Cu_n(n=1–6)团簇上 CH₂ 和 CH₃ 自由基 C—H 键对称伸缩振动模式的软化

成西会^{①*}, 丁大军^②, 余永刚^①, 金明星^②

① 南京理工大学能源与动力工程学院, 南京 210094;

② 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012

*联系人, E-mail: chxihui@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012-01-10; 接受日期: 2012-11-08; 网络出版日期: 2012-11-27

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10374037, 10174026, 10534010, 10374036)

摘要 利用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)中杂化泛函(B3LYP)理论方法, 计算了 CH₂ 和 CH₃ 自由基吸附在 Cu_n(n=1–6)团簇上时 C—H 对称伸缩振动模式的软化性质, 结果表明, CH₂ 在 Cu_n 团簇上的吸附要比 CH₃ 的吸附强. 计算得到的 C—H 键的振动频率与实验上测量的这两个自由基吸附在 Cu(111)表面的结果符合地很好, 随着团簇尺寸的增加, C—H 对称伸缩振动频率的软化(红移)越来越大.

关键词 吸附, CH₂ 和 CH₃ 自由基, Cu 团簇, C—H 键软化(红移)

PACS: 31.10.+z, 31.15.Ar, 31.15.Ew, 31.25.-v, 31.25.Eb, 31.25.Qm, 33.20.Tp, 33.60.-q, 36.40.-c, 36.40.Mr

doi: 10.1360/132012-33

随着人们对吸附现象认识的深入, 吸附的应用范围愈来愈广泛, 现今讨论很热门的关于储氢的研究可以说是由吸附发展而来的^[1,2]. 小分子和自由基在过渡金属团簇上的吸附行为也逐渐受到了研究者的关注. CH_n(n=1,2,3,4)小基团, CO 分子, NO 分子, O₂ 分子及某些大的有机分子在金属上吸附的研究也有报道^[3–5]. Poveda 等人^[6]利用 MINDO/SR 方法研究了 CH_n(n=1,2,3)在 Ni₁₄团簇上的吸附能, 吸附能的大小顺序为 CH₃<CH₂<CH, 分析表明电荷是从金属表面转移到吸附物上的. Chan 等人^[7]利用高分辨的电子能量损失光谱研究了 CH₂ 和 CH₃ 自由基在 Cu(111)表面吸附

的振动光谱, 通过振动光谱的分析, 确定了 CH₂ 和 CH₃ 在 Cu(111)表面吸附的振动带. Michaelides 等人^[8]利用团簇模拟金属固体及 DFT (Density Functional Theory)理论研究了 C—H 振动频率的软化及 CH₃ 吸附在 Cu(111), Ni(111)和 Pt(111)表面时存在的脱氢作用. Robinson 等人^[9]也利用 DFT 理论计算了 CH₃ 自由基吸附在 Cu(111)表面的吸附能, 结果显示 Cu—C 原子之间的距离与实验结果很接近, Cu—C 层之间的距离要比实验值大. 所有这些研究都对金属团簇的结构做了限制, 利用团簇模拟金属固体材料的 110 和 111 面等表面进行的. 碳氢化合物基团在金属表面的吸

引用格式: 成西会, 丁大军, 余永刚, 等. Cu_n(n=1–6)团簇上 CH₂ 和 CH₃ 自由基 C—H 键对称伸缩振动模式的软化. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 1321–1326
Cheng X H, Ding D J, Yu Y G, et al. Softened C—H symmetric stretching vibrational modes of radicals CH₂ and CH₃ adsorbed on Cu_n(n=1–6) clusters (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 1321–1326, doi: 10.1360/132012-33

附呈现出 C—H 键伸缩振动模式红移(Einstein Shift)的现象, 也称作 C—H 伸缩振动模式的软化(Vibration Softening), 即测量到的 C—H 振动模式频率小于 2900 cm^{-1} ^[8,10-14]; 这种红移与吸附的衬底密切相关, 按元素周期表中元素的排列顺序, 红移是由左到右, 从上到下增大的. 本文利用密度泛函方法研究了 CH_2 和 CH_3 自由基与 $\text{Cu}_n(n=1-6)$ 小团簇的吸附情况, 优化吸附团簇的几何构型; C—H 平均键长随着团簇增大时的变化情况; C—H 对称伸缩振动频率的变化及与金属表面上数据的比较; C—H 键的对称伸缩振动频率在 Cu 小团簇上是否存在软化, 及与 C—H 键的关系. 给出的信息和结果不足以揭示 C—H 伸缩振动模式的软化本质和机理, 希望对以后的研究工作能有帮助.

1 计算方法

计算采用密度泛函中的 Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的杂化密度泛函 B3LYP^[15]. 重原子 Cu 使用的基组是双 ζ 价电子基组和相应的 Los Alamos 相对论有效核势(RECP), 即 LANL2DZ^[16]. 此基组通过有效核势, 进行标量相对论效应的修正, 适合重元素的计算. 由于相对论效应, Cu 原子内层高速运动的 d 电子能量增加, 与外层的 s 电子部分杂化, 轨道变得较为弥散; 由于内层电子轨道的弥散, 内层电子对核的屏蔽作用减弱, 因此外层的 s 电子可以向核的区域收缩, 从而能量变低. 这两个效应的综合结果, 使得 Cu 原子的原子半径减小, 体系总能量降低. C 和 H 原子, 采用的是 6-311++G(3d,f)全电子基组, 它包含了极化和弥散函数, 可以较好的描述 C 和 H. 计算中自旋污染忽略不计. 对优化构型进行了频率分析, 不存在虚频, 说明得到的优化构型都是能量的极小值构型, 不可能是过渡态或高阶鞍点. 所用的计算程序是 Gaussian 03 软件包^[17].

2 结果和讨论

2.1 构型与优化

研究 CH_2 和 CH_3 自由基在 Cu 团簇上的吸附, 首先对 $\text{CH}_2\text{-Cu}_n$ 和 $\text{CH}_3\text{-Cu}_n(n=1-6)$ 团簇的结构进行优化. 为避免优化得到的构型是局域极小值而不是全局最小值, 构造尽可能多的初始结构, 将所有可能包含的构型都考虑到. 所有的情况中, 在不考虑 H 原子

的情况下, C 与 Cu 在同一平面的结构为 2D, 不在同一平面的结构为 3D. 图 1 和表 1 分别给出了密度泛函理论计算得到的 CH_2 和 CH_3 自由基吸附到 $\text{Cu}_n(n=1-6)$ 团簇的结构和结构参数值. 结果显示, 最优化的稳定构型都是二维的, 这是因为在 Cu 团簇本身在原子数目很小的情况下, 也只有二维结构是最稳定的. 如果在吸附了 CH_2 和 CH_3 自由基以后团簇将要发生构型维数的改变, 需要克服一定的势垒, 因此吸附后的团簇结构仍是二维结构^[18].

CH_2 和 CH_3 自由基吸附到 $\text{Cu}_n(n=1-6)$ 团簇以后, 相比于 CH_2 和 CH_3 自由基本身, CH_2 中的 C—H 键长缩小, CH_3 中的 C—H 键长则增大. 随着 Cu 原子的增加, C—H 键长越来越接近于 CH_3 吸附到 Cu(111)表面

图 1 B3LYP 优化得到 Cu_n , $\text{CH}_2\text{-Cu}_n$ 和 $\text{CH}_3\text{-Cu}_n(n=1-6)$ 的构型

Figure 1 The structures of Cu_n , $\text{CH}_2\text{-Cu}_n$ and $\text{CH}_3\text{-Cu}_n(n=1-6)$ obtained by B3LYP.

表 1 B3LYP 方法计算得到 CH_2 和 CH_3 吸附在 $\text{Cu}_n (n=1-6)$ 团簇上的结构参数^{a)}

Table 1 The geometry parameters of CH_2 and CH_3 molecule adsorbed on $\text{Cu}_n (n=1-6)$ obtained by B3LYP

	$R_{\text{Cu}-\text{C}}$	$R_{\text{C}-\text{H}}$	$R_{\text{Cu}-\text{Cu}}$	$\angle \alpha$
CH_2Cu_1	1.867	1.088		
CH_2Cu_2	1.898	1.091	2.780	98.2
CH_2Cu_3	1.928	1.092	2.560	90.8
CH_2Cu_4	1.982	1.100	2.419	139.4
CH_2Cu_5	2.014	1.094	2.451	74.9
CH_2Cu_6	1.972	1.099	2.449	76.0
CH_3Cu_1	2.040			73.3
CH_3Cu_2	1.923	1.091		
CH_3Cu_3	1.960	1.091	2.354	133.4
CH_3Cu_4	1.960	1.094	2.425	151.5
CH_3Cu_5	2.114	1.097	2.428	153.6
CH_3Cu_6	2.171	1.098	2.432	66.9
CH_3Cu_7	2.114	1.098	2.453	68.9
CH_3Cu_8	2.133			
CH_3Cu_9	2.111	1.098		
$\text{CH}_3\text{Cu}_{10}$	2.138			
Cu(111)-CH_3	$2.22 \pm 0.02^{\text{b)}$	$1.089^{\text{c)}$		
	$1.99^{\text{c)}$	$1.088^{\text{c)}$		
	$1.98^{\text{c)}$			

a) $R_{\text{C}-\text{H}}$ 和 $R_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ 是平均值(Å), 除 $\text{CH}_2\text{-Cu}_n$ 团簇和 $\text{CH}_3\text{-Cu}_n$ 团簇中 $n=4, 5, 6$ 的角度以 C 原子为顶点, 其余的角度都是以 Cu 为顶点的值(°); b) Pascal 等人^[19]的计算结果; c) Robinson^[9]: C—Cu 层间距离

的值^[9]. 文献[6]研究的 CH_2 和 CH_3 自由基吸附在 $\text{Ni}_{14}(100)$ 面时的 Ni—C 键长为 1.904 Å, 而在 Cu 团簇上吸附时, 只有 CH_2Cu 和 CH_2Cu_2 中的 C—Cu 键长小于此值, 其他情况的 C—Cu 键长都是大于这一数据. Post 等人^[5]研究的 CO 分子在 Cu 小团簇上的吸附得到 CO 分子到 Cu 表面的高度在 2.42–3.75 Bohr 之间 (1 Bohr=0.53 Å), 而计算得到的 CH_2 和 CH_3 自由基到 C 到 Cu 的距离要大于此数值, 表明 CH_2 和 CH_3 自由基与 Cu 的相互作用弱于 CO 分子.

2.2 C—H 对称伸缩振动模式软化

图 2 和 3 给出的是 CH_2Cu_n 和 $\text{CH}_3\text{Cu}_n (n=1-6)$ 体系中 C—H 平均键长及 C—H 键的对称伸缩振动频率与团簇尺寸关系. 可以看出, C—H 平均键长与频率的变化正好是相反的, 键长增大时, 伸缩振动频率降低; 团簇越小, C—H 对称伸缩振动的频率越大. $\text{CH}_2\text{Cu}_n (n=1-6)$ 体系中, $n=5$ 时 C—H 平均键长相比于

邻近的两个团簇是减小的, 对应体系中 C—H 对称伸缩振动频率比相邻团簇高. 在 $\text{CH}_3\text{-Cu}_n (n=1-6)$ 体系中, 同样 C—H 平均键长增加, 对应团簇的 C—H 对称伸缩振动频率减小.

碳氢化合物在金属表面吸附时, C—H 伸缩振动软化程度通常是以 CH_4 分子的振动作为标准, 理论上 CH_4 中 C—H 对称伸缩振动频率为 2997 cm^{-1} , 实验值为 2917 cm^{-1} . 表 2 中列出了 CH_2 和 CH_3 吸附在 $\text{Cu}_n (n=1-6)$ 团簇上 C—H 对称伸缩振动频率的红移与 Cu 表面及其他金属表面上频率红移的理论和实验数据的比较. 与实验数据进行比较仅仅可以判定我们计算的团簇中 C—H 对称伸缩频率与实验测量值之间

图 2 B3LYP 方法得到的 CH_2 吸附在 $\text{Cu}_n (n=1-6)$ 团簇时, 平均 C—H 键长和 C—H 对称伸缩频率随团簇尺寸的变化关系

Figure 2 The dependence of C—H average bond length and C—H symmetric stretching vibration frequency on the clusters size for $\text{CH}_2\text{Cu}_n (n=1-6)$ systems obtained by B3LYP.

图 3 B3LYP 方法得到的 CH_3 吸附在 $\text{Cu}_n (n=1-6)$ 团簇时, 平均 C—H 键长和 C—H 对称伸缩频率随团簇尺寸的变化关系

Figure 3 The dependence of C—H average bond length and C—H symmetric stretching vibration frequency on the clusters size for $\text{CH}_3\text{Cu}_n (n=1-6)$ systems obtained by B3LYP.

表 2 计算得到的 C—H 对称伸缩频率红移与金属表面结果的比较(cm^{-1})**Table 2** The lists of the red shift for C—H symmetrical stretching vibration frequency in CH_2Cu_n , and $\text{CH}_3\text{Cu}_n(n=1-6)$ and hydrocarbons on metals surface (cm^{-1})

	Theory	Experiment
$\text{CH}_2\text{-Cu}$	33	-47
$\text{CH}_2\text{-Cu}_2$	58	-22
$\text{CH}_2\text{-Cu}_3$	75	-5
$\text{CH}_2\text{-Cu}_4$	97	17
$\text{CH}_2\text{-Cu}_5$	72	-8
$\text{CH}_2\text{-Cu}_6$	128	48
$\text{CH}_3\text{-Cu}$	81	1
$\text{CH}_3\text{-Cu}_2$	85	5
$\text{CH}_3\text{-Cu}_3$	106	25
$\text{CH}_3\text{-Cu}_4$	140	60
$\text{CH}_3\text{-Cu}_5$	149	69
$\text{CH}_3\text{-Cu}_6$	146	65
$\text{CH}_3/\text{Cu}(111)^{[8]}$	137 (fcc)	127
	50 (top)	
$\text{CH}_3/\text{Ni}(111)^{[8]}$	267(fcc)	262
	293(fcc)	
$\text{CH}_3/\text{Pt}(111)^{[8]}$	42(top)	32
		13 (CH_3CH_2)
alkyl/Ag(111) ^[20]		11 (CH_2CH_3)
		82 (CH_2CF_3)
$\text{CH}_3\text{O}/\text{Cu}(100)^{[21]}$	172	112
Ethyl/Pt(111) ^[22]		1(CH_2)
		68(CH_3)
$\text{CH}_3/\text{Ni}(111)^{[22,23]}$	31(3-fold)	
	96(titled) 62(3-fold)	
1,4-dioxane/Cu(100) ^[24]		-60(CH_2)

存在多大的偏差,理论得到的数据能否有效.理论值能否与实验数据进行比较并说明问题,是实验与理论计算之间数据处理的有效途径,在以下的分析中只单纯地进行理论计算之间的比较讨论.一般,金属表面上 C—H 伸缩振动频率比 CH_4 中伸缩振动的红移小于 50 cm^{-1} 时,认为 C—H 伸缩振动模式在此种金属上没有发生软化^[12].金属表面 C—H 伸缩振动频率红移多少与吸附位置和吸附的类型有很大关系,最容易发生化学吸附的位置产生的红移要大于其他位置或物理吸附位置产生的红移.尽管我们研究的体系不是表面,由比较数据可以看出,随着团簇的增大,计算得到的 C—H 对称伸缩振动频率的红移也越来越大,其中只有 $\text{CH}_2\text{-Cu}$ 中的红移小于 50 cm^{-1} . CH_2 吸附情况中的红移由 33 增大到 128 cm^{-1} , CH_3 吸附中的红移由 81 升高到 149 cm^{-1} ,小于 $\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Cu}(100)$ 面上碳氢化合物的吸附中的红移 137 和 172 cm^{-1} ,也小于 CH_3 吸附到 $\text{Ni}(111)$ 和 $\text{Pt}(111)$ 表面的红移值^[8],这

说明 CH_2 和 CH_3 在 Cu 团簇上的 C—H 键的软化程度相比于 $\text{Ni}(111)$ 和 $\text{Pt}(111)$ 表面要小很多.但与 Schule 等人^[24]和 Yang 等人^[25]计算的 CH_3 在 $\text{Ni}(111)$ 上吸附时的红移相比,计算的红移数值却要大一些,造成这样误差的可能原因是计算中使用了不同的密度泛函方法.碳氢化合物 Alkyl 在 $\text{Ag}(111)$ 上吸附得到的 C—H 伸缩振动的红移相比于本文计算的数据都要小一些,表明 CH_2 和 CH_3 在 Cu 团簇上吸附时, C—H 伸缩振动的软化程度要大于 Alkyl 在 $\text{Ag}(111)$ 吸附时 alkyl 中 C—H 振动的软化程度.

图 4 和 5 中给出了 C—H 对称伸缩振动频率红移理论数值与 C—H 平均键长的关系,可以看出, CH_2 和 CH_3 吸附在 $\text{Cu}_n(n=1-6)$ 团簇上时, C—H 对称伸缩的红移随着团簇尺寸变化的规律与 C—H 平均键长的变化规律是一样的, C—H 平均键长越大, C—H 伸缩振动频率的红移就越大.因为吸附总是首先发生在能量较高、活性较大的位点,然后依次发生在能量较低、活性较小的位置上,而且最容易发生化学吸附的位置产生的红移要大.由红移和键长的变化关系可以看出,除了 $\text{CH}_2\text{-Cu}_5$ 体系,其他情况中 C—H 振动的红移是随着团簇尺寸增大,呈现线性增加的关系.由此可以判断 CH_2 吸附在 $\text{Cu}_n(n=1-6)$ 团簇中 $\text{CH}_2\text{-Cu}_5$ 的吸附类型是物理吸附,其他团簇中是化学吸附.结合前面研究的体系的稳定结构,可以发现在 $\text{CH}_2\text{-Cu}_n(n=1-6)$ 吸附体系中, Cu_4 和 Cu_6 团簇中发生的化学吸附也使得原来的 Cu_4 和 Cu_6 团簇结构发生了变化,这些是 C—H 对称伸缩频率红移与 C—H 键长关系

图 4 $\text{CH}_2\text{-Cu}_n(n=1-6)$ 团簇中 C—H 对称伸缩频率红移与 C—H 键长关系**Figure 4** The dependence of C—H average bond length and C—H symmetric stretching softening on the clusters size for CH_2Cu_n ($n=1-6$) systems.

图 5 CH₃-Cu_n($n=1-6$)团簇中 C—H 对称伸缩频率红移与 C—H 键长关系

Figure 5 The dependence of C—H average bond length and C—H symmetric stretching softening on the clusters size for CH₃Cu_n ($n=1-6$) systems.

图在 $n=5$ 中出现下降的原因. 而在 CH₃ 吸附到 Cu_n($n=1-6$)的情况中, C—H 键对称伸缩振动频率的红移与 C—H 键的均键长变化趋势是完全一样的, 所以 CH₃ 在 Cu 团簇上的吸附是单一的化学吸附. 碳氢化合物吸附在金属表面时, 量子态分析揭示, 此时 C—H 键之间与表面金属原子之间发生相互作用, 本质上这种相互作用是 C—H 键的成键轨道 e1 与金属原子 d 轨道的混合. 此相互作用就是 C—H 振动模式软化的物理来源, 并且使碳氢化合物中的 C—H 键键

长变大, C—H 键的强度变弱^[8]. 可以判断, CH₂ 吸附在 Cu_n($n=1-6$)团簇上时, C—H 键的成键轨道与金属 Cu 原子的 d 轨道混合程度大于 CH₃ 吸附在团簇上的情况, 这正好与以前研究的 CH₂ 和 CH₃ 吸附到 Cu 团簇的 NPA 分析结论是一致的^[18], 即电荷由金属 Cu 团簇转移到 CH₂ 和 CH₃, 且转移到 CH₂ 上的电荷数大于 CH₃ 上的转移数. 从电荷转移与 C—H 键长的变化情况来, 电荷转移随团簇尺寸的变化与 C—H 对称伸缩振动频率的软化随团簇尺寸变化的趋势相同.

3 结论

利用杂化密度泛函近似理论方法, 研究了 CH₂ 和 CH₃ 自由基吸附在 Cu_n($n=1-6$)团簇上时 C—H 键对称伸缩振动频率的软化性质. 结果表明, CH₂ 自由基在 Cu_n($n=1-6$)团簇上的吸附要比 CH₃ 容易的多. 碳氢化合物在金属表面的吸附研究分析中出现的 C—H 伸缩振动频率软化的现象, 在研究的小团簇的吸附中也发生, 而且随着团簇尺寸的增加, C—H 对称伸缩振动频率的红移越来越大, 这一变化趋势与电荷转移随团簇尺寸变化的趋势相同. 虽然研究的是简单的小团簇的吸附情况, 希望给出的关于团簇吸附中 Cu—C 键长及振动频率等方面的信息能够对当前 Cu 材料吸附 CH₂ 和 CH₃ 自由基的实验工作提供一定的帮助.

参考文献

- 1 Rao B K, Jena P, Burkart S, et al. AlH₃ and Al₂H₆: Magic clusters with unmagical properties. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 692–695
- 2 Jaehoon J, Young-Kyu H. Structure and stability of Al₁₃H_n ($n=1-13$) clusters: Exceptional stability of Al₁₃H₁₃. *J Chem Phys*, 2006, 125: 064306–064308
- 3 Moskovits M, Hulse J E. The interaction of CO with very small copper clusters. *J Chem Phys*, 1977, 81(21): 2004–2009
- 4 Yang Q Y, Maynard K J, Johnson A D, et al. The structure and chemistry of CH₃ and CH radicals adsorbed on Ni (111). *J Chem Phys*, 1995, 102: 7734–7749
- 5 Post D, Baerends E J. Cluster studies of CO adsorption III. CO on small Cu clusters. *J Chem Phys*, 1983, 78: 5663–5681
- 6 Povedal F M, Sáchez M, Ruetter F. MINDO/SR calculations for adsorption of hydrocarbon fragments CH_n ($n=1, 2, 3$) on a Ni₁₄ cluster. *J Phys-Condens Matter*, 1993, 5: A237–A238
- 7 Chan Y L, Chuang P, Chuang T J. Vibrational study of CH₂ and CH₃ radicals on the Cu (111) surface by high resolution electron energy loss spectroscopy. *J Vac Sci Technol A*, 1998, 16(3): 1023–1030
- 8 Michaelides A, Hu P. Softened C-H modes of adsorbed methyl and their implications for dehydrogenation: An *ab initio* study. *J Chem Phys*, 2001, 114(6): 2523–2526
- 9 Robinson J, Woodruff D P. The local adsorption geometry of CH₃ and NH₃ on Cu (111): A density functional theory study. *Surf Sci*, 2002, 498: 203–211
- 10 Demuth J E, Ibach H, Lehwald S. CH vibration softening and the dehydrogenation of hydrocarbon molecules on Ni (111) and Pt (111). *Phys Rev Lett*, 1978, 40: 1044–1047
- 11 Raval R, Chesters M A. The nature of the C—H metal interaction in adsorbed cyclohexane and its role in reactivity. *Surf Sci*, 1989, 219: L505–L514

- 12 Sheppard N, de La Cruz C. Vibrational SPECTRA of hydrocarbons adsorbed on metals part II: Adsorbed acyclic alkynes and alkanes, cyclic hydrocarbons including aromatics, and surface hydrocarbon groups derived from the decomposition of alkyl halides, etc. *Adv Catal*, 1998, 42: 181–313
- 13 Lin J L, Bent B E. C-H vibrational mode-softening in alkyl groups bound to Cu (111). *Chem Phys Lett*, 1992, 194: 208–212
- 14 Chiang C M, Wentzlaff T H, Bent B E. Iodomethane decomposition on copper (110): Surface reactions of C1 fragments. *J Phys Chem*, 1992, 96: 1836–1848
- 15 Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652; Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789; Vosko S J, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation: A critical analysis. *Can J Phys*, 1980, 58: 1200–1211; Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J Phys Chem*, 1994, 98: 11623–11627
- 16 Hay P J, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys*, 1985, 82: 270–283; Schwerdtfeger P, Dolg M, Schwarz W H E, et al. Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds. *J Chem Phys*, 1989, 91(3): 1762–1774; Russo T V, Martin R L, Hay P J. Effective core potentials for DFT calculations. *J Chem Phys*, 1995, 99: 17085–17087; Eemler W C, Ross R B, Christiansen P A. *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbit operators. VI. Fr through Pu. *Int J Quantum Chem*, 1991, 40: 829–846
- 17 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian03 (Revision D.01). Pittsburgh: Gaussian Inc., 2004
- 18 Cheng X H, Jin M X, Hu Z, et al. Adsorption behavior of CH_2 and CH_3 on metal clusters Cu_n ($n=1-6$), *Chin J Chem Phys*, 2008, 21(5): 445–450
- 19 Pascal M, Lamont C L A, Kittel M, et al. Methyl on Cu (111)-structural determination including influence of co-adsorbed iodine. *Surf Sci*, 2002, 512: 173–184
- 20 Huang W X, Jiang Z Q, White J M. Mode-softening of C—H stretch vibration in alkyl groups on Ag (111) and the fluorination effect. *Chem Phys Lett*, 2006, 428: 293–297
- 21 Ásmundsson R, Uvdal P. Fermi resonance coupling in a surface adsorbate: The C—H stretch in methoxy adsorbed on Cu (100) calculations and experiments. *J Chem Phys*, 2000, 112: 366–372
- 22 Newell H E, McCoustra M R S, Chesters M A, et al. The thermal chemistry of adsorbed ethyl on the Pt (111) surface: Infrared evidence for an ethylidene intermediate in the ethyl to ethynyl conversion. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1998, 94: 3695–3698
- 23 Schule J, Siegbahn P, Wahlgren U. A theoretical study of methyl chemisorption on Ni (111). *J Chem Phys*, 1988, 89: 6982–6988
- 24 Chang P T, Chen C Y, Lin J L. Adsorption and geometry of 1,4-dioxane on Cu (100). *Surf Sci Lett*, 2003, 524: L96–L102
- 25 Yang H, Whitten J L. *Ab initio* chemisorption studies of CH_3 on Ni (111). *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 6442–6649

Softened C—H symmetric stretching vibrational modes of radicals CH_2 and CH_3 adsorbed on $\text{Cu}_n(n=1-6)$ clusters

CHENG XiHui^{1*}, DING DaJun², YU YongGang¹ & JIN MingXing²

¹ School of Energy and Power Engineering, National University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

² Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

Using the density functional theory (DFT) with hybrid functional, the properties of C—H vibration softening for radicals CH_2 and CH_3 adsorbed on $\text{Cu}_n(n=1-6)$ clusters have been investigated. The results indicate that the absorption of CH_2 on Cu clusters is stronger than the case of CH_3 . The vibrational frequencies of C—H bonding agree with the experimental results which obtained for CH_2 and CH_3 adsorbed on Cu (111). With increasing cluster size, the softening (Einstein shift) of C—H vibrational modes increase.

radicals CH_2 and CH_3 , Cu Clusters, C—H vibrational modes softening (Einstein shift)

PACS: 31.10.+z, 31.15.Ar, 31.15.Ew, 31.25.-v, 31.25.Eb, 31.25.Qm, 33.20.Tp, 33.60.-q, 36.40.-c, 36.40.Mr

doi: 10.1360/132012-33