

氧物种在 NiO(100)面吸附的 DV-X α 簇模型研究*

吕鑫 徐昕 王南钦 张乾二

(厦门大学化学系、固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

摘要 采用在晶体场中嵌入原子簇的量子化学 DV-X α 方法, 计算氧物种 O₂、O₂⁻、O、O⁻、O²⁻等在 NiO(100)面上阳离子吸附质上的吸附行为, 结果表明: 分子氧吸附时, 产生 O₂⁻ (0.24 < δ < 0.88) 吸附基团, 并随着 δ 值的升高, 进一步分解产生 O⁻ 基团; 各种氧物种的吸附都使得吸附位阳离子的氧化态有所升高.

关键词 氧吸附物, NiO(100)面, 嵌入簇, DV-X α 方法, 吸附氧化正离子

NiO 在 CO、烃类的氧化与裂解等反应中均有重要应用. 实验表明^[1], 在上述反应中, NiO 表面的氧物种是重要的中间活性基团, 因此, 研究氧物种在 NiO 表面的吸附行为以及由此引起的 NiO 表面电子结构的变化, 对进一步探索 NiO 的催化作用机理有十分重要的意义. 氧物种/NiO 吸附体系的研究^[2,3]说明, O₂ 在 NiO 表面发生吸附时, 会产生多种吸附形态. 室温下主要存在 O₂⁻ 及 O⁻ 吸附态, 而高温下则以 O⁻ 及 O²⁻ 吸附态为主. 即随着表面向吸附物电子转移程度的加深, 存在形态转变过程: O₂ → O₂⁻ → O⁻ → O₂²⁻ (或 O₂⁻ 晶格化). 对氧物种/NiO 吸附体系的量子化学研究报道尚不多, V. M. Allen 等^[4]采用 Anderson 的 ASED-MO 方法研究 O、CO 在 NiO、FeO、ZnO 等氧化物表面的吸附行为, 试图解释 CO 的氧化机理^[4]. A. B. Kunz 等^[5,6]选用多种表面簇模型来模拟 NiO(100)面的完整及缺陷表面, 较为系统地对 O、O⁻、O²⁻ 等氧物种在不同的表面吸附位上的吸附进行了 *ab initio* 研究, 指出发生 Ni 顶位吸附时, Ni 的 3d 轨道对吸附键的贡献很小, 而 4s、4p 轨道则贡献较大, 并指出缺陷位可引起较强的吸附. 我们曾对小分子 CO、NO、O₂ 等在 NiO(100)面的吸附行为进行量子化学计算并进行了比较^[7], 本文对 O₂、O₂⁻、O、O⁻、O²⁻ 等氧物种在 NiO(100)面的 Ni 顶位吸附进行系统的研究, 计算采用 SCC-DV-X α 嵌入簇方法^[8], 得到了一些有意义的结果.

1 计算模型

实验表明, NiO(100)面几乎不发生表面原子重排, 并可以认为是一种理想的离子晶体, 因而可以选取具有 C_{4v} 对称性的 [NiO₅]⁸⁻ 簇来模拟 NiO(100)面. 为模拟晶体的环境对目标原子簇的作用, 将 [NiO₅]⁸⁻ 簇嵌入一个按照晶格排列的点电荷簇 (PCC) 中. 文献^[9]表明, 对于离子晶体内部, 使用一个不大的 PCC 即可在其中离子位产生一个较为准确的 Madelung 势, 为保证整个体系的电中性, 本文 PCC 取为 7×7×6, 如图 1 所示. 因而整个表面簇可表示为 PCC—[NiO₅]⁸⁻ (简称为 SC), 其中 Ni—O 间距为 R=0.2080 nm (实验值). 当 O₂、

收稿日期: 1994-11-05. 修改稿收到日期: 1995-04-27. 联系人及第一作者: 吕鑫, 男, 25岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金及国家教委博士学科点专项科研基金资助课题.

O_2^- 以一端垂直顶位吸附于 Ni 上时, O—O 键长取 $R_{O-O}=0.1207$ nm(自由分子实验值), 吸附高度 $R'_{Ni-O_n}=0.2480$ nm^[7] (O_n 指近端氧原子). O、O⁻、O²⁻ 等垂直吸附于 Ni 顶位时, 吸附高度 $R''_{Ni-O}=0.2330$ nm^[5].

为分析表面电场在 O_2 分子吸附过程中的作用, 本文还考察了 O_2 分子在表面电场中的行为, 即将表面簇 PCC— $[NiO_5]^{8-}$ 中的 Ni、O 离子也都由点电荷取代来模拟表面电场(以下称 SEF), 计算吸附在其上的 O_2 分子内的成键变化, 并与吸附态 O_2^- 进行比较.

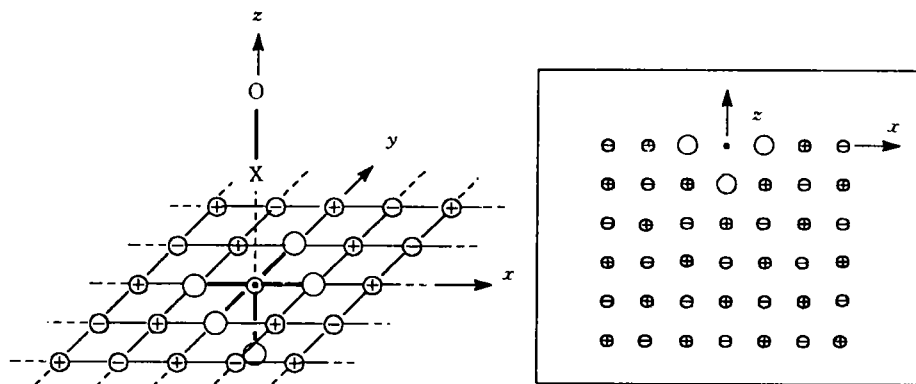


Fig. 1 Embedded cluster model of the chemisorption system

2 结果与讨论

2.1 O_2 、 O_2^- 吸附分析

2.1.1 吸附过程电荷转移情况 由原子集居数的变化情况可知, 在表面电场中, 由于电场的诱导作用, O_2 分子中由远端氧原子 O_t 向近端氧原子 O_n 转移电子, 而产生了诱导偶极; O_2 分子吸附时, 其 σ 空间向表面给予 $0.09 e$, 而其 π 空间接受表面簇反馈的 $0.33 e$, 净结果为吸附氧带 $0.24 e$ 负电荷. 这样, 由表面电场所引起的分子内电荷密度变化难以在吸附体系的原子集居变化中体现出来. O_2^- 在表面簇上吸附时, O_2 基团所带形式电荷为 $0.87 e$.

Table 1 Mulliken populations of O_2 and O_2^- in the calculated systems

States		$O_2(\text{Free})$	O_2/SEF	O_2/SC	O_2^-/SC
O_n	σ	3.000	3.042	2.938	2.907
	π	3.000	3.049	3.169	3.406
	Q	0.000	-0.091	-0.107	-0.313
O_t	σ	3.000	2.958	2.970	3.005
	π	3.000	2.951	3.159	3.559
	Q	0.000	0.091	-0.129	-0.564
Q_{Total}		0.000	0.000	-0.236	-0.877
P_{O-O}	σ	0.297	0.338	0.333	0.267
	π	0.142	0.140	0.044	-0.295
Total		0.439	0.478	0.377	-0.028

2.1.2 吸附过程 O—O 键变化 由表 1 可见, O_2 分子在表面簇上吸附时, 其 O—O 键重叠集居虽然表现为 σ 成键增强, π 成键削弱, 但这并不完全是它与表面正离子间的 σ 给予/ π 反馈作用的结果. 参考 O_2/SEF 体系的相关数据, 不难发现, 在 $O_2/\text{NiO}(100)$ 吸附体系中, 使得吸附 O_2 分子的 O—O 键 σ 成键增强的主要因素应该是表面电场的作用, 而 σ 给予/ π 反馈作用则使得吸附 O_2 分子 O—O 键的 π 成键作用削弱.

O_2^- 吸附时, O—O 键总的键集居为负值(表 1), 表明此时 O—O 键可能断裂. 这里, 由于计算中固定了 O—O 键长, 也由于表面电场对 O—O 键的 σ 成键增强作用, 使得吸附 O_2^- 基团 O—O 键的 σ 键集居比自由分子的降低不多.

2.1.3 吸附键分析 O_2 、 O_2^- 吸附时, 吸附键集居表明(表 2): O_2 与表面吸附位的正离子间形成了一定强度的吸附键, 而 O_2^- 与表面吸附位的正离子间形成的吸附键更强, 这说明吸附 O_2^- 基团中 O—O 键的断裂有利于形成更强的 Ni— O_{ads} 键。

Table 2 Populations of the adsorbed O species (O , O^- , O^{2-}) and the atoms in the surface cluster before and after adsorption

System		SC	SC/ O_2	SC/ O_2^-	SC/O	SC/ O^-	SC/ O^{2-}
O_{ads}	2s				1.996	1.986	1.985
	2p				4.374	4.954	5.691
	Q				-0.370	-0.940	-1.676
Ni	3d	8.239	8.125	8.220	8.121	8.200	8.327
	4s	0.131	0.123	0.090	0.167	0.134	0.083
	4p	0.567	0.637	0.606	0.558	0.533	0.412
	Q	1.063	1.115	1.084	1.154	1.133	1.108
O_1	2s	1.942	1.939	1.942	1.936	1.938	1.944
	2p	5.941	5.905	5.957	5.927	5.965	6.000
	Q	-1.883	-1.844	-1.899	-1.863	-1.903	-1.944
O_2	2s	1.920	1.925	1.926	1.929	1.928	1.932
	2p	5.875	5.834	5.902	5.802	5.894	5.940
	Q	-1.795	-1.759	-1.828	-1.731	-1.822	-1.872
$P_{Ni-O_{ads}}$		0.252	0.309	0.170	0.295	0.270	

综上所述, O_2 在表面上吸附时, 表现为带一定负电荷的 $O_2^{\delta-}$ 吸附态 ($0.24 < \delta < 0.87$), 随着表面向吸附分子电荷转移程度的增大, 即随着 δ 值的升高, $O_2^{\delta-}$ 吸附基团与表面正离子间成键作用增强, 同时, O—O 键的 π 键大幅度削弱, 最后在 π 空间上产生了大于其 σ 成键作用的排斥作用而发生 O—O 键的断裂, 并产生 O^- 吸附基团。

2.2 O 、 O^- 、 O^{2-} 吸附分析

O 、 O^- 、 O^{2-} 吸附的原子集居分析以及各吸附体系中吸附键 Ni— O_{ads} 的键重叠集居数见表 2。由表 2 可见, O^- 吸附时产生的 Ni— O_{ads} 键重叠集居最大, 表明 O^- 吸附所形成吸附键是最强的, 这是低温下能实验检测到 O^- 吸附基团的原因。比较 $O_2^{-0.87}$ 和 $O^{-0.94}$ 吸附态, 其带电量相近, 吸附键 Ni— O_{ads} 的键重叠集居亦相近, 这为 O_2^- 基团中 O—O 键断裂形成 O^- 提供了可能性。尽管 O^{2-} 吸附时形成的吸附键重叠集居比 O^- 吸附的吸附键稍低, 但表明吸附态由 O^- 向 O^{2-} 转变时, 吸附键有由共价性向离子性转变的趋势。

2.3 氧物种吸附对表面簇的影响

氧物种吸附前后, 由表面簇中离子的集居变化情况(表 2)可知:

(1) Ni 离子的 3d、4s、4p 对吸附键均有所贡献。

(2) 氧物种 O_2 、 O_2^- 、 O 、 O^- 、 O^{2-} 等的吸附, 都使得表面簇中 Ni 离子的氧化态升高。而 A. B. Kunz 等对 O 原子在表面簇上吸附的 *ab initio* 计算结果为: Ni 离子的氧化态降低, 且吸附 O 原子向表面给出电子^[6]。我们认为, 如果 O 原子在表面正离子上吸附时给出电子, 那么, 就不可能在表面产生 O^- 吸附基团, 而实验表明了 O^- 吸附基团的存在; 显然, 本文的计算结果是合理的。

参 考 文 献

- 1 Wagner C., Hauffe K.; J. Electrochem., 1938, 44, 172
- 2 Bielanski A., Najbar M.; J. Catal., 1979, 25, 308

- 3 Roberts M. W., Smart R. St. C., *Surf. Sci.*, 1984, **108**: 271
- 4 Allen V. M., Jones W. E., Pacey P. D., *Surf. Sci.*, 1989, **220**: 193
- 5 Blaisdell J. M., Kunz A. B., *Solid State. Commun.*, 1981, **40**: 745
- 6 Blaisdell J. M., Kunz A. B., *Phys. Rev.*, 1984, **B29**: 988
- 7 LU Xin(吕鑫), XU Xin(徐昕), WANG Nan-Qin(王南钦) *et al.*, *Chem. J. of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1995, **3**: 424
- 8 XIAO Shen-Xiu(肖慎修), SUN Ze-Min(孙泽民) *et al.*, *DV-X α Method and Computation Program in Quantum Chemistry(量子化学中的离散变分 X α 方法及计算程序)*, Chengdu, Sichuan University Press, 1986
- 9 Sauer J., *Chem. Rev.*, 1989, **89**: 199

DV-X α Embedded Cluster Studies: Chemisorption of Oxygen Species on NiO(100) Surface

LU Xin*, XU Xin, WANG Nan-Qin, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract Chemisorptions of oxygen species on cation site of NiO(100) surface have been studied by means of DV-X α embedded cluster model calculations. Computational results show that: i) Adsorption of molecular O₂ species results in an adsorption state of O₂²⁻, which subsequently facilitates the dissociation of the O—O bond to give rise to an O⁻ adspecies; ii) the adsorptions of all the investigated oxygen species increase the oxide state of the cations.

Keywords Oxygen adspecies, NiO(100) surface, Embedded cluster DV-X α , Adsorption-induced oxidation of cation.

(Ed.: U, S)

第 46 届国际电化学学会(ISE)年会在厦门举行

第 46 届国际电化学学会(ISE)年会于 1995 年 8 月 28 日至 9 月 1 日在厦门召开;与此同时,由复旦大学主办的第 8 届全国电化学会议亦于 8 月 27 日至 9 月 1 日在厦门大学举行。

本届 ISE 年会由中国厦门大学主办,中国科学院院士、厦门大学田昭武教授任大会主席。会议的主题是“电化学科学技术新进展”,其中包括“电化学界面的原子、分子观”等 8 个学术论题。大会共收到学术论文 912 篇,为历届 ISE 年会之最。论文内容几乎涉及电化学科学和技术各个领域,充分反映了当代电化学科学的新进展。与会代表来自世界 50 个国家,共 830 多人,其中中国代表近 300 名(含台湾 12 人)。其规模之大,亦为历届 ISE 年会所罕见。1992 年诺贝尔化学奖获得者 R. A. Marcus 教授、国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)主席 A. J. Bard 教授及德国 Fritz-Haber 研究所所长 Ertl 教授等应邀出席会议并在大会上作了专题报告,田昭武教授在大会作了“中国电化学进展”报告。各国学者经过 5 天的热烈讨论和交流,认为这是一次“非常具有科学价值、非常精彩和高学术水平的 ISE 年会”。国际电化学学会(ISE)主席 J. W. Schultz 教授在闭幕式上作了总结发言,他说:“本届会议收到的论文在许多领域都提出建设性的科学意见,着重研究了基础电化学,讨论了电化学界感兴趣的 8 个论题,……大会在化学电池和腐蚀方面成功地组织了两个分会场讨论,这一组织方法可为以后 ISE 年会借鉴”。

(下转 1766 页)