

CO 和 NO 在 CuO 及 Cu₂O(110) 表面 吸附选择规律研究

段玉华 张开明 伏羲路

(复旦大学物理学系, 上海 200433) (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要 采用离散变分 X_α 方法分别计算了 CO 和 NO 以 C(或 N) 端顶位吸附在 CuO(110) 及 Cu₂O(110) 表面上的基态势能曲线, 结果表明: CO 在 Cu₂O 表面上的吸附强, 而在 CuO 表面上的吸附弱; NO 则在 CuO 表面上吸附强, 在 Cu₂O 表面上吸附弱. 它们的吸附能的大小顺序为: CuO-NO > Cu₂O-CO > Cu₂O-NO > CuO-CO. 对于 CuO-NO(或 CO) 吸附体系, 主要是 Cu 的 3d 轨道与吸附分子的 2 π 轨道间的相互作用; 对于 Cu₂O-CO(或 NO) 吸附体系, 则主要是吸附质分子的 5 σ 及 2 π 分子轨道与其顶位 Cu¹ 的 4s 及 4p 轨道和侧位 Cu² 的 3d 轨道相互作用. 本文通过吸附势能曲线、态密度分析、成键分析及电荷转移量和方向等方面对实验现象做了合理的解释.

关键词: DV- X_α 方法, CO 和 NO 选择吸附, CuO 和 Cu₂O(110) 面

含铜催化剂目前已广泛用于多种催化反应中, 并从多方面对此类体系进行了大量的研究. London 和 Bell^[1] 采用红外光谱和动力学方法研究了 CO 和 NO 在 CuO/SiO₂ 表面上的吸附, 认为 NO 离解吸附在 Cu⁰ 上, CO 吸附在 Cu⁺ 或 Cu²⁺ 上; Gadhi 和 Shelef^[2] 测定了 NO 在 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 上的吸附速度, 发现 NO 在 Cu²⁺ 上的吸附速度快于在 Cu⁺ 上的吸附; 伏羲路等人^[3-7] 对 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的表面结构及 CO 和 NO 在表面上的吸附性质进行了研究, 发现 CO 在 Cu⁺ 上的吸附比在 Cu²⁺ 上的吸附强, 而 NO 在 Cu²⁺ 上的吸附比在 Cu⁺ 上的吸附强, 当 CO 和 NO 在气相共存时, CO 选择吸附在 Cu⁺ 上, NO 则选择吸附在 Cu²⁺ 上. 在 CuO/ γ -Al₂O₃ 中加入 La₂O₃ 后, 这一选择吸附性质不变^[6], 对这些现象, 他们采用探针分子与衬底之间的电子效应作过定性的解释^[3,4], 也采用赝势从头算方法对此现象进行了量子化学计算^[7], 得出了与实验结果相符合的结论, 只是由于计算方法的局限性, 所选的模型较小, 因而在某些方面的结论尚待进一步研究. 本文在此基础上, 采用离散变分 X_α 方法, 对 CO 和 NO 分别在 CuO 及 Cu₂O 的 (110) 表面上的顶位吸附进行了研究, 通过吸附势能曲线、能态密度、键合行为以及电荷转移规律的计算, 较好地阐明了这一选择吸附规律.

1 计算模型及计算过程

1994-05-28 收到初稿, 1994-09-12 收到修改稿. 联系人: 段玉华.

CuO 为四方晶系^[8], Cu-O 间距为 1.96Å^[9], 沿其 (110) 面截取出的 Cu₈O₈ 团簇如图 1(a) 所示: 下层与上层相同, 但考虑到与 Cu(1) 原子的距离, 实际下层所取的原子数比上层的要少, 中间层全为铜原子, CO 及 NO 分别以 C 端 (或 N 端) 垂直吸附在上层中间的 Cu(1) 原子上, 吸附体系属于 C_{2v} 点群对称性. C-O 平衡键长为 1.1283Å, N-O 为 1.1508Å.

Cu₂O 为体心立方结构^[8], Cu-O 间距为 1.85Å^[9], 沿其 (110) 面截取出的 Cu₁₀O₈ 团簇如图 1(b) 所示. 同 CuO 相似, 中间层也全为铜层, CO 及 NO 分别以 C 端 (或 N 端) 垂直吸附在上层中间的 Cu 原子上, 吸附体系为 C₂ 点群对称性.

本文采用电荷自洽离散变分-局域密度泛函 (DV-LDF)X_α 方法^[10,11], 单电子 Hamilton 量中的交换关联势采用 von Barth-Hedin 提出的形式^[12]. 为节约机时和内存, 计算时采用了冻结内轨道. 非冻结轨道 Cu 为 3s,3p,3d,4s 和 4p 轨道, O、C 和 N 均为 2s,2p 和 3s 轨道. 离散变分取样点为: 体系原子数 ×600. 本文电荷自洽收敛标准取为 10⁻⁴. 局域态密度和总态密度取文献 [13] 的定义, 其中可调 Lorentzian 展宽参数 σ 本文取值 0.3. 总能量的计算采用文献 [14] 中的形式, 为消除计算误差, 本文采用了 Guenzburger 和 Ellis 提出的“逐点相消技术”^[15], 得到精度比总能高的体系总结合能.

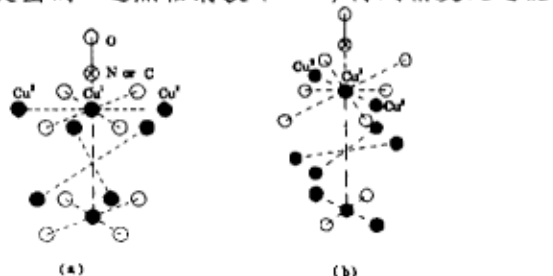


图 1 计算模型: (a) CuO(110) 面上吸附体系; (b) Cu₂O(110) 面吸附体系

Fig.1 Cluster models; (a) CuO(110)-NO(or -CO) system,(b)Cu₂O(110) -CO(or -NO)system

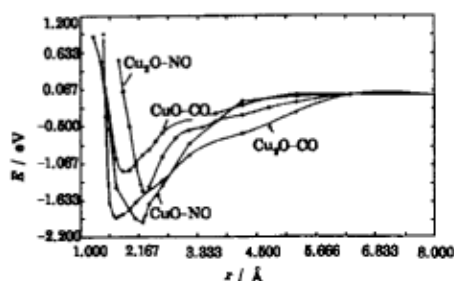


图 2 吸附键长与总结合能的关系

Fig.2 Relation between adsorbed distance (*r*) and adsorbed energy (*E*)

2 计算结果和讨论

为了确定 CO 及 NO 是以什么方式吸附在衬底上的, 我们将 CO 及 NO 的 O 端垂直吸附在 CuO 及 Cu₂O 表面上的情况进行了计算, 发现其结合能随 O 到 Cu 上的距离的缩短而增加, 几乎无吸附势阱出现, 这就表明 CO 及 NO 分子主要是以 C 及 N 端吸附在衬底表面上的, 由于 O 端不吸附, 显然垂直吸附是它们的最佳方式. 文献 [7] 的计算表明以 O 端吸附也有一个比以 C 及 N 端吸附浅很多的吸附势阱, 这可能是由于所选取的模型大小的缘故, 即便如此, 也同样表明以 C 及 N 端吸附是主要的.

2.1 吸附总结合能曲线

图 2 分别给出了 CO 和 NO 在 CuO 及 Cu₂O 的 (110) 面以 C 及 N 端顶位吸附的吸附键长 (*r*) 和总结合能 (*E_b*) 的关系 (其中零点选取的是以各个体系未吸附前的总结能 *E₀*).

由图 2 可见: CO 和 NO 在 CuO 及 Cu₂O 表面的吸附均有势阱, 但其深度各不相同. CO 在 Cu₂O 表面上的吸附势阱比在 CuO 表面上吸附的要深得多; 而 NO 在 CuO

表面的吸附势阱比在 Cu_2O 表面上的要深得多. 从图中找出吸附达平衡时的键长 (r_e) 和相应的结合能 (E_b) 列入表 1 中.

由于当吸附距离较远时, 吸附质与衬底间无相互作用, 要使体系达到要求的收敛精度非常困难, 为了准确地得到未吸附前的总结合能, 我们将吸附质与衬底分开来计算, 将它们的结合能的和作为体系未吸附前的基准能值 ($E_0, r \rightarrow \infty$), 其计算结果也列入表 1 中. 由于吸附键的形成, 必然使 N-O 及 C-O 间的键长发生变化, 因此我们固定吸附键长 r_e 不变, 改变 C-O 及 N-O 间的键长, 使体系总结合能达最小, 这样得到了表 1 中的最低结合能 E_b , 和对应的 C-O、N-O 键长 R_{X-O} . 将吸附能定义为: $E_a = E_0 - E_b$, 表 1 给出了按此式计算得到的 E_a 值.

从表 1 可见: CO 在 Cu_2O 上吸附的吸附能 (2.0493eV) 大于其在 CuO 表面上的吸附能 (1.4808eV), NO 在 CuO 表面上吸附的吸附能 (2.6098eV) 大于其在 Cu_2O 表面上的吸附能 (1.9418eV), 表明 CO 在 Cu_2O 表面吸附强, 而 NO 在 CuO 表面的吸附强, 它们吸附强弱顺序为: $\text{CuO-NO} > \text{Cu}_2\text{O-CO} > \text{Cu}_2\text{O-NO} > \text{CuO-CO}$, 此顺序同文献 [7] 的结果相吻合.

表 1 势能曲线的计算结果

Table 1 The calculated results from potential curve

system	CuO-CO	CuO-NO	$\text{Cu}_2\text{O-CO}$	$\text{Cu}_2\text{O-NO}$
$r_e/\text{\AA}$	2.2490	2.1167	1.7198	1.8522
E_0/eV	-146.3477	-144.8849	-122.7125	-121.2497
E_b/eV	-147.0100	-146.8596	-123.8868	-123.1472
E_b'/eV	-147.8285	-147.4947	-124.7618	-123.1915
$R_{X-O}/\text{\AA}$	1.2077	1.3096	1.2871	1.2566
$\Delta R_{X-O}/\text{\AA}$	0.0794	0.1588	0.1588	0.1058
E_a/eV	1.4808	2.6098	2.0493	1.9418

显然, 由于探针分子在衬底上的吸附键的形成, 导致了 C-O 及 N-O 键的不同程度地削弱, 使得 C-O 及 N-O 键长有所增长, 表 1 示出了它们的增加值 ΔR . 对不同的衬底, 它们键长的增加量有所不同: CO 在 Cu_2O 表面上吸附时其 C-O 间的键长增加值 (ΔR_{C-O}) 比在 CuO 表面上吸附时要长, 但前者的吸附键长 (r_e) 比后者要短, 这是由于 CO 在 Cu_2O 表面上吸附强的缘故; 同理, 由于 NO 在 CuO 表面上的吸附强于其在 Cu_2O 表面上的吸附, 故其 N-O 键长的增加值 (ΔR_{N-O}) 就大一些. 尽管由于计算量太大本文未做详尽的吸附键长与 N-O 及 C-O 键长变化的反复优化工作, 但从已有的结果 (如表 1 所示) 就可看出它们的变化规律与其选择吸附规律是一致的.

2.2 成键分析

图 3 给出了 CuO(110) 表面吸附 CO 和 NO 分子前后的总态密度 (TDOS)

由图 3(a) 可见: 衬底 CuO 在 Fermi 能级以下主要有 2 个峰 (分别记为 M_1 和 M_2), 峰 M_1 是由 O 的 $2s2p$ 轨道与 Cu 的 $3s3p$ 轨道键合形成的, 峰 M_2 则主要是 Cu 的 $3d$ 与 O 的 $2s2p$ 轨道键合形成的, 此峰 Cu 的 $3d$ 占有相当大的比重, 而其 $4s$ 和 $4p$ 电子的作用较不明显. 而由图 3(b) 和 (c) 可见: CuO 上吸附 CO 和 NO 后其总态密度发生了变化, 峰的数目增加, 峰位也发生了移动. 对于 CuO-NO 体系 (图 3(b)), $3\sigma'$ 峰主要是 NO

的 3σ 分子轨道的贡献, M_1' 主要是 CuO 的 M_1 峰 (图 3(a)), $4\sigma'$ 、 $1\pi'$ 、 $5\sigma'$ 、和 M_2' 也分别对应于 NO 的 4σ 、 1π 、 5σ 和 CuO 的 M_2 . 而对于 $2\pi'$, 则是由 NO 的 2π 分子轨道与 CuO 中 Cu 的匹配轨道 d_{xz} 和 d_{yz} 键合的结果. 将图 3(b) 与图 3(a) 对比可见, 吸附后, 由于有电子从 Cu 上向 NO 的反键 2π 轨道上转移 (与 Cu 发生作用), 使得吸附键增强, N-O 间键削弱; CuO-CO 体系 (图 3(c)) 与 CuO-NO 体系类似, 所不同的是 CO 的反键 2π 轨道是空的. 由于 NO 的 Fermi 能级 (计算值为 -5.5537eV) 比 CO 的 Fermi 能级 (计算值为 -7.7357eV) 更接近 CuO 的 Fermi 能级 (-4.9232eV), 而且 NO 的最高占据分子轨道 (2π) 上只有一个电子, 能级又位于 CuO 的 Fermi 能级之下, 因此, 它们间的相互作用必然使 CuO 上的电子向 NO 的反键轨道 2π 上转移, 导致 N-O 间键削弱, 键长增长, 形成吸附态 CuO-NO, 从而使 CuO-NO 的总能量降低; 而对于 CO, 由于它的 Fermi 能级距 CuO 的 Fermi 能级相差太远, 其最高占据轨道 (HOMO) 5σ 全满, CuO 上的电子只能向其最低空轨道 (LUMO) 2π 上转移, 由于能级不如 NO 与 CuO 相近. 这种相互作用就不如 NO 与 CuO 间那么强, 因此, 在 CuO 表面吸附 CO 就比吸附 NO 要弱. 计算表明: 吸附后, CO 和 NO 上的电荷净增值分别为 $0.1311e$ 和 $0.2712e$. 这一结果与 CuO 对它们吸附的选择性是一致的.

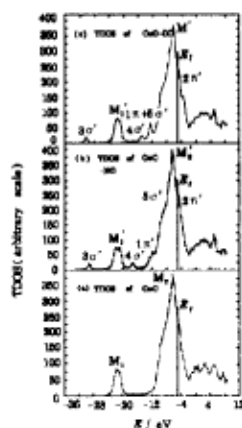


图 3 CuO(110) 表面及吸附 CO 和 NO 分子后的总态密度

Fig.3 Total density of states for (a) CuO(110) system, (b) CuO-NO system and (c) CuO-CO system

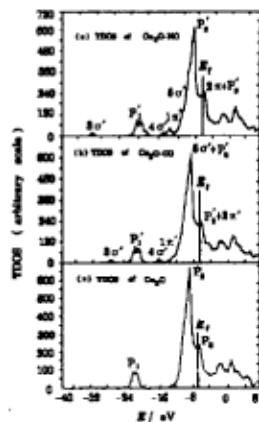


图 4 $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 表面及吸附 CO 和 NO 分子后的总态密度

Fig.4 Total density of states for (a) $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ system, (b) $\text{Cu}_2\text{O-CO}$ system and (c) $\text{Cu}_2\text{O-NO}$ system

同样, 图 4 给出了 $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 表面吸附 CO 和 NO 分子前后的总态密度 (TDOS).

由图 4(a) 可见: Cu_2O 的 Fermi 能级以下主要有 3 个峰 (分别记为 P_1, P_2, P_3), 峰 P_1 主要是 O 的 $2s2p$ 电子和 Cu 的 $3s3p$ 电子成键的贡献, P_2 峰与 CuO 中的 M_2 峰相似, 主要是由 Cu 的 $3d$ 和 O 的 $2s2p$ 键合形成的, 由于 Cu_2O 中 Cu 的 $3d$ 全满, 故此峰主要是 Cu 的 $3d$ 电子的贡献, 与 CuO 不同的是, Cu_2O 在 Fermi 能级处有一个小峰 P_3 , 该峰除了 Cu 的 $3d$ 外, 其 $4s$ 和 $4p$ 电子的贡献也比较明显, 由此可见, Cu_2O 中 $4s$ 和 $4p$ 轨道对其键合起了一定的作用. 从图 4(b) 和 (c) 可见: 在 Cu_2O 表面上吸附 CO 和 NO 后态密度也发生了变化, 其中 $3\sigma'$ 、 $4\sigma'$ 、 $1\pi'$ 和 P_1' 分别主要是 NO 的 3σ 、 4σ 、

1π 和 Cu_2O 的 P_1 的贡献 (对比图 4(a)). 而 P_2' 和 P_3' 两个峰对不同的吸附质而有所不同: 对于 Cu_2O -CO 吸附体系, P_2' 主要是由 CO 的 5σ (HOMO) 与 Cu_2O 的 P_2 ($3d$ 轨道) 成键形成的, P_3' 则为 CO 的反键空轨道 2π (LUMO) 与 Cu_2O 的 P_3 成键的结果; 而对于 Cu_2O -NO 吸附体系, 其 $5\sigma'$ 峰仍主要是 NO 的 5σ 轨道, P_2' 仍为 Cu_2O 的 P_2 峰, P_3' 峰是由 NO 的最高占据轨道 2π (HOMO) 与 Cu_2O 的 P_3 键合成的. 由于 CO 的 Fermi 能级 (-7.7357eV) 比 NO 的 Fermi 能级 (-5.5537eV) 更接近于 Cu_2O 的 Fermi 能级 (-6.6858eV). 且 CO 的 Fermi 能级位于 Cu_2O 之下, 而 NO 的则位于 Cu_2O 之上, CO 与 Cu_2O 形成吸附态 Cu_2O -CO 的 Fermi 能级为 -6.7592eV , 比吸附前的 Cu_2O 要低, 电子将从 Cu_2O 向 CO 的 2π 反键上转移, 使得 C-O 间的键削弱, 有利于吸附; 而 NO 的 Fermi 能级位于 Cu_2O 的 Fermi 能级之上, 它们间发生相互作用时, 将由 NO 的 2π 轨道向 Cu_2O 上转移, 使吸附体系 Cu_2O -NO 的 Fermi 能级 (-6.6422eV) 比 Cu_2O 的要高, 不利于吸附. 由于 Cu_2O 得到电子后电荷过剩, 只有将由 Cu 的与 NO 的 2π 相匹配的轨道 d_{xz} 、 d_{yz} 向 NO 上反馈电子形成 $d-\pi$ 配键来消除这种效应, 从而使表观电荷转移量仍表现为 NO 上得到电荷. 计算表明: 吸附后, NO 上电荷增加 $0.2494e$, CO 上电荷增加 $0.2070e$, 与在 CuO 表面上吸附相比, NO 上电荷增加量减少, 而 CO 上的电荷增加量则多出了近一倍, 这就表明, CO 在 Cu_2O 上吸附比在 CuO 表面上吸附要强, NO 在 CuO 表面上吸附比在 Cu_2O 表面上吸附要强; 在同一衬底 Cu_2O 上, 吸附 CO 比吸附 NO 要容易. 此结论与上节中的吸附能曲线计算结果是一致的.

2.3 Cu 的 d 轨道对吸附成键的贡献

关于吸附过程中 Cu 的 d 轨道的作用问题存在不同的看法: Gandhi 和 Shelef^[2] 通过 NO 在 Cu_2O 表面吸附等温线的研究认为, 发生吸附是 Cu 的 $3d^{10}$ 电子向 NO 的 2π 反键上转移的结果; 而 Cox 和 Schulz^[16] 则通过热解吸光谱 (TDS) 和光电发射谱对 CO 在 $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ 表面吸附实验研究表明, 与 CO 直接相互作用的是 Cu 的 $4s$ 和 $4p$ 电子, 而不是 $3d$ 电子; Bagus 和 Pacchioni^[17] 采用从头计算方法研究了 CO 在 Li、Na 及 Cu(100) 表面上的吸附, 认为 Cu 的 $4s4p$ 电子比 $3d$ 电子对键能的贡献大, CO 能够被吸附主要是由于 $4s4p$ 电子的作用; Pacchioni、Cogliandro 和 Bagus^[18] 还研究了 CO 在 $\text{MgO}(100)$ 和 $\text{NiO}(100)$ 表面上对 CO 的化学吸附, 结果表明 CO 在这两种氧化物上的键合情况类似, 本质上完全是静电相互作用, 其键合不包括任何意义上的 σ 供给, 对 NiO 也不包括 π 反馈键的成分; 我们的赝势从头计算的结果也表明^[7], 对铜的氧化物体系参与键合的主要是 Cu 的 $4p$ 轨道, 而不是 Cu 的 $3d$ 轨道. 本文将对此问题加以分析, 表 2 给出了这四个吸附体系达平衡后吸附质分子 NO 和 CO 及与它们直接发生键合作的衬底上的 Cu 原子的原子轨道 (AO) 对最高占据分子轨道 (HOMO) 的贡献. 其中 Cu^1 和 Cu^2 分别为处于 C 及 N 端顶位及侧位的 Cu 原子, 见图 1 所示的上层的三个 Cu 原子, 其中有两个是属于同一对称类的, 故一并记为 Cu^2 . 对于 CuO -NO 体系, 由于从其 HOMO 看不出 N 及 O 的 AO 贡献, 故同时也列出了次最高占据轨道 $28B_{1.1}$ 的计算结果.

由表 2 可以看出: 在 $\text{CuO}(110)$ 表面吸附 CO 及 NO, O、C 及 N 主要是 $2p$ 原子轨道参与成键的, 也就是 CO 或 NO 分子的 2π 轨道. 对于衬底的 Cu^1 及 Cu^2 原子 (参见图 1), 参与成键的主要是 Cu 的 $3d$ 轨道. 其 $4s4p$ 轨道仅是其 $3d$ 的 $1/10$, 不同的是 Cu^2 的

3d 轨道贡献比 Cu^1 的要多出近一倍, 这是由于 Cu^2 的 3d 轨道与 CO 及 NO 的 2π 轨道更加匹配的缘故. 而且与 Cu^1 相比, 除 4p 都有一定的成键外, Cu^2 的 4s 轨道也有一定的贡献 (大约是其 3d 的 1/10); 而对于在 $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 表面吸附 CO 及 NO 的情况则有所不同: 除 O 仍主要是 2p 轨道参与成键外, C 及 N(对 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NO}$ 体系而言还包括 O) 则主要是 2s 轨道参与成键. 而对于 Cu^1 , 参与成键的主要是 4p 及 4s 轨道, 3d 轨道也有一定的贡献, 但仅是其 4s 和 4p 轨道的 1/2, 这一结论与文献 [16,17] 是一致的; 对于 Cu^2 , 参与成键的仍主要是 3d 轨道, 4s 和 4p 轨道的贡献较小, 对于 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NO}$ 体系则相对较强一些. 由此可见: 在吸附过程中, Cu 的 d 轨道的作用大小问题, 不仅与衬底 (CuO 和 Cu_2O) 及吸附质 (NO 及 CO) 相关, 而且与 Cu 在衬底中的具体位置相关.

表 2 吸附分子和衬底中相关铜原子的 AO 对 HOMO 的贡献

Table 2 The main AO contribution of adsorbates and Cu of adsorbents for HOMO					
system	CuO-CO	CuO-NO	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CO}$	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{NO}$	
HOMO	28B _{1,1}	28B _{1,1}	20A _{2,1}	43A ₁	44A ₁
No. of occupied electron	2	2	1	2	1
Eigenvalue (a.u.)	-0.18715	-0.18806	-0.18658	-0.24841	-0.24421
$\text{O}_{2s} \times 10^3$	-	-	-	0.00032	6.3756
$\text{O}_{2p} \times 10^3$	76.618	171.72	-	0.14657	1.2578
$\text{O}_{3s} \times 10^3$	-	-	-	0.09177	0.04722
$\text{N(or C)}_{2s} \times 10^3$	-	-	-	1.0388	4.7222
$\text{N(or C)}_{2p} \times 10^3$	113.05	233.44	-	0.4128	3.9829
$\text{N(or C)}_{3s} \times 10^3$	-	-	-	0.01943	0.2182
$\text{Cu}_{3d}^1 \times 10^3$	29.761	34.180	63.717	0.8921	1.2951
$\text{Cu}_{4s}^1 \times 10^3$	-	-	-	0.1745	0.9253
$\text{Cu}_{4p}^1 \times 10^3$	2.8582	4.4577	-	1.3440	2.2253
$\text{Cu}_{3d}^2 \times 10^3$	70.474	53.883	242.89	26.710	2.8154
$\text{Cu}_{4s}^2 \times 10^3$	2.8294	3.1130	-	0.0914	3.8924
$\text{Cu}_{4p}^2 \times 10^3$	7.1004	5.4097	8.3089	0.2689	1.9725

3 结论

由以上分析可见: $\text{CuO}(110)$ 表面对 NO 的吸附比对 CO 的吸附要强, 而在 $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 表面则对 CO 的吸附强于对 NO 的吸附, 吸附分子 (CO 和 NO) 主要是以 C 及 N 端顶位吸附在衬底表面 Cu 原子上的; 它们间的键合作用主要是 NO 的 2π 及 CO 的 5σ 和 2π 分子轨道与衬底中处于顶位 Cu^1 及侧位 Cu^2 的 3d 及 4s 和 4p 轨道间的匹配成键; 对于 $\text{CuO}-\text{NO}$ (或 $-\text{CO}$) 吸附体系, Cu^1 和 Cu^2 的 3d 轨道贡献大, 4s 和 4p 轨道贡献小; 而对于 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CO}$ (或 $-\text{NO}$) 吸附体系, Cu^1 的 4s 和 4p 轨道大于其 3d 轨道的贡献, 而 Cu^2 仍是 3d 轨道的贡献大于其 4s 和 4p 轨道的贡献.

致谢: 作者之一(段玉华)感谢复旦大学物理系谢希德教授在计算过程中给予的大力指导和有益讨论, 感谢中国科学院大学田扬超博士在课题的选择上提供的有益帮助.

参 考 文 献

- 1 London J W, Bell A T. *J. Catal.*, 1973, 31:32; 1973, 31:96

- 2 Gandhi H S, Shelef M. *J. Catal.*, 1973, 28:1
- 3 Fu Yilu, Lin Peiyan, Tian Yangchao. *J. Catal.*, 1991, 132:85
- 4 田扬超, 伏义路, 林培瑛. 分子催化, 1991, 5:325; 1992, 6:403
- 5 伏义路, 田扬超, 林培瑛. 物理化学学报, 1990, 6:129
- 6 田扬超, 伏义路, 林培瑛. 中国科学技术大学学报, 1993, 23:414
- 7 田扬超, 段玉华, 李俊清, 伏义路. 化学物理学报, 1994, 7: 248
- 8 Evans R C 著, 胡玉才等译. 结晶化学导论, 北京: 人民教育出版社 1983, p.137
- 9 Wells A F. *Structure Inorganic Chemistry*, Oxford: Clarendon Press 1984
- 10 Rosen A, Ellis D E, Adachi H, Averill F W. *J. Chem. Phys.*, 1976, 65:3629
- 11 Linggren B, Ellis D E. *Phys. Rev. B*, 1982, 26:636
- 12 Barth U von, Hedin L. *J. Phys. C*, 1972, 5:1629
- 13 Ellis D E, Benesh G A, Byrom E. *Phys. Rev. B*, 1979, 20:1198
- 14 Delley B, Ellis D E, Freeman A J, et al. *Phys. Rev. B*, 1983, 27:2132
- 15 Guenzbueger D, Ellis D E. *Phys. Rev. B*, 1992, 45:285
- 16 Cox D F, Schulz K H. *Surf. Sci.*, 1991, 249:138
- 17 Bagus P S, Pacchioni G. *Surf. Sci.*, 1992, 278:427
- 18 Pacchioni G, Cogliandro G, Bagus P S. *Surf. Sci.*, 1991, 255:344

Quantum Chemical Studies of the Chemisorbed Selectivity of CO and NO on CuO and Cu₂O(110) Surfaces

Duan Yuhua Zhang Kaiming

(Department of Physics, Fudan University Shanghai 200433)

Fu Yilu

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China Hefei 230026)

Abstract The characteristics of CO and NO adsorptions on surfaces of CuO(110) and Cu₂O(110) have been studied by using Self-Consistent-Charge Discrete Variational X_α Method (SCC-DV-X_α for short). The calculated results show that the molecules CO and NO are perpendicularly adsorbed on cuprous of Cu₂O and cupric of CuO bonded with C and N atoms respectively. The order of chemisorption potential of the four adsorbed systems are: CuO-NO>Cu₂O-CO>Cu₂O-NO>CuO-CO. For CO or NO molecule chemisorbed on cupric oxide, the chemisorbed bonds are mainly contributed by the interactions of 3d orbitals of cupric with 2π molecular orbital (MO) of the adsorbates. While for CO or NO molecule chemisorbed on cuprous oxide, the chemisorbed bonds are mainly formed by the interactions of 3d orbitals of the top site Cu⁺ and 4s, 4p orbitals of the side site Cu⁺ with 5σ and 2π MO of adsorbates. These conclusions coincide with the experimental observations^[1-7]. The selective chemisorptions of CO and NO on the (110) surface of cupric and cuprous oxides are discussed by analysis of the potential curve, density of states (DOS), bonding characters and the electrons transfers.

Keywords: DV-X_α, CO and NO chemisorbed selectivity, CuO and Cu₂O(110) surfaces