

2-氯噻吩在 Rh(111) 表面吸附的密度泛函理论研究

陈展虹^{1,2}, 丁开宁¹, 徐香兰¹, 李俊钱^{1,3}¹福州大学化学系, 福建福州 350002²福建教育学院信息技术系, 福建福州 350001³中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福建福州 350002

摘要: 采用密度泛函理论探讨了 2-氯噻吩分子在 Rh(111) 表面上吸附行为. 结果表明, 平行的 hol 位及 bridge 位上的吸附最稳定. 吸附后, 2-氯噻吩键长发生明显变化, 分子平面被扭曲, 分子中 C-H(Cl, S) 相对于金属表面倾斜上翘. 垂直吸附模式不如平行吸附模式稳定, 但吸附后噻吩环未发生变形. hol 及 bridge 吸附模式下 2-氯噻吩的芳香性已遭破坏, 噻吩环上的碳原子呈现准 sp^3 杂化. 在平行的 hol 位吸附后, 2-氯噻吩环累计得到 0.77 个电子, 而 Rh(111) 表面累计失去 1.19 个电子.

关键词: 2-氯噻吩; 铑; 密度泛函理论; 吸附; 平板模型

中图分类号: O643

文献标识码: A

A Density Functional Theory Study of 2-Chlorothiophene Adsorption on Rh(111) Surface

CHEN Zhanhong^{1,2}, DING Kaining¹, XU Xianglan¹, LI Junqian^{1,3,*}¹Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China²Department of Information Technology, Fujian Education College, Fuzhou 350001, Fujian, China³State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China

Abstract: 2-Chlorothiophene adsorbed on Rh(111) surface was investigated by the density functional theory. The results showed that 2-chlorothiophene was adsorbed preferably at the hol and bridge sites with the adsorbate molecular plane parallel to the Rh(111) surface. After adsorption, the molecular plane of the adsorbate was distorted along with the corresponding changes of bond lengths. The C-H(Cl, S) bonds tilted away from the surface. The upright adsorption was less stable than the parallel adsorption; however, the 2-thiophene ring remained flat. After the 2-chlorothiophene molecule was adsorbed on the surface at the hol and bridge sites, its aromaticity was damaged and the C atoms were a characteristic of sp^3 hybrid. The 2-chlorothiophene molecule altogether obtained 0.77 electrons after the adsorption, while the metal surface altogether lost 1.19 electrons.

Key words: 2-chlorothiophene; rhodium; density functional theory; adsorption; slab model

2-氯噻吩是合成各种噻吩衍生物的重要原料. 随着噻吩衍生物在新材料、精细化工和低聚噻吩材料等领域的广泛应用, 对 2-氯噻吩的需求量日益增加^[1~5], 随之而来的对环境造成的危害引起人们的高度重视. 目前, 有关 2-氯噻吩毒性的研究很少, 但由于噻吩与苯具有相似的共轭结构, 而卤代苯及其它有机卤代物具有很强的毒性, 对环境造成严重污

染^[6]. 因此, 对于 2-氯噻吩的脱卤研究具有重要的环保意义.

由于 Rh 具有较强的催化作用, 研究 2-氯噻吩在 Rh(111) 表面的吸附具有重要意义. Johnson^[7]认为, Rh 晶系属于立方面心结构, 其堆积结构中经常暴露的表面应是 Rh(111) 面, 它是一个原子密排面, 不易发生重构, 研究也比较简单, 因而受到广泛的关注.

收稿日期: 2009-05-12.

联系人: 李俊钱. Tel/Fax: (0591)87892522; E-mail: jqli@fzu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20273013); 福建省自然科学基金 (2002F010); 结构化学国家重点实验室基金 (20090060).

Caldwell 等^[8]利用激光诱导热脱附 (LITD) 及傅里叶变换质谱 (FTMS) 等方法阐明噻吩在 Pd(111) 面上的分解机理. Teradau 等^[9]利用全反射 S-K 边 X 射线吸收精细结构光谱 (total-reflection S-K edge XAFS) 方法研究噻吩在 Pd(100) 表面的吸附. Imanishi 等^[10]通过 S-K 边表面扩展 X 射线吸收精细结构 (S-K edge SEXAFS)、近边 X 射线吸收精细结构 (NEXAFS) 及 X 射线光电电子能谱 (XPS) 等方式测得噻吩在 Cu(100) 及 Ni(100) 的吸附情况. Mittendorfer 等^[11]用维也纳从头计算模拟软件包 (VASP) 计算噻吩在 Ni(100) 上的吸附. Orita 等^[12]根据 Mittendorfer 使用密度泛函理论 (DFT) 方法对噻吩在 Ni(100) 表面的吸附进行了研究, 并用 DMol³ 方法进一步研究了噻吩在 Ni(100), Cu(100) 和 Pd(100) 表面的吸附, 检验了多种平行的和正交的吸附构型. Sexton^[13]通过电子能量损失谱 (EELS) 和热脱附谱 (TPD) 方法对噻吩环平行于 Cu(100) 面进行了研究. Morin 等^[14]用 DFT 方法和维也纳从头计算模拟软件包计算了噻吩在 Ni(110) 表面不同的吸附可能性. 迄今, 金属表面吸附 2-氯噻吩分子的研究尚无文献报道.

本文采用 DFT 结合周期平板模型方法, 模拟 2-氯噻吩分子在 Rh(111) 面的吸附行为, 旨在对金属 Rh 的脱卤催化活性进行预测, 为研发优良的脱卤催化剂提供理论依据. 本文所有的 DFT 计算均由 Material studio 4.2 软件包中 CASTEP^[15]模块进行.

1 实验部分

1.1 计算模型

考虑到计算精度和效率以及 2-氯噻吩分子大小, 本文采用 4×4 三层 Rh 原子的平板周期模型模拟 Rh(111) 表面, 所取平板模型如图 1 所示. 根据 2-氯噻吩分子质心在 Rh(111) 面的投影位置, 平行于金属表面的吸附模式有 bridge, fcc, hcp, hol 和 top 等. bridge 吸附模式是指平行于 Rh(111) 表面的 2-氯噻吩分子以 S 及 C₃-C₄ 之间方向 (平行于噻吩的二重轴方向) 在金属表面的两个最近金属原子之上, 且 S 原子在金属表面 Rh₁₂ 原子上; fcc 吸附模式是指平行于 Rh(111) 表面的 2-氯噻吩分子环中心在金属表面 Rh₁₁, Rh₁₂ 和 Rh₁₆ 组成的三角形之上, 且 S 原子在金属表面 Rh₁₆ 原子上; hcp 吸附模式是指平行于

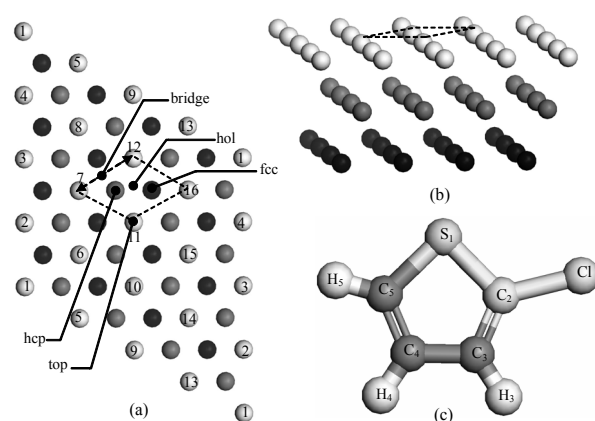


图 1 Rh(111) 表面 (4×4) 的平板模型的俯视图及侧视图和 2-氯噻吩分子的结构

Fig. 1. The top (a) and side (b) view of Rh(111) surface models and the structure of 2-chlorothiophene (c). The adsorption area is connected by the dash line. The white balls represent the metal atoms in the top layer, the gray in the second layer, and the black in the third layer. The five representative surface sites (fcc, hcp, bridge, top, and hol site) are indicated in the top view. The digits in figure (a) are serial numbers of the Rh atoms at Rh(111) (4×4) surface.

Rh(111) 表面的 2-氯噻吩分子环中心在金属表面 Rh₇, Rh₁₁ 和 Rh₁₂ 组成的三角形之上, 且 S 原子在 fcc 位置上; hol 吸附模式是指平行于 Rh(111) 表面的 2-氯噻吩分子环中心在 fcc 和 hcp 位之上, 且以 S 及 C₃-C₄ 之间方向 (平行于噻吩的二重轴方向) 与 Rh₇ 和 Rh₁₆ 连线方向一致; top 吸附模式是指平行于 Rh(111) 表面的 2-氯噻吩分子环中心在金属表面 Rh₁₁ 之上, 且 S 原子在 Rh₁₁ 和 Rh₁₂ 之间表面上.

2-氯噻吩分子中 S 原子及环平面垂直于表面的吸附模式有 S-bridge, S-fcc, S-hcp 和 S-top 等. 在实际计算中, 由于倾斜吸附相对较弱, 故本文未加考虑.

1.2 计算方法

Zhang 等^[16]的研究表明, 用三层的平板模型来模拟 Rh(111) 表面可足以较精确地再现 Rh(111) 表面的结构和能量特征. 为避免平板之间发生镜像相互作用, 本文采取足够厚的真空, 即在两个连续的平板之间采用间距为 1 nm 的真空层. 平板和真空构成一个超单元, 从而在空间中周期性地重复. 电子和核之间的相互作用采用 Vanderbilt 的超软赝势 (ultrasoft pseudo potentials)^[17]来描述, 并且基组向一组平面波展开, 动能截断值取为 350 eV, Kohn-Sham 方程用 Pulay 的密度混合方法 (density mixing scheme)^[18]来改进迭代之间的电子密度, 直到迭代自洽为止. 表面

Brillouin 区的 K 点按照 Monkhorst-Pack 的方法^[19]取为 $3 \times 3 \times 1$. 计算中采用广义梯度近似下的 GGA-PW91 泛函^[20,21]来描述电子和核之间的相互作用势. 结构优化是以能量、最大力、最大应变和最大位移收敛为判据, 收敛精度分别为 2×10^{-5} eV/atom, 0.05 eV/nm, 0.1 GPa 及 2×10^{-4} nm, 其余参数均为默认值. 计算中将第二和第三层表面的 Rh 原子冻结, 第一层表面的 Rh 原子和吸附分子则沿着垂直表面的方向弛豫. 在 4×4 Rh 原子的平板周期模型模拟 Rh(111) 表面吸附一个 2-氯噻吩分子, 其覆盖度为 1/16 (ML).

Rh(111) 表面单胞边长为 1.076 nm, 大于 2-氯噻吩分子的直径 (0.516 nm). 因此, 与 2-氯噻吩分子同金属表面较强的相互作用相比, 2-氯噻吩分子之间的范氏力作用可不予考虑.

吸附能定义为噻吩吸附前后体系总能量的变化: $E_{\text{ad}} = (E_{2\text{-Cl-thiophene}} + E_{\text{surface}}) - E_{2\text{-Cl-thiophene/surface}}$. 其中 E_{ad} 表示吸附能, $E_{2\text{-Cl-thiophene}}$ 和 E_{surface} 分别表示吸附前噻吩和金属表面的总能量, $E_{2\text{-Cl-thiophene/surface}}$ 表示吸附后体系的总能量, 其符号和大小反映了发生吸附的可能性和吸附的程度. 全部计算在 SGI altix 350 工作站上完成.

2 结果与讨论

2.1 吸附几何构型和能量分析

表 1 为 2-氯噻吩在 Rh(111) (4×4) 表面上各种吸附模式的吸附能量和结构参数. 在优化结构时, 当初始结构为 bridge30, fcc, fcc60, hcp, hcp60, top 和 top30 平行吸附模式优化后均转化为 hol 吸附模式, 因此结果在表中未列出. 同样, 当初始结构为 S-bridge, S-fcc 和 S-top 垂直吸附模式优化后也发生吸附模式改变, 转变为 S-hcp 吸附模式. 而当初始结构为 S-hcp 垂直吸附模式在优化后吸附模式未发生改变, 仍保持优化的起始吸附模式. 由表可见, 2-氯噻吩平行吸附于

Rh(111) 表面的吸附能高于垂直表面吸附时的吸附能, 因而其稳定性更高. 其中, hol 吸附模式相对最为稳定, $E_{\text{ad}} = 461.29$ kJ/mol. 其次为 bridge 吸附模式, $E_{\text{ad}} = 381.12$ kJ/mol. 在优化过程中, 许多吸附模式的位置只要有小幅度改变就能达到最稳定的 hol 吸附位, 这是吸附模式发生改变的主要原因.

对于平行于 Rh(111) 表面的 hol 及 bridge 吸附模式, 优化后 2-氯噻吩分子发生较大程度的扭曲, 但分子平面总体仍与 Rh(111) 表面呈平行态势. 对于 bridge 吸附模式, 2-氯噻吩分子键长发生了变化, $\text{C}_2\text{--C}_3$ 键长由吸附前的 0.135 0 nm 拉长至吸附后的 0.144 0 nm; $\text{C}_3\text{--C}_4$ 键长由吸附前的 0.141 0 nm 缩短至吸附后的 0.139 4 nm; $\text{C}_2\text{--S}_1$ 键长由吸附前的 0.172 9 nm 拉长至吸附后的 0.183 1 nm; $\text{C}_2\text{--Cl}$ 键长由吸附前的 0.173 1 nm 拉长至吸附后的 0.179 0 nm. 同样, 对于 hol 吸附模式, $\text{C}_2\text{--C}_3$ 键长由吸附前的 0.135 0 nm 拉长至吸附后的 0.144 6 nm; $\text{C}_3\text{--C}_4$ 键长由吸附前的 0.141 0 nm 缩短至吸附后的 0.138 7 nm; $\text{C}_5\text{--S}_1$ 键长由吸附前的 0.173 4 nm 拉长至吸附后的 0.182 1 nm; $\text{C}_2\text{--Cl}$ 键长由吸附前的 0.173 1 nm 拉长至吸附后的 0.180 5 nm. 可以看出, hol 吸附模式为更强的化学吸附.

图 2 为 2-氯噻吩分子平行于 Rh(111) 表面的 hol 吸附模式吸附后的俯视图及侧视图. 可以明显看出, 吸附后 2-氯噻吩分子的各个 H 和 Cl 原子相对于环平面的上翘. S 原子也小幅上翘, 2-氯噻吩分子似以 $\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4$ 和 C_5 构成的平面平行于金属表面.

计算表明, 对于平行于表面的 hol 吸附模式, 2-氯噻吩分子中 S 原子与 Rh 原子的最短距离为 0.222 4 nm; 对于平行于表面的 bridge 吸附模式, 最短距离为 0.223 5 nm. 由于 hol 吸附模式的吸附能大于 bridge 吸附模式的吸附能, 故 $d_{\text{Rh-S}}$ 值更小.

表 2 为 bridge 及 hol 吸附模式下 2-氯噻吩分子中 C-H(Cl,S) 键相对于环平面的上翘角 α 和相对于

表 1 2-氯噻吩吸附在 Rh(111) 表面的吸附能量和结构参数

Table 1 Adsorption energy and structure parameters of 2-chlorothiophene molecule on Rh(111) surface

Adsorption site	$E_{\text{ad}}/(\text{kJ/mol})$	d/nm						
		$\text{C}_2\text{--C}_3$	$\text{C}_3\text{--C}_4$	$\text{C}_4\text{--C}_5$	$\text{C}_2\text{--Cl}$	$\text{C}_2\text{--S}_1$	$\text{C}_5\text{--S}_1$	Rh-S
Free 2-chlorothiophene	—	0.1350	0.1410	0.1350	0.1731	0.1729	0.1734	—
bridge	381.12	0.1440	0.1394	0.1429	0.1790	0.1831	0.1808	0.2235
hol	461.29	0.1446	0.1387	0.1439	0.1805	0.1796	0.1821	0.2224
S-hcp	220.28	0.1317	0.1427	0.1324	0.1725	0.1748	0.1737	0.2247

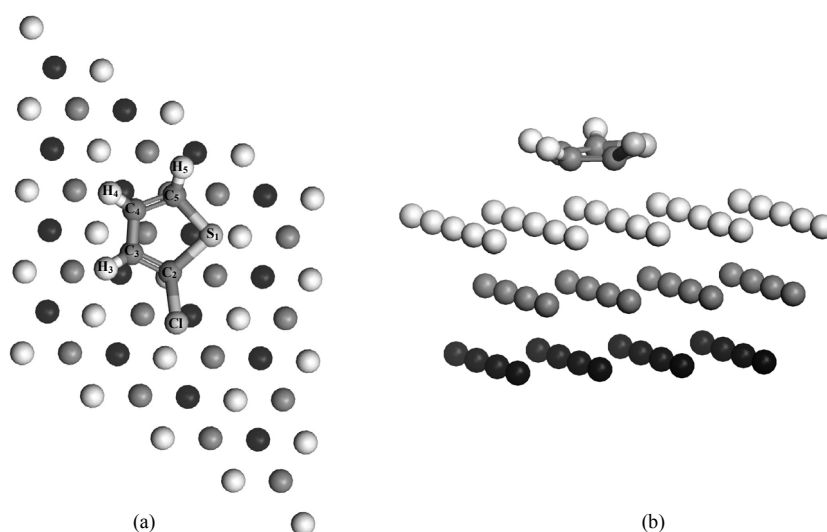


图 2 2-氯噻吩分子在 Rh(111) 表面 hol 吸附模式的俯视图和侧视图

Fig. 2. The top (a) and side (b) view of 2-chlorothiophene molecule after adsorption on Rh(111) surface at hol site.

表 2 Bridge 和 hol 吸附模式下 2-氯噻吩分子中 C-H(Cl,S) 键相对于环平面上翘角 α 和相对于 Rh(111) 表面增加的距离 Δd

Table 2 The angle α between C-H(Cl, S) bond and ring plane, and the increased distance Δd relative Rh(111) surface at bridge and hol modes

Adsorption site	$\alpha/(^\circ)$					$\Delta d/\text{nm}$				
	C ₂ -Cl	C ₃ -H ₃	C ₄ -H ₄	C ₅ -H ₅	S-C	Cl	H ₃	H ₄	H ₅	S
bridge	29.54	22.02	16.48	41.46	4.89	0.0883	0.0403	0.0305	0.0710	0.0155
hol	17.66	23.86	24.19	26.64	3.88	0.0548	0.0433	0.0438	0.0480	0.0122

Rh(111) 表面距离的增加值 Δd . 由表 2 可以看出, 吸附后 2-氯噻吩分子的 C-H(Cl) 键相对于环平面上翘的角度不同, 其中 C₂-Cl 键和 C₅-H₅ 键上翘的角度较大, 且 bridge 吸附模式中上翘的角度远大于 hol 吸附模式中上翘的角度. 在 bridge 吸附模式下 C₅-H₅ 键上翘角度达到 41.46°; 而在 hol 吸附模式下各键上翘角度较为均匀. S-C 键相对于环平面的上翘角度较小. Milligan 等^[22]使用 Nixsw 和 Nexafs 方法研究了 3-氯噻吩分子在 Cu(111) 表面的吸附情况, 也得到类似的结论.

由于 2-氯噻吩中 Cl, H 和 S 原子相对于环平面上翘, 使它们相对于 Rh(111) 表面的距离有所增加. 由表 2 可以看出, 在 bridge 和 hol 吸附模式下, 2-氯噻吩分子中 Cl 和 H₅ 原子增加值分别为 0.088 3 nm 和 0.054 8 nm 及 0.071 0 nm 和 0.048 0 nm. bridge 吸附模式的 S-C 键相对于环平面上翘角度比 hol 吸附模式的稍大; S 原子与 Rh(111) 表面距离的增加也较 hol 吸附模式多. 吸附后 2-氯噻吩环已不呈平面状态, 事实上与 Rh(111) 表面平行的部分是 2-氯噻吩环上 C₂, C₃, C₄ 和 C₅ 构成的平面.

在 bridge 吸附模式下, 吸附位 Rh 原子发生了重

构, 特别是图 1(a) 中的 Rh₇, Rh₁₁, Rh₁₂ 和 Rh₁₆. 2-氯噻吩环中 S, C₃ 和 C₄ 原子下的 Rh₁₁-Rh₁₂ 键长从 0.269 0 nm 拉长到 0.284 0 nm, 离 C₂ 和 C₅ 最近的 Rh₇-Rh₁₆ 键长从 0.465 9 nm 缩短到 0.459 3 nm. 研究还发现, Rh₇, Rh₁₁, Rh₁₂ 和 Rh₁₆ 原子明显发生弛豫现象: Rh₁₁ 和 Rh₁₂ 原子分别向下凹陷 0.002 7 和 0.009 0 nm, 而 Rh₁₆ 和 Rh₇ 原子分别向上凸起 0.017 4 和 0.006 3 nm. 显然, Rh₁₆ 弛豫的程度最大.

在 hol 吸附模式下, 吸附位 Rh₇, Rh₁₁, Rh₁₂ 和 Rh₁₆ 原子同样也发生了重构. 可以看出, Rh₁₁-Rh₁₂ 键长从 0.269 0 nm 拉长到 0.276 9 nm; Rh₇-Rh₁₆ 键长从 0.465 9 nm 拉长到 0.467 2 nm. 研究还发现, Rh₇, Rh₁₁, Rh₁₂ 和 Rh₁₆ 原子也明显发生弛豫现象: Rh₇ 和 Rh₁₁ 原子分别向下凹陷 0.001 4 和 0.000 2 nm, 而 Rh₁₂ 和 Rh₁₆ 原子分别向上凸起 0.003 9 和 0.001 2 nm. 与 bridge 吸附模式相比, hol 吸附模式下的这些 Rh 原子的弛豫现象明显较小. 这也反映出在 hol 吸附模式下, 2-氯噻吩分子的 C-H 和 C-Cl 键相对于环平面上翘的角度 α 较小.

综上所述, 由于 2-氯噻吩与 Rh(111) 表面的相互作用, 原本具有芳香性及平面的 2-氯噻吩环结构发

生了变化,即 2-氯噻吩环上的 C 原子由 sp^2 杂化形式向 sp^3 杂化形式转变. 2-氯噻吩分子在 Rh(111) 表面的吸附是化学吸附,而 bridgeh 和 hol 吸附模式是最稳定吸附.

2.2 布居分析

自由噻吩分子中 S 和 C 原子以 sp^2 杂化方式成键,形成五中心六电子的大 π 键,具有芳香性. 但 2-氯噻吩由于 Cl 原子的取代,其各原子的带电情况已不同于噻吩分子. 图 3 为自由 2-氯噻吩分子的电荷分布. 根据有机化学理论及原子电负性的不同,2-氯噻吩分子中 S 原子由于孤对电子参与大 π 键的形成,失

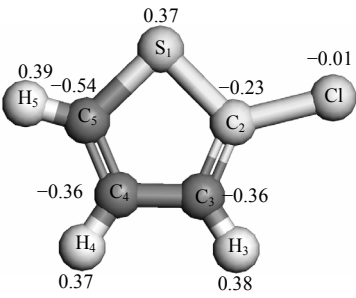


图 3 自由 2-氯噻吩分子的电荷分布
Fig. 3. Charge distribution of free 2-chlorothiophene molecule.

去电子的 H 原子带正电荷,C 原子带负电荷,Cl 原子由于吸电子作用而带负电荷,且导致与其相连的 C₂

表 3 hol 吸附模式下 2-氯噻吩分子及 Rh(111) 表面原子轨道电子和电荷数
Table 3 The electrons and charges for atom orbitals of 2-chlorothiophene molecule and Rh(111) surface at hol adsorption site

Atom	Electrons for atom orbitals				Total	Charge (e)
	s	p	d	f		
H ₅	0.76(0.61)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.76(0.61)	0.24(0.39)
H ₄	0.79(0.63)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.79(0.63)	0.21(0.37)
H ₃	0.78(0.62)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	0.78(0.62)	0.22(0.38)
C ₅	1.37(1.26)	3.27(3.29)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	4.63(4.54)	-0.63(-0.54)
C ₄	1.25(1.19)	3.18(3.17)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	4.43(4.36)	-0.43(-0.36)
C ₃	1.25(1.18)	3.18(3.17)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	4.43(4.36)	-0.43(-0.36)
C ₂	1.34(1.17)	3.05(3.05)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	4.39(4.23)	-0.39(-0.23)
S	1.81(1.76)	3.78(3.88)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	5.59(5.63)	0.42(0.37)
Cl	1.94(1.90)	5.02(5.11)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	6.96(7.01)	0.04(-0.01)
Rh ₁	1.01(1.00)	-0.03(-0.02)	8.08(8.07)	0.00(0.00)	9.05(9.05)	-0.05(-0.05)
Rh ₂	1.02(1.00)	0.00(-0.02)	8.07(8.07)	0.00(0.00)	9.09(9.05)	-0.09(-0.05)
Rh ₃	1.04(1.00)	-0.02(-0.02)	8.06(8.07)	0.00(0.00)	9.08(9.05)	-0.08(-0.05)
Rh ₄	1.03(1.00)	-0.05(-0.02)	8.07(8.07)	0.00(0.00)	9.05(9.05)	-0.05(-0.05)
Rh ₅	1.05(1.00)	-0.05(-0.02)	8.06(8.07)	0.00(0.00)	9.06(9.05)	-0.06(-0.05)
Rh ₆	1.00(1.00)	-0.14(-0.02)	8.08(8.07)	0.00(0.00)	8.94(9.05)	-0.06(-0.05)
Rh ₇	0.93(1.00)	-0.22(-0.02)	8.08(8.07)	0.00(0.00)	8.78(9.05)	0.22(-0.05)
Rh ₈	1.01(1.00)	-0.06(-0.02)	8.07(8.07)	0.00(0.00)	9.02(9.05)	-0.02(-0.05)
Rh ₉	1.02(1.00)	-0.07(-0.02)	8.07(8.07)	0.00(0.00)	9.02(9.05)	-0.02(-0.05)
Rh ₁₀	1.03(1.00)	-0.10(-0.02)	8.07(8.07)	0.00(0.00)	8.99(9.05)	0.01(-0.05)
Rh ₁₁	0.86(1.00)	-0.51(-0.02)	8.09(8.07)	0.00(0.00)	8.45(9.05)	0.55(-0.05)
Rh ₁₂	0.95(1.00)	-0.04(-0.02)	8.15(8.07)	0.00(0.00)	9.06(9.05)	-0.06(-0.05)
Rh ₁₃	1.01(1.00)	-0.06(-0.02)	8.08(8.07)	0.00(0.00)	9.02(9.05)	-0.02(-0.05)
Rh ₁₄	1.03(1.00)	-0.06(-0.02)	8.06(8.07)	0.00(0.00)	9.03(9.05)	-0.03(-0.05)
Rh ₁₅	1.02(1.00)	-0.14(-0.02)	8.08(8.07)	0.00(0.00)	8.95(9.05)	-0.05(-0.05)
Rh ₁₆	0.85(1.00)	0.07(-0.02)	8.10(8.07)	0.00(0.00)	9.02(9.05)	-0.02(-0.05)

The data in parentheses are the orbital electrons and charges of the free molecule or the clean surface.

原子的负电荷小于C₅原子的负电荷. 由图3可见, 自由2-氯噻吩分子中H原子带正电荷(0.38 ± 0.01)e; C原子带负电荷, 其中与Cl原子成键的C₂原子的电荷为-0.23 e, C₅原子的电荷为-0.54 e, C₃和C₄的电荷均为-0.36 e; S原子的电荷为0.37 e; Cl原子的电荷为-0.01 e.

表3为在hol吸附模式下2-氯噻吩分子及Rh(111)表面原子轨道的电子和平均Mulliken电荷密度. 由表可见, 清洁的Rh(111)表面的电子主要集中在Rh 4d轨道上(约8.07 e), 整个表面上16个Rh原子均带负电荷. 当2-氯噻吩分子在Rh(111)表面以hol位吸附后, 2-氯噻吩分子及Rh(111)表面Rh原子轨道上的电子数及电荷有明显的变化. 2-氯噻吩环上H原子的1s轨道得到电子0.47 e; C原子的2s轨道均得到电子, 合计得到电子0.41 e; S原子的3s和3p轨道分别得到0.05 e和失去0.1 e, 合计失电子0.05 e. 而在Rh(111)表面, Rh₇失去0.27 e, Rh₁₁失去0.60 e; Rh₁₂距S原子最近, 得到电子0.01 e. 显然, 吸附后2-氯噻吩环上的电子部分流向金属表面; 反之, 表面电子又反馈给2-氯噻吩环. 吸附后2-氯噻吩环累计得到电子0.77 e, 而Rh(111)表面累计失去电子1.19 e. 在Rh的作用下, 2-氯噻吩环的芳香性已遭破坏, 碳原子呈现准sp³杂化.

2.3 态密度分析

2-氯噻吩有60个电子, 具有Cs对称性, 其价电

子构型^[22]如下: $[\text{core}]^{28}(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(9a')^2(10a')^2(1a'')^2(11a')^2(2a'')^2(12a')^2(3a'')^2(4a'')^2$. 对2-氯噻吩而言, 12a'和2a''代表Cl的3p孤对电子; 1a''3a''4a''代表 π 体系, 实际也是最高占有轨道(HOMO), 即3a''4a'', 而1a''实际能级较低, 而最低空轨道(LUMO)是 π^* 体系, 即两个a''轨道; 11a'代表S原子的3p孤对电子.

图4为2-氯噻吩在Rh(111)表面hol吸附模式吸附前后分子的态密度图, 设整个吸附体系的费米能级为0. 由图可以看出, 2-氯噻吩分子与表面Rh(111)有较强的相互作用. 吸附后, 特别是1a''11a'2a''12a'3a''4a''轨道峰发生严重变形, 且向高结合能方向移动; 最显著的变化是3a''4a''轨道峰几乎消失. 这表明Rh(111)表面与2-氯噻吩分子的 π 轨道发生了较强的相互作用.

另外, 11a'2a''12a'分别代表2-氯噻吩分子中S和Cl的3p孤对电子轨道, 吸附后这些轨道峰明显变小并拉宽, 其峰位置向高结合能方向移动. 这表明S和Cl的3p孤对电子参与噻吩分子的大 π 键的组成及与Rh(111)表面的相互作用.

从图4还可以看出, 吸附前的2-氯噻吩分子的LUMO是 π^* 体系, 即3a''和4a''轨道在吸附后消失. 这表明Rh(111)表面的电子填充到该空轨道中. 2-氯噻吩分子与Rh(111)表面相互作用的结果是吸附后的分子丧失 π 体系, 即失去芳香性. 由布居分析可知,

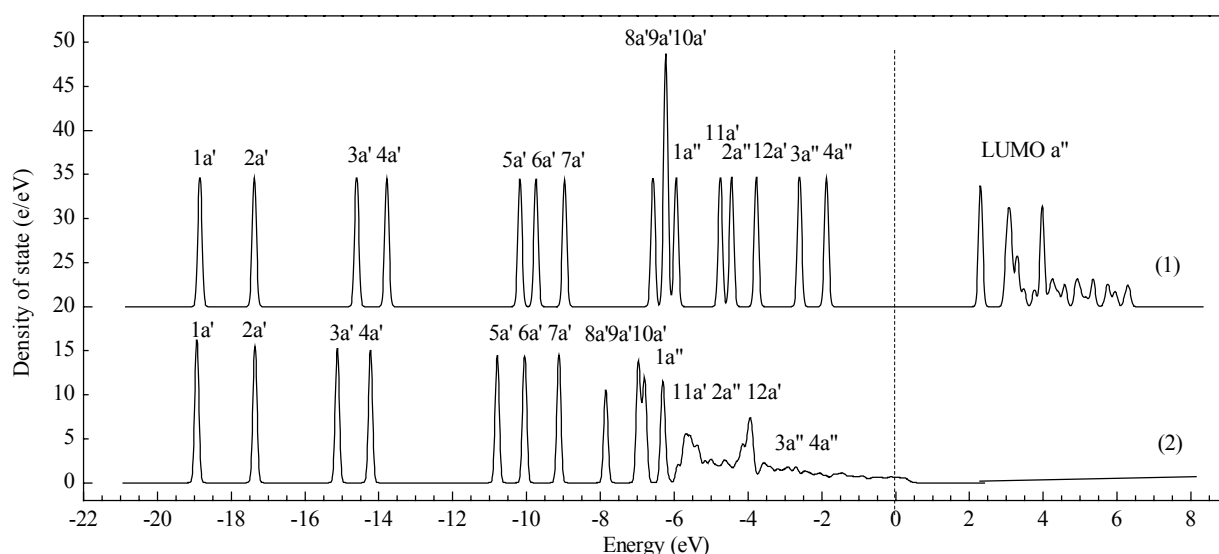


图4 Rh(111)表面的hol吸附模式吸附前后的2-氯噻吩分子态密度图

Fig. 4. The projected density of the state of 2-chlorothiophene molecule before and after adsorption at the hol site on the Rh(111) surface. (1) Before adsorption; (2) After adsorption.

吸附前后 2-氯噻吩环累计得到电子 0.77 e, 而金属表面累计失去电子 1.19 e.

图 5 为 2-氯噻吩在 Rh(111) 表面 hol 吸附模式吸附前后 Rh(111) 表面的态密度. 可以看出, 吸附前态密度的峰值高而强, 特别在费米能级附近有明显的峰. 吸附后, 态密度的峰值明显变低而弱, 在费米能级附近的峰形变小而圆钝. 这说明 2-氯噻吩分子与 Rh(111) 表面有较强相互作用. 结合布居分析可知, 2-氯噻吩分子将电子转移给金属表面, 金属表面又将电子反馈给 2-氯噻吩分子, 因而稳定了化学吸附.

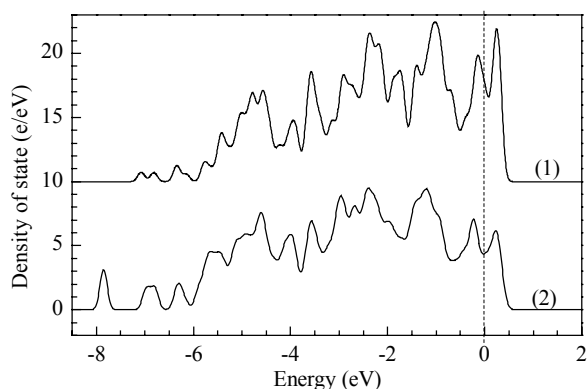


图 5 2-氯噻吩分子在 Rh(111) 表面 hol 吸附模式吸附前后 Rh(111) 表面的态密度

Fig. 5. The projected density of state of Rh(111) surface before and after adsorption of the 2-chlorothiophene molecule at hol site. (1) Before adsorption; (2) After adsorption.

3 结论

采用 DFT 方法模拟了 2-氯噻吩分子吸附在 Rh(111) 面的平衡几何结构和相应的电子结构. 对 2-氯噻吩分子在 Rh(111) 表面上不同吸附位上的吸附进行了构型优化. 计算表明, 2-氯噻吩分子在 Rh(111) 表面最稳定的吸附是平行于表面的 hol 或 bridge 模式. 吸附后, 2-氯噻吩分子平面被扭曲, 各键长相应变化. 根据 Mulliken 电荷密度及态密度分析, 吸附后 Rh(111) 表面及 2-氯噻吩分子轨道中的电子重新进行了分配. 2-氯噻吩环上的部分电子流向金

属表面, 同时, 金属表面的电子又反馈给噻吩及卤代噻吩分子. 在 hol 吸附模式下吸附后 2-氯噻吩环累计得到 0.77 e 电子, 而金属表面累计失去 1.19 e 电子. 金属表面的 *d* 轨道与 2-氯噻吩环的 π 具有较强的相互作用.

参 考 文 献

- 1 Gronowitz S. Thiophene and Its Derivatives, Vol. 44. New York: Wiley Press, 1986. 194
- 2 Roncali J. *Chem Rev*, 1997, **97**: 173
- 3 Hooper M W, Utsunomiya M, Hartwig J F. *J Org Chem*, 2003, **68**: 2861
- 4 Kobayashi K, Sugie A, Takahashi M, Masui K, Mori A. *Org Lett*, 2005, **7**: 5083
- 5 Takahashi M, Masui K, Sekiguchi H, Kobayashi N, Mori A, Funahashi M, Tamaoki N. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 10930
- 6 Wei B, Li S H, Lee H K, Hor T S A. *J Mol Catal A*, 1997, **126**: L83
- 7 Johnson O. *J Catal*, 1973, **28**: 503
- 8 Caldwell T E, Abdelrehim I M, Land D P. *Surf Sci*, 1996, **367**: L26
- 9 Terada S, Yokoyama T, Sakano M, Imanishi A, Kitajima Y, Kiguchi M, Okamoto Y, Ohta T. *Surf Sci*, 1998, **414**: 107
- 10 Imanishi A, Yagi S, Yokoyama T, Kitajima V, Ohta T. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1996, **80**: 151
- 11 Mittendorfer F, Hafner J. *Surf Sci*, 2001, **492**: 27
- 12 Orita H, Itoh N. *Surf Sci*, 2004, **550**: 177
- 13 Sexton B A. *Surf Sci*, 1985, **163**: 99
- 14 Morin C, Eichler A, Hirschl R, Sauter P, Hafner J. *Surf Sci*, 2003, **540**: 474
- 15 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C. *J Phys*, 2002, **14**: 2717
- 16 Zhang C J, Hu P, Lee M H. *Surf Sci*, 1999, **432**: 305
- 17 Vanderbilt D. *Phys Rev B*, 1990, **4**: 7892
- 18 Kresse G, Furthmüller J. *Comput Mater Sci*, 1996, **6**: 15
- 19 Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*, 1976, **13**: 5188
- 20 Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C. *Phys Rev B*, 1992, **46**: 6671
- 21 White J A, Bird D M. *Phys Rev B*, 1994, **50**: 4954
- 22 Milligan P K, Murphy B, Lennon D, Cowie B C C, Kadodwala M. *Surf Sci*, 1999, **430**: 45
- 23 Trofimov A B, Schirmer J, Holland D M P, Karlsson L, Maripuu R, Siegbahn K, Potts A W. *Chem Phys*, 2001, **263**: 167