

NH₃在Ni(111)表面化学吸附的理论研究

郑晓明 吴 钺 曹培林*

(浙江大学物理系)

本文用X_α-DV方法研究了NH₃及其分解中间体NH在Ni(111)表面的化学吸附及与表面的相互作用,包括结合能、基态能级、电荷转移、成键特性和总态密度。

近年来对NH₃与Ni表面的相互作用进行了不少实验^[1-3]和理论^[4]研究。这些工作表明, NH₃在室温以下以分子形式吸附在Ni表面。在低温200K, Ni(111)表面^[1]的LEED图出现(2×2)结构, 对应覆盖度 $\theta = 0.25$, 吸附NH₃之间的相互作用不强。在室温以上, 大部分NH₃将以分子形式脱附, 有少量热分解, 中间体是NH₂, NH, N及NH_x。

X_α-DV方法是近年来发展起来的量子化学计算方法^[5], 对于研究化学吸附问题十分有效^[6-8]。本文的目的就是用上述方法, 从理论上进一步研究NH₃在Ni(111)表面化学吸附的电子和几何结构, NH₃及其分解中间体NH与衬底之间的相互作用。

计算方法与模型

本文在应用X_α-DVM进行计算时, 取 $\alpha = 0.75$ 。为了减少计算量, 采用“冻结”近似, 保持N原子的1s, Ni原子的2s, 2p, 3s, 3p等芯态轨道不变。对所考虑的原子集团, 取3300个积分点。在总能量计算中, 应用了更为精确的数值积分方法, 在每个原子上取1040个积分点, 估计总能量可精确到0.01eV。

金属表面的化学吸附, 主要表现为局域性质。因此, 我们考虑的Ni(111)表面顶位和三度空位模型中, 顶位模型取第一层七个原子(C_{6v}对称), 三度空位模型第一层取六个原子, 第二层取一个原子(C_{3v}对称)。由于吸附NH₃之间相互作用不强^[1], 我们考虑一个NH₃的吸附, 即取NH₃Ni₇原子集团(满足C_{3v}对称)进行计算。衬底Ni(111)取体内参数(晶格常数为3.52 Å), 分子NH₃取自自由分子的几何结构参数(N—H键长1.00 Å, ∠HNH = 107.2°), 取垂直吸附模型, 即N指向表面, 三个H离表面朝外^[1]。为了讨论分解中间体, 按Seaburg^[1]的结果, 仍取NH在Ni(111)的顶位和三度空位模型, NH垂直吸附在表面, N—H键长取1.00 Å。

结果与讨论

1. 结合能与吸附位 我们对NH₃在顶位, 三度空位和NH在顶位, 三度空位的四种模型

计算了原子集团的总能量随吸附距离 h_{N-Ni} 的变化。作出总能量曲线如图1。从总能量极小决定的各吸附平衡位置的吸附最佳键长 d_{N-Ni} 和结合能 E_B 如表1所列。

结果表明： NH_3 倾向于顶位吸附，三度空位随吸附高度减小总能量单调增加，因而不吸附。顶位吸附结合能和最佳吸附键长与Bauschlicher^[4]的计算结果相似，但与实验结果比较吸附结合能偏小^[1]。

NH的结果表明：NH与Ni(111)的相互作用比 NH_3 强得多。说明NH吸附在Ni(111)表面相当稳定。下面的基态能级和总态密度计算表明：NH/Ni(111)顶位模型与实验得出的结果一致，而三度空位模型偏离较大（本文没有给出）。因此，我们认为在一定实验条件下，NH继续吸附在顶位。NH在三度空位有更大的

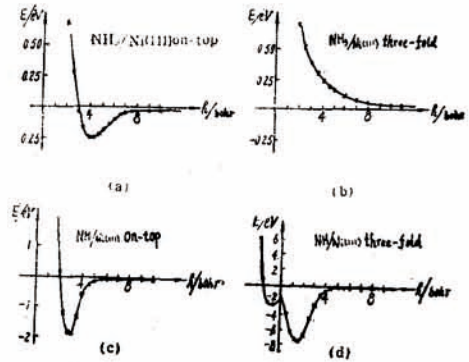


图1 总能量随吸附距离 h 的变化
Fig.1 Total energies as a function of the adsorption distance h

表1 吸附结合能与最佳键长

Table 1 Binding energies E_B and optimized bond lengths d_{N-Ni}

	NH_3		NH	
	on-top	three-fold	on-top	three-fold
$E_B/eV \text{ molecule}^{-1}$	0.25	—	1.89	7.36
$d_{N-Ni}/\text{Å}$	2.25	—	1.72	1.43

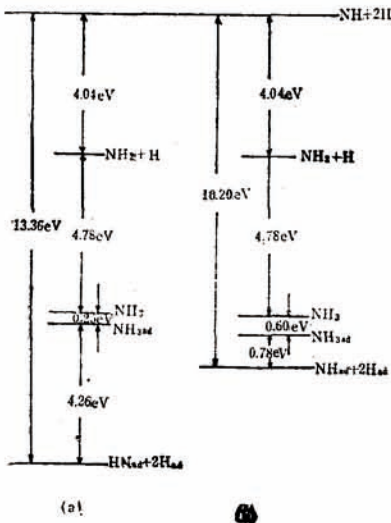


图2 NH_3 在Ni(111)表面(a)与在Fe表面(b)吸附势能图比较

Fig.2 Comparison of potential energy diagram between NH_3 on Ni(111)(a) and NH_3 on iron surface(b)

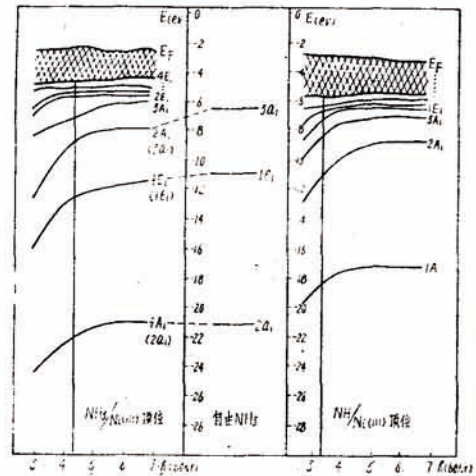


图3 基态能级图

Fig.3 The ground-states valence levels

吸附结合能, 吸附分子从一种吸附位到另一种吸附位, 一般要克服一个势垒。由于热涨落或者温度升高, NH_3 就可以从顶位到三度空位吸附。

一般认为, Ni 不是好的合成氨催化剂, 是因为 N_2 吸附在 Ni 表面不容易分解^[9]。Thomas^[10] 等用从头计算方法计算了 H 原子在 $\text{Ni}(111)$ 表面的结合能。结合我们的 NH_3 、 NH 吸附结合能计算, 可以作出 NH_3 在 $\text{Ni}(111)$ 表面吸附的势能图(图2a)。定性地与 NH_3 在 Fe 表面吸附的势能图(图2b)^[11] 比较, 发现在 $\text{Ni}(111)$ 表面的 $\text{NH}_{3,d} + 2\text{H}_{s,d} \rightarrow \text{NH}_{3,s,d}$ 的过程比在 Fe 表面需要大得多的能量。说明在 Ni 表面生成 NH_3 是不容易的步骤。我们认为这也是 Ni 不能成为好的合成氨催化剂的一个原因。与 N_2 在 Ni 表面上的分解相比较, 哪一个为 NH_3 合成的决定性步骤, 尚需进一步深入研究。

2. 基态能级与成键特性 我们计算了 NH_3 、 NH 在 $\text{Ni}(111)$ 各模型的基态能级随吸附距离 h 的变化, 并与自由 NH_3 的基态能级相比较。 NH_3 在三度空位没有总能量极小点, NH 在三度空位的基态能级与实验偏离较大。因此, 我们仅作出 NH_3 、 NH 在 $\text{Ni}(111)$ 顶位模型的基态能级和自由 NH_3 的基态能级图(图3)。

波函数展开系数表明, NH_3 在 $\text{Ni}(111)$ 顶位吸附原子集团分子能级 $2A_1$ 、 $1E_1$ 、 $1A_1$ 主要来自自由 NH_3 对应的分子能级 $3a_1$ 、 $1e_1$ 和 $2a_1$, 其中 $2A_1$ 较多的渗入了衬底中最近邻 Ni 原子的 $4s$ 成份。一般认为, 能级 e_i 随吸附距离变化的 $\partial e_i / \partial h$ 标志着成键特性的强弱。由图3可以看出: NH_3 在顶位吸附平衡位置 $h = 2.25 \text{ \AA}$ (4.25 bohr) 附近的 $2A_1$ 能级有较大的 $\partial e_i / \partial h$, 比较自由 NH_3 的基态能级, $3a_1$ 吸附后下降最大, 说明 NH_3 与 Ni 的相互作用主要通过 $3a_1$ 孤对电子轨道, 与[1]的结果一致。

从 $\text{NH}/\text{Ni}(111)$ 的顶位基态能级看, $2A_1$ 能级在吸附平衡位置附近 $h = 1.72 \text{ \AA}$ (3.25 bohr) 有较大的 $\partial e_i / \partial h$, 因而是 NH 与 $\text{Ni}(111)$ 表面相互作用的成键轨道。 $2A_1$ 位于 Fermi 能级下面 7.6 eV , 与实验结果 8.0 eV 符合^[1]。波函数展开系数表明: $2A_1$ 主要来自 N 的 $2p$ 、 H 的 $1s$ 轨道和衬底最近邻 Ni 原子的 $4s$ 轨道。

3. 分子轨道电荷占有数转移与活化 我们将吸附平衡位置的原子集团分子轨道重新展开成 NH_3 的分子轨道^[8], 从而求得吸附前后 NH_3 分子轨道的电子占有数。结果如表2。

表2 NH_3 分子轨道占有数
Table 2 Occupation numbers of NH_3 molecular orbitals

	$1a_1$	$2a_1$	$1e_1$	$3a_1$	$4a_1$	$2e_1$
Free NH_3	2.00	2.00	4.00	2.00	0.00	0.00
NH_3 , top $h = 2.25 \text{ \AA}$	2.00	2.00	3.60	1.86	0.03	0.40

$4a_1$ 和 $2e_1$ 是 NH_3 的反键轨道, $1e_1$ 和 $3a_1$ 是成键轨道^[12]。表2表明, NH_3 吸附在 $\text{Ni}(111)$ 表面后, E 表象的成键轨道 $1e_1$ 有 0.40 个电子转移到反键轨道 $2e_1$, A 表象的成键轨道 $3a_1$ 失去 0.14 个电子, 其中有 0.03 个电子转移到反键轨道 $4a_1$, 有 0.11 个电子给予了衬底。分子轨道电子占有数从成键轨道向反键轨道转移, 表明 NH_3 吸附在 $\text{Ni}(111)$ 表面后得以活化。 E 表象的电子向反键轨道转移, 主要靠 Ni 的 d 轨道的给予和反给予作用。而 d 轨道电子占有数本身没有变化。最近邻的 Ni 原子的 $4s$ 轨道与 NH_3 的相互作用, 主要从 NH_3 分子得到电子, 而它的反馈作用不强。

4. 总态密度计算与实验比较 我们计算了 NH_3, NH 在 $\text{Ni}(111)$ 表面顶位模型吸附平衡位置时的总态密度,如图4. 曲线a是 $\text{NH}_3/\text{Ni}(111)$, $\text{NH}/\text{Ni}(3)$ 系统的总态密度, 曲线b是清洁表面的总态密度, 曲线c是a与b的差谱。结果表明, $\text{NH}_3/\text{Ni}(111)$ 系统差谱中有三个附加峰: $1A_1, 1E_1$ 和 $2A_1$, 分别对应自由 NH_3 的 $2a_1, 1e_1$ 和 $3a_1$ 轨道. $\text{NH}/\text{Ni}(111)$ 系统中有两个附加峰, $1A_1$ 和 $2A_1$. 各附加峰对应的值如表3所列。

为了比较理论计算与实验结果^[1], 需要考虑终态效应和电子的弛豫效应。光电子留下的带正电的“空穴”的库仑吸引将带来十分之几电子伏特的终态效应。对于电子的弛豫, 能级越深, 弛豫效应越显著。考虑终态效应和电子弛豫效应后, 我们的计算结果与实验结果相符。

表3中 $\text{NH}/\text{Ni}(111)$ 吸附模型中, 计算结果 $1A_1$ 没有对应的实验值, 可能是被背底掩盖或者实验测量范围不够。

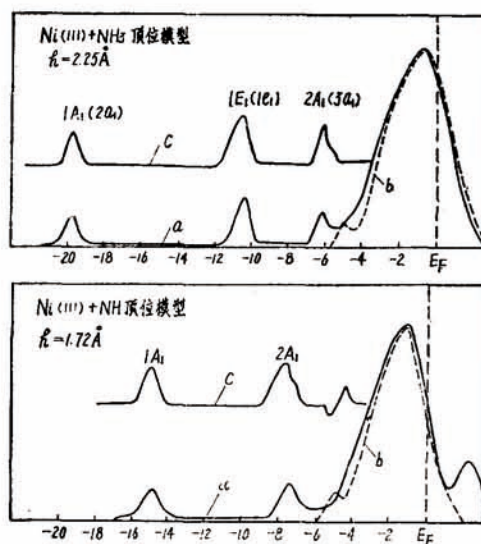


图4 总态密度
Fig.4 Total density of states of $\text{NH}_3/\text{Ni}(111)$ and $\text{NH}/\text{Ni}(111)$ (a), clean $\text{Ni}(111)$ (b), and their difference (c)

表3 理论计算与实验比较

Table 3 Comparison between experimental and theoretical results

	$\text{NH}_3/\text{Ni}(111)$			$\text{NH}/\text{Ni}(111)$	
Molecular orbital	$2a_1$	$1e_1$	$3a_1$	$1A_1$	$2A_1$
Theoretical	-19.9	-10.3	-6.5	-15.1	-7.6
experimental	-22.0	-11.0	-6.7	—	-8.0

结 论

1. NH_3 在 $\text{Ni}(111)$ 表面倾向顶位吸附, 三度空位不吸附. 分解中间体 NH 在 $\text{Ni}(111)$ 表面分别可以顶位和三度空位吸附。

2. NH_3 在 $\text{Ni}(111)$ 表面的吸附, 主要是 NH_3 的孤对电子轨道 $3a_1$ 与衬底最近邻 Ni 原子的 $4s$ 轨道作用成键。

3. NH 与 $\text{Ni}(111)$ 表面强的相互作用, 使得在 $\text{Ni}(111)$ 表面的 $\text{NH}_{\text{ad}} + 2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{NH}_{3\text{ad}}$ 步骤需要较大的能量, 在 $\text{Ni}(111)$ 表面不容易生成 NH_3 。

4. 由于衬底的给予反给予作用, 使 NH_3 吸附在 $\text{Ni}(111)$ 表面后有电子从成键轨道向反键轨道转移而产生一定的活化。

参 考 文 献

- [1] Seabury, C.W., Rhodin, T.N., *Surf.Sci.*, 1980, 93, 117.
[2] Madey, T. E., Houston, J.E., Seabury, C. E., Rhodin, T.N., *J.Vac.Sci.Technol.*, 1981, 18(2), 476.
[3] Netzer, F.P., Madey, T.N., *Surf.Sci.*, 1982, 119, 422.
[4] Bauschlicher, C.W.Jr., *J.Chem.Phys.* 1985, 83(6), 3129.
[5] Ellis, D.E.Painter, G.S., *Phys.Rev.B*, 1970, 2, 2887.
[6] Cao, P.L.(曹培林), Ellis, D.E., Freeman, A.J., *Phys.Rev.B*, 1982, 25(4), 2124.
[7] Wu, Y.(吴斌), Cao, P.L.(曹培林), *Surf.Sci.*, 1987, 179, L26.
[8] 吴斌、曹培林、陈芸琪、郑德娟, 物理学报, 1985, 34(10), 1299.
[9] Grunze.M., "The Chemical Physics of Surface and Heterogenous Catalysis", Vol.4,p.143, 1982.
[10] Upton, T.H., Goddard, W.A., *Phys.Rcv.Letts.*, 1979, 42(7), 472.
[11] Ertl, G., "The Chemistry and Physics of Solid Surface", Vol.3,p.19,1982.
[12] Steiner, F., 潘道纯, 钮泽富译, "分子波函数的确定与解释", 上海科技出版社, p. 37, 1983.

THEORETICAL STUDY OF NH₃ CHEMISORBED ON Ni(111) SURFACE

Zheng Xiaoming Wu Yue Cao Peilin*

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The chemisorption of NH₃ on Ni(111) surface has been studied by X_α-DV method. Total energies, ground states, charges transfer and total densities of states are calculated for on-top and three-fold sites respectively. The results show that NH₃ tends to adsorb on on-top site and not to adsorb on three-fold site. The interaction between NH₃ and Ni(111) is mainly due to the mixture of the lone-pair orbital 3a₁ of NH₃ and the 4s orbital of Ni. Charge transfer from bonding orbitals to anti-bonding orbitals causes the activation of NH₃. The interaction between intermediate NH and Ni(111) surface included in our calculations shows that the NH adsorbed on Ni(111) is much stronger than that of NH₃. So that the step NH_{ad} + 2H_{ad} → NH_{3,ad} needs much more energy on Ni(111) surface than that of on Fe surface. The difficulty of the NH₃ formation on Ni(111) surface is another possible reason of why Ni is not a good catalyst for NH₃ synthesis.