

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

Ag(111)表面金屬碳鍵的反應的理論研究與 MIXED BASIS SETS DFT CALCULATION  
SCHE(2/2)

計畫類別： 個別型計畫     整合型計畫  
計畫編號：NSC    NSC90-2113-M032-022  
執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：林志興 淡江大學化學系 副教授  
共同主持人：  
計畫參與人員：周文祺 淡江大學化學系 研究生

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：

中華民國                      年                      月                      日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告  
Ag(111)表面金屬碳鍵的反應的理論研究與 MIXED BASIS SETS DFT CALCULATION  
SCHE(2/2)

計畫編號: NSC90-2113-M032-022

執行期限: 90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人: 林志興 淡江大學化學系 副教授

計畫參與人員: 周文祺 淡江大學化學系 研究生

一 中文摘要(關鍵字: 金屬表面, 總能量計算, 擬位勢, 密度泛函理論, 功函數)

第一原理根據超軟擬位勢與密度泛函理論的總能計算已成功地建立三層 Ag(111)表面模型並進行 Fischer-Tropsch 程序中的 CH<sub>2</sub> 轉移嵌入 (migratory insertion) 到 CF<sub>3</sub>-Ag 金屬碳鍵的理論模擬。我們計算了 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> 與 CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 分別吸附在 Ag(111)表面不同位置的總能與結構關係, 根據所建立之不同位置的總能關係我們提出了一個可能的反應途徑, 也就是 CF<sub>3</sub> 自 fcc-hollow site 轉移向 bridge site 的 CH<sub>2</sub> 以形成 bridge site 的 CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>。另一方面我們也正使用部分結構限制法進一步了解反應途徑及其能障。其次, 我們藉由計算也觀察到了功函數再轉移嵌入後的減少, 因此可預期轉移嵌入發生後電子向表面內的轉移。

Abstract (Keyword: Metal Surface, Total Energy Calculation, Pseudopotential, Density Functional Theory, Work Function)

Ab initio total energy calculation based on ultrasoft pseudopotential (USP) and spin-polarized version of GGA and Density Functional Theory (DFT) were carried out to establish a theoretical slab three-layer Ag(111) metal surface to simulate the insertion of methylene into CF<sub>3</sub>-Ag metal-carbon bond in the Fischer-Tropsch processes. We calculated the geometries of CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

adsorbed on Ag(111) surface with respect to different adsorption sites respectively. According to the correlations of energy between different adsorbed structures, we suggest the possible pathway for insertion is that CF<sub>3</sub> migrates from fcc-hollow site to the bridge site CH<sub>2</sub>. Partial structural constraint path minimization method is now employed to study the possible pathway and energy barrier. The decrease of work function was also investigated; therefore we can expect electrons would transfer into metal surface after the migratory insertion taking place.

## 二 計畫緣由與目的

金屬與絕緣體的轉換一直是物理學家、化學家及材料學家所熱衷的課題, 最近來自 Gomer 工作群的實驗結果顯示對於由單層氧原子所支持的單層鎳原子有一個非常有趣的金屬與絕緣體轉換現象; 即使我們知道鎳原子單層具有金屬性。有人認為這個金屬與絕緣體的轉換主要是由於鎳原子 3d 和 4s 能帶的分離所造成, 而這能帶的分離又可歸因於單層氧原子與單層鎳原子的相互作用所致。能否真正了解這些轉換的本質, 從表面結構、表面電子態、金屬表面化學反應的理論研究將有助於提供我們對此轉化機制的解釋與預測。

此外, 中山大學化學系蔣昭明利用 temperature-programmed reaction 的研

究<sup>(1)</sup>，使得 methylene 在 Ag(111)表面的嵌入反應可以利用同時吸附在 Ag(111)的 methylene 和 trifluoromethyl 的相互反應以了解。而此研究也確認碳鏈在 Fischer-Tropsch process 的 propagation 步驟。雖然一般都相信 methylene 的轉移嵌入(migratory insertion)到金屬表面的碳金屬鍵是最主要的步驟，但 Ag(111)的表面和相關的電子態如何影響吸附 fluoroethyl 的穩定性，與相繼發生的  $\beta$ -fluoride elimination 而產生  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  的反應性及反應前後的電子轉移趨勢仍然是一個尚未明瞭的問題。因此對於 Ag(111)金屬表面的嵌入反應研究將提供一個好的起始點以幫助了解金屬絕緣體的轉換本質。

### 三 研究方法與成果

#### 1) 研究方法：

我們利用 CASTEP v3.9<sup>(2)</sup>密度泛函理論<sup>(3)</sup>與超軟擬位勢<sup>(4)</sup>的方法並選用 spin-polarized GGA 與 300eV 的 energy cutoff 與 plane-wave basis sets，來計算總能與結構。Brillouin-zone 的 integration 採用 Monkhorst-Pack scheme<sup>(5)</sup>來選取 2 個 special k-points。我們首先對在金屬 Ag(111)表面的各種吸附位置針對三種吸附分子  $\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2$  與  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  分別計算其結構與能量之關係，以探討這三種分子在不同環境的熱力學穩定性。接著我們將其能量與結構之關係加以比較，為了考慮 Fischer-Tropsch 中 migratory insertion 與相繼的  $\beta$ -fluoride elimination 之發生，因此我們排除最穩定與最不穩定 site 的參與可能性，提出了  $\text{CF}_3$  自 fcc-hollow site 轉移向 bridge site 的  $\text{CH}_2$  以形成非最穩定的 bridge site  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  的轉移途徑。我們也正繼續利用 partial structural constraint path minimization method<sup>(6)</sup>來找尋此途徑的

反應能障與相關結構變化。

另外，我們也計算了功函數的變化。由淡江大學李明憲老師所提供的功函數計算程式<sup>(7)</sup>是依據功函數為將電子自費米能階提升到真空中所需的最低能量來計算，因此將所計算的 slab model 真空層中點的 Kohn-Sham potential energy 減去 model 的 Fermi energy 即是我們所計算的近似功函數了。我們分別比較 pure Ag(111) surface、 $\text{CF}_3$  與  $\text{CH}_2$  分別吸附於 Ag(111)的 fcc-hollow site 及 bridge site 和  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  吸附在 bridge site 結構的功函數變化以了解 insertion 過程中 dipole layer 的改變與電子的轉移。

#### 2) 研究結果與討論：

經由計算的結果知各個金屬表面吸附位置的相關能量，我們將之歸納於(表一)與(圖一)中。結果顯示並不是所有 site 都能使計算的結構與能量達到收斂，顯示某些 site 的吸附在熱力學上並不穩定，且各種 site 間的能量差異相當小，在溫度的條件改變下，分子應該會自由的再表面移動。另一方面，我們也觀察到一各有趣的現象，對  $\text{CF}_3$  與  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  而言，其最穩定的吸附位置皆為 top site；而  $\text{CH}_2$  的最穩定吸附位置卻為 bridge site。我們歸納這可能是由於碳原子本身趨於形成穩定的 tetrahedral 結構所致。

然而由於各種吸附位置的能量差異小，因此在建立 insertion 發生的起始點上，計算的結構十分難以收斂至我們預期的起始點；所以我們引入部分結構限制法來從事 insertion pathway 的搜尋，並適時藉由原子的 force 來修正軌跡。

其次在功函數的計算方面，我們從 pure metal surface 經  $\text{CF}_3$  與  $\text{CH}_2$  的分別吸附到  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  吸附再金屬表面的轉移

終點，發現功函數有一直下降的趨勢，如(表二)所示，這顯示著表面的 dipole 一直在降低，換句話說也就是電子不斷的自表面吸附物轉移到金屬表面之內；未來藉由 partial density of state 的計算，將可在進一步說明個別分子的電子轉移狀況，以釐清造成 work function 改變的原因與趨勢來源。

#### 四 結論

我們的計算提供了一種了解 Fischer-Tropsch processes 的理論模式，從能量的觀點，我們了解自  $\text{CF}_3$  與  $\text{CH}_2$  吸附的 Ag(111)表面至  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  吸附的 Ag(111)表面的轉移在熱力學上是可行的。其次我們也找出了所有吸附位置的關係，排除較不合理的可能性建立出可能的 migratory insertion 發生反應途徑，我們期望接下來將能找出期反應活化能與相關結構變化參數，進一步了解其反應速率並建立與實驗觀測的關係。功函數的計算由於我們的 model 真空層並不夠大，因此所得的數值與實驗的純 Ag(111)功函數有相當的誤差，但在功函數改變趨勢上的比較，相信仍具有一定的意義；未來我們除了進一步計算較精準的功函數值，也將會引入 density of state 的分析來細部了解電子的轉移以及 insertion 中的電子態變化。

#### 五 參考文獻

- 1) H. J. Wu and C. M. Chiang, *phys. Chem. B* **102** (1998) 7077.
- 2) CASTEP, 3.5ed. (Molecular Simulations Inc., 1997)
- 3) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045.

- 4) J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne and V. Heine, *Phys. Rev. B* **47** (1003) 4174.
- 5) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- 6) J. S. Lin and Y. T. Kuo, *Thin Solid Films* **370** (2000) 192.
- 7) 朱達雅，淡江大學物理系碩士論文，1999.

#### 六 圖表

(圖一) 吸附分子  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2$  與  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  分別針對 Ag(111)表面的 top site, bridge site, fcc-hollow site 與 hcp-hollow site 的相關能量關係

(圖二) Migratory Insertion 發生的反應起始點(Ag-  $\text{CF}_3$  on fcc-hollow site; Ag-  $\text{CH}_2$  on bridge site)與終點(Ag-  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  on bridge site)之計算結構

(表一) 吸附分子  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2$  與  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  分別針對 Ag(111)表面的 top site, bridge site, fcc-hollow site 與 hcp-hollow site 的相關能量關係

(表二) 純 Ag(111)表面與反應起始點(Ag-  $\text{CF}_3$  on fcc-hollow site; Ag-  $\text{CH}_2$  on bridge site)與終點(Ag-  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  on bridge site)的功函數計算結果

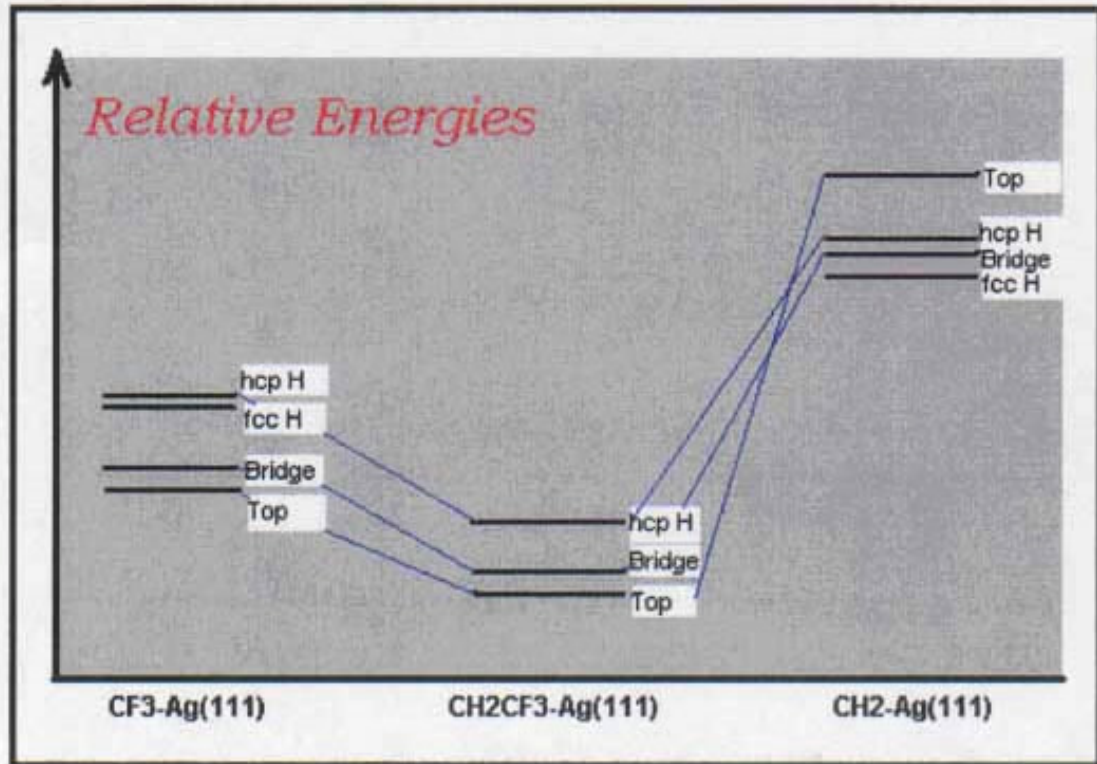


Fig.3 Relative energies respect to different adsorption sites

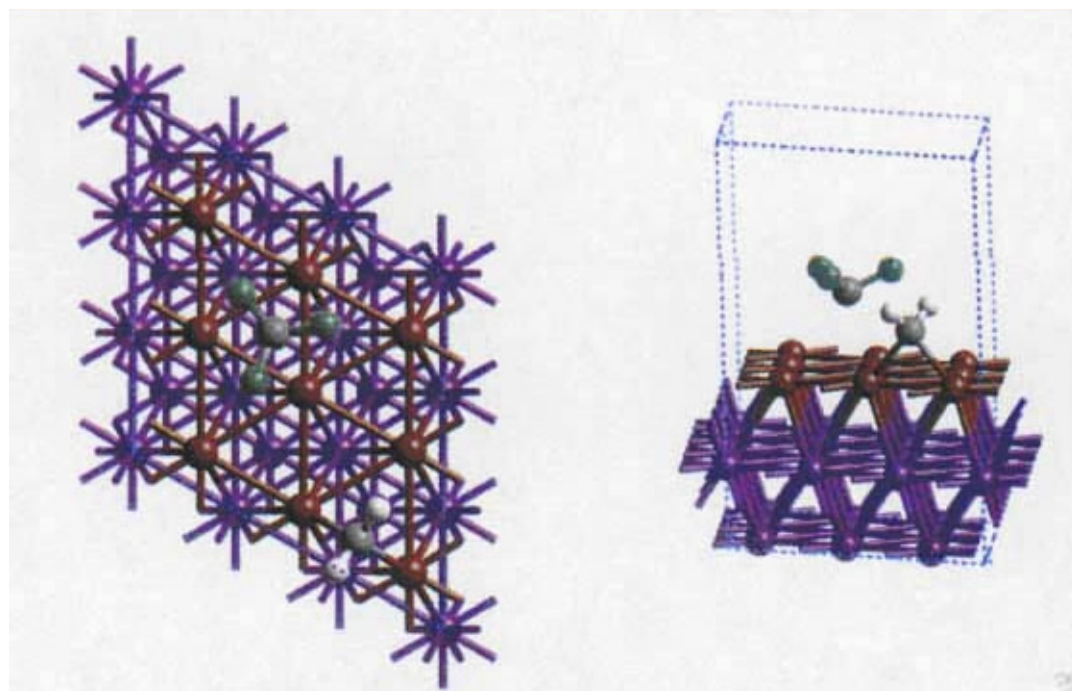


Fig.1 Top view and side view of Reactant

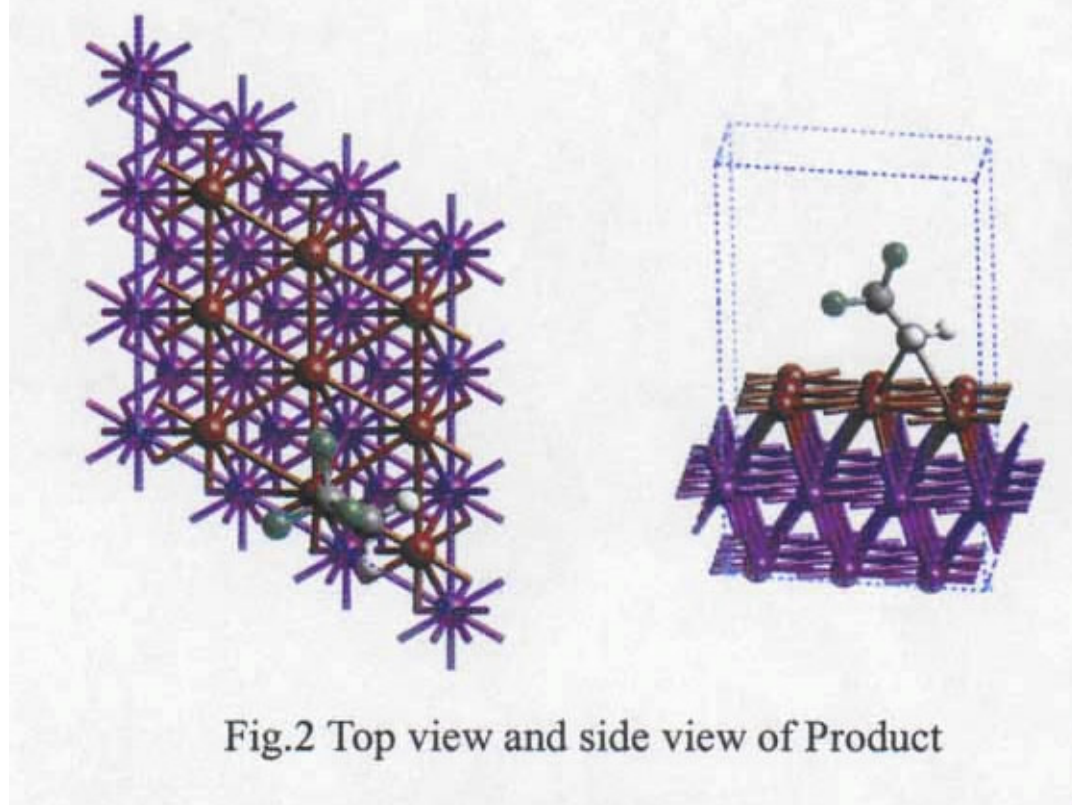


Fig.2 Top view and side view of Product

表一

	<b>CF<sub>3</sub>-Ag(111)</b>	<b>CH<sub>2</sub>-Ag(111)</b>	<b>CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ag(111)</b>
<b>Top site</b>	-29997.2511992	-28036.6257783	-30185.9072333
<b>Bridge site</b>	-29997.2077294	-28037.2646983	-30185.8086663
<b>Fcc Hollow site</b>	-29996.7923156	-28037.2974709	/
<b>Hcp Hollow site</b>	-29996.7893368	-28037.2582884	-30185.6913297

上表中的計算直接在 cutoff energy=300、GGs、k-point 數為 2 的條件下計算 Geometry Optimization 而得。斜線部分為結構無法收斂！

表二

	Pure Ag surface	(CF <sub>3</sub> ; CH <sub>2</sub> )-Ag	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Ag
Calculated Work-Function	3.908 (eV)	3.825 (eV)	3.236 (eV)
Work-Function Change		-0.083 (eV)	-0.589 (eV)

上表為計算的發生 CH<sub>2</sub> 轉移嵌入到 CF<sub>3</sub>-Ag(111)前後之功函數變化