

H₂O 在 Al(111) 表面吸附的量子化学研究*

付爱萍^{a**} 冯大诚^b 杜冬梅^a 邓从豪^b

(a. 曲阜师范大学化学系 曲阜 273165) (b. 山东大学理论化学研究室 济南 250100)

摘 要: 用量子化学从头算方法,以原子簇 Al₁₀ 模拟表面,研究了水在 Al(111) 表面上不同吸附位的吸附情况,计算得到了稳定的吸附构型和结合能。结果表明:顶位是其最佳吸附位,而且水在表面能以两种取向被吸附,距表面较远时,H 端靠近表面,然后跨过一能垒到达最佳吸附位,此时氧端靠近表面。在吸附过程中,水向表面转移电荷,导致表面功函降低,在氧原子不加极化函数时,水分子的二次轴垂直于表面时能量最低;当考虑水中氧的 d 轨道的影响时,水分子倾斜吸附时能量较低,得到与实验相符的吸附构型。另外还研究了表面电荷对吸附体系的影响,结果表明:表面电荷能使水分子定向,带正电荷时,氧端朝向表面,水分子与表面间平衡距离缩短,吸附作用较强;带负电荷时,水分子氢端朝向表面,吸附的平衡距离较长,吸附能较小。

关键词: 从头计算; Al(111) 表面; 水; 吸附

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

1 前 言

H₂O 同清洁的或有氧预吸附的 Al 表面的相互作用是许多理论和实验研究的重要课题^[1-3]。通过 HREELS 和 TPD 技术,人们发现在清洁的铝表面上, H₂O 以分子状态被吸附,但当表面存在预吸附的氧时,水的解离占主导地位^[1-3]。Madey 等的 ESDIAD 实验^[1]表明水分子通过氧原子与表面成键,与表面垂直方向有一定的夹角。对于水在 Al(100) 表面的吸附^[2],低温下,水以分子状态被吸附,没有发现解离情况,温度升高时,水分子完全解离,没有观察到脱附现象,因而在此类表面上没有得到吸附能的测定值。Crowell 等进一步研究了水在 Al(111) 表面的吸附^[3],通过对 EELS 光谱的振动模式及其强度进行分析,肯定了 Madey 等的 ESDIAD 的分析结果。在理论计算方面, Muller 和 Harris 用 LDF(local-density function)方法,计算了水分子在 Al(100) 表面的吸附情况^[4]。结果表明水在桥位、穴位和顶位均能被吸附,但在顶位的吸附能最大,吸附时水分子平面与表面垂直方向的夹角为 55°。在吸附过程中,水分子的构型变化不大。文献 [5] 中运用 Hartree-fock 方法以不同原子簇模拟重建的 Al(111) 表面,考虑了不同吸附位的吸附情况。结论认为水分子在穴位不能稳定吸附,在桥位吸附能很小,顶位是其最佳吸附位。水在所有原子簇上的最优吸附构型是水分子垂直于表面。虽然前述理论计算得到了部分一致的结果,提供了水铝相互作用的合理模型,但还有些矛盾之处,有必要对此作进一步探讨。本文主

* 国家自然科学基金资助项目(No.29673026)。

** 通讯联系人, Email: haibo@qfnu.edu.cn

收稿日期: 1999-03-26; 修回日期: 1999-09-13。

要研究 H_2O 分子在 $Al(111)$ 表面的初始吸附态的结构和性质,用量子化学从头算方法讨论水在 $Al(111)$ 表面顶位、桥位和穴位的吸附情况,其中 $Al(111)$ 表面用 Al_{10} 原子簇模拟。另外研究水在带电荷的固体表面的吸附对于探索在双电层中水分子的取向等电化学问题也具有重要的意义。可是目前,这方面的理论研究特别用量子化学从头算方法的研究工作却很少。因此在本文中除了对电中性的表面进行计算外,还讨论了电极电位即表面所带电荷对吸附所产生的影响。

2 计算模型和方法

本文采用 $Al_{10}(7, 3)$ 原子簇来模拟 $Al(111)$ 表面,讨论水在顶位的吸附情况。在考察穴位、桥位吸附时,用 $Al_{10}(3, 7)$ 来模拟。Kesmodel 等发现,若实验精度为 5%,在 $Al(111)$ 表面上没有重构现象^[6],Aberdan 等人也认为铝的 (100) 表面没有重构现象^[7]。由于水与金属表面的相互作用较弱,而且我们讨论的是初始吸附态的结构和性质,因此在我们所采用的模型中,不考虑表面驰豫及重构效应,相邻底物原子间的距离和键角同晶体中的取值一样,即 $Al-Al$ 为 0.286 nm。在进行计算时,对于 Al_{10} 簇模型,用赝势法来处理,用 Hay 和 Wadt 有效势^[8]来模拟铝的内层 10 个电子对外层 3 个价电子贡献;对于水分子,为了考虑氧的 d 轨道对吸附的倾斜构型所产生的影响,分别采取不同的基组,如 lanl1dz, 6-31G 和 6-31G*。对于整个吸附体系,采用非限制性的 Hartree-Fock 方法,用 Gaussian92 程序完成计算。最优吸附构型是由能量解析梯度法得到,其余各点能量是逐点计算的,吸附体系的几何结构和坐标取向绘于图 1。在吸附体系中,设氧原子与金属表面的垂线为 Z 轴,氧原子到第一层平面的距离为 R , $\angle HOH$ 的平分线与 OZ 轴正方向的夹角为 θ ,水分子平面与 XZ 平面间的二面角为 α 。

Siegbahn 等人提出水分子与表面间结合能可以根据下式计算^[9]:

$$BE = E_{\infty(Al_0H_2O)} - E_{opt(Al_0H_2O)}$$

在此, $E_{opt(Al_0H_2O)}$ 为原子簇和水分子所组成的体系在稳定吸附时的能量,而 $E_{\infty(Al_0H_2O)}$ 为相同电子状态下的原子簇和水分子无限远离时的总能量。

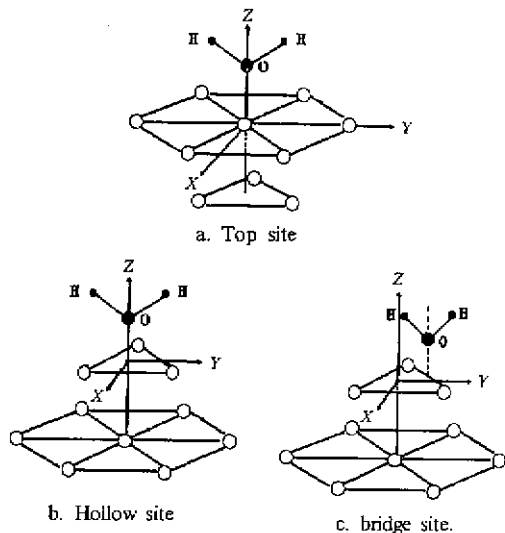


图 1 吸附体系的结构

Fig. 1 The structure of water adsorption on the different site of Al_{10} cluster

3 结果与分析

水在各种金属上吸附的理论和实验结果表明^[1, 5, 10, 11],水在金属表面吸附时本身的构型变化不大。为了验证其可靠性,当水与表面距离较近时,我们在固定 $Al-O$ 距离的情况下,优化水分子的键长、键角,发现水分子的键长变化在 0.4 pm 以内,键角变化在 5° 以内,最大能差为 2 kJ/mol,说明在吸附过程中,水分子的构型没有发生多大的变化,优化水分子的构型对吸附

体系计算的影响不大。因此在后面的计算过程中,固定水分子的键长、键角,两者均取气相实验值, $R_{OH} = 0.09572 \text{ nm}$, $\angle HOH = 104.5^\circ$ 。

3.1 吸附能

研究吸附问题重要的是得到吸附体系相对于吸附高度的势能曲线。 H_2O 在 Al_{10} 簇顶位吸附 $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ 时,吸附体系的能量随氧原子与第一层表面 Al 原子的距离 R (即吸附高度) 的变化情况列于表 1。

表 1 H_2O 在 Al_{10}^n ($n=0, +2, -1$) 簇上的吸附势能面(顶位) (kJ/mol)

Table 1 The potential energy surface of water adsorption on Al_{10}^n ($n=0, +2, -1$) cluster (top site) (kJ/mol)

R/nm	Al_{10}^0		Al_{10}^{+2}		Al_{10}^{-1}	
	$\theta=0^\circ$	$\theta=180^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\theta=180^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\theta=180^\circ$
0.18	16.6	612.4	34.5	614.5	118.9	685.2
0.20	-16.2	388.4	-67.2	392.8	39.4	453.7
0.25	-13.0	168.4	-62.7	141.7	29.5	116.8
0.30	8.2	28.9	-51.1	55.8	25.4	14.9
0.35	6.1	-0.3	-44.5	30.9	22.2	-16.6
0.40	5.2	-5.9	-39.6	26.4	19.6	-22.9
0.45	4.6	-6.7	-35.4	26.5	17.4	-21.6
0.50	4.2	-3.2	-31.7	26.5	15.4	-18.8
opt	-20.1	-6.0	-74.7			-22.9
	$R=0.2130$	$R=0.4081$	$R=0.2100$			$R=0.4070$

* Values in table relative to that of $E_{\infty(Al_{10}^n)}^0$ or $E_{\infty(H_2O)}^0$.

从表 1 中可以看出,水在顶位吸附时,氧原子靠近表面,氢原子远离表面,即 $\theta=0^\circ$ 时,水分子从无限远处接近表面时要在 $R=0.28 \text{ nm}$ 左右处跨过一能垒,高度约为 8.9 kJ/mol ,然后到达能量最低点,此时 $R=0.2128 \text{ nm}$,为最佳吸附位,吸附能为 20 kJ/mol 。当氢端靠近表面而氧端远离表面时,在 R 较小时,体系的能量很高,随着 R 的增大,体系的能量不断降低,在 R 约为 0.35 nm 处已经低于 $\theta=0^\circ$ 时的能量,然后体系能量进一步降低,在 R 约为 0.408 nm 处出现能量最低点,吸附能为 6 kJ/mol ,体系经过能量最低点后逐渐升高,直至趋于 $R=\infty$ 时的能值。

从上面的分析可知道,水分子在 Al 表面能以两种取向存在,当水距表面较远时, H 端靠近表面,吸附能相对较小,这相当于一种物理吸附作用;然后跨过一能垒才能以氧端靠近表面吸附,此时水分子距表面较近,吸附能较大。

在表 1 中所列的数值均为 $\alpha=0^\circ$ 时的情况。为了考虑问题的全面性,我们还计算了在顶位时 $R=0.2128$ 和 0.408 nm 处,水分子平面偏离 XZ 平面时体系的能量。结果表明:水分子平面在偏离 XZ 平面时的能量与处于 XZ 平面上的能量近似相等,这说明水分子平面可绕其二次轴任意旋转。

以上讨论的是水分子垂直于表面且两氢原子对称的吸附于表面的情况。我们还考虑了水分子的其它吸附方式。在 $R=0.2128 \text{ nm}$ 处,计算了两个氢原子不对称的靠近表面时体系的能量(如水中的任一个氧氢键与 Z 轴负方向的夹角分别为 $75^\circ, 90^\circ, 110^\circ$ 时),结果发现其能量均远远高于水分子远离表面对称吸附时的能值。同样,我们也计算了在 $R=0.408 \text{ nm}$ 处,单氢靠

近表面的情况,发现这种构型远不如氢原子对称的靠近表面时稳定。另外,通过计算还表明水与表面平行吸附的构型也不能稳定存在。其实从电负性的角度来考虑,水以单氢靠近表面或与金属表面平行吸附的可能性均不大。

对于水在穴位和桥位的吸附也进行了分析。水分子在桥位吸附时的情况与在穴位相似,均在 R 位于 $0.40 \sim 0.45 \text{ nm}$ 处出现一能量低点,吸附能约为 2 kJ/mol 。因此水分子在穴位和桥位均能微弱的被吸附,类似于物理吸附作用。从上述三处吸附位的比较可以看出,水分子在顶位的吸附能最大,因而它在顶位吸附时最稳定。

同以前所提到的,在实验以及部分理论计算中^[1, 3, 4, 10],得到了水分子以一定的倾角在表面被吸附的构型。部分学者从杂化轨道理论的角度来考虑^[1, 3, 4, 10],认为水是 sp^3 杂化,水分子若利用其中的一对孤对电子与表面成键,必然采取某种倾斜的构型。我们认为这种说法是站不住脚的,因为按杂化轨道理论,两对孤对电子是等价的,它不可能只与一个成键而忽视另一个的存在,而只能在两者之间共振,这样得到的只能是水分子垂直于表面的稳定构型。我们认为水分子在表面的倾斜是氧原子 d 轨道的作用^[3]。为了继续探讨这个问题,表 2 中列出了 $\text{Al}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的能量随水分子平面与表面垂直方向的夹角 θ 变化的情况。由表 2 中可见,对于该体系,当不考虑氧原子的 d 轨道时,即在 lanl1dz 和 $6-31\text{G}$ 基组水平上,计算得到的体系能量均为水分子垂直于表面时最低,倾斜时能量升高,但倾斜的势曲线非常平缓。这同文献[5]中以及水分子在 Ni 、 Hg 表面吸附时的量子化学计算结果^[11, 12]是一致的(注:在这些体系中同样没有考虑氧的 d 轨道的作用),这不符合实验所得的倾斜构型。为了解释这个问题,我们在吸附体系水分子的计算基组中都加入氧的 d 轨道,即对水分子采用 $6-31\text{G}^*$ 基组, Al 原子仍采用 lanl1dz 基组,优化水中氧与表面铝原子的距离,得最佳 $\text{Al}-\text{O}$ 距离,在该距离处,分别计算水分子与表面垂直方向有一定夹角的情况时体系的能量,并与水分子垂直于表面的能量作对比。为了便于比较,结果也列于表 2 中,从表中可以看出,当氧加上极化函数,即考虑 d 轨道的影响时,能得到水分子倾斜 40° 吸附时的能量比垂直吸附的能量低约 2 kJ/mol 即水分子以在表面倾斜 40° 左右的构型被吸附的结果。这同实验值有着较好的一致性。这样我们可以看出氧的 d 轨道在获得与实验相一致的倾斜构型中起着重要作用,在成键过程中有着重要影响。

表 2 H_2O 在 Al_{10} 簇表面倾斜吸附的势能面(kJ/mol) (以水分子垂直于表面时体系能量为零点)

Table 2 The potential energy surface of the HOH plane tilted of $\text{Al}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ system (kJ/mol) (energies relative to that when the HOH plane normal to the surface)

Basis set of water	R^*/nm	0°	10°	20°	30°	40°	50°
lanl1dz	0.2070	0	0.2	1.0	3.1	6.3	11.5
6-31G	0.2182	0	0.3	1.5	3.7	7.4	13.2
6-31G*	0.2347	0	-0.3	-0.8	-1.4	-1.6	-0.7

* R : equilibrium $\text{Al}-\text{O}$ distance.

3.2 电荷集居数分析

对于 $\text{Al}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ 体系,通过布居分析可以知道,水上电子向表面转移,转移量约为 $0.13e$,接近于实验值 $0.1e$,这同实验测定表面功函降低的结论是一致的。

3.3 表面电荷对吸附体系影响的计算

研究水在带有电荷的固体表面的吸附对于初步探索在 Helmholtz 层中水分子的取向以及电极电位对吸附体系的影响等电化学问题具有特别重要的意义,我们用使 $Al_{10}(7, 3)$ 簇带不同电荷来模拟不同电位下的电极表面,簇带 +1(+2) 电荷代表正电位区间的电极表面,簇带 -1 代表处于负电位区间的电极表面。水分子在 Al_{10} 簇顶位吸附时体系在正负电极电位下不同吸附高度的能量值也列于表 1 中。

由表可知,对于水分子在带电荷的 Al_{10} 簇表面的吸附,当表面带正电荷 $\theta=0^\circ$ 时,水同表面的相互作用非常强,水分子从无限远处靠近表面的过程中,能量不断降低,在 $R=0.2100$ nm 处出现最低点,吸附能为 74.7 kJ/mol,然后能量逐渐升高;当 $\theta=180^\circ$ 时,水分子与表面间呈一排斥的趋势,体系的能量随 R 的增加而单调下降,水分子不能以这种取向吸附于表面。

当表面带负电荷时,即水分子处于负的电极电位的情况下, $\theta=0^\circ$ 时,体系的能量均高于无限远处的能量,两者相排斥。当 $\theta=180^\circ$ 时, R 较小时,体系的能量很高,当 R 逐渐增大时,体系的能量不断降低,在 $R=0.3918$ nm 处出现能量最低点,吸附能为 22.9 kJ/mol,然后能量逐步回升,直至趋于无穷远时体系的能量,

为了便于比较,表 3 中列出了水在带电及不带电的 Al_{10} 簇表面上吸附的平衡构型、电荷分布以及吸附能的情况。由表可知,电极电位即簇带电荷量主要反映在水向表面转移的电荷量

表 3 H_2O 在 Al_{10}^n ($n=0, +2, -1$) 簇表面上吸附的平衡构型的电荷分布及吸附能

Table 3 The charge distribution of water adsorption on Al_{10}^n ($n=0, +2, -1$)

Charge on surface/e	Equilibrium distance/nm	Charge on water/e	$BE/kJ\ mol^{-1}$
+2	0.2100	0.1522	74.7
0	0.2120 (0.4081)	0.1242 (0.0284)	20.0 (6.0)
-1	0.4072	0.0241	22.4

及水吸附平衡距离的变化上,在正电位情况下,水向表面转移的电荷增多,水吸附的平衡距离缩短,氧端朝向表面;当表面带负电荷时,情况与之相反,吸附距离较长,吸附能较小,并且出现氢原子靠近表面的吸附,这说明电极电位使水分子在表面定向。

总之,从以上的计算和讨论可以知道,水分子能够在 Al 表面的顶位稳定的被吸附,且吸附时有两种取向,距表面较远时,氢端靠近表面,相当于一种物理吸附作用;距表面较近时,氧端靠近表面,是最佳化学吸附位,在吸附过程中,水的键长、键角变化不大。当考虑氧的 d 轨道影响时,能得到与实验相一致的水在表面倾斜吸附的构型。这进一步证明了氧原子加极化函数的意义。另外通过探讨水分子在不同电极电位下的吸附情况认识到:表面所带电荷能使水分子定向,正电荷使氧端朝向表面,负电荷使氢端朝向表面。

参 考 文 献

- [1] Netzer F P, Madey T E. *Surf. Sci.*, 1983, **127**: 1102
- [2] Paul J, Hoffmann F M J. *Phys. Chem.*, 1986, **90**: 5321
- [3] Crowell J E, Chen J G, Hercules D M, Yates J T. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**: 5804
- [4] Muller J E. *Surf. Sci.*, 1986, **178**: 589
- [5] Jin S Q, Head J D. *Surf. Sci.*, 1994, **318**: 204

- [6] Kesmodel L L, Somarjaj G A. *Phys. Rev. B*, 1975, **11**: 630
- [7] Aberdan D, Badoing R, *et al.* . *Surf. Sci.* , 1975, **47**: 181
- [8] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.* , 1985, **82**: 270
- [9] Panas I, Schule J, Siegbahn P E M. *Chem. Phys. Lett.* , 1988, **149**: 265
- [10] Zakharov L I, Avdeer A I, Zhidomirov G M. *Surf. Sci.* , 1992, **277**: 407
- [11] Bauschlicher C W. *J. Chem. Phys.* , 1985, **83**: 3129
- [12] Kuznetsov, Reihold J, Lorenz W. *J. Electronal. Chem.* , 1984, **164**: 167
- [13] Fu Aiping (付爱萍), Feng Dacheng (冯大诚), Deng Conghao (邓从豪). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1998, **19**: 1654

The Quantum Chemical Study of Water Molecule Adsorbed on Al(111) Surface*

Fu Aiping^{a*} Feng Dacheng^b Du Dongmei^a Deng Conghao^b

(*a. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165*)

(*b. Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

Abstract Ab initio molecular orbital method is used to theoretically investigate the interactions of water with the different sites of Al(111) surface. Al₁₀ cluster is used to simulate the surface, the adsorption energies and geometries are calculated at different basis site level. The results show that water prefers to adsorb on the top site of the Al(111) surface and it has two stable orientations. When water molecule is farther from the surface, it is adsorbed with hydrogen atom near the surface, then reaches the optimum adsorption site when oxygen atom is near the surface. Giving no consideration of the d orbitals of oxygen atom, the optimum structure is the water plane normal to the surface. When the d orbitals are taken into account, the calculated structure of adsorbed monomer with an inclined molecular axis about 40° is in agreement with the experimental results, so the critical effect of d orbitals of the oxygen atom on the structure of adsorbed water monomer is recognized. Also the effect of charge on the adsorption system is discussed. The results indicate that on the surface with positive charges, oxygen atom is near the surface, Al-O equilibrium distance decreases; on the surface with the negative charge, the results are opposite, H near the surface is the stable structure.

Keywords ab initio method, Al(111) surface, Water, Adsorption

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29673026).

** To whom correspondence should be addressed.