

分子态氧在 Ag(110) 面上的吸附构型、吸附态和 吸附能的 CM 和 DAM 从头算研究

王文宁 范康年* 邓景发

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 本文分别用原子簇模型 (CM) 和浸入吸附原子簇模型 (DAM) 的从头算方法, 研究了分子态氧在 Ag(110) 面上的化学吸附构型, 吸附态和吸附能. 以 Ag_6O_2 为模型体系, 对 O_2 在 Ag(110) 表面长桥位 (LB) 化学吸附的研究表明: 二个最低能态是 1A_1 和 3A_2 , 它们分别对应应在 $[1\bar{1}0]$ 槽位吸附的过氧分子 O_2^{2-} 和在 $[001]$ 方向吸附的超氧分子 O_2^- , 理论优化的吸附构型和实验测量分析结果非常一致. 由于 CM 方法忽略了金属本体的影响, 所得吸附能明显低于实验值 (甚至是负值), 而 DAM 方法得到正的吸附能, 且相当接近于实验值 38.9 kJ/mol , 其中 $[1\bar{1}0]$ 槽位吸附更为稳定.

关键词 分子态氧, 化学吸附, 银原子簇, 浸入吸附原子簇模型

银催化剂在烯烃氧化和醇氧化制醛等工业反应中的重要应用促使人们对银的催化氧化机理的研究不断深入. 氧在金属表面的吸附是催化氧化的前提, 也是研究催化机理的基础. 特别是对烯烃环氧化反应, 在银表面起催化作用的物种是分子态氧还是原子态氧, 始终是个有争议的焦点. 这些都使氧在银表面吸附的研究显得尤为重要.

氧在多数金属表面发生解离吸附, 但银是一个例外. 实验发现^[1], 在洁净的银表面氧在 80K 以上发生分子态吸附, 而银单晶的各个低 Miller 指数面中以 (110) 面的吸附活性最高. Madix 等^[1]首先发现在 Ag(110) 面上发生氧的分子态吸附, TPD 峰位在 190K 左右, 通过 EELS^[2]观察到银表面分子态氧的振动频率为 640 cm^{-1} . NEXAFS^[3]得到的键长数值为 $147 \pm 5\text{ pm}$ (气相中自由氧分子键长为 121 pm). Campbell^[4]得到吸附能为 38.9 kJ/mol . 然而, 在表面的吸附位及吸附取向等微观细节尚无直接的实验观测结果, 对 UPS, XPS, NEXAFS, ESDIAD 的数据进行分析得到的结果不甚一致^[5].

对 Ag(110)- O_2 吸附体系亦有许多理论计算, 对表面及催化问题进行量子化学研究最常用的模型是原子簇模型 (Cluster Model), 它用几个到几十个原子组成的簇来代表大块金属表面, 使得吸附体系可简化为分子问题来处理. 由于化学吸附是一种局域作用, 吸附物种只与吸附位附近的有限个原子相互作用成键. 因此, 原子簇模型能够较好地反映吸附质在表面的配位成键情况. Upton^[5]等用 24 个 Ag 原子的原子簇模拟 Ag(110) 面, 得到 O_2 在其上吸附的键长, 频率等结果, 均与实验值符合良好, 但其计算的相对于基态吸附质的吸附能为负值, 与实验不符.

原子簇模型将少量几个原子与整个表面隔离, 簇与金属之间无法交换电子和自旋. 因此

该模型不能如实反映表面的电负性, 功函数, 费米能级等性质, 日本学者 Nakatsuji^[6]提出了浸入吸附原子簇模型 (Dipped Adcluster Model). 定义原子簇和吸附分子组成的体系为吸附原子簇 (Adcluster). 假设吸附原子簇浸入金属体相的“电子浴”中, 并且吸附原子簇和金属体相之间的电子交换达到平衡, 可表达为:

$$\partial E(n) / \partial n = -\mu \quad (1)$$

其中 $E(n)$ 是当 n 个电子流入吸附原子簇时体系的总能量, 而 $-\mu$ 是金属表面电子的化学势. 对金属而言, 常用费米能级的负值或功函数表示 μ 值. 在 DAM 方法中, 流入吸附分子的电子来自原子簇或体相金属, 因此原子簇在此既是金属表面的简单模拟, 又是与体相进行电子交换的通道. 利用该模型, Nakatsuji^[7]计算了 $\text{Ag}_2\text{-O}_2$ 吸附体系, 首次得到与实验较接近的正吸附能. 但由于所取的原子簇太小, 从而无法提供吸附构型方面的有关信息.

本文在两种模型的基础上, 对 O_2 在 $\text{Ag}(110)$ 面上长桥位处的分子态吸附进行计算, 得到的附构型, 吸附能及电荷分布等信息, 并与已有的实验结果进行比较讨论.

1 计算方法

在 DAM 模型中, 体系总能量可分为两部分, 即: $E(n) = E^{(0)} + E^{(1)}$. 其中 $E^{(0)}$ 是有 n 个电子流入的吸附原子簇的能量, $E^{(1)}$ 是吸附原子簇与体相金属之间的静电相互作用能. $E^{(0)}$ 可用开壳层的分子轨道方法 (ROHF) 计算, n 可以是分数. $E^{(1)}$ 一项对金属可依据泊松方程用电像解方法求得^[8], 即

$$E^{(1)} = \sum_i \sum_j \iint \frac{\sigma_i(\vec{X}) q_j}{2|\vec{a}_j - \vec{X}|} dx dy \quad (2)$$

其中 $\sigma_i(\vec{X}) = -\frac{q_i |\vec{a}_i - \vec{a}'_i|}{4\pi |\vec{a}_i - \vec{X}|^3}$ 是平面外点电荷 q_i 在表面上感应的电荷密度, \vec{a}_i 是 q_i 的位矢,

\vec{a}'_i 是 q_i 以表面为镜面的镜像位矢, \vec{X} 为平面上任一点的位矢. 其中积分面积 S 为整个平面减去原子簇所占区域, 因为吸附原子簇内部的静电作用能已经包含在 $E^{(0)}$ 中. 在计算原子簇在表面所占区域时, 金属原子取 van der Waals 半径.

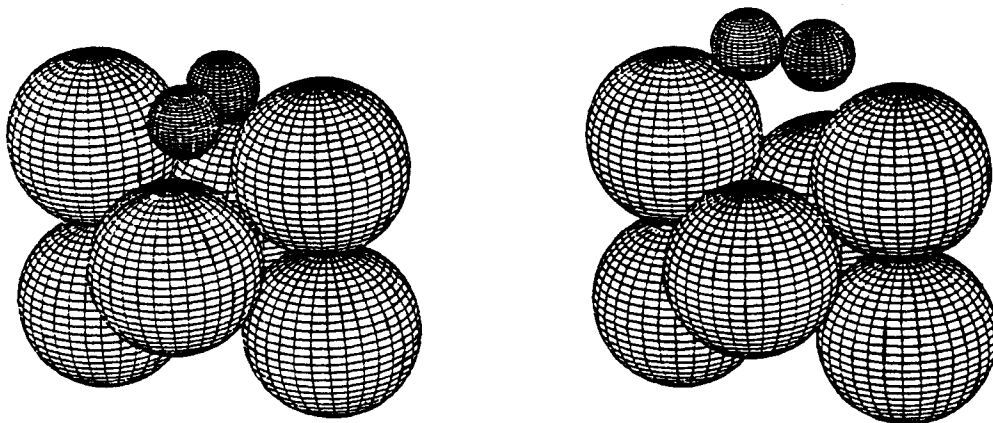


图1 $\text{Ag}_6\text{-O}_2$ 吸附体系的两种构型
(a) $[1\bar{1}0]$ 槽位 (b) $[001]$ 方向

对金属银, 本文采用 Hay 等^[9]的含相对论校正的有效核电势 (Relativistic Effective Core Potential) 价电子从头计算方法, 所有 Ag 原子都采用双 ζ 基组[(3s3p4d)/(2s2p2d)], O 原子采用全电子计算, 基组为双 ζ 基[(9s5p)/(3s2p)]加极化函数($\zeta_d=0.85$).

对 Ag(110) 长桥位吸附模型, 采用含 6 个 Ag 原子的原子簇模拟表面 3 层原子, 每层取 2 个原子. 根据 Upton 建议, 它是具有 C_{2v} 对称性, 并满足一定空间条件的最小总单胞 (Supercell)^[5]. O_2 以键轴平行于表面吸附, 分别取[1 $\bar{1}$ 0]及[001]两个方向 (见图 1). 在对吸附构型进行优化时, 保持 Ag 原子簇构型不变, Ag—Ag 键长为 289pm. 所有计算均采用 GAMESS 90 程序在 RHF 和 ROHF 水平上进行.

2 结果与讨论

根据传统原子簇模型, 不考虑簇与金属体相的电子交换及静电相互作用, 我们得到了 Ag_6-O_2 体系的优化平衡构型和能量参数, 分别列于表 1 和表 2 中 $n=0$ 栏内. 对[1 $\bar{1}$ 0]和[001]两个吸附取向, 我们都进行了单重态和三重态的计算. 从表 2 能量数据可见, 最稳定的吸附形态为[001]方向的 3A_2 态和[1 $\bar{1}$ 0]方向的 1A_1 态. 吸附能分别为 0.42kJ/mol 和 -2.14kJ/mol. 此处吸附能定义为

$$E_b = -(E[Ag_6-O_2] - E[Ag_6] - E[O_2]) \quad (3)$$

E_b 为正值表示放热吸附, 负值表示吸热吸附, 与吸附能的实验值 38.9kJ/mol 相比, 以上两种最稳吸附形态的吸附能偏差较大, 甚至不能达到定性准确. 由表 1 可知, [1 $\bar{1}$ 0]方向的 1A_1 态中 O—O 键长为 148pm, 与实验观测值 147 ± 5 pm 非常接近. [001]方向的 3A_2 吸附态 O—O 键长为 127pm, 实验中没有提供相应的观测值.

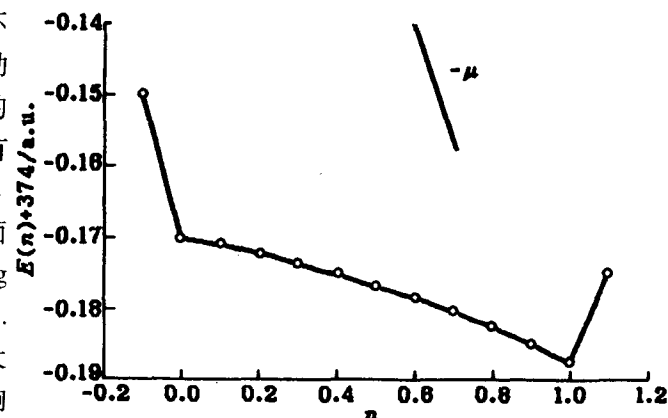
进一步考虑浸入吸附原子簇模型. 首先必须得到流入吸附原子簇的电子数. 为此计算 $E(n)-n$ 曲线, 如图 2 所示. 虽然在 ($0 < n < 1$) 的区域内, 有电子流入后能量逐渐下降, 即 $E(n) < E(0)$, 但曲线上每一点斜率的值均大于 $-\mu$. 换言之, 金属化学势始终低于吸附原子的化学势, 因此没有电子流入原子簇. 在表 2 中 $n=0$ 的各吸附形态总能量 $E^{(0)}$ 的基础上, 进行静电相互作用能校正, 得到的吸附能列于 E_b 列. 在此最稳定的吸附形态为[1 $\bar{1}$ 0]方向的 1A_1 态吸附, 吸附能为 52.34kJ/mol, [001]方向的 3A_2 吸附能亦为 27.26kJ/mol, 与实验吸附能 38.9kJ/mol 相比, 两者都相当接近.

在吸附平衡位置处, [1 $\bar{1}$ 0]方向的 O_2 分子键长为 148pm, 与 O_2 气相中键长 121pm 相比, 显著拉长. Mulliken 集居数分析表明, O_2 上带净电荷为 -1.28. 因此 O—O 键严重削弱. 从表 1 的 Ag—O 距离可见, 该方向吸附的 O_2 与第一, 二层 Ag 原子的距离基本相等, 成键配位数为 4, O_2 分子距表面较近. 与之相对, [001]方向吸附的 O_2 分子键长为 127pm, 相对于气相中只稍有伸长, O_2 上净电荷为 -0.71. 显然 O—O 键削弱程度较低. [001]方向的几何特征决定 O_2 与表面距离较远, 只与第一层原子作用. 综上所述, [1 $\bar{1}$ 0]方向的 1A_1 态吸附较强, 键严重削弱. O_2 上净电荷为 -1.28, 可将其归属为过氧 (O_2^{2-}) 吸附物种; 而[001]方向的 3A_2 态吸附较弱, O—O 键削弱程度少, 吸附物种可归结为超氧 (O_2^-). 前者处于[1 $\bar{1}$ 0]方向的槽上, 在实际体系中可预测其为沿此槽的解离吸附的前驱态; 而后者与 Ag 表面键合较弱, 脱附过程可能与之形成竞争.

作为比较, 我们对 $n=1$ 的情况也进行了计算, 结果列于表 1 和表 2 的 $n=1$ 栏内. 由表 1 的优化吸附构型可知, 一个电子的流入对吸附构型影响很小. 但从表 2 的能量值看, 流入

一个电子使体系能量降低, $[1\bar{1}0]$ 方向的吸附能高达 93.16 kJ/mol . 而 $[001]$ 方向的能量较低的吸附物种变成过氧分子 O_2^{2-} , 吸附能也由负值变为 37.01 kJ/mol . 根据文献[6]中的论述, 在图2所示的 $E(n)-n$ 曲线中, 虽然不发生电子流入, 但当金属化学势因助催化剂, 温度, 电场, 光照等因素的影响下发生变化时, 电子的流入就有可能发生. 因此在银氧吸附体系中, 对银催化剂进行适当修饰, 改变表面化学势和功函数, 将促进 O_2 在 Ag 表面的吸附. 以上计算也证实了这点.

在 DAM 方法中, 原子簇的大小, 结构及基组效应都可能影响 $E(n)-n$ 曲线. 这是一个有趣而尚待探讨的问题, 不在本文讨论的范围. DAM 模型中有关原子簇尺寸效应及基组效应的一些初步研究将另文发表.

图2 $E(n)-n$ 曲线表1 $\text{Ag}_6\text{-O}_2$ 体系的优化吸附构型 (单位: pm)

方向	$n^a)$	吸附态	R_{\perp}	$R_{\text{O-O}}$	$R_{\text{Ag}(1)\text{-O}}^d)$	$R_{\text{Ag}(2)\text{-O}}^d)$	O_2 的净电荷
$[1\bar{1}0]$	0	1A_1	83	$148(147 \pm 5)^b)$	233	238	-1.28
	0	3A_2	82	149	232	237	-1.30
	1	2B_2	94	149	237	249	-1.32
$[001]$	0	1A_1	159	143	207	344	-1.26
	0	3A_2	189	$127(133)^c)$	236	369	-0.71
	1	2B_2	164	145	210	349	-1.28

a) 从金属体相转移到吸附原子簇的电子数; b) 括号中为吸附的 O_2^{2-} 分子键长实验值; c) 括号中为自由 O_2^- 分子键长实验值; d) $R_{\text{Ag}(1)\text{-O}}$ 和 $R_{\text{Ag}(2)\text{-O}}$ 分别是第一, 二层 Ag 原子与 O 原子的距离.

表2 $\text{Ag}_6\text{-O}_2$ 体系的能量参数^{a)} (E_b 单位: kJ/mol)

方向	$n^b)$	吸附态	吸附物种	E^o (a.u.)	E_b^o	$E^{(1)}$ (a.u.)	E_b
$[1\bar{1}0]$	0	1A_1	O_2^{2-}	-374.14850	-2.14	-0.02074	52.34
	0	3A_2	O_2^{2-}	-374.10811	-108.19	-0.02073	-53.76
	1	2B_2	O_2^{2-}	-374.16580		-0.02376	93.16
$[001]$	0	1A_1	O_2^{2-}	-374.09124	-152.48	-0.02936	-75.40
	0	3A_2	O_2^{2-}	-374.14947	0.42	-0.01023	27.26
	1	2B_2	O_2^{2-}	-374.13243		-0.03098	37.01

a) E^o 和 E_b^o 分别为 CM 方法的总能量和吸附能, $E^{(1)}$ 为静电校正项, E_b 为 DAM 方法的吸附能; b) 从金属体相转移到吸附原子簇的电子数.

3 结论

用 $\text{Ag}_6\text{-O}_2$ 体系模拟 O_2 在 $\text{Ag}(110)$ 面上长桥位处的分子态吸附, 得到两种较为稳定的

吸附形态. $[1\bar{1}0]$ 方向 1A_1 态吸附较强, O—O 键长与实验值吻合, 预测其为解离吸附前驱态, $[001]$ 方向 3A_2 态吸附较弱, 可能与脱附形成竞争.

参照 DAM 方法, 尽管在该体系中无电子流入, 但电荷极化引起的吸附质与金属体相间的静电相互作用对吸附体系的稳定起到重要作用, 得到了与实验相当接近的正值吸附能.

$n=1$ 时吸附体系能量进一步降低. 表明若对 Ag 催化剂表面进行修饰, 降低表面功函数, 将有利于 O_2 在其上的吸附.

参考文献

- 1 M.A. Barteau, R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **1980**, 97, 101.
- 2 C. Backx, C.P.M. DeGroot, P. Biloen, *Surf. Sci.*, **1981**, 104, 300.
- 3 D.A. Outka, J. Stohr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon, R.J. Madix, *Phys. Rev.*, **1987**, B35, 4119.
- 4 C.T. Campbell, *Surf. Sci.*, **1985**, 157, 43.
- 5 T.H. Upton, P. Stevens, R.J. Madix, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 83, 3988.
- 6 H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 4995.
- 7 H. Nakatsuji, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 174, 283.
- 8 H. Nakatsuji, H. Nakai, Y. Fukunishi, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 640.
- 9 P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.

An *Ab Initio* Study of Adsorption Geometries, States and Energies of Molecular Oxygen on Ag(110) Surface with the CM and DAM Method

WANG Wen-Ning FAN Kang-Nian* DENG Jing-Fa

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract Molecular oxygen chemisorption on Ag(110) surface at long bridge (LB) site has been studied theoretically by use of cluster model (CM) and dipped adcluster model (DAM) for Ag_6O_2 system. Two low-lying states, 1A_1 and 3A_2 , are obtained. The 1A_1 state corresponds to the O_2^{2-} species adsorption along $[1\bar{1}0]$ trough, while the 3A_2 state to the O_2^- species along $[001]$ direction. For the CM method, the calculated binding energies of the two states are much lower than the experimental data (even negative). With the DAM method, the adsorption system is stabilized to produce positive binding energies, which are remarkable close to the experimental value of 38.9 kJ/mol, and the $[1\bar{1}0]$ trough geometry is obviously preferred. The optimized adsorption geometries are in good agreement with the experimental results.