

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告  
分子動態學及光譜之理論與實驗研究:  
支持單層金屬之金屬-絕緣體轉換之理論計算  
計畫編號: NSC 88-2113-M-(032-006-CT  
執行期限:87/08/01~88/07/31  
主持人:林志興 淡江大學化學系 副教授

一 中文摘要 ( 關鍵字: 金屬平面, 總能量計算, 擬位勢, 密度泛函理論)

第一原理根據超軟擬位勢和密度泛函理論的總能量計算成功的建立了金屬銀的三層 slab (111) 表面模式。我們的計算結果顯示穩定銀表面第一層的內縮是微不足道的。致於所計算的 1) CH<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub> 所吸附的 Ag(111) 2) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 所吸附的 Ag(111) 表面 和 3) H 及 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 所吸附的 Ag(111) 表面的相關結構和能量關係, 確認在 Fischer-Tropsch progress 中 methylene 的移轉嵌入 (migratory insertion) 到金屬表面的碳金屬鍵是熱力學上可行的。

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

Ab initio total energy calculation based on ultrasoft pseudopotential (USP) and generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation is carried out to establish a theoretical slab three-layer surface model for Ag(111). The slab three-layer surface model in which only the outmost layer is allowed to relax is used to simulate the Ag(111) surface. Our calculated results suggest that the shrink of this top layer

was very small, i.e. 4.0 % of the lattice spacing. The corresponding structure and energetic of 1) both CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> adsorbed Ag(111) surface, 2) the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> adsorbed Ag(111) surface, and 3) H plus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorbed Ag(111) surface are calculated to confirm thermodynamically the Fisher-Tropsch reaction through sequential insertion of methylene into metal-carbon bond from the the modynamic point of view.

二 計畫緣由與目的

金屬與絕緣體的轉換一直是物理學家, 化學系, 和材料科學家所熱衷的主題。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的轉換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, 而這個能量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, 但是單層鎳原子的平面排列和鎳原子的層數又都會對鎳原子 3d 和 4s 能帶的分離有顯著的影響, 所以對於特殊的量子裝置的設計, 以上的問題的更進一步瞭解是非

常重要的。由於這些問題的答案和金屬表面結構, 表面電子態 和金屬表面化學是直接相關。因此建立一個理論金屬表面模式並且瞭解其表面反應性可以幫助我們瞭解單層原子金屬與絕緣體的轉換機制。

最近, 將昭明(中山大學化學系) 利用 temperature-programmed-reaction 的研究, 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 的相互反應而更加瞭解。這個研究也確認碳鏈在 Fischer-Tropsch process 的 propagation 步驟。雖然一般都相信 methylene 的移轉嵌入(migratory insertion)到金屬表面的碳金屬鍵是最主要的步驟,但是 Ag(111)的表面和相關的電子態如何影響吸附 fluoroethyl 的穩定性,和相際所發生的 $\beta$ -fluoride elimination 而產生  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  的反應性仍然是一個尚未解決的問題。所以對於在 Ag(111) 金屬表面的嵌入反應的研究將提一個好的起使點幫助瞭解金屬與絕緣體的轉換的本質。

### 三 研究方法及成果

研究方法：

我們將利用密度泛函理論與超軟擬位勢的方法來作總能量的計算, 以建立相關理論模式以使用來分別探討 Ag(111)表面的原子結構和表面電子結構的特性, 和其對吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面如何形成吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111)表面和  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  plus F Ag(111)

表面的熱力學反應能量的影響。以便確定在 Fischer-Tropsch process 中的 propagation 步驟, 移轉嵌入(migratory insertion)到金屬表面的碳金屬鍵是最主要的反應機製。

結果：

從所計算的三層 slab Ag(111) 表面結構我們發現外圍第一層(也就是允許活動的一層) 只有 4% 晶格長的內縮。至於所計算的吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面結構如圖一。 $\text{CH}_2$  是位於由三個銀所包圍的中空位置上, 而  $\text{CF}_3$  是位於銀原子的正上方。並且 Ag(111) 表面結構幾乎沒有顯著的改變。

我們也計算吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111)表面結構(圖二)和相關能量。根據我們計算出來的最低能量結構, 我們發現  $\text{CH}_2$  將會由三個銀原子所包圍的中空位置上移動到銀原子的正上方並且和  $\text{CF}_3$  形成鍵結而行成最後吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111)表面結構。

最後我們也計算  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  plus H Ag(111)表面結構(圖三)以便更進一步的對吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面如何形成和  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  plus F Ag(111)表面的熱力學反應能量結構關係的作探討。

### 四. 討論與結論

由所計算的吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面, 吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111)表面和  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  plus F Ag(111)表面的

能量 (表一) 我們可以很容易理解對吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面 形成吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111)表面是熱力學上可行的,但是繼續形成  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  plus F Ag(111)表面是熱力學上不可行的。目前我們正在從事吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面如何以什麼過渡態來形成吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111)表面以便獲得越過此過渡態的活化能並且計算其相關反應速率。

#### 五 參考資料

- 1) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- 2) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.

- 3) J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne and V. Heine, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 4174.
- 4) CASTEP, 3.5 ed. (Molecular Simulations, Inc., 1997)
- 5) Hsiao-Jung Wu and Chao-Ming Chiang, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7077.

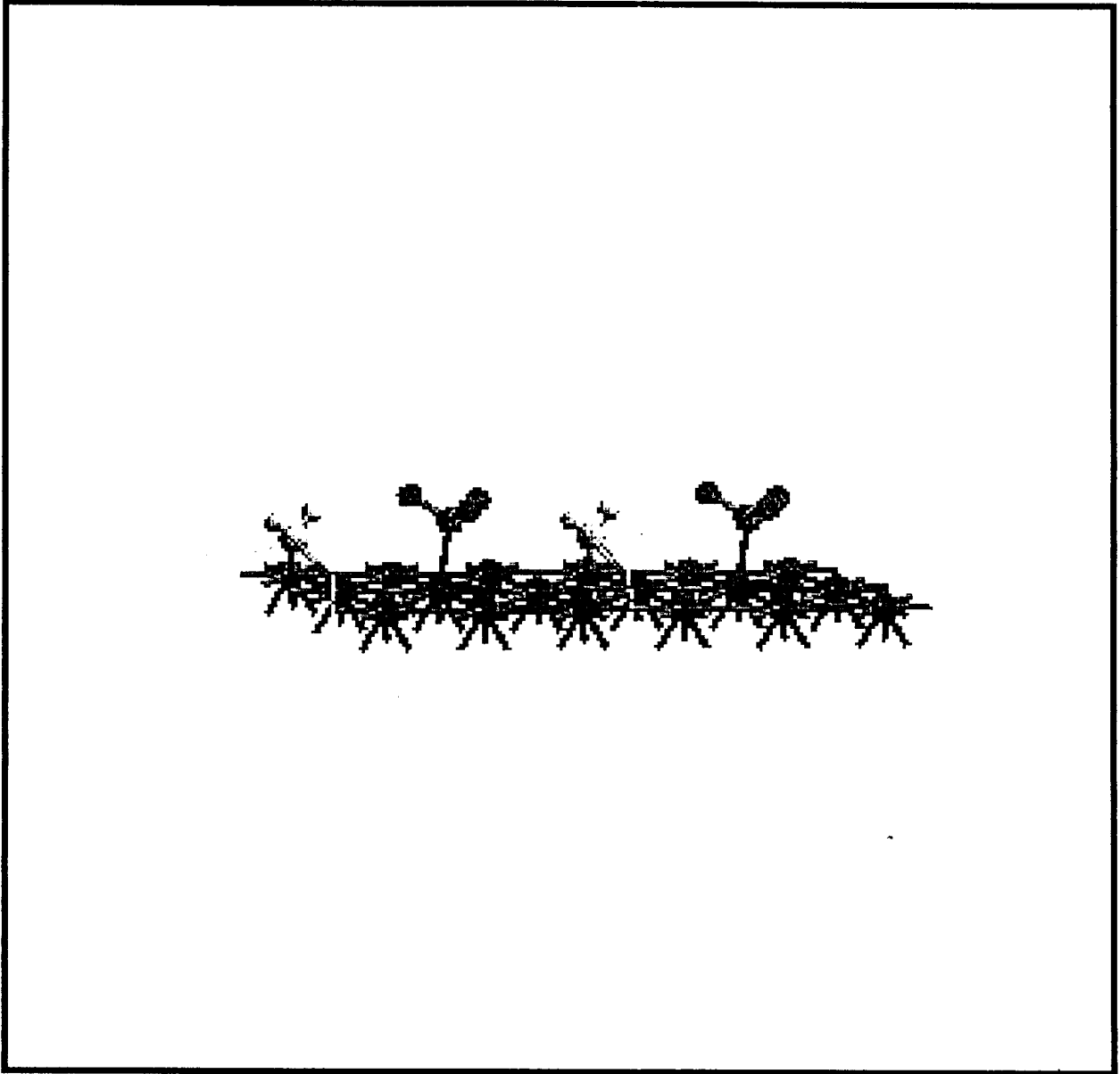
#### 六. 圖表

圖一 吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面結構,

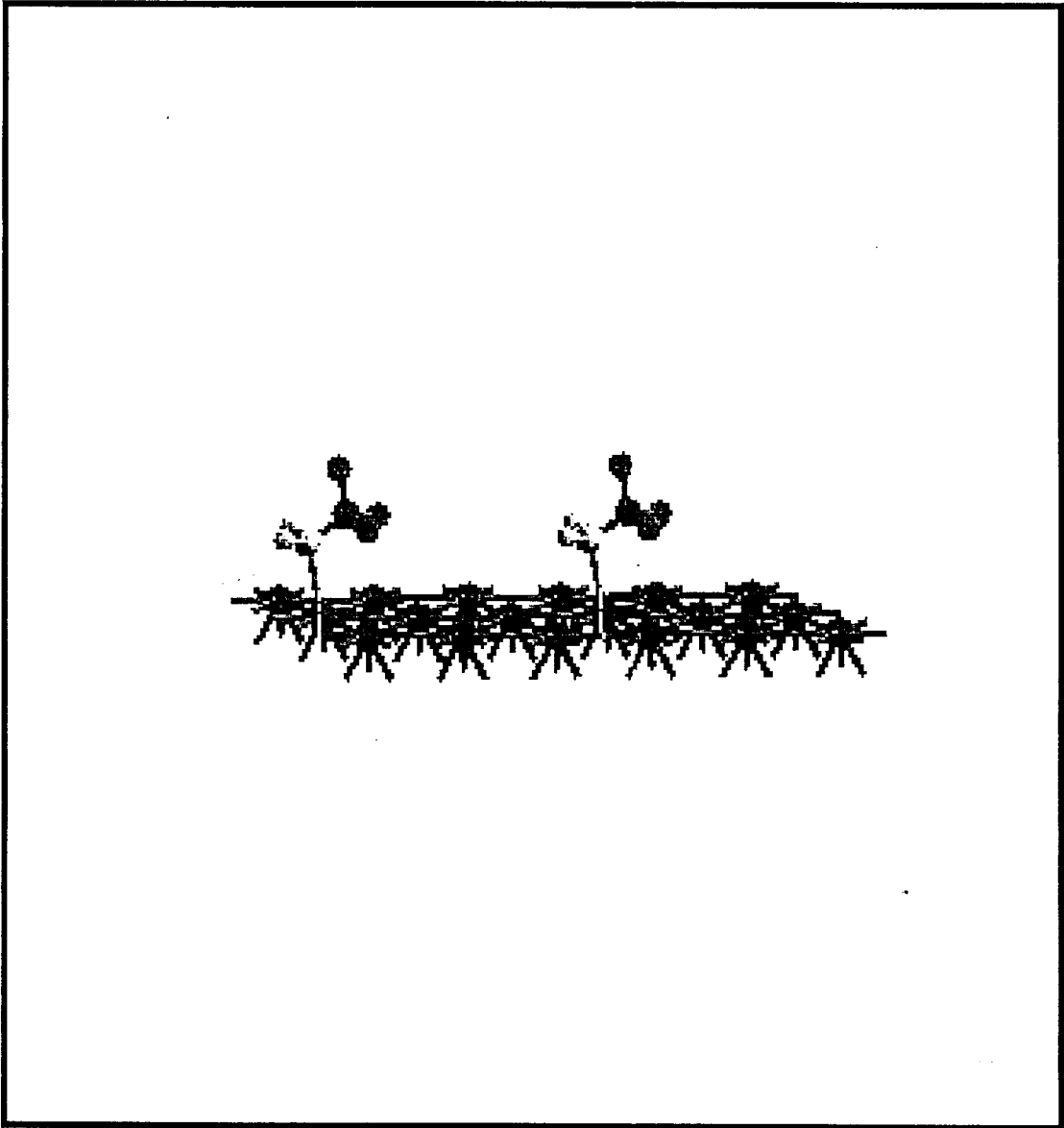
圖二 吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111) 表面結構。

圖三  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  plus H Ag(111)表面結構。

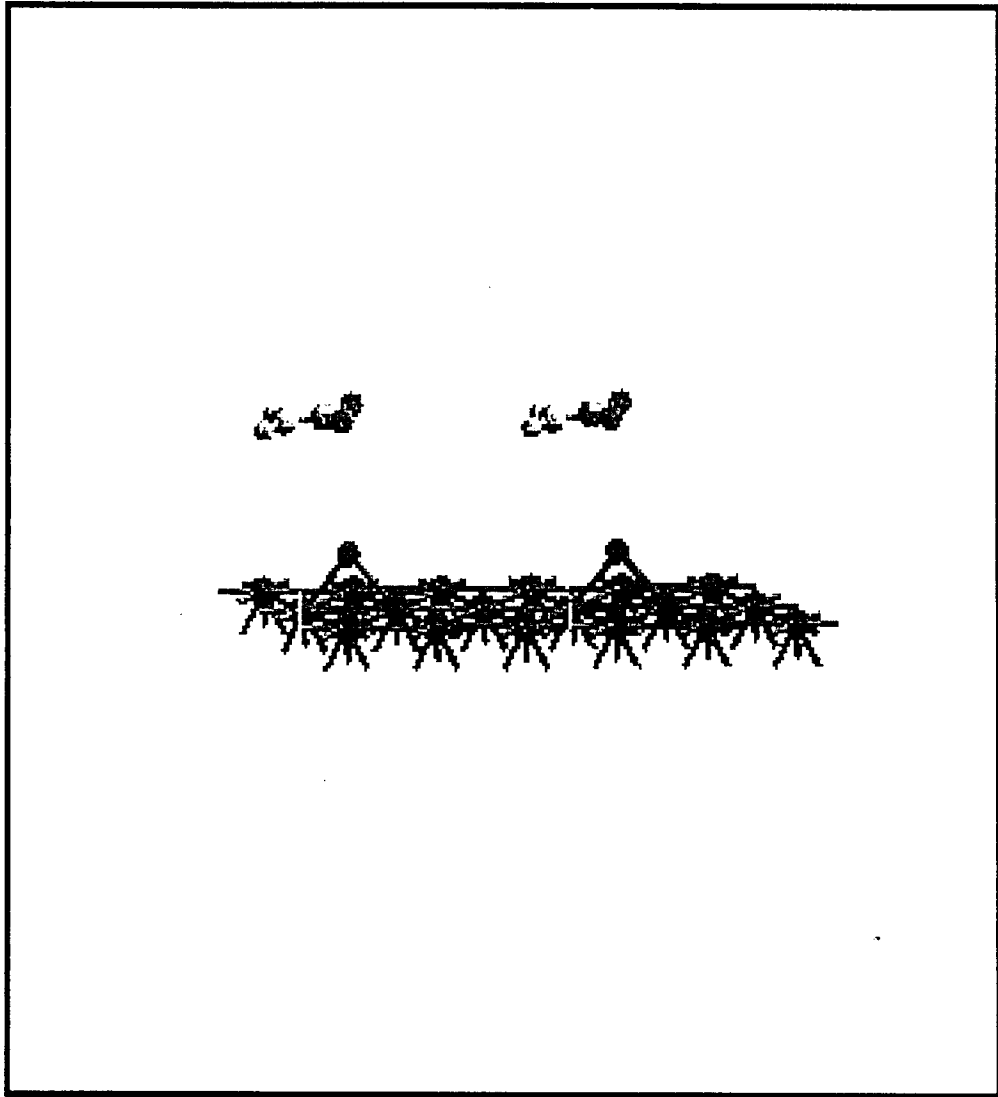
表一 吸附的  $\text{CH}_2$  及  $\text{CF}_3$  Ag(111)表面, 吸附的  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  Ag(111)表面和  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  plus F Ag(111)表面的能量。



圖一



圖二



圖三

表一

Species	Energy (eV)
吸附的 $\text{CH}_2$ 及 $\text{CF}_3$ Ag(111)	-30099.894
吸附的 $\text{CH}_2\text{CF}_3$ Ag(111)	-30101.950
$\text{CH}_2=\text{CF}_2$ plus H Ag(111)	-30101.080