

# Monte Carlo 法模拟 CO 在 Fe(100) 表面的升温脱附\*

傅 钢 夏文生 万惠霖 张乾二

(厦门大学化学系、物理化学研究所、固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

**摘要** 以类桥位的模型为基础, 采用 Monte Carlo 算法, 结合键级守恒-Morse 势方法(BOC-MP), 模拟了 CO 在 Fe(100) 表面上平躺式吸附, 考虑了金属与吸附质(M—A)、吸附质与吸附质(A—A)之间的相互作用, 以研究小分子在金属表面上的 TPD 谱图, 分析了 CO 的解离过程和脱附过程对 TPD 谱图的影响, 结果表明, 理论模拟与实验相符.

**关键词** Monte Carlo 算法, 键级守恒-Morse 势, 平躺式吸附

**分类号** O647.3

CO 在金属表面的吸附形态与表面物种的覆盖度、基底金属组元种类及金属表面的几何构型有关. 以 CO 的平躺式双位吸附作为解离的前驱体已引起人们的重视, 但双位吸附的吸附热一般较顶位和桥位低, 且不易形成, 只有少数体系双位吸附较稳定, 吸附热比顶位和桥位高. 至今见诸报道的只有 CO/Cr(110)、CO/Fe(100) 和 CO/Mo(100) 体系<sup>[1]</sup>, 在这些体系上可观察到与平躺式吸附相应的 TPD 峰. Lambardo 等<sup>[2]</sup>曾对 CO 在 Pd(100) 上的 TPD 过程进行了理论模拟, 而关于 CO 的平躺式双位吸附( $\eta^2$ )的 TPD 理论模拟过程尚未见报道.

本文以 CO/Fe(100) 体系为例, 对 CO 在 Fe(100) 表面上的平躺式吸附进行了理论模拟. CO 在洁净 Fe(100) 表面的脱附有  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\beta$  个特征峰, 其中  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  分别对应顶位吸附和桥位吸附. 在 343 K 时, 由红外光谱可以看出, 所有的吸附态均为平躺式吸附<sup>[3]</sup>.  $\alpha_3$  即为相应的平躺式吸附的脱附峰, 峰温为 440 K, 对应的活化能为 110 kJ/mol;  $\beta$  峰为解离后的结合峰, 峰温为 820 K, 对应的活化能约为 210 kJ/mol. 我们感兴趣的是平躺式吸附的脱附峰  $\alpha_3$  及 C、O 原子的结合峰  $\beta$ . 在模拟中, 采用键级守恒(BOC)方法<sup>[1,2,4]</sup>计算 Fe—CO、CO—CO 的相互作用及 CO 与解离后的 C、O 原子的共吸附作用.

## 1 键级守恒方法及 Monte Carlo 模拟

### 1.1 键级守恒方法

键级守恒方法的基本假设之一是吸附质 A 和表面金属原子 M 双中心键相互作用力可用 Morse 势能来描述:

$$Q(X) = Q_0(2X - X^2) \quad (1)$$

式中  $X$  代表键级,  $Q_0$  为当  $X=1$  时 M—A 键的平衡键能.  $X$  定义如下:

$$X = e^{-(r-r_0)/a} \quad (2)$$

式中  $r$  是 M—A 键的键长,  $r_0$  是 M—A 键的平衡键长,  $a$  是与 M、A 有关的常数.

键级守恒方法的另一个基本假设是吸附质原子 A 和  $n$  个最相邻金属原子相互作用形成

收稿日期: 1998-03-31. 联系人及第一作者: 傅 钢, 男, 24 岁, 硕士研究生.

© 国家自然科学基金(批准号: 29892166 和 29892006)资助课题. Publishing House. All rights reserved. <http://www>

$M_n-A$  时, 总的键级守恒归一:

$$\sum_{i=1}^n \chi_{i_i} = 1 \quad (3)$$

对于给定的  $n$ , 当  $M-A$  键级为  $1/n$  时, 吸附热  $Q_n$  具有最大值 ( $E = Q_n$  也具有最大值):

$$Q_n = Q_0 \left( 2 - \frac{1}{n} \right) \quad (4)$$

这时  $M-A$  的键长  $r$  为:

$$r_n = r_0 + a \ln n \quad (5)$$

当覆盖度较大时,  $M-A$  的相互作用力不能忽略. 在这种情况下, 吸附热由下式给出:

$$Q_n^* = \sum_{i=1}^n \frac{Q_n}{n m_i} \left( 2 - \frac{1}{m_i} \right) \quad (6)$$

式中,  $m_i$  是与第  $i$  个金属原子键合的吸附原子的个数.

假设有两个不同原子 A、D 吸附在相邻的吸附位而形成  $M_n-A$ 、 $M_n-D$  ( $n=2$ ), 并共用一个金属原子 M, 则根据键级守恒原理有:

$$\chi_A + \chi_D = 1 \quad (7)$$

式中  $\chi_A$ 、 $\chi_D$  分别表示  $M-A$ 、 $M-D$  的键级, 这时:

$$Q = \frac{1}{n_D} Q_D (2\chi_D - \chi_D^2) + \frac{1}{n_A} Q_A (1 - \chi_A^2) \quad (8)$$

式中,  $Q$  为总键能,  $Q_A$ 、 $Q_D$  分别为  $M-A$ 、 $M-D$  的键能. 对  $Q$  求导, 当  $\left( \frac{dQ}{d\chi} = 0 \right)$  时,  $Q$  有最小值.

模拟时所需的主要参数见表 1.

Table 1 Model parameter

Reaction	Activation energy /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	Pre-exponential factor /s <sup>-1</sup>	Heating rate /(K · s <sup>-1</sup> )
CO(a) → CO(g)	110	1 × 10 <sup>11</sup>	10.0
CO(a) → C(a) + O(a)	100	4 × 10 <sup>11</sup>	10.0
C(a) + O(a) → CO(g)	210	1 × 10 <sup>13</sup>	10.0
Surface	Adsorbate	Heat of adsorption /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	Coordination number
Fe(100)	CO	110	3
	C	750	5
	O	520	5

## 1.2 Monte Carlo 模拟

TPD 模拟通常采用 Monte Carlo 算法, 它是用一个  $N \times N$  的数组来模拟二维单晶表面, 在本文中采用  $(100 \times 100)$  的数组来模拟 Fe(100) 表面, 数组中的每个元素代表一个吸附位. 设有  $n$  个吸附质物种随机分布在表面, 在一个时间片段内, 对  $n$  个吸附质物种依次进行判断:

(1) 是否脱附; (2) 是否扩散; (3) 是否分解; (4) 是否结合.

若给定覆盖度  $\theta$ , 则对于在 (100) 表面穴位的吸附,  $n$  可由下式求出:

$$n = N^2 \times \theta \quad (9)$$

在一个时间片段内, 吸附质可能发生各种反应过程, 如脱附、扩散、离解、结合等形成一个反应网络, 每个过程对应一个几率, 且有:

式中,  $P$  是反应几率;  $K$  为指前因子, 为一可调参数;  $E$  是活化能;  $\Delta t$  是时间片段.

对于脱附过程( $P_i$ ), 有:

$$E = Q_A \quad (11)$$

对于扩散过程( $P_{ij}$ ), 如从一个穴位跃迁至相邻的穴位, 中间要经过一个桥位的过渡态, 活化能较小, 所以扩散几率一般由热力学决定:

$$P_{ij} = \frac{\exp[-(Q_i - Q_j)/RT]}{1 + \exp[-(Q_i - Q_j)/RT]} \quad (12)$$

$P_{ij}$  是由原位  $i$  跃迁至邻位  $j$  的几率,  $Q_i$ 、 $Q_j$  分别是  $i$ 、 $j$  吸附位的吸附热. 如相邻穴位为其它吸附分子或原子占据,  $P_{ij}$  为零(即不发生扩散).

对于解离过程( $P_d$ )和结合过程( $P_c$ ), 活化能也可由 BOC 方法求出, 但模拟时一般采用实验值. 这两个过程也要考虑周围吸附质的影响, 对于解离过程, 要求周围有一空位容纳解离出的分子或原子, 而对于结合过程, 则要判断周围是否有相应的分子或原子可与之发生结合反应.

时间片段  $\Delta t$  可由下式给出:

$$\Delta t = (K \times e^{-\frac{E_d}{RT_{\max}}})^{-1} \quad (13)$$

式中  $E_d$  为脱附活化能,  $T_{\max}$  为完全脱附时的温度. 对于 CO 的解离反应,  $T_{\max}$  取 500 K(CO 的脱附过程活化能和指前因子较大, 计算出的  $\Delta t$  较大, 因此采用解离反应相应的  $\Delta t$ ), 对于 C、O 的结合反应,  $T_{\max}$  取 1 000 K.

由式(13)进而可求出温度片段  $\Delta T$  ( $\beta$  为加热速率, 与实验选取一致):

$$\Delta T = \beta \times \Delta t \quad (14)$$

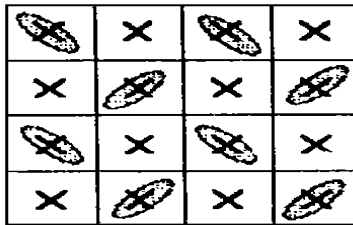
判断一个反应过程能否进行, 首先让产生一个随机数  $R$ , 使  $0 < R < 1$ , 随机数的产生可采用线性同余法, 迭代公式为:

$$X_{n+1} = \lambda X_n + c \pmod{M} \quad (15)$$

当  $M = 2^{32}$ ,  $\lambda = 1\ 664\ 525$ ,  $c = 1\ 013\ 904\ 223$  时, 经随机性检验<sup>[5]</sup>, 结果被认为是满意的. 若  $R < P$ , 该反应过程进行; 否则不发生. 各种反应过程的活化能和指前因子不同, 在同一时间段内对应的反应几率不同, 所以对于一个复杂的反应网络, 最终产物的相对数量是不同的. 因此, Monte Carlo 法适宜模拟较为复杂的反应过程.

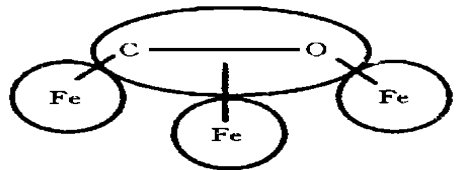
## 2 结果与讨论

CO 的平躺式吸附位于穴位, 通过  $\pi$  键与金属键合, 从低能电子衍射图可知, 当覆盖度升



(A)

X: The second layer Fe atom



(B)

Fig. 1 Model of CO adsorption on Fe(100)

高时, 形成  $c(2 \times 2)$  的晶格气态(Lattice gas)结构[图 1(A)]. 由于位阻的影响, CO 在 Fe(100) 上的吸附并不是经典的穴位吸附, 而是一种类桥位的吸附, 它主要通过斜对角的两个金属原子与周围的原子相互影响[图 1(B)]. 为了简化模型, 在模拟时可将 CO 看作是一个准  $N_2$  分子, 即不考虑 CO 分子中 C 端和 O 端的差别.

CO 解离的活化能与脱附的活化能大致相当(为  $100 \text{ kJ/mol}$ ), 解离时形成的 C、O 原子需占据两个吸附位, 因此必须判断邻近吸附位的情况, 如果为空位, 则解离, 解离后形成的 C、O 原子也各占据着  $c(2 \times 2)$  晶格<sup>[5]</sup>; 如果邻近吸附位被其它吸附分子或原子占据, 则不解离. C 原子和 O 原子在高温时又重新结合成 CO 分子, 实际上这个过程比较复杂, 不能用简单的一级或二级动力学反应描述. 在模拟时, 作为近似, 可采用简单的二级反应来模拟这个过程.

模拟结果及实验值<sup>[3]</sup> 分别见图 2(A) 及图 2(B), 并由模拟结果作  $\alpha/\beta \sim \theta$  关系图[图 3(A)], 并与实验值<sup>[6]</sup>[图 3(B)] 进行了比较.

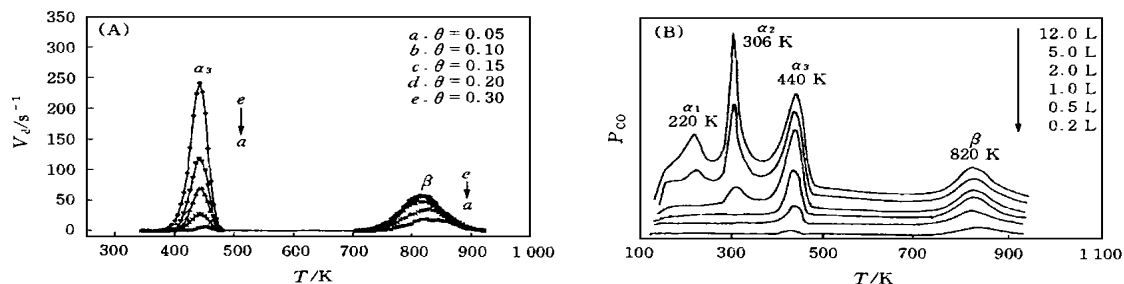


Fig. 2 Monte Carlo simulation(A) and TPD spectra(B) of CO desorption from Fe(100)

由图 2(A) 可见,  $\alpha$  峰为不对称单峰, 为符合一级反应动力学的脱附峰, 随覆盖度升高, 峰温保持在 440 K;  $\beta$  峰为对称峰, 为符合二级反应动力学的脱附峰, 随覆盖度升高, 峰温由 840 K 逐渐前移至 820 K, 与图 2(B) 的结果一致. 低覆盖度时  $\alpha$  峰较小, 大部分平躺式吸附的 CO 解离, CO 的脱附以 C、O 的结合峰  $\beta$  峰为主. 由图 3(A) 可见, 随覆盖度升高,  $\alpha/\beta \sim \theta$  曲线的斜率增加, 表明  $\alpha$  峰随覆盖度增加而增高得较快. 当  $\theta = 0.2$  时,  $\beta$  峰达到饱和, 未解离的 CO 的脱附峰  $\alpha$  逐渐占据主导地位. 这些均与图 3(B) 的实验值符合得很好.

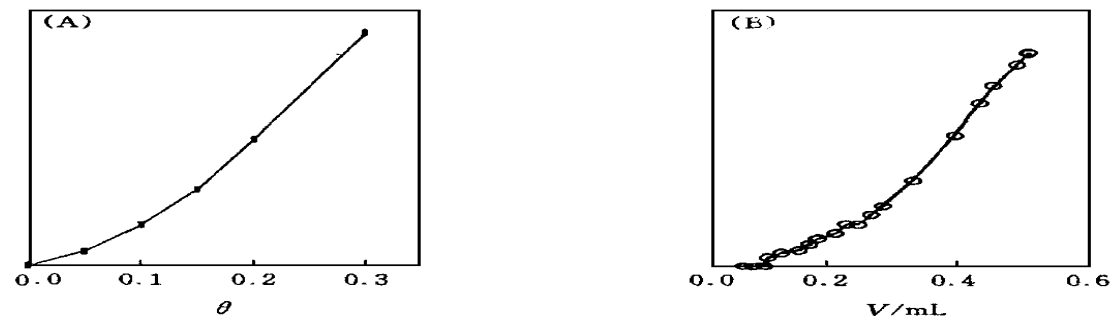


Fig. 3 Fraction of  $\beta$  ad.  $\alpha$  as a function of CO coverage

平躺式吸附 CO 的脱附过程和解离过程是一对竞争反应. 在低覆盖度情况下, 由于解离活化能比脱附活化能小, 而且解离过程的指前因子又比脱附过程的大, CO 发生解离反应的几率较大, 解离反应占主导地位, 因此, 低覆盖度时的 TPD 谱图以解离后的结合峰  $\beta$  为主. 在较高覆盖度时, CO 解离后形成的 C 原子和 O 原子对邻近的未反应的 CO 分子有强烈共吸

附作用,使得周围吸附的 CO 的吸附热降低,从而促使 CO 扩散到其它吸附热较高的吸附位,当 CO 解离达到一定程度时, C、O 原子占据相当多的吸附位,就促使未解离的 CO 相邻的几率大大增加.由吸附模型可以看出, CO—CO 的相互作用不大,因此对 CO 吸附热的影响也不大,而由于位阻的因素,抑制了解离反应的发生,这就造成随覆盖度增加  $\alpha$  峰增加得很快,而  $\beta$  峰很快达到了饱和.由于共吸附作用和 CO—CO 的相互作用对 CO 的脱附活化能的影响并不大,所以 CO 的脱附峰温仍保持在 440 K 左右. C、O 共吸附作用对 C、O 原子结合生成 CO 的影响有两个方面,即 C、O 共吸附使得 C、O 原子不易接近,难以结合;而 C、O 的共吸附又使得相邻 C、O 原子结合活化能降低.当覆盖度升高时,由于位阻, C、O 相邻的几率增加,活化能降低,使得  $\beta$  峰前移.

### 参 考 文 献

- 1 Shustorovich E. . Acc. Chem. Res., 1988, **21**: 183
- 2 Lombardo S. J., Bell A. T. . Surf. Sci., 1988, **206**: 101
- 3 Moon D. W., Dwyer D. J., Bernasek S. L. . Surf. Sci., 1985, **163**: 215
- 4 XIA Wen-Sheng(夏文生), WANG Hai-You(汪海有), WAN Hui-Lin(万惠霖). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, **19**(3): 438
- 5 XU Zhong-Ji(徐钟济). Monte Carlo Method(蒙特卡罗方法), Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 60
- 6 Nassir M. H., Früberger B., Dyer D. J. . Surf. Sci., 1994, **312**: 115

## Monte Carlo Simulation of CO Desorption from Fe(100)

FU Gang<sup>\*</sup>, XIA Wen-Sheng, WAN Hui-Lin, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry on Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** On the basis of bridge-like model, temperature-programmed desorption(TPD) spectrum for CO parallel adsorption on Fe(100) surfaces is simulated by Monte Carlo method, which is combined with bond-order conservation-Morse potential(BOC-MP) approach. The surface reaction process and metal-adsorbate(M—A) and adsorbate-adsorbate(A—A) interactions were considered in this simulation. The results are agreement with those observed experimentally. In addition, the effect of CO dissociation and desorption on TPD spectra is also discussed.

**Keywords** Monte Carlo arithmetic, Bond order conservation-Morse potential(BOC-MP), Parallel adsorption

(Ed.: Y, X)