

第四章 拉曼谱性质的 CIS 计算

学校编号：10384 分类号_____ 密级_____

学 号：9725036 UDC^{注册}_____

学 位 论 文

氢吸附在铂电极上的量子化学研究

施 平

指导教师姓名_____徐 昕 教授_____

_____ (厦门大学化学系) _____

申请学位级别_____硕士_____ 专业名称_____物理化学_____

论文提交日期_____2000.8_____ 论文答辩日期_____

学位授予单位和日期_____厦门大学_____

答辩委员会主席_____

论文评阅人_____

2000 年 8 月

***The Quantum Chemical Study of Hydrogen
Adsorption at Platinum Electrodes***

A Thesis Submitted for Degree

of Master of Science

By

Ping Shi

Directed by Prof. Xin Xu

Department of Chemistry, Xiamen Univeristy

Aug., 2000

目 录

中文摘要	I
英文摘要 (Abstract)	IV
第一章 绪论	1
§1.1 固体表面量子化学及簇模型方法简介	1
§1.2 处理电极界面的量子化学模型简介	3
§1.3 H/Pt 吸附体系研究现状及存在的问题	6
1.3.1 气相吸附体系	6
1.3.2 电化学 H/Pt 吸附体系	9
§1.4 本论文工作目的和构想	13
参考文献	15
第二章 H 吸附于 Pt(100)面的 DFT 计算	21
§2.1 [Pt-H] ^δ 簇的计算	21
§2.2 H 在 Pt(100)顶位吸附簇的计算	23
§2.3 本章小结	31
参考文献	32
第三章 H 吸附于 Pt(111)面的 DFT 计算	34
§3.1 H-Pt ₄ 簇的计算结果与讨论	34
§3.2 H-Pt ₅ 簇的计算结果与讨论	41
§3.3 本章小结	43
参考文献	44
第四章 拉曼谱性质的 CIS 计算	46
§4.1 Raman 光谱理论简介	46
§4.2 计算细节	48
§4.3 计算结果与讨论	50
参考文献	53
致谢	54

氢在铂电极上吸附的量子化学研究

摘 要

H 在 Pt 金属表面的吸附和反应过程不论是在催化化学还是在电化学中都是一个重要的研究体系。尽管长期以来它一直是化学家们相当感兴趣的热点问题，但是该体系，特别是电化学环境下的氢在铂电极上的吸附乃至吸收以及析氢反应过程，仍然存在许多问题尚未解决。因而结合现代谱学实验，从理论上探讨表面态与吸附态，以及外场(如光场、电场和磁场)对吸附体系的影响，有利于我们理解 H/Pt 电极表面吸附的微观过程。

量子化学是从分子水平上揭示过渡金属电极表面化学吸附本质的重要理论基础。在过渡金属电极吸附体系中，吸附物与金属吸附原子的成键具有一定的定域化性质，量子化学方法可提供有关界面结构、谱学和电磁学性质等信息，采用量子化学簇模型方法研究化学吸附键是从分子水平上揭示过渡金属电极表面吸附体系本质的一种有效方法。但是由于电化学界面的复杂性，目前有关理论研究电极表面吸附和反应过程的报道仍然非常有限。因此运用量子化学计算，结合簇模型方法，研究电极界面吸附现象及其光谱性质是一个富有挑战性的工作。

本论文的工作就是在上述背景下，首次采用量子化学第一性原理的从头算和密度泛函方法对 H/Pt 电极界面吸附系统及其振动光谱性质进行了初步研究。主要结果摘要如下：

1. 基于密度泛函杂合方法 B3LYP 法, 我们利用簇模型模拟了 H 在 Pt 电极不同晶面上不同吸附位的吸附行为, 研究了包括电场和表面覆盖度等因素对吸附性质的影响并解释了光谱实验数据。

(1) 分别用 $[\text{HPt}_5(5,0)]^\delta$ 和 $[\text{H}_5\text{Pt}_5(5,0)]^\delta$ 两种吸附簇模拟不同电位下低覆盖度和高覆盖度顶位吸附的铂电极(100)表面。计算结果表明 Pt-H 键的振动光谱强度与表面覆盖度及电极电位有关, 高覆盖度和较负的电位有利于增强 Pt-H 键的拉曼谱强度; 实验中 Pt-H 键振动频率随电位负移而产生红移是由于高覆盖度下 Pt-H 键侧向作用的结果。

(2) 采用带电簇和施加均匀电场的方法, 考查了两种方法模拟电极电位变化的效果。其计算结果表明, 带电簇模型较好地再现了表面增强拉曼光谱的实验结果。实际过程中调节电极电位的结果是改变了金属电极的费米能级, 从而实现频率调幅。但由于 Pt 与 H 电负性较接近, Pt-H 键具有较强的共价性, 场模型中电场对簇的 HOMO 和 LUMO 能量影响不大; 而带电簇模型中, HOMO 和 LUMO 能量发生显著变化, 体现出了电位改变金属电极费米能级的效果, 因而模拟电极电位更为合理些。

(3) 采用 $[\text{HPt}_4(3,1)]^\delta$ 吸附簇模拟了 H 在 Pt 电极 (111) 面 hcp 穴位吸附的情况。计算结果表明中性条件下 H 在 hcp 穴位存在潜表面物种的可能性不大, 但负电位有利于出现潜表面 H; 有限场的计算结果表明, hcp 穴位吸附 H 的红外和 Raman 强度较大, 若电极表面存在该类型的 H, 则有望检测到其光谱信号。采用 $\text{HPt}_5(4,1)$ 模拟了 Pt(111)面上各种吸附位的吸附情况, 结果表明在不考虑电场和覆盖度的情况下, 表面最有利的吸附位依次是 fcc 穴位、顶位、桥位、hcp 穴位; 频率计算的结果认为 EELS 实验中的 $1230\sim 1254\text{cm}^{-1}$ 的谱带是由 H 多配位吸附的垂直于表面的振动模式引起的。

2. 利用 ab initio CIS(单激发组态相互作用方法), 计算了 H 在 Pt(100) 和 (111) 的几种表面位上吸附的电子跃迁偶极矩、相应的跃迁能和振子强度, 并用于极化率分析, 以此讨论了入射光和表面拉曼光谱性质的关系。我们的计算结果表明在表面上不同吸附位拉曼散射强度与入射光波长有关。目前拉曼光谱实验中所采用的 514.5nm 入射光, 仅对顶位吸附 H 的检测有利, 而对其它类型的吸附采用其它合适波长的入射光将可能有利于检测到其信号。

根据以上各计算结果, 我们可以看到量子化学簇模型方法完全可以用来模拟电极表面的吸附过程, 从分子水平上理解和认识电极界面现象和反应过程, 解释现有的光谱实验结果, 从而揭示电极表面吸附作用的本质。

The Quantum Chemical Study of Hydrogen Adsorption at Platinum Electrodes

ABSTRACT

Hydrogen adsorption on platinum surface is one of the most important systems, both in catalysis and electrochemistry. Although it has long been a hot subject for chemists, complete understanding of this system, especially the electrochemical surface aspects of hydrogen adsorption on metallic electrodes and absorption into host metals as well as the hydrogen evolution reaction process still remains vague and requires further elucidation. Therefore, theoretical study of this system, by the aid of contemporary spectroscopic experiments, is significant for deepening our understanding the microscopic nature of H electroadsorption at platinum electrodes.

Quantum chemistry can afford an effective way to reveal the nature of chemisorption on transition metal surface at molecular level because of the local feature of metal-adsorbate bonds. However, the theoretical studies on electrochemical adsorption and reactions on electrode surfaces are very limited due to the complication of electrochemical interfaces. It is, therefore, a challenging work to apply quantum chemical cluster model to theoretical study of the electrochemical adsorption and its spectroscopic properties.

On the above background, this work use the first principle method of quantum chemistry— ab initio and density function theory to study the H/Pt electroadsorption system and its vibrational spectroscopic properties for the

first time. The main results in this thesis are summarized as follows:

1. On the base of density function hybrid method B3LYP, cluster model has been employed to model the hydrogen electroadsorption, study the effects of many factors including electric field and coverage, and also explain the spectroscopic data.

(1) Two ad-clusters, $[\text{HPt}_5(5,0)]^\delta$ and $[\text{H}_5\text{Pt}_5(5,0)]^\delta$, have been chosen to model the low coverage and high coverage of the on-top adsorption of H on Pt(100) respectively. The calculation results show that the spectroscopic properties of Pt-H bond are sensitive to the surface coverage and electrode potentials. The high coverage and negative potential can enhance the Raman spectroscopic intensity of Pt-H bond. The experimentally observed red shift of Pt-H frequency with a decrease of electrode potential would originate from the lateral interaction of Pt-H bond.

(2) In our study, We have compared the two ways of modeling the charged surface, i.e. charged cluster model and external uniform electric field model. It is indicated in our study that the results of charged cluster model agree well with the surface enhanced Raman scattering spectroscopic experiments. It is found that the main effect of charging a cluster is to alter its HOMO and LUMO levels, which correctly reflects the fact that the applied electrode potentials change the Fermi level of the electrode. Consequently, the charged cluster model produces a more reasonable computational result.

(3) $[\text{HPt}_4(3,1)]^\delta$ ad-cluster has been employed to model the H electroadsorption at hcp-hollow site of Pt(111). Our calculation results indicate that there is little possibility for existing a subsurface H at this site if the surface is uncharged. Negative surface charges, on the other hand, can favor the appearance of subsurface H. The finite-field calculation results

show that the IR and Raman spectroscopic intensities are considerable; If there is this kind of H adsorbates in the UPD region, it is possible to detect its signals in spectroscopic experiments. We also made attempts to choose the $\text{HPt}_5(4,1)$ ad-cluster to model H adsorption at different sites of Pt(111). The results show that if the factors of electric field and coverage are not considered, the most favorable adsorption site is fcc-hollow, and top, bridge, hcp-hollow site follow as sequence. Our frequency results presented in this thesis also suggest that the band 1230cm^{-1} in EELS experiment arise from a multiple coordinated hydrogen atom vibrating normal to the surface.

2. Ab initio CIS method has been applied to calculate the electron transition dipole, its excitation energy and oscillator strength so as to analysis the polarizability and discuss the relation between the excitation line and surface Raman spectroscopic feature. It is showed in our results that the Raman spectroscopic intensities of H adsorption at different surface sites are dependent on the excitation lines. The excitation line of 514.5nm, which is used in our present Raman spectroscopic experiments, is only helpful to detect the signals arisen from on-top adsorption.

We can tell from the above study, the quantum chemical cluster model is a powerful tool for describing the phenomena occurring at electrochemical interfaces, and it is also very helpful to deepen our understanding of interfacial structures and reaction processes at the molecular level.

第一章 绪论

§1.1 固体表面量子化学及簇模型方法简介

随着多相催化、表面电化学的快速发展，表面化学已变成急需，成为一门独立的化学学科，被人们高度重视和探索研究。表面量子化学就是用量子化学方法研究表面，以及外来吸附物种与表面的键合作用。目前，表面量子化学方法可以分为两大类：一类是“能带模型”；另一类是“原子簇模型”或称“表面分子模型”。能带模型是通过表面态，即表面上可利用的局部电子能级来描述表面，忽略了各种表面粒子与邻近底物原子之间原子与原子相互作用的微观细节，把吸附质看成是简单的电子给体或受体，向固体能带授受电子。原子簇模型是用一个或几个特定几何构型组成的基质原子来类比固体表面，假定吸附质与一个或几个基质原子相互作用，并按分子轨道理论或其它化学键理论成键，基本上未考虑到固体本体能带结构的影响。很显然，这两种模型都有其优点和缺点。一般地，应该根据研究的对象来选择模型。如果研究的是电子在固体能带与表面粒子之间的转移问题，那么能带模型比较有用，因为它说明了电子的来源。如果期待和关心的只是局部化学作用，则原子簇模型就比较有用些，因为它能说明化学结合的微观详情。但希望计算结果靠近实验，则必须在不忽略固体长程作用的基础上，同时考虑原子间的短程作用。

然而，簇模型本身尚存在着一些内在的缺点，最主要的就是众所周知的收敛问题^[1]。前人对簇模型不断提出了一些改进的方法。如 Nakatsuji

曾提出将簇浸于“电子浴”(electron bath)的想法^[2]；Whitten 提出了一个有效的嵌入簇模型^[3]。该方法是先对吸附物种和表面原子组成的一个小簇之间的局部相互作用进行精确优化，再将整个系统嵌入到更大的簇中以考虑固体本体的影响。Whitten 等已将该模型应用于研究许多表面系统包括解离吸附等现象^[4,5]。减少计算量的第二种途径是对局部的吸附络合物进行全电子处理，而对其余的簇原子用赝势。此外，第三种方法是减少簇的原子数同时设法使其仍能够较合理地定量模拟表面，具体地说就是通过簇内电子的重新分布使电子集中在相互作用强的轨道上，这些轨道在小簇上可能是空的，但在表面上因近邻原子的作用变成了占据轨道，如键准备态原则^[6-8]和徐昕提出的金属态簇模型方法^[9]都属此类方法。

利用簇模型方法类比固体表面，我们所面临的最重要的问题就是一个较小的簇和大块固体表面究竟有多相似，近年的实验^[10,11]表明，小簇及其化学性质极大地依赖于成簇原子的数目，只有当成簇原子数目大于 40 个原子以后，簇的性质才趋近于大块固体，但相应的理论研究则表明^[12]，较小的簇也可能很好地类比表面。

此外，将簇模型应用于电极/溶液界面吸附还面临着：其一如何考虑电极电位或表面电荷以及溶剂介质对界面结构及吸附性质的影响；其二如何将量化计算与传统的电化学模型之间建立联系。

§1.2 处理电极界面的量子化学模型简介

如何在簇模型方法中考虑电场效应乃至定量模拟电场的变化成为簇模型能否成功运用于电极/溶液界面的关键。任何处理带电界面的微观模型必须首先重点考虑电化学极化的两个基本的定性特征：金属的电子功函(electronic work function)的变化（阳极极化时电子功函升高、阴极极化时电子功函降低）以及电子溢出(electron spillover)（阳极极化和阴极极化时电子“尾巴”分别转向和背离金属的离子“骨架”）。1983年 Badiali, Rosinberg 与 Goodisman 首次运用密度函数理论自恰地描述了金属/溶液界面双电层(electrical double layer)的紧密电层部分^[13]。这种方法引申出了许多模型主要针对界面电容现象的理解^[14-20]。此外，密度函数理论目前还用于金属/真空带电界面的原子吸附的研究^[21,22]。

同时分子簇模型也用于描述许多“带电”的电化学界面^[23-36]。模拟带电表面的最简单而且是最自然的方法大概是改变簇/吸附物复合物所带的电子数^[24-27]。An.M. Kuznetsov 等对 $\text{Hg}_7^*\text{H}_2\text{O}^+$ 与 $\text{Hg}_7^*\text{H}_2\text{O}^-$ 系统做了 CNDO/2 计算^[24]。Pacchioni 等用同样的方法在从头算 SCF 基础上模拟了硫氰酸根离子吸附在 Ag(100)表面^[25]。他们的结果均证明了电极电荷显著地影响着吸附能和金属-吸附物的平衡距离。

上述改变簇/吸附物复合物所带的电子数的方法虽然简单明了，但却不能模拟表面电荷的连续变化。为此出现了模拟电极电位的另一种方法，即通过改变轨道电离势(orbital ionization potentials, OIP)从而使得中性金属簇的能级发生简单移动而达到模拟金属电极电位变化的目的^[23,28-31]。这种方法由 Anderson 和 Ray^[28]首次提出，并且已经扩展到许多

电化学界面。但是由于该方法中 OIP 值是作为一种输入参数，实际上是限于半经验的基础上，因而上述文献所有的计算都是在 EHT 水平上进行。

模拟电极电位的第三种方法是将电极极化当作给吸附簇外加一个均匀电场来处理^[32-35]。利用该方法，Pinchuk 等在 CNDO/2 水平上研究了水分子的吸附，以及 Li₄ 簇表面上的(H₂O)₂dimer^[32]；Bagus 等报道了许多系统的从头算自洽场(ab initio SCF)计算的结果，主要研究了电场对吸附分子结构的影响：CN 与 CO 分子吸附在 Cu(100)表面 (利用 Cu₁₀ 模拟)^[33]；F、Cl、Br 原子吸附在 Ag(111)面(Ag₄₃₊₁)^[34,35]等。其研究表明了电场显著影响着吸附键能和金属-吸附物平衡距离；同时他们还计算了相应的频率变化。该方法最主要的优点是可以处理一个相当广的电场变化范围，尽管电极表面仍然是不带电荷的。然而，在实际金属电极的电子“尾巴”附近，双电层区域并不能按线性简单处理，因此，该方法与改变金属簇电荷数的方法的结合被认为是比较有前途的方法。不过，这仍然带来一个令人头疼的问题，即如何模拟连续电荷的变化。因为长期以来发展的量子化学的传统语言都是只能描述整数个电子数目。可喜的是，已经有人^[36]做了模拟金属簇分数电荷的尝试，现将其主要思想概括如下：

根据 Mulliken 集居分析的概念，一个原子的电荷可以采取如下形式表示^[37]：

$$q(A) = z_A - \sum_m^A \dot{\mathbf{a}} P_m - \sum_{m, n}^A \dot{\mathbf{a}} \dot{\mathbf{a}} P_m S_m$$

其中 z_A 是原子核电荷数， S_{ν} 为重叠积分， P_{ν} 是电子密度矩阵， μ ，

ψ 分别表示原子轨道。

根据该文献的主要假设，一个金属簇的密度矩阵被重正化以描述连续的电荷分布 λ ($\lambda = q(A) + \delta q$, 其中 δq 表示一个电荷微小增量)。因此，我们可以把 P_{ν} 表示为 λ 的函数，并且将它按级数展开如下：

$$P_{\nu}(\lambda) = P_{\nu} + \frac{\partial P_{\nu}}{\partial \lambda} \delta q + \dots$$

由 $\lambda = q(A) + \delta q$ ，则 P_{ν} 对 λ 的一阶导数可以表示为：

$$\frac{\partial P_{\nu}}{\partial \lambda} = \frac{\partial P_{\nu}}{\partial q(A)} + \frac{\partial P_{\nu}}{\partial \delta q}$$

可以认为 δq 与 P_{ν} 无关，则容易得到：

$$\frac{\partial P_{\nu}}{\partial \delta q} \gg 1$$

于是最后得到换算的 P_{ν}^* 为：

$$P_{\nu}^* = P_{\nu} + \frac{q_s S}{Ne}$$

其中 e 为电子电量， N 是金属簇中的原子数， S 是簇的“表面”面积， q_s 为表面电荷密度，是作为参数输入的。参考文献[36]基于 ab initio SCF 计算的基础上证明了该方法可以描述电极极化的基本定性特征。

尽管人们目前已在利用簇模型描述带电的电化学界面方面作了许多尝试，但此方面的进展尚难令人满意，仍然有很多艰苦的工作需要理论化学工作者来完成。不过，这个领域看上去如此吸引人，许多新的发现不断产生，预示着不久的将来会有更多更严格的方法和更合理的模

型提出。

§1.3 H/Pt 吸附体系研究现状及存在的问题

过渡金属与氢相互作用是一种基本的重要化学过程，广泛存在于催化反应以及各种工业过程中，其实验和理论研究长期以来是化学工作者非常感兴趣的领域^[38-56]，其中铂作为一种最重要的异相催化剂之一^[38-43]，使得 H/Pt 吸附体系更成为催化研究中的一大热点^[57]。

在电化学中，由于介质水的大量存在，析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)以及H在电极上的吸附一直是电化学研究中的热门问题^[58]，研究 HER 的机理以及氢吸附乃至吸收于金属或合金电极现象对当今电化学表面科学、表面技术以及材料科学领域的许多实际过程如燃料电池、水的电解、有机电合成、腐蚀过程等的应用研究意义重大^[59-66]。由于铂电极是电化学研究中最重要和最常用的惰性电极之一，因而研究 H/Pt 电极系统显得更加重要^[65,66]。

尽管 H 是最简单的原子，H/Pt 吸附体系却远非看起来那么简单，不论是在气相下还是在电化学水溶液中，仍然存在许多甚至是相当基本的问题尚未解决^[63,67-92]。

1.3.1. 气相吸附体系

铂是面心立方密堆结构的金属，其最典型的三个低密勒指数面分别是(111)面、(100)面和(110)面。氢在这三个面可能存在的吸附位多达十余

种，大致可以分为顶位(top site)、桥位(bridge site)、穴位(hollow site)三类，各种可能的吸附位如图 1.1 所示：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库