

# $W_n$ ( $n = 1—6$ ) 团簇吸附 CO 的密度泛函研究\*

张秀荣<sup>1)†</sup> 王杨杨<sup>2)</sup> 李维军<sup>2)</sup> 袁爱华<sup>3)</sup>

1) (江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

2) (江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

3) (江苏科技大学生物与化学工程学院, 镇江 212003)

(2012年9月18日收到; 2012年10月17日收到修改稿)

采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 在 B3LYP/LANL2DZ 基组水平上对钨团簇吸附 CO 分子进行了系统研究. 结果表明,  $W_n$ CO 团簇的基态结构是在  $W_n$  团簇中性或阴离子基态结构的基础上吸附 CO 生长而成; CO 的吸附以端位吸附为主, 桥位吸附为辅; CO 分子在  $W_n$  团簇表面发生的是非解离性吸附. 与优化的 CO 键长 (0.116 nm) 相比, 吸附后 C-O 键长变长 (0.120—0.123 nm), 表明吸附后 C-O 键被削弱, CO 分子被活化了. 稳定性分析表明, 在所研究的团簇中,  $W_3$ CO 和  $W_5$ CO 团簇的稳定性较强; 自然键轨道 (NBO) 分析表明, W 原子与 CO 分子相互作用的本质是 CO 分子内的杂化轨道与 W 原子 6s, 5d, 6p 和 6d 轨道相互作用的结果.

**关键词:**  $W_n$ CO ( $n = 1—6$ ) 团簇, 基态构型, 稳定性, 电子性质

**PACS:** 36.40.Cg, 31.15.ac, 31.15.E—

**DOI:** 10.7498/aps.62.053603

## 1 引言

近年来, 随着科学技术的迅速发展, 小分子在团簇及固体表面上的吸附行为作为理解催化机理、制作新型纳米材料和分子仪器的一个关键因素, 无论是在实验还是理论计算上都得到了广泛关注和研究<sup>[1–12]</sup>. 特别是对于在基础科学和纳米材料催化领域处于重要地位的过渡金属钨来说, 其表面与小分子的吸附作用成为了研究者们的首要关注对象<sup>[13–24]</sup>. 比如, Santos 等人<sup>[19]</sup>研究了大豆油的甲醇分解, 以多相钨固体作为催化剂, 并用 XRF (X-ray fluorescence) 和 XRD (X-ray powder diffraction) 方法探讨了该催化剂的结构和催化行为. 许雪松等<sup>[20]</sup>用杂化密度泛函 B3LYP 方法采用 6-311++G\*\* 和 LANL2DZ 赝势基组计算了  $W_n$  和  $W_n$ N ( $n = 1—5$ ) 团簇的稳定结构并讨论了随着团簇尺寸的增加其结构及物理性质的变化规律. Holmgren<sup>[21]</sup>在实验上发现  $N_2$  在中性  $W_n$  ( $n \leq 15$ ) 团簇上表现出相对较低的吸附活性, 同时还发现

当  $n = 15$  时, 在室温和液氮温度两种情况下,  $N_2$  吸附活性都表现出跳跃性的变化. 本课题组<sup>[22]</sup>对  $W_nC^{0,\pm}$  ( $n = 1—6$ ) 团簇的结构和电子性质进行了全面研究, 结果表明, 当  $n > 3$  时, 稳定构型从平面发展成体结构, 同时掺入的 C 原子更趋向于表面最稳定, 中性  $W_n$ C 团簇更易得到电子, 非金属性较强.

一氧化碳作为在碳化学中具有重要地位的小分子, 其与过渡金属钨的吸附自然也吸引了科研者们的关注, Chen 等<sup>[25]</sup>用 DFT 的 PAW 方法研究了  $CO_X$  ( $X = 1, 2$ ) 在 W (111) 固体表面的吸附和分离, 结果表明 W (111)-CO 的吸附能为  $-37.9$  kcal/mol ( $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ ), C 原子吸附在 W (111) 的桥位, 氧原子吸附于 W (111) 的顶点处. Ishikawa 等人<sup>[26]</sup>用 DFT 方法对第六族气相过渡金属  $M$  ( $CO$ ) <sub>$n$</sub>  ( $M = \text{Cr, Mo, W}; n = 3—6$ ) 的结构和红外光谱进行了研究, 研究显示  $M$  ( $CO$ ) <sub>$n$</sub>  在 CO-W ( $CO$ ) <sub>$n-1$</sub>  键分离过程中仍保持原来的结构骨架,  $M$  ( $CO$ ) <sub>$n$</sub>  在  $1 \mu\text{s}$  内的瞬时吸收光谱强度在  $1850—2050 \text{ cm}^{-1}$  范围内. Holmgren<sup>[27]</sup>通过实验发现团簇  $W_n$  ( $n < 10$ ) 与 CO

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51072072) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2010343) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zh4403701@126.com

和  $O_2$  在发生反应的过程中,  $W_n$  与 CO 的结合概率为 0.6—0.8; CO 和  $O_2$  吸附团簇  $W_n$  ( $n < 10$ ) 时, 体系具有较低的吸附活性和较弱的尺寸依赖性. Lyon<sup>[28]</sup> 用红外多光子解离光谱法 (IR-MPD) 探讨了 CO 在中性  $W_n$  ( $n = 5—14$ ) 团簇上的吸附行为, 结果表明,  $W_n$  ( $n = 5—10$ ) 团簇与 CO 分子的结合具有明显的尺寸依赖性; 在冷却反应通道的温度从 300 K 降到 100 K 的实验过程中, CO 分子的吸附行为没有改变.

尽管实验上对  $W_n$  团簇吸附一氧化碳有一些研究, 但到目前为止理论研究尚未见报道. 本文将对  $W_n$  团簇吸附 CO 的稳定和电子结构、吸附性能和化学活性等性质进行系统的理论研究. 一方面, 试图阐明 CO 分子在  $W_n$  团簇表面的吸附本质, 并对  $W_n$  过渡金属的催化活性进行改进; 另一方面, 为实验上制备 W-CO 催化材料提供一定的理论帮助.

## 2 计算方法

本文的全部计算都采用 Gaussian03 程序包完成, 采用杂化密度泛函 B3LYP 方法, 选用了双  $\zeta$  价电子基组和相应的 Los Alamos 相对论有效核势 (RECP), 即赝势 LANL2DZ 基组, 这一基组通过有效核势进行标量相对论效应的修正, 适合钨等过渡金属的计算. 在计算中对  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 团簇的所有构型进行了结构优化和频率分析, 把能量最低且振动频率为正的稳定结构定为基态结构. 本课题组已经用 B3LYP/LANL2DZ 方法对过渡金属  $W_n$  团簇及其吸附体系进行了系统研究<sup>[15,22,23]</sup>, 其结果与实验符合得很好<sup>[29,30]</sup>. 为了更好地验证我们所用的方法和基组对该体系的有效性, 我们采用 6-311+G(3df) 全电子基组计算了 CO 的键长 (0.113 nm), 与用 LANL2DZ 基组计算的值 (0.116 nm) 和实验值 0.113 nm<sup>[31]</sup> 符合较好; 用混合基组 (W 原子用 LANL2DZ, C, O 原子用 6-311+G(3df)) 计算 WCO 团簇的 W—C 键长 (0.1913 nm), 多重度 5, 与用 LANL2DZ 基组计算的结果 (W—C 键长 0.191 nm, 多重度 5) 相吻合. 由此说明本文选用的方法和基组对该体系是适用的.

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何结构

为了得到  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 团簇的基态结构, 首先对  $W_n$  团簇进行了优化, 得到的基态结构与

以前的理论工作符合得很好<sup>[13]</sup>; 然后我们设计了  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 团簇的多种可能几何结构并进行了几何参数全优化, 为了寻找 CO 最可能的吸附位置, 我们用  $W_n$  团簇稳定构型作为基本框架, 分别在  $W_n$  团簇的端位、空位、桥位等不同的位置连接 CO. 在计算的所有结果中, 把没有虚频的结构定为稳定结构, 把能量最低且没有虚频的结构定为基态结构, 与基态结构能量相近的稳定结构称亚稳态. 图 1 给出了 CO 和  $W_n$  ( $n = 2—6$ ) 团簇的基态结构以及  $W_nCO$  团簇的基态及亚稳态构型. 为了进一步探究 CO 与  $W_n$  团簇的相互作用, 图 1 也给出了  $W_nCO$  团簇基态结构中 W 原子的电荷; 表 1 给出了  $W_nCO$  团簇基态结构的电子态和一些几何参数.

对于 CO 吸附在一个 W 原子上, 基态结构为 (1a), 是 CO 中的 C 吸附在 W 原子的端位上, 对称性为  $C_5$ . 由表 1 可以看出其电子态为  $^5A'$ , W—C 键长 0.191 nm, C—O 键长 0.121 nm, C—O 键长增加了 0.005 nm, C 原子的电荷为 0.170e, W 原子的电荷为 0.314e.  $W_1CO$  的亚稳态 (1b) 为  $C_5$  对称性的折线型结构, 能量比基态高 0.638 eV.

$W_2CO$  团簇基态结构 (2a) 为  $C_5$  对称性的“L”形结构, 可看作是 CO 中的 C 吸附在  $W_2$  的端位上. 由表 1 看出它的电子态为  $^1A'$ , W—W 平均键长 0.212 nm, W—C 键长 0.197 nm, C—O 键长 0.120 nm, C 原子的电荷为 0.285e, 与 C 原子相邻的 2W 原子的电荷为 0.080e, 1W 原子的电荷为 0.115e. 亚稳态 (2b) 的构型为“金字塔”形, 与基态结构的形状有所区别, 但对称性相同; 能量也十分相近.

$W_3CO$  团簇具有三种稳定结构: 具有  $C_5$  对称性的二面体结构 (3a), 以 CO 黏附到三角形  $W_3$  的端点上具有  $C_5$  对称性的结构 (3b) 和具有  $C_5$  对称性的环形结构 (3c); 其中, 二面体结构 (3a) 能量最低, 为基态结构, 可以看作是 CO 吸附在  $W_3$  基态结构的桥位上, 此结构与  $Ni_3CO$  的基态结构<sup>[32]</sup> 相似. 由表 1 知, 其电子态为  $^1A'$ , W—W 平均键长 0.234 nm, W—C 键长 0.213 nm, C—O 键长 0.123 nm. 其中, 3a 比  $W_3$  基态结构的 W—W 平均键长<sup>[13]</sup> 长 0.003 nm, 由此可以看出 CO 的吸附激活了  $W_3$  团簇的化学活性. C 原子的电荷为 0.103e, 与 C 原子相邻的 1W, 2W 原子的电荷同为 0.163e, 3W 原子的电荷为 0.076e.  $W_3CO$  团簇亚稳态结构 (3b), (3c) 能量分别高出基态 (3a) 0.074 eV 和 1.077 eV.

$W_4CO$  团簇的基态结构 (4a) 可看作 CO 吸附于  $W_4$  阴离子基态结构<sup>[15]</sup> 的 W 原子的端位上, 具

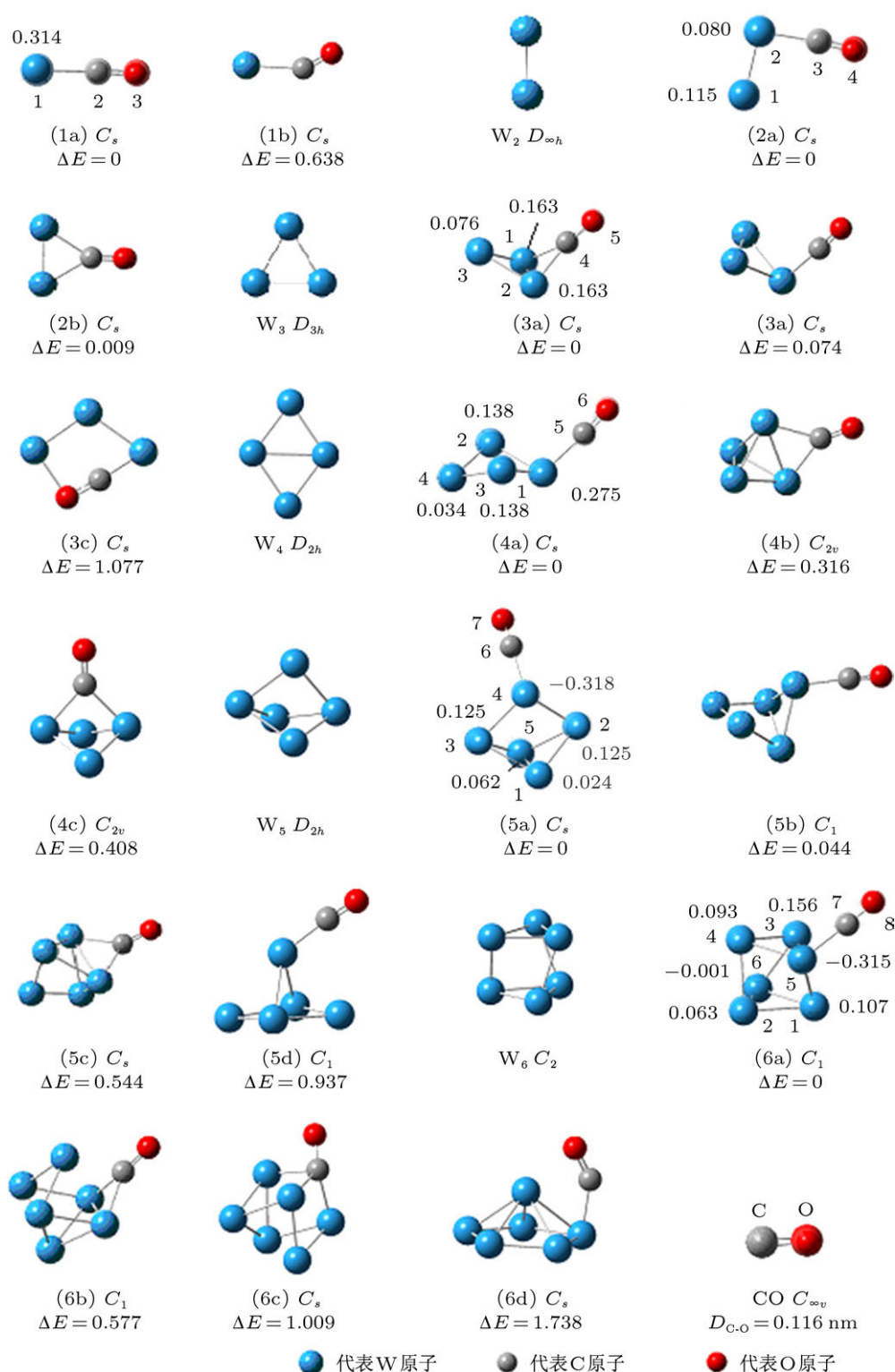


图1  $W_n$  ( $n=2-6$ ) 团簇和CO的基态结构及  $W_nCO$  ( $n=1-6$ ) 团簇的稳定结构 (能量: eV)

有  $C_s$  对称性; 该结构的电子态为  $^1A'$ , W—W 平均键长 0.233 nm, W—C 键长 0.199 nm, C—O 键长 0.120 nm, C 原子的电荷为  $0.427e$ , 与 C 原子相邻的 1W 原子的电荷为  $-0.275e$ , 其余 W 原子的电荷分

别为  $0.138e$ ,  $0.138e$  和  $0.034e$ . 另外, 从表 1 可以看出,  $W_4CO$  团簇基态结构的 C—O 键长为所研究的  $W_nCO$  ( $n=1-6$ ) 团簇中最短的, 这表明 W—C 键轨道杂化表现出了极强的极性键性质. 两种亚稳态

(4b), (4c) 的对称性同为  $C_{2V}$ , 构型 (4b) 可以看作是 CO 吸附在  $W_4$  畸变三角锥体的桥位上, 能量比基

态 (4a) 高 0.316 eV; 构型 (4c) 为 CO 吸附在畸变菱形的空位上, 能量比基态 (4a) 高 0.408 eV.

表 1  $W_nCO$  ( $n=1-6$ ) 团簇基态结构的电子态和键长以及 C 和 CO 上的电荷

团簇	电子态	W—W 平均键长/nm	W—C 键长/nm	C—O 键长/nm	C 电荷/ $e$	CO 电荷/ $e$
$W_1CO$	$^5A'$	—	0.191	0.121	0.170	-0.314
$W_2CO$	$^1A'$	0.212	0.197	0.120	0.285	-0.195
$W_3CO$	$^1A'$	0.234	0.213	0.123	0.103	-0.401
$W_4CO$	$^1A'$	0.233	0.199	0.120	0.427	-0.035
$W_5CO$	$^3A'$	0.245	0.199	0.120	0.445	-0.018
$W_6CO$	$^1A$	0.252	0.197	0.121	0.404	-0.103

$W_5CO$  团簇有四种稳定构型, 其中, (5a) 为 CO 吸附在  $W_5$  基态结构的 W 原子的端点上, 其能量最低, 具有  $C_5$  对称性, 为基态结构. 该结构电子态为  $^3A'$ , W—W 平均键长 0.245 nm, W—C 键长 0.199 nm, C—O 键长 0.120 nm, C 原子的电荷为  $0.445e$ , 与 C 原子相邻的 4W 原子的电荷是  $-0.318e$ , 其他 W 原子上的电荷分别是  $0.024e$ ,  $0.125e$ ,  $0.125e$  和  $0.062e$ . 其中, 基态结构 (5a) 比  $W_5$  基态结构的 W—W 平均键长<sup>[13]</sup> 长 0.005 nm, 这表明 CO 吸附后,  $W_5CO$  团簇中的 W—C 间的作用要强于 W—W 间的相互作用. 亚稳态 (5b) 可看作是在 (3b) 结构的基础上添加两个 W 原子生长而成; (5c) 可看作是 CO 吸附在  $W_5$  六面体结构的桥位上; 亚稳态 (5d) 是由  $W_4C^+$  基态结构<sup>[22]</sup> 的顶点上添加一个 CO 构成. 三个亚稳态的对称性分别为  $C_1$ ,  $C_5$  和  $C_1$ , 能量分别比基态高 0.044 eV, 0.544 eV 和 0.937 eV.

对于  $W_6CO$  团簇, 基态结构 (6a) 是 CO 吸附在  $W_6$  基态结构中 W 原子的端点上, 对称性为  $C_1$ , 由表 1 知, 其电子态为  $^1A$ , W—W 平均键长 0.252 nm, W—C 键长 0.197 nm, C—O 键长 0.121 nm, C 原子的电荷为  $0.404e$ . 与 C 原子相邻的 5W 原子的电荷是  $-0.315e$ , 其他钨原子的电荷分别为  $0.107e$ ,  $0.063e$ ,  $0.156e$ ,  $0.093e$  和  $-0.001e$ .  $W_6CO$  团簇的亚稳态构型较多, 图 1 列出了构型 (6b), (6c) 和 (6d), 能量分别比基态高 0.577 eV, 1.009 eV 和 1.738 eV.

通过以上对  $W_nCO$  团簇稳定结构的分析可以发现:  $W_nCO$  团簇中的 CO 在  $W_n$  团簇表面发生的是非解离性吸附. 从图 1 可以看出, 当  $n \geq 3$  时, 团簇  $W_nCO$  的稳定结构从平面转变为立体结构. 比较  $W_n$  和  $W_nCO$  团簇的结构可以发现, CO 的吸附是 C 原子吸附在 W 原子的端位为主, 桥位为辅;  $W_nCO$  团簇的基态结构是在  $W_n$  团簇基态结构或阴离子结

构的基础上吸附 CO 生长而成, 也就是说 CO 的吸附只是轻微改变了少数  $W_n$  团簇的构型.

由表 1 知, 与优化的 CO 键长 (0.116 nm) 相比, 吸附后 C—O 键长变长 (0.120—0.123 nm), 表明吸附后 C—O 键被削弱, CO 分子被活化了; C—O 的键长增加越大, 表示其被活化的程度越大; 反之被活化的程度越小. 在  $W_3CO$  团簇中, C—O 键长的伸长量最大, 为 0.123 nm, 比优化的 CO 键长长 0.007 nm, 表明  $W_3CO$  团簇中 CO 的活化程度最大. 另外, 也可用 CO 的 C 原子与最近邻 W 原子的距离来判断 CO 分子被活化的程度, 一般情况下, 距离越大,  $W_nCO$  团簇的活化程度就越大; 相应的距离越小,  $W_nCO$  团簇的活化程度就越小. 下文将给予解释.

### 3.2 稳定性和化学活性

为了研究吸附后团簇的相对稳定性, 图 2 给出了  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇基态结构的平均结合能随团簇尺寸的变化规律. 吸附物和过渡金属簇之间的平均结合能表征了吸附物和底物之间的结合能力, 平均结合能越大, 表示结合能力越强; 反之, 则越小. 平均结合能的计算公式如下:

$$E_n[W_nCO] = (-E[W_nCO] + nE[W] + E[O] + E[C]) / (n+2), \quad (1)$$

$$E_b[W_n] = (-E[W_n] + nE[W]) / n, \quad (2)$$

其中  $E[W_n]$ ,  $E[W_nCO]$ ,  $E[W]$ ,  $E[C]$  和  $E[O]$  分别是

$W_n$ ,  $W_nCO$ ,  $W$ ,  $C$  和  $O$  的基态结构的总能量.

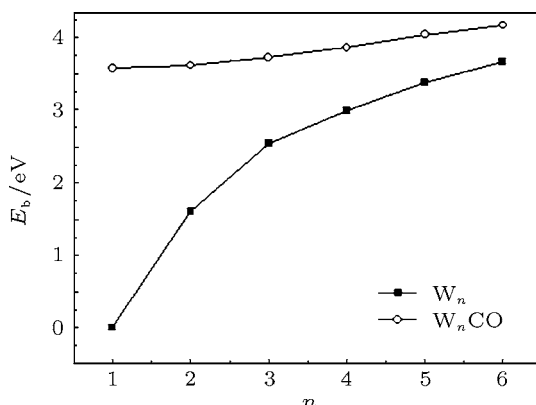


图2  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇基态结构的平均结合能

由图 2 可知, 随着团簇尺寸的增加,  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇的平均结合能都增大, 说明两团簇在生长过程中能继续获得能量.  $W_n$  团簇的平均结合能增加的快,  $W_nCO$  团簇随尺寸增加的慢, 但在研究的尺寸范围内,  $W_nCO$  团簇的平均结合能始终大于  $W_n$  团簇, 说明  $W_nCO$  团簇的稳定性比  $W_n$  团簇强; 另外,  $W_nCO$  团簇的平均结合能在增加过程中基本上呈一次函数式增大, 没有拐点和极值点, 说明  $W_nCO$  团簇中原子之间化学作用没有发生突变.

为了进一步探讨团簇的相对稳定性, 图 3 给出了  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇基态结构的二阶能量差分 ( $\Delta_2E_n$ ) 随团簇尺寸的变化规律. 二阶能量差分的计算公式如下:

$$\Delta_2E_n = E(n-1) + E(n+1) - 2E(n). \quad (3)$$

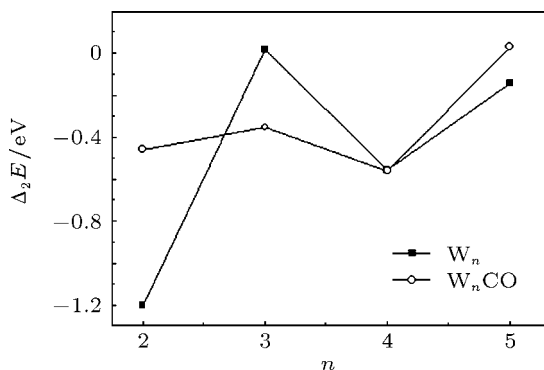


图3  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇基态结构的二阶能量差分

二阶能量差分是描述团簇稳定性的一个很好的物理量, 其值越大, 则对应团簇的稳定性越高. 从图 3 可以看出,  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇都表现出了明显

的“奇-偶”振荡和“幻数”效应, 而且两者变化趋势一致, 当  $n = 3, 5$  时各对应一峰值, 与近邻尺寸的团簇相比, 这些团簇具有较高的稳定性; 所以  $n = 3, 5$  是  $W_nCO$  团簇的幻数, 即  $W_3CO$  和  $W_5CO$  是幻数团簇.  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇的二阶能量差分的变化趋势相同, 这表明  $CO$  的吸附对  $W_n$  团簇的成键特性影响比较小.

为了研究吸附后团簇的化学活性, 图 4 给出了  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇的能隙随团簇尺寸的变化规律. 能隙的计算公式为

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}, \quad (4)$$

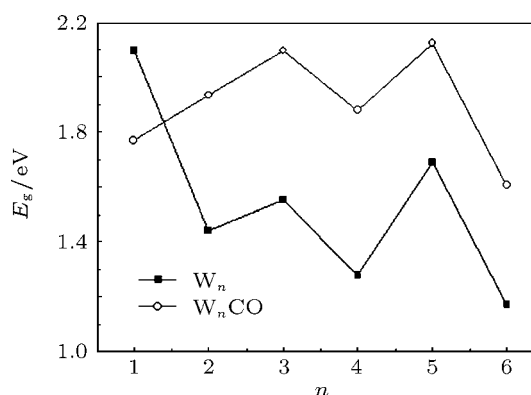


图4  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇基态结构的能隙

其中 LUMO 表示最低未占据轨道, HOMO 表示最高占据轨道. 能隙的大小反映了电子从占据轨道向空轨道跃迁的能力, 是物质导电性的一个参数; 另外, 能隙也反映电子被激发所需的能量的多少; 其值越大, 表示该分子越难以激发, 活性越差, 稳定性越强. 如图 4 所示, 除  $W_1CO$  团簇外,  $W_nCO$  团簇的能隙都比相应的  $W_n$  团簇的能隙大, 这表明  $CO$  的吸附降低了其化学活性, 增强了团簇的稳定性. 当  $n = 3, 5$  时,  $W_nCO$  团簇的能隙相对于邻近的团簇而言出现了峰值, 说明  $W_3CO, W_5CO$  团簇的化学活性较弱, 稳定性较强, 这与上文所述的幻数效应是一致的.

### 3.3 吸附能

为了研究  $CO$  与  $W_n$  团簇间相互作用的强弱, 下面给出了  $CO$  与  $W_n$  团簇相互作用的吸附能 ( $E_{ads}$ ), 其公式如下:

$$E_{ads} = E_{CO} + E_{W_n} - E_{W_nCO}, \quad (5)$$

其中  $E_{W_nCO}$  表示吸附体系的总能量,  $E_{CO}$  代表吸附剂 CO 分子气相的能量,  $E_{W_n}$  表示  $W_n$  团簇的总能量.

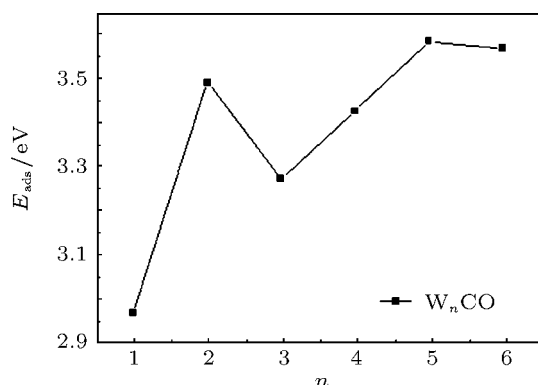


图5  $W_nCO$  团簇基态结构的吸附能

图5给出了CO与 $W_n$ 团簇相互作用的吸附能. 吸附能越大, 表明CO与 $W_n$ 团簇的相互作用越强; 反之则越小. 从图5可以看出,  $W_nCO$ 团簇的吸附能并不是随着 $n$ 的增大成线性关系, 而是呈现振荡趋势; 当 $n=5, 6$ 时,  $W_nCO$ 团簇的吸附能相对于邻近团簇较大. 其中,  $W_5CO$ 团簇的吸附能最大, 说明CO与 $W_5$ 团簇的结合作用最强, 这与上文的分析结果一致. 而 $W_1CO$ 团簇的吸附能最小, 且与其他团簇的吸附能值相差较大, 推测可能是因为 $W_n$  ( $n=2-6$ )团簇中W—W键作用的影响. 另一方面, 从表1和图5可以看出, CO吸附多聚体 $W_n$  ( $n=2-6$ )团簇的吸附能与W—C键长、C原子和CO电荷数等存在相似的变化规律. 相邻 $W_nCO$ 团簇间的吸附能相近时, 对应的W—C键长也相近;  $W_3CO$ 团簇的吸附能较小, 对应的W—C键长较长. 这表明CO与 $W_n$ 团簇的结合越弱, 吸附能越小. 由于CO的吸附主要是C原子与团簇的相互作用, O原子几乎无贡献, 因此C原子的电子得失对应着CO的电子得失. 在 $W_5CO$ 团簇中, C原子失去的电荷最多, 对应CO得到的电荷最少, 吸附能最大;  $W_3CO$ 团簇的吸附能较小, C原子失去的电荷最少, 对应CO得到的电荷最多. 这表明C原子失去的电荷数越多, 相应团簇的吸附能也就越大; 也就是说CO和 $W_n$ 团簇之间转移的电荷越多, 其相互作用越强, 吸附能也越大.

### 3.4 自然键轨道(NBO)分析

为了更进一步研究CO在 $W_n$ 团簇上的吸附, 对于优化后的 $W_nCO$ 团簇进行自然键轨道和集居

数分析. 表2列出了CO和 $W_nCO$ 团簇基态构型各轨道上的NBO电荷分布和每个原子上的净电荷分布. 表中的原子序号与图1一致.

首先分析CO中C原子的轨道电荷以及 $W_nCO$ 团簇中C原子和与C相邻的W原子的轨道电荷. 在自由团簇中, 由于处在不等价空间位置的原子感受到不同的势场, 一部分原子将失去电荷, 另一部分原子将得到电荷, 从而出现电荷转移现象<sup>[33]</sup>. 通过NBO方法分析发现, 吸附后CO的分子轨道的电荷占据发生了变化, 与CO中C的2s轨道电荷数相比,  $W_nCO$ 团簇中C的2s轨道的电荷数都减少了, 可能是CO吸附在 $W_n$ 团簇上时, 2s轨道的电荷转移给了W原子; 与CO中C的2p轨道电荷数相比,  $W_nCO$ 团簇中C的2p轨道的电荷数增加了, 这说明与C相邻的W原子6s轨道的电子向CO发生了转移, 由于W原子向CO转移的电荷大于CO向W原子转移的电荷, 所以CO带负电. 与自由W原子的电子排布 $5d^46s^2$ 相比, 可以看出在CO吸附 $W_n$ 团簇的过程中W原子的6s轨道都失去电子, 5d, 6p和6d得到电子, 6s轨道失去的电子除了向自身的5d, 6p和6d轨道转移外, 其他的电子向CO转移. 由此说明W原子与CO分子相互作用的本质是CO分子内的杂化轨道与W原子6s, 5d, 6p和6d轨道之间相互作用的结果, 并且这些杂化轨道在原子间相互作用形成化学键, 决定了团簇的稳定性和特殊的物理化学性质.

其次分析 $W_nCO$ 团簇中各个原子内部的轨道电荷分布以及显电性. 从表2可以看出,  $W_nCO$ 团簇中与C相邻的W原子6s轨道的电荷分布在0.53—0.85之间, 5d轨道的电荷分布在4.76—5.29之间, 6p轨道的电荷分布在0.03—0.61之间; 与C不相邻的W原子6s轨道的电荷分布在0.68—1.27之间, 5d轨道的电荷分布在4.47—4.92之间, 6p轨道的电荷分布在0.04—0.48之间, 所有W原子的6d轨道的电荷分布很少甚至没有. 和与C相邻的W原子的电荷分布相比, 与C不相邻的W原子的6s轨道失去的电荷较少, 5d, 6p轨道得到的电荷较少. 对于 $W_nCO$ 团簇中的C原子来说, 2s轨道的电荷分布在1.16—1.25之间, 2p轨道的电荷分布在2.30—2.69之间, 3s, 3p轨道的电荷分布很少. 与自由C原子的电子分布 $2s^22p^2$ 相比,  $W_nCO$ 团簇中的C原子的2s轨道失去了电荷, 2p, 3s, 3p轨道得到了电荷, 且失去电荷数的绝对值大于得到的电荷数, 所以C原子总体失去电荷且内部发生了轨道

杂化现象显正电性. 对于  $W_nCO$  团簇中的 O 原子来说, 2s 轨道的电荷分布在 1.72—1.74 之间, 2p 轨道的电荷分布在 4.73—4.78 之间, 少数的 O 原子含有 3p 轨道. 与自由 O 原子的电子分布  $2s^2 2p^4$  相比,  $W_nCO$  团簇中的 O 原子 2s 轨道失去了电荷, 2p 和

3p 轨道得到了电荷, 且得到电荷数的绝对值大于失去的电荷数, 所以 O 原子总体得到电荷且内部发生了轨道杂化现象显负电性. 另外, 与 CO 中 O 原子的轨道电荷分布相比,  $W_nCO$  团簇中的 O 原子的轨道电荷变化不大, 这说明 CO 在吸附时, O 原子的轨道电荷没有发生大的电荷转移, 表现较稳定. 这也解释了  $W_nCO$  团簇的基态结构中没有生成 W—O 键, C—O 键也没有断裂的现象.

表 2  $W_nCO$  团簇以及 CO 的自然电子组态

团簇	原子	自然电子组态
CO	C	2S (1.69) 2p (1.79)
	O	2S (1.77) 2p (4.72)
$W_1CO$	1W	6S (0.85) 5d (4.83) 6p (0.03)
	2C	2S (1.25) 2p (2.55) 3S (0.02) 3p (0.02)
	3O	2S (1.74) 2p (4.73) 3p (0.01)
$W_2CO$	1W	6S (1.41) 5d (4.47) 6p (0.04)
	2W	6S (0.73) 5d (5.06) 6p (0.17) 6d (0.01)
	3C	2S (1.25) 2p (2.43) 3S (0.02) 3p (0.02)
	4O	2S (1.73) 2p (4.74) 3p (0.01)
$W_3CO$	1W	6S (0.81) 5d (4.76) 6p (0.30) 6d (0.01)
	2W	6S (0.81) 5d (4.76) 6p (0.30) 6d (0.01)
	3W	6S (1.27) 5d (4.55) 6p (0.13) 6d (0.01)
	4C	2S (1.16) 2p (2.69) 3S (0.02) 3p (0.03)
	5O	2S (1.72) 2p (4.77) 3p (0.01)
$W_4CO$	1W	6S (0.64) 5d (5.21) 6p (0.45) 6d (0.02)
	2W	6S (1.02) 5d (4.68) 6p (0.20) 6d (0.01)
	3W	6S (1.02) 5d (4.68) 6p (0.20) 6d (0.01)
	4W	6S (0.93) 5d (4.84) 6p (0.23) 6d (0.01)
	5C	2S (1.21) 2p (2.32) 3S (0.02) 3p (0.02)
	6O	2S (1.73) 2p (4.73)
$W_5CO$	1W	6S (0.79) 5d (4.73) 6p (0.48) 6d (0.01)
	2W	6S (0.89) 5d (4.76) 6p (0.26) 6d (0.01)
	3W	6S (0.89) 5d (4.76) 6p (0.26) 6d (0.01)
	4W	6S (0.53) 5d (5.21) 6p (0.61) 6d (0.02)
	5W	6S (0.82) 5d (4.67) 6p (0.47) 6d (0.01)
	6C	2S (1.21) 2p (2.30) 3S (0.02) 3p (0.02)
	7O	2S (1.73) 2p (4.73)
$W_6CO$	1W	6S (0.69) 5d (4.87) 6p (0.38) 6d (0.02)
	2W	6S (0.73) 5d (4.80) 6p (0.43) 6d (0.02)
	3W	6S (0.68) 5d (4.80) 6p (0.40) 6d (0.01)
	4W	6S (0.69) 5d (4.86) 6p (0.40) 6d (0.02)
	5W	6S (0.54) 5d (5.29) 6p (0.53) 6d (0.02)
	6W	6S (0.76) 5d (4.92) 6p (0.36) 6d (0.01)
	7C	2S (1.19) 2p (2.37) 3S (0.02) 3p (0.02)
	8O	2S (1.72) 2p (4.78) 3p (0.01)

注: W 原子代表与 C 原子相邻.

## 4 结论

采用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 方法, 在 LANL2DZ 基组水平上对  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 团簇的基态结构、稳定性、化学活性、吸附能以及 NBO 进行了理论研究. 结果表明:

1. 优化得到的  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 团簇的稳定构型中, CO 的 C—O 键并没有断开, 依然存在化学键, 当  $n \geq 3$  时,  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 团簇的基态结构由平面变为立体结构;  $W_nCO$  团簇的基态结构是在  $W_n$  团簇基态结构或阴离子基态结构的基础上吸附 CO 生长而成.

2. 通过分析团簇  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 的稳定性和化学活性发现, 在团簇尺寸一定的情况下,  $W_nCO$  团簇的稳定性比  $W_n$  团簇强.  $n = 3, 5$  是  $W_nCO$  团簇的幻数,  $W_3CO, W_5CO$  团簇的化学活性较弱, 稳定性较强.  $W_nCO$  和  $W_n$  团簇的二阶能量差分的变化趋势相同, 这表明 CO 的吸附对  $W_n$  团簇的成键特性影响比较小.

3. 团簇  $W_nCO$  ( $n = 1—6$ ) 的吸附能随着团簇尺寸的增加呈现振荡趋势. 当  $n = 5, 6$  时,  $W_nCO$  团簇的吸附能较大,  $W_5CO$  团簇的吸附能最大, 说明 CO 与  $W_5$  团簇的结合作用最强. CO 分子在  $W_n$  团簇表面发生的是非解离性吸附. 吸附后 C—O 键长变长, 表明吸附后 C—O 键被削弱, CO 分子被活化了.

4. 从团簇 NBO 电荷分布分析发现, CO 分子的 C 原子只与最近邻的 W 原子发生相互作用, W 原子与 CO 分子相互作用的本质是 CO 分子内的杂化轨道与 W 原子 6s, 5d, 6p 轨道之间相互作用的结果. 并且这些杂化轨道在原子间相互作用形成化学键, 决定了团簇的稳定性和特殊的物理化学性质.

- [1] Monteiro R D S, Paes L W C, Carneiro J W D M, Aranda D A G 2008 *J. Clust. Sci.* **19** 601
- [2] Daniel M C, Astruc D 2004 *Chem. Rev.* **104** 293
- [3] Liang P, Wang L, Xiong S Y, Dong Q M, Li X Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 053101 (in Chinese) [梁培, 王乐, 熊斯雨, 董前民, 李晓艳 2012 物理学报 **61** 053101]
- [4] Liang T, Flynn S D, Morrison A M, Douberly G E 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 7437
- [5] Chen Y H, Cao Y J, Ren B X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8015 (in Chinese) [陈玉红, 曹一杰, 任宝兴 2010 物理学报 **59** 8015]
- [6] Wang Y J, Wang C Y, Wang S Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 036801
- [7] Ferrin P, Kandoi S, Nilekar A U, Mavrikakis M 2012 *Surf. Sci.* **606** 679
- [8] Li M, Zhang J Y, Zhang Y, Wang T M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 067302
- [9] Tian F Y, Shen J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 123101
- [10] Jin R, Chen X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 093103 (in Chinese) [金蓉, 湛晓洪 2012 物理学报 **61** 093103]
- [11] Xi Y J, Li Y, Wu D, Li Z R 2012 *Comput. Theor. Chem.* **994** 6
- [12] Yuan J M, Hao W P, Li S H, Mao Y L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087301 (in Chinese) [袁键美, 郝文平, 李顺辉, 毛宇亮 2012 物理学报 **61** 087301]
- [13] Yamaguchi W, Murakami J 2005 *Chem. Phys.* **316** 45
- [14] Xu R, Wang X L, Zeng Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S72 (in Chinese) [徐勇, 王贤龙, 曾雉 2009 物理学报 **58** S72]
- [15] Zhang X R, Ding X L, Dai B, Yang J L 2005 *J. Mol. Struct: Theochem.* **757** 113
- [16] Qin Y X, Wang F, Shen W J, Hu M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057301 (in Chinese) [秦玉香, 王飞, 沈万江, 胡明 2012 物理学报 **61** 057301]
- [17] Hoegaerts D, Sels B F, Vos D E D, Verpoort F, Jacobs P A 2000 *Catal. Today* **60** 209
- [18] Li G H, Tian W, Tang J Y, Ma C A 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1370 (in Chinese) [李国华, 田伟, 汤俊艳, 马淳安 2007 物理化学学报 **23** 1370]
- [19] Santos V C D, Bail A, Okada H D O, Ramos L P, Ciuffi K J, Lima O J, Nakagaki S 2011 *Energ. Fuel* **25** 2794
- [20] Xu X S, Li L, Sun M, Yin S H 2010 *J. Liaoning Normal Univ. (Natural Science Edition)* **33** 36 (in Chinese) [许雪松, 李磊, 孙敏, 尹淑慧 2010 辽宁师范大学学报 (自然科学版) **33** 36]
- [21] Holmgren L, Andersson M, Rosen A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3232
- [22] Zhang X R, Kang Z L, Li Y 2011 *Chin. J. Comput. Phys.* **28** 598 (in Chinese) [张秀荣, 康张李, 李杨 2011 计算物理 **28** 598]
- [23] Zhang X R, Ding X L, Fu Q, Yang J L 2008 *J. Mol. Struct: Theochem.* **867** 17
- [24] Moitra A, Solanki K 2011 *Comput. Mater. Sci.* **50** 2291
- [25] Chen H T, Musaev D G, Lin M C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3341
- [26] Ishikawa Y, Kawakami K 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9940
- [27] Holmgren L, Andersson M, Persson J L, Rosen A 1995 *Nanostruct. Mater.* **6** 1009
- [28] Lyon J T, Gruene P, Fielicke A, Meijer G, Rayner D M 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 184706
- [29] Weidele H, Kreisle D, Recknagel E, Icking-Konert G S, Handschuh H, Gantefor G, Eberhardt W 1995 *Chem. Phys. Lett.* **237** 425
- [30] Shane M S, Adam W S, Michael D M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 993
- [31] Lide D R 1995 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edn. (Boca Raton: CRC Press) pp 9–15
- [32] Ge G X, Yang Z Q, Cao H B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6128 (in Chinese) [葛桂贤, 杨增强, 曹海滨 2009 物理学报 **58** 6128]
- [33] Zhang X R, Cui Y N, Hong L L 2009 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **6** 640



# Density functional theory study of the adsorption of CO on $W_n$ ( $n = 1—6$ ) clusters\*

Zhang Xiu-Rong<sup>1)†</sup> Wang Yang-Yang<sup>2)</sup> Li Wei-Jun<sup>2)</sup> Yuan Ai-Hua<sup>3)</sup>

1) (School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

3) (School of Biology and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(Received 18 September 2012; revised manuscript received 17 October 2012)

## Abstract

CO molecules adsorbed on the  $W_n$  clusters are systematically investigated by using density functional theory at the B3LYP/LANL2DZ level. The result indicates that the ground state structures of  $W_n$ CO clusters are generated when CO molecules are adsorbed on  $W_n$  clusters or anionic cluster. We find that among the molecular adsorption states exists mainly the form of end-on type geometry, and that the bridge site adsorption type geometry plays a supplementary role. On the face, the adsorption is a non-dissociative adsorption. The CO bond length increases 0.120—0.123 nm in  $W_n$ CO cluster (compared with 0.116 nm in free CO molecule), which demonstrates that the CO molecules are activated. The stability analysis shows that  $W_3$ CO and  $W_5$ CO clusters are more stable than other clusters; natural bond orbital (NBO) analysis indicate that the interaction between W atom and CO molecule is primarily contributed by hybridization of molecular orbits within CO and 6s, 5d, 6p and 6d orbits of W atoms.

**Keywords:**  $W_n$ CO ( $n = 1—6$ ) clusters, ground state structures, stability, electronic properties

**PACS:** 36.40.Cg, 31.15.ae, 31.15.E—

**DOI:** 10.7498/aps.62.053603

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51072072), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2010343).

† Corresponding author. E-mail: zh4403701@126.com