

为什么水在金属表面的吸附构型是倾斜的 ——水在铜、铝表面吸附的量子化学计算*

付爱萍^{a**} 冯大诚^b 杜冬梅^a 王焕杰^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,分别以原子簇 Cu_5 、 Al_4 、 Al_{10} 模拟 $\text{Cu}(100)$ 和 $\text{Al}(111)$ 表面,在不同基组水平上,计算了水在两种金属表面上倾斜吸附的势能面,结果表明:当计算基组中不含氧原子的 d 轨道时,得到水分子在金属表面垂直吸附的构型,这与实验结果不符;当水中氧原子加极化函数时,水分子倾斜吸附时能量较低,得到与实验相符的吸附构型.这说明水中氧原子 d 轨道在计算中起着关键作用,在成键过程中有着重要影响.

关键词: 从头计算; $\text{Cu}(100)$ 表面; $\text{Al}(111)$ 表面; 水; 吸附; 倾斜

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A

1 前言

为了探讨水在金属表面的吸附行为,人们进行了广泛的理论和实验研究^[1-8, 11-14],结果表明水在金属表面的吸附主要有以下共同点:① 水分子通过氧原子与表面成键且顶位为其最佳吸附位.在吸附过程中,水分子的构型仅受微扰作用.② 在成键过程中,伴随水上电子向表面转移,表现为实验测定表面功函降低.③ 吸附能在 60 kJ/mol 左右.在这些方面,理论计算与实验结果基本一致.

对于水分子被表面吸附时在表面的取向问题是一个重要的研究课题.近期的实验给出了水在金属表面倾斜吸附的构型.比如, Madey 等运用 ESDIAD、LEED、TPD 技术研究了水在 $\text{Ni}(111)$ 表面的吸附^[1],结果表明:水分子通过氧原子与表面成键,在表面采取倾斜吸附的构型,后来他又研究了水在 Al 表面的吸附情况^[2],得到了类似的结论. Anderson 等对低温低覆盖度下水在 Cu、Pd 表面吸附时的 EELS 振动光谱进行了分析^[3],认为水分子在表面吸附时,相对于表面垂直方向有一定的夹角,其中 Cu 为 55° , Pd 为 58° .对于水在 $\text{Cu}(100)$ 表面的吸附^[4]也得到了类似的结论. Crowell 等研究了水在 $\text{Al}(111)$ 表面的吸附^[5],通过对其 EELS 振动光谱进行分析,肯定了前面 Madey 和 Netzer 的 ESDIAD 的分析结果.

关于实验上所得到的水分子在表面上以一定的倾角被吸附的问题,部分学者从杂化轨道理论的角度来考虑^[1-3, 6-8],认为水是 sp^3 杂化,它有两对孤对电子,在与表面成键过程中若不重新杂化,水分子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,而且对于其

* 国家自然科学基金(批准号:29673026)资助课题

** 通讯联系人, Email: Zhengyu@qfnu.edu.cn

收稿日期: 1999-09-10; 修回日期: 2000-04-11.

倾斜的角度还可作出定量计算。我们认为这种解释是不正确的,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吸附的稳定构型。

为研究水分子在表面倾斜吸附的原因,本文通过用不同原子簇模拟 Cu(100) 和 Al(111) 表面,对吸附体系中的水分子运用不同的基组进行计算,结果认为 H₂O 中氧的 d 轨道在获得倾斜吸附构型中起了关键作用。

2 计算模型和方法

本文采用 Cu₅(1, 4) 原子簇模拟表面(即第一层 1 个 Cu 原子,第二层 4 个),讨论水在 Cu(100) 表面顶位的倾斜吸附情况,分别用原子簇 Al₄(1, 3)、Al₁₀(7, 3) 模拟 Al(111) 表面,研究水在 Al 表面的倾斜吸附。在计算中,由于 Cu 为重金属原子,故用赝势法来处理,采用 Hay 和 Wadt 有效势^[9]来代替内层 18 个电子对外层 11 个价电子的贡献,用 Gaussian92 程序完成计算,所用基组为 Lanl1dz。对于 Al₁₀ 原子簇,由于所含原子数目较多,仍采用赝势法,用模型势来代替内层 10 个电子对外层 3 个价电子的贡献。对于 Al₄ 原子簇,采用 6-31G* 基组进行计算。关于吸附体系中的水分子,为了考虑氧的 d 轨道的影响,将其与模拟表面的原子簇分开处理,采用基组的自输入方式,在不同基组水平上计算了水分子在表面上倾斜吸附的势能面。吸附体系的几何结构和坐标取向绘于图 1,在各吸附体系中,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,∠HOH 的平分线与 OZ 轴正方向的夹角为 θ。

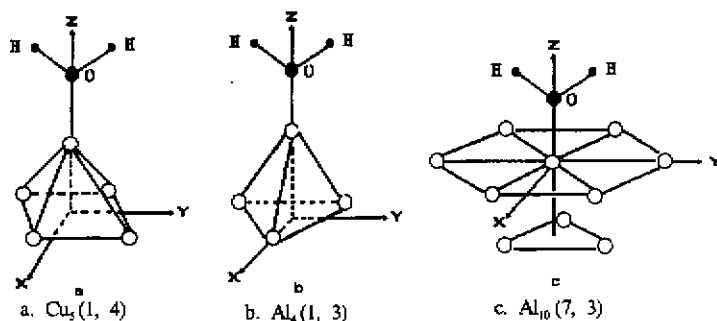


图 1 吸附体系的几何结构

Fig. 1 The structures of water adsorption on the different clusters

3 结果与分析

3.1 不含氧的 d 轨道的量子化学计算

对于 H₂O 在 Cu、Al 表面的吸附,本文对体系中 H₂O 分子在 Lanl1dz 或 6-31G 基组水平(不含氧的 d 轨道)上进行 Hartree-Fock 计算。由于水的键长、键角在吸附过程中仅受微扰作用,因此在固定水的构型的基础上(键长、键角取气相实验值, R_{OH} = 0.09572 nm, ∠HOH = 104.5°),优化水与表面金属原子的距离,找到各体系的平衡吸附距离 R,然后在 R 处计算水分子二次轴与表面垂直方向有一定夹角时的体系能量,并与水分子垂直于表面时的能量作对比,从而获得水分子在表面倾斜吸附的势能面。结果列于表 1、表 2。(其中表 1 为水在

Cu_5 原子簇上的吸附, 表 2 为水在 Al_4 、 Al_{10} 簇上的吸附)。

表 1 H_2O 分子在 Cu_5 簇表面倾斜吸附的势能面 (以水分子垂直于表面时体系的能量为零点)

Table 1 The potential energy surface of the HOH plane titled of Cu_5 - H_2O system (kJ/mol) (energies relative to that when the HOH plane normal to the surface)

Basis set of water	R	0°	30°	50°	90°	120°
Lan1ldz	2.1300	0.0	6.4	9.7	43.7	91.5
6-31G*	2.0524	0.0	-3.9	-12.2	15.4	262.0

R: equilibrium Cu-O distance (10^{-10}m)

表 2 H_2O 分子在 Al_4 和 Al_{10} 簇表面倾斜吸附的势能面 (以水分子垂直于表面时体系的能量为零点)

Table 2 The potential energy surface of the HOH plane titled of Al_4 - H_2O and Al_{10} - H_2O system (kJ/mol) (energies relative to that when the HOH plane normal to the surface)

System	Basis set of water	R	0°	10°	20°	30°	40°	50°
Al_4 - H_2O	Lan1ldz	2.0367	0	0.5	2.3	5.7	10.6	17.5
	6-31G	2.0197	0	0.3	2.0	4.8	9.4	15.9
	6-31G*	2.0936	0	-0.5	-1.1	-1.8	-2.0	-1.0
Al_{10} - H_2O	Lan1ldz	2.0701	0	0.2	1.0	3.1	6.3	11.5
	6-31G	2.1821	0	0.3	1.5	3.7	7.4	13.2
	6-31G*	2.3465	0	-0.3	-0.8	-1.4	-1.6	-0.7

R: equilibrium Al-O distance (10^{-10}m).

从表 1 和表 2 可以看出, 如果不考虑氧的 d 轨道的影响, 即体系中水分子的基组为 lan1ldz 或 6-31G 时, 水分子在铜表面和在铝表面的吸附是一致的, 即水分子垂直于表面吸附时最稳定。由能量值的比较可以看出, 水分子倾斜吸附的势曲线非常平缓, 在三种簇表面上倾斜 $40^\circ \sim 50^\circ$ 所需能量均较小, 这同水分子在 Ni、Hg 表面吸附^[8, 10] 以及他人的水在 Cu、Al^[11, 12] 表面吸附的不含 d 轨道的量子化学计算结果是一致的。

这样通过计算没有得到水在表面倾斜吸附的稳定构型, 同实验结果有了不一致之处。

前面提到的 SCF-LCAO- $X\alpha$ 方法^[13] 以及一些 LDF (Local-Density-Function) 方法^[14] 中得到了与实验相一致的结论, 但在我们的计算以及前面提到的一些 Hartree-Fock 计算中只得到水在表面倾斜的势曲线非常平缓, 倾斜时仅需很小能量的结论。这就促使我们去分析原因。Muller 在用 LDF 方法讨论水在表面的吸附问题^[14] 时, 推测 Bauschlicher 在研究水在 Ni 表面吸附^[8] 没能找到倾斜构型的原因是由于 HF 计算精度或者是基组大小的问题。Lizakharov 等也对水在 Ni 表面的吸附在不同基组水平上进行了量子化学计算^[6], 当氧原子加极化函数时, 能获得水分子在表面倾斜 $35^\circ \sim 60^\circ$ 的构型, 而不考虑氧的 d 轨道的影响时, 只能得到垂直于表面的吸附构型。而且前面提到的 SCF-LCAO- $X\alpha$ 方法研究水在 Cu 表面的吸附^[13] 时, 氧所用的基组为 9s6p1d, 即考虑了氧的 d 轨道的影响, 获得水分子在表面倾斜 70° 的稳定构型。在前面的 HF 计算中氧所用基组中仅包含 s、p 轨道, 不包含 d 轨道。由此我们分析, 若加大基函数, 即氧原子加极化函数, 有可能得到实验上所观察到的水在表面倾斜吸附的构型。

3.2 含氧的 d 轨道的量子化学计算

在该计算过程中, 模拟表面的原子簇所采用的基组不变, 吸附体系中的水分子采用

得到水在表面倾斜的势曲线非常平缓,倾斜时仅需很小能量的结论。这就促使我们去分析原 6-31G* 基组,进行 Hartree-Fock 计算,获得水分子倾斜吸附的势能面。为便于同不含氧的 d 轨道的计算比较,结果也分别列于表 1、表 2 中。

从两个表中很明显可以看出,当考虑氧的 d 轨道的影响,水分子倾斜一定角度吸附时的能量比垂直于表面吸附时的能量低。比如水在 Cu 表面倾斜 50° 左右时最稳定,Al 表面倾斜 40° 左右时比较稳定。这样的结果同实验值有着较好的一致性。因此我们认为氧的 d 轨道在计算过程中起着重要作用,在成键过程中有着重要意义。

但是, H₂O 在金属表面的倾斜吸附也有可能是氧的 d 轨道在金属原子形成的配位场中发生分裂的结果,即该倾斜构型是位于表面的其它原子的影响造成的。为了考虑问题的全面性,减少原子簇,使其仅剩一个原子,分析 H₂O 与该金属原子的作用情况,以 Al-H₂O 体系为例在不同情况下进行了计算。首先对吸附体系进行全优化,并同固定 H₂O 的构型,仅优化 Al-O 平衡距离及倾角的结果进行比较。考虑到 MP2 方法能较好的考虑电子相关,对体系的构型和能量均能给出理想结果,我们采用了 MP2 方法进行计算,并同 HF 方法比较,结果列于表 3。通过比较可以知道,无论是 HF 还是 MP2 方法,当 H₂O 分子采用 6-31G 基组进行优化时均得到 H₂O 分子垂直于表面吸附的稳定构型,当氧原子加极化函数, H₂O 分子以一定的倾角在表面吸附时稳定,这就进一步证明了 H₂O 中氧的 d 轨道在获得水倾斜吸附稳定构型中的意义。

表 3 H₂O 分子在 Al₁₀ 簇表面的吸附

Table 3 The adsorption of water on Al₁₀ cluster

Basis set	R / 10 ⁻¹⁰ m	θ	OH / 10 ⁻¹⁰ m	∠HOH / (°)	Energy / a.u.
HF/6-31G ^a	2.1890	0.06	0.9512	113.0	-317.8572
HF/6-31G ^b	2.1937	0.00	0.9572	104.5	-317.8547
MP2/6-31G ^a	2.1807	0.12	0.9750	112.0	-318.0029
MP2/6-31G ^b	2.1937	0.02	0.9572	104.5	-318.0029
HF/6-31G**	2.3473	9.00	0.9497	108.5	-317.8776
HF/6-31G* ^b	2.3743	31.00	0.9572	104.5	-317.8776
MP2/6-31G**	2.2371	32.00	0.9731	107.6	-318.1001
MP2/6-31G* ^b	2.2586	35.00	0.9572	104.5	-318.0993

a. Full optimization. b. Fix the geometry of H₂O.

为了分析氧原子的 d 轨道与表面原子的成键情况,我们仍以 Al 原子为例对吸附体系进行轨道分析。对于 Al_n-H₂O 体系,与氧直接相连的 Al 原子在吸附成键过程中提供 s、p_z 轨道,当水分子垂直于表面吸附时,氧的五个 d 轨道中只有 d_{z²} 能与之有效重叠;而当水分子向某一方向倾斜时,d_{z²} 与表面重叠程度减少,但 d_{xz}、d_{yz}、d_{xy} 均有利于与 Al 的 s、p_z 轨道有效成键,从而使体系能量降低,这就说明了氧的 d 轨道与表面的成键作用对获得水在表面倾斜吸附的构型有着重要意义。

总之,通过以上的计算和讨论可以知道,水分子在表面以一定的倾角被吸附,导致这种吸附构型的原因是氧原子的 d 轨道与表面的成键。在对吸附体系进行计算时必须考虑水中氧的 d 轨道的作用,才能获得与实验相一致的构型。

参 考 文 献

- [1] Madey T E, Netzer F P. *Surf. Sci.*, 1982, **117**: 549
- [2] Netzer F P, Madey T E. *Surf. Sci.*, 1983, **127**: L102
- [3] Anderson S, Nyberg C, Tengstedt C G. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **104**: 305
- [4] Spitzer A, Luth H. *Surf. Sci.*, 1982, **120**: 376
- [5] Crowell J E, Chen J G, Hercules D M, Yates J T. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**:
- [6] Zakharov L I, Avdeev A I, Zhidomirov G M. *Surf. Sci.*, 1992, **277**: 407
- [7] Yang H, Whitten J L. *Surf. Sci.*, 1989, **223**: 131
- [8] Bauschlicher C W. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 3129
- [9] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 270
- [10] Kuznetsov An, Reihold J, Lorenz W. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **164**: 167
- [11] Kuznetsov An, Reihold J. *Z. Phys. Chemie (Leipzig)*, 1986, **267**: 824
- [12] Jin S Q, John D H. *Surf. Sci.*, 1994, **318**: 204
- [13] Ribarsky M W, Luedtke W D. *Phys. Rev. B*, 1985, **32**: 143
- [14] Muller J E. *Surf. Sci.*, 1986, **178**: 589

Why the Water Adsorbed on Metal Surface Tilted — the Quantum Chemical Study of Water Adsorbed on Al(111) and Cu(100)*

Fu Aiping^{a**} Feng Dacheng^b Du Dongmei^a Wang Huanjie^b

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

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

Abstract Ab initio molecular method is used to theoretically investigate the interactions of water with the Cu(100) and Al(111) surface. Cu_3 , Al_4 and Al_{10} clusters are used to simulate the different kinds of surfaces. At different basis set level of H_2O in adsorption system, the potential energy surface of the HOH plane tilted of three systems are calculated. Without consideration of the d orbitals of the oxygen atom, the optimized structure is the water plane normal to the surface, and the H_2O tilting of $40^\circ \sim 50^\circ$ is found to require small amount of energy. When the d orbitals of oxygen atom are taken into account, the calculated structure of adsorbed H_2O monomer with an inclined molecular axis such as Cu 50° , Al 40° is in an agreement with experimental results. The results indicate that the d orbitals of oxygen atom have the critical effect on the structure of the adsorbed H_2O monomer.

Key words ab initio method, Al(111) surface, Cu(100) surface, Water, Adsorption, Tilted

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29673026).

** To whom correspondence should be addressed.