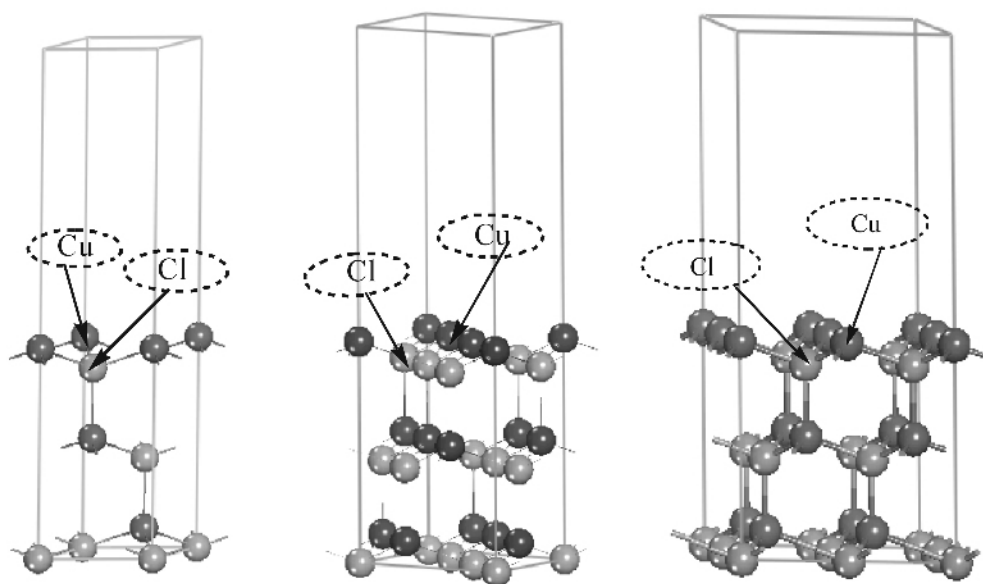


图 1 $\text{CuCl}(111)-1 \times 1$, $\text{CuCl}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 和 $\text{CuCl}(111)-2 \times 2$ 超晶胞模型

Fig.1 $\text{CuCl}(111)-1 \times 1$, $\text{CuCl}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ and $\text{CuCl}(111)-2 \times 2$ supercell models

底物的能量, $E_{(\text{Cl}_2+\text{substrate})}$ 表示吸附后体系的总能量。

2 结果与讨论

2.1 氯气分子在 CuCl(111)表面的吸附

2.1.1 不同单层覆盖度下的吸附活性的比较

本文对单层覆盖度为 0.25、0.33、0.50、0.67 和 1.00 的构型分别进行构型优化 (优化结构如图 2 所示)。在 CuCl(111)- 2×2 超晶胞上垂直吸附 1 个氯气分子时单层覆盖度为 0.25; 在 CuCl(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超晶胞上垂直吸附 1 个氯气分子时单层覆盖度为 0.33; 在 CuCl(111)- 2×2 超晶胞上垂直吸附 2 个氯气分子时单层覆盖度为 0.50; 在 CuCl(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超晶胞上垂直吸附 2 个氯气分子时单层覆盖度为 0.67; 在 CuCl(111)- 1×1 超晶胞上垂直吸附 1 个氯气分子时单层覆盖度为 1.00。

由图 2 可见, 单层覆盖度为 0.50 时 Cl-Cl 键几乎平行于表面吸附, 单层覆盖度为 0.67 时 Cl-Cl 键发生了倾斜, 其他 3 种单层覆盖度下均为垂直吸附。Cl-Cl 键长的计算结果表明: 吸附后的氯气分子的 Cl-Cl 键长相对于自由氯气分子的 Cl-Cl 键长都有不同程度的增长, 其变化值的大小顺序是 $0.50 > 0.25 > 0.33 > 0.67 > 1.00$, 可见单层覆盖度为 0.50 时 Cl-Cl 键长的变化值最大, 吸附后氯气的 Cl-Cl 键削弱

的程度更大一些, 有利于氯气的进一步解离。从吸附高度来看, 单层覆盖度为 0.50 时的吸附键最短, 吸附键越短, 吸附越强, 表明单层覆盖度为 0.50 时吸附最强。

表 1 给出了不同单层覆盖度下氯气分子在 CuCl(111)表面吸附平衡的吸附能和伸缩振动频率。5 种单层覆盖度下吸附能均大于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为化学吸附, 其大小顺序为 $0.50 > 0.25 > 0.33 > 0.67 > 1.00$, 吸附能越大, 吸附分子与底物之间的吸附键越强, 吸附越稳定, 所以单层覆盖度为 0.50 时吸附最稳定, 这和以上的键长和吸附高度的分析结果是一致的。

计算得到的自由氯气分子的伸缩振动频率为 528 cm^{-1} , 与实验值(556 cm^{-1} [26])比较接近。由表 1 可以看出, 在 5 种单层覆盖度下, 吸附后的氯气分子的伸缩振动频率与自由的氯气分子相比都发生了红移, 且单层覆盖度为 0.50 时红移最多, Cl-Cl 键的伸缩振动频率越小, Cl-Cl 之间的相互作用力越弱, 吸附越稳定。由表 1 可见, 单层覆盖度为 0.50 时底物与吸附分子之间的伸缩振动频率最大, 伸缩振动频率越大, 底物与吸附分子之间的相互作用力越大, 吸附越稳定, 所以伸缩振动频率的计算结果显示单层覆盖度为 0.50 时吸附最稳定, 这和以上的分析完全一致。

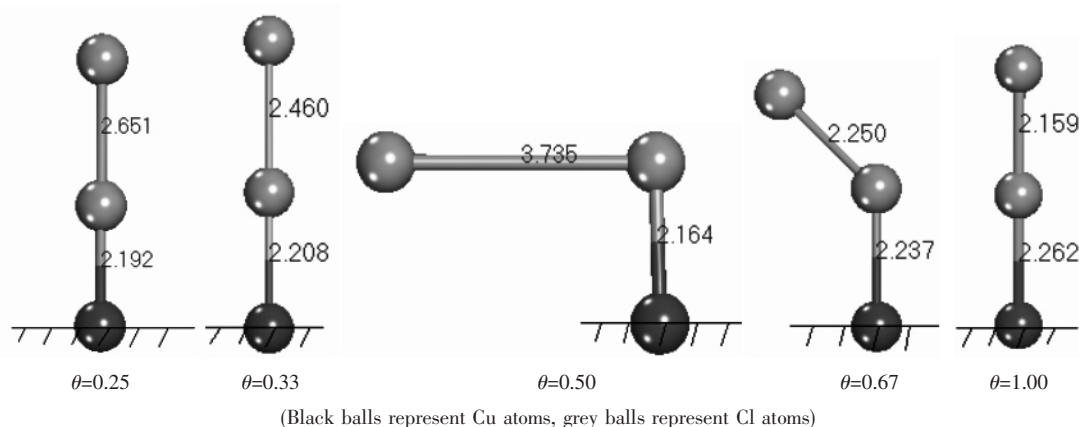


图 2 Cl_2 分子在 CuCl(111)表面吸附的优化构型

Fig.2 Optimized structure for Cl_2 adsorbed on CuCl(111) surface

表 1 Cl_2 分子在 CuCl(111)表面吸附平衡的吸附能和伸缩振动频率

Table 1 Adsorption energy and stretching vibrational frequency for Cl_2 adsorption on CuCl(111) surface

Mono-layer coverage	0.25	0.33	0.50	0.67	1.00
$E_{\text{ads}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	137.0	119.7	229.2	94.0	57.7
$\nu_{\text{Cl-Cl}} / \text{cm}^{-1}$	127	157	73	284	353
$\nu_{\text{Cl-Cu}} / \text{cm}^{-1}$	286	270	318	226	181

2.1.2 不同吸附位的吸附活性的比较

根据 Cl_2 质心在 $\text{CuCl}(111)$ 面的投影位置, 可以采取的吸附模型有顶位(Top site)、桥位(Bridge site)、穴位(Hollow site)、平行吸附(Parallel site)、氯位(Cl site), 具体的吸附形式见图 3。氯气分子在不同吸附位构型优化的相关计算结果如表 2 所示。

表 2 不同吸附位的几何构型参数、吸附能和伸缩振动频率

Table 2 Predicted geometrical parameter, the adsorption energy and the stretching vibrational frequency on the different adsorption sites

Sites	$R_{\text{Cl-Cl}}$ / pm	E_{ads} / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\nu_{\text{Cl-Cl}}$ / cm^{-1}	$\nu_{\text{Cl-Cu}}$ / cm^{-1}
Top	246.0	119.7	270	157
Bridge	384.0	320.3	115	197
Hollow	259.2	145.2	207	163
Parallel	382.2	364.5	92	206
Cl-site	235.1	92.2	291	82

吸附构型的优化结果显示氯气分子在 $\text{CuCl}(111)$ 表面的吸附为解离吸附。由表 2 可见, 氯气在 $\text{CuCl}(111)$ 面的 5 种吸附位上的吸附均使得 Cl-Cl 键长相对于自由氯气分子的键长明显增长, 且在桥位吸附和平行吸附时 Cl-Cl 键长变化最明显, 造成 Cl-Cl 键断裂, 氯原子以穴位稳定吸附在 $\text{CuCl}(111)$ 表面。吸附能的计算结果显示, 几种不同吸附位上的吸附能均大于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为典型的化学吸附, 吸附能

的大小顺序为 Parallel > Bridge > Hollow > Top > Cl-site, 吸附能越大, 吸附分子与底物之间的吸附键越强, 可见, 氯气平行吸附于 $\text{CuCl}(111)$ 表面时为稳定吸附, 和键长分析基本一致。

伸缩振动频率的计算结果显示, 吸附后的氯气分子的伸缩振动频率与自由氯气分子的伸缩振动频率(528 cm^{-1})相比都发生了红移, 且平行吸附时红移最多, Cl-Cl 键的伸缩振动频率越小, Cl-Cl 之间的相互作用力越弱, 吸附越稳定。平行吸附时时底物与吸附分子之间的伸缩振动频率最大, 伸缩振动频率越大, 底物与吸附分子之间的相互作用力越大, 吸附越稳定, 所以伸缩振动频率的计算结果显示平行吸附最稳定, 这和以上的分析完全一致。

对氯气分子在 $\text{CuCl}(111)$ 面的 5 种吸附构型进行 Mulliken 电荷布居分析, 相关的计算结果见表 3。由表 3 可见, 吸附后的氯气分子带负电荷, 说明在吸

表 3 吸附在 $\text{CuCl}(111)$ 面的氯气分子的 Mulliken 电荷布居分析

Table 3 Mulliken population analysis for $\text{Cl}_2/\text{CuCl}(111)$ adsorption system (a.u.)

	Cl_2 (free)	Adsorption sites				
		Top	Bridge	Hollow	Parallel	Cl-site
q_{Cl}	0.00	-0.202	-0.256	-0.245	-0.298	-0.177
q_{Cl}	0.00	-0.150	-0.256	-0.162	-0.297	-0.192
q_{Cl_2}	0.00	-0.352	-0.512	-0.407	-0.595	-0.369

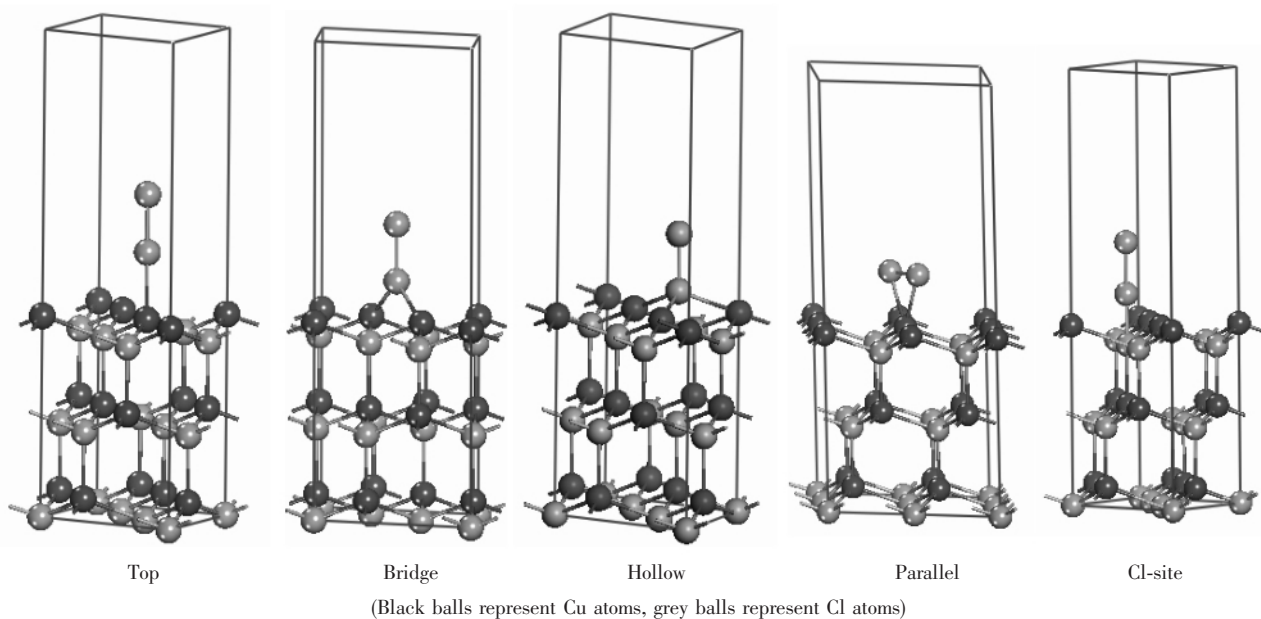


图 3 Cl_2 在 $\text{CuCl}(111)$ 表面的吸附构型

Fig.3 Adsorption of Cl_2 on different sites of $\text{CuCl}(111)$ surface

附过程中电子由底物向氯气分子转移,且平行吸附时氯气分子所带的电荷最多,吸附原子带的电荷变化值越大,底物和吸附原子之间转移的电荷越多,吸附键越强,吸附越稳定,进一步说明氯气平行吸附时最稳定。化学键的吸附主要是 Cu 的 d 轨道和氯气的 σ^* 轨道之间的相互作用,由于 Cu 的 d 轨道是全填满电子的轨道,而氯气的反键 σ 轨道是空轨道,所以只是 Cu 的 d 轨道上的电子反馈给氯气的 σ^* 轨道,造成 Cl-Cl 键伸长,甚至断裂,伸缩振动频率发生红移。

2.2 氯原子在 CuCl(111)面的吸附

本文主要讨论了氯原子在不同吸附位(Top, Bridge, Hollow, Cl-site)的吸附情况,相关的计算结果如表 4 所示。

表 4 不同吸附位的几何构型参数、吸附能和氯原子的 Mulliken 电荷密度

Table 4 Predicted geometrical parameter, the adsorption energy and the Mulliken charges for Cl atoms on the different adsorption sites

Sites	$R_{\text{Cu-Cl}} / \text{pm}$	$E_{\text{ad}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	q_{Cl}
Top	218.8	305.9	-0.353
Bridge	269.1	335.8	-0.359
Hollow	269.3	335.8	-0.359
Cl	302.3	253.6	-0.237

构型优化的结果显示,桥位吸附模式构型优化后为穴位吸附,其几何构型参数、吸附能和 Mulliken 电荷密度都非常接近。从吸附高度可见,穴位和桥位的吸附高度较小,Cl 位的吸附高度最大,吸附高度越小,底物与吸附原子之间的吸附键越短,吸附越稳定。从吸附能看,穴位和桥位的吸附能最大,Cl 位的最小,吸附能越大,吸附越强,可见在穴位吸附最强,这和键长的分析结果是一致的。由吸附后 Cl 原子所带的 Mulliken 电荷来看,吸附后 Cl 原子均带负电荷,说明吸附时电荷是由底物转移到吸附原子,且穴位吸附时 Cl 原子带的电荷最多,吸附原子带的电荷越多,底物和吸附原子之间转移的电荷越多,吸附键越强,吸附越稳定,进一步说明 Cl 原子在穴位上吸附时最稳定。这和氯气分子的吸附为解离吸附的结论是一致的。化学键的形成主要是 Cu 的 d 轨道和氯原子的 p 轨道之间的相互作用,Cu 原子的 d 轨道是全填满电子的轨道,氯原子的 p 轨道是未填满的轨道,所以只是 Cu 的 d 轨道上的电子反馈给氯原

子的 p 轨道,形成吸附键。

3 结 论

对于 $\text{Cl}_2/\text{CuCl}(111)$ 体系的理论计算结果表明,氯气分子在 CuCl(111)表面的吸附为解离吸附;单层覆盖度为 0.50 时的吸附构型为稳定的吸附构型;氯气分子平行吸附在 CuCl(111)表面时最稳定,吸附能可达 $364.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;伸缩振动频率的计算结果表明,吸附后的氯气分子的伸缩振动频率与自由氯气分子的伸缩振动频率相比,都发生了红移;布居分析结果表明整个吸附体系发生了 Cu 原子向氯气分子的电荷转移;氯原子吸附的计算结果显示氯原子以穴位稳定的吸附在 CuCl(111)表面。

参考文献:

- [1] Didziulis S V, Butcher K D, Cohen S L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**,**111**(18):7110~7123
- [2] Solomon E I, Jones P M, May J A. *Chem. Rev.*, **1993**,**93**(8):2623~2644
- [3] Vissokov G P. *Catal. Today*, **2004**,**89**(1~2):213~221
- [4] Vissokov G P. *Catal. Today*, **2004**,**89**(1~2):223~231
- [5] Iwamoto M, Yahiro H, Mizuno N, et al. *J. Phys. Chem.*, **1992**,**96**(2~3):9360~9366
- [6] Jia M J, Zhang W X, Wu T H. *J. Mol. Catal. A*, **2002**,**185**(1~2):151~157
- [7] Piao H, Adib K, Barteau M A. *Surf. Sci.*, **2004**,**557**(1~3):13~20
- [8] Preyss W, Ehinger H D, Fick D, et al. *Surf. Sci.*, **1997**,**373**(2~3):33~42
- [9] Nakatsujik K, Moetsuda K, Yonezawa T, et al. *Surf. Sci.*, **1996**,**363**(1~3):321~325
- [10] Liu Z F, Chan S P. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**,**318**(1~3):15~21
- [11] Sakurai S, Nakayama T. *Surf. Sci.*, **2001**,**493**(1~3):143~147
- [12] Nakakura C Y, Phanse V M, Altman E I. *Surf. Sci.*, **1997**,**370**(1):L149~L157
- [13] Doll K, Harrison N M. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**,**317**(6):282~289
- [14] Walter W K, Manolopoulos D E, Jones R G. *Surf. Sci.*, **1996**,**348**(3):115~132
- [15] Xu Y J, Li J Q, Zhang Y F, et al. *J. Chem. Phys.*, **2004**,**120**(18):8753~8760
- [16] Cosic B, Belyung D P, Hranisavljevic J, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2003**,**107**(43):9132~9136
- [17] Baenziger N C, Modak S L, Fox C L. *J. Acta Crystallogr. C*, **1983**,**39**:1620~1623

- [18](a) Delley B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(1):508~517
(b) Delley B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**(18):7756~7764
- [19] Su M D, Chu S Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:4229~4237
- [20] CAO Mei-Juan(曹梅娟), CHEN Wen-Kai(陈文凯), LIU Shu-Hong(刘书红), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2006**, **27**(3):223~227
- [21] SUN Bao-Zhen(孙宝珍), CHEN Wen-Kai(陈文凯), XU Xiang-Lan(徐香兰). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sinica)*, **2006**, **22**(9):1126~1131
- [22] LIU Shu-Hong(刘书红), CHEN Wen-Kai(陈文凯), CAO Mei-Juan(曹梅娟), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2006**, **27**(1):55~59
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **78**:1396
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**:3865~3868
- [25] Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Ed.. Boca Raton: CRC Press, **2000**.9
- [26] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of Diatomic Molecules*. New York: Lancaster, **1950**.62