

催化现代研究方法

(四)

厦门大学 化学系催化教研室

一九八六年八月

九、多相催化的表面量子化学研究

据有关资料报道，在美国、日本和西欧，化学工业（不包括炼油工业）在国民产值中居于汽车工业、电子工业、钢铁工业和纺织工业之上，名列榜首。另据统计，在现代化学工业和炼油工业中，80%以上使用了催化过程，而在拟投入生产的新化工流程中，估计有90%将采用催化方法。由于这种原因，在美国由催化过程创造的产值约占其国民生产总值的20%，催化已被列为化学学科三个优先发展的前沿领域之一（见C d, EN, Jan. 2, 1984）。必须指出的是，在所有的工业催化过程中，使用固体催化剂的多相催化过程约占85%，这充分说明研究固体催化剂表面和气-固界面的特殊重要性。

最近十多年来，各种谱学（如X-射线光谱、能谱、衍射谱和波谱等）和有关的物理方法越来越广泛地被用来研究固体催化剂的表面组成和结构，反控于在催化剂表面的吸附方式、吸附单层结构和吸附化学键，以及在催化剂中添加组份的化学效应等。这些研究为催化科学许多重要新成就的取得奠定了基础，对于多相催化科学的发展和催化工艺的革新和进步起了极为关键的作用。

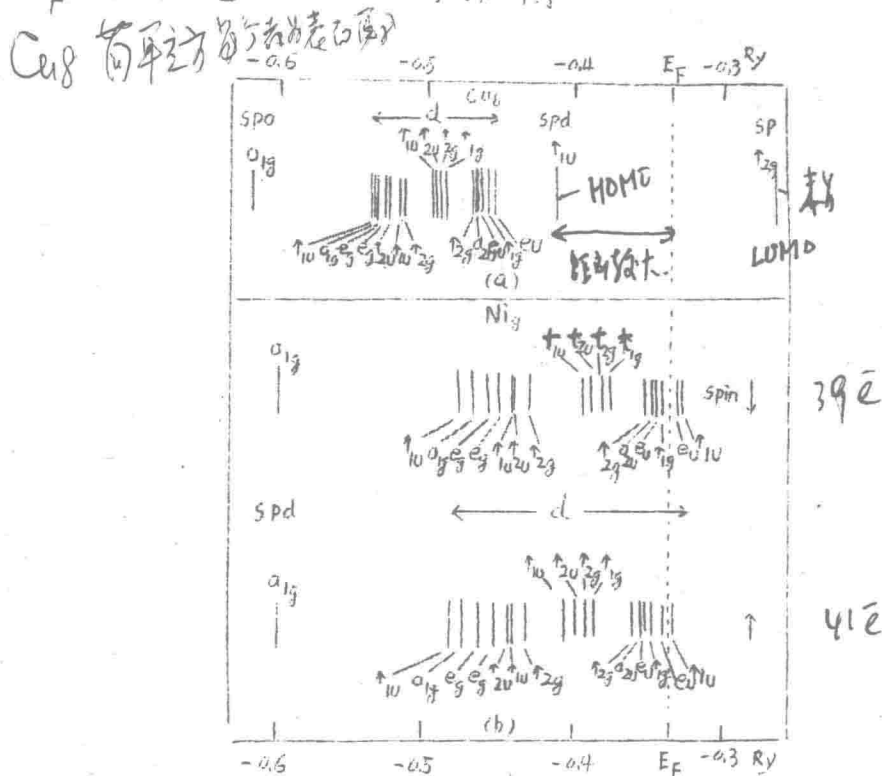
差不多与此同时，由于催化研究工作的推动，表面科学技术和量子化学计算方法的发展，原子簇和固体催化剂（特别是过渡金属催化剂）表面的量子化学研究逐渐活跃起来，国内外许多知名的量子化学家（甚多表面物理学家）纷纷致力于固体催化剂的表面电子结构及其吸附和催化性能的研究。这些理论工作和各种表面检测技术紧密结合，双管齐下，深化了人们对表面微观性质的认识。

下面，我们先对与金属表面（包括原子簇）的吸附和催化性能有关的表面量子化学研究的大致内容及其应用结合实例作扼要介绍，然后分两节简介量子化学计算方法如表面量子化学

计算方法。

9-1 原子簇和过渡金属表面的量子化学研究及其在吸附和催化作用中的应用

Messmer 等⁽¹⁾用自洽的 X_α 散射波方法研究了过渡金属及 IB 族金属原子簇。 Cu_3 原子簇的轨道能级示于图 9-1 (a)，图中轨道按立方 (O_h) 点群的不可约表示标记。总共 88 个电子一直填充到位于 $-0.411 Ry$ 的 t_{1u} 轨道 (HOMO)，LUMO 是位于 $-0.265 Ry$ 的 t_{2g} 。“费米能级” E_F 把满壳轨道和空轨道分隔开来。



轨道能级图

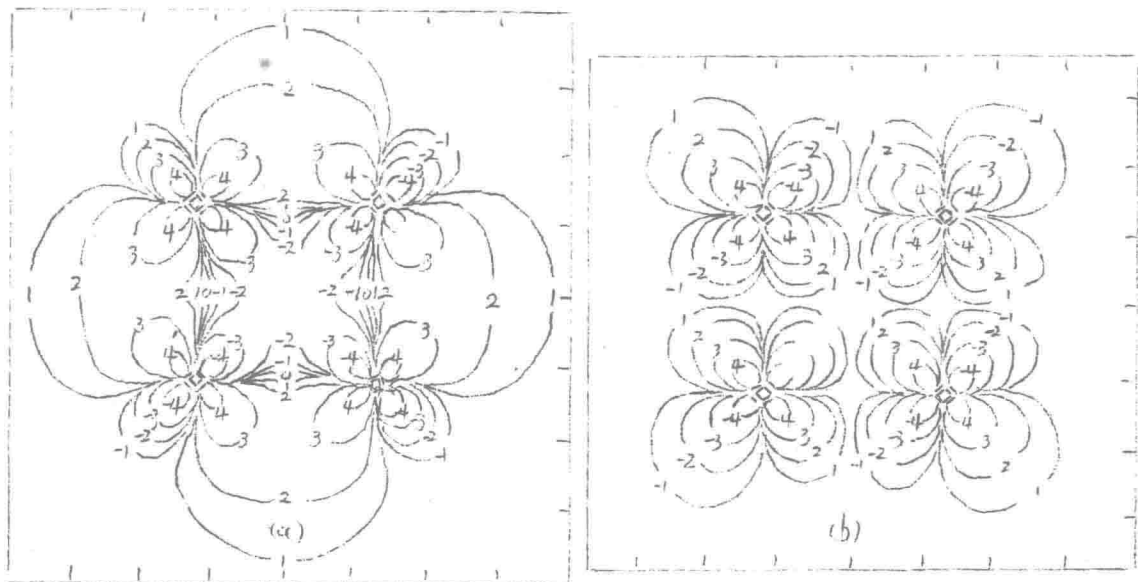
图 9-1

(a) 用 SCF- X_α -SW 方法计算的 Cu_3 立方原子簇的电子能级
 (b) Ni_3 立方原子簇的自旋极化电子能级。与 Cu_3 比较， Ni_3

的d-带位移到较高能级，并有所加宽。

Cu_8 的 a_{1g} 轨道 ($-0.533 Ry$) 和 a_{2u} 轨道 ($-0.467 Ry$) 轮廓图分别示于图 9-2 (a) 和 (b)。由图 9-2 (a) 可以明显看出这个 a_{1g} 轨道的 d 轨道性质，而且在立方体的一个平面内是强成键的。上述 a_{2u} 轨道的 d 特征也是明显的，但是这个轨道在平面内是反键的。在图 9-1 中，位于 -0.6 和 $-0.5 Ry$ 之间的 d 能级对应于成键轨道，位于 -0.5 和 $-0.4 Ry$ 之间的 d 能级则对应于非键或反键轨道。

Cu_8 簇的所有原子都是“表面”原子，因此，图 9-1 和 9-2 分别可以看成是原子簇的“表面态密度”和“表面态”（表面波函数）的一种量度或代表。



可解释为键的态密度即成键态

非成键态

图 9-2 (a) Cu_8 的 a_{1g} 成键轨道 ($-0.533 Ry$) 波函数轮廓图。

(b) Cu_8 的 a_{2u} 反键轨道 ($-0.467 Ry$) 波函数轮廓图。

含有 13 个原子的立方-八面体原子簇 (图 9-3) Cu_{13} , Ni_{13} , Pd_{13} 和 Pt_{13} 的轨道能级图分别示于图 9-4, 9-5, 9-6 和 9-7。这些能级图的比较表明, Cu_{13} 的能级和 Ni_{13} , Pd_{13} 和 Pt_{13} 的能级虽大致相似, 但轨道填充情况和带宽的差别较大。在 Cu_{13} 中, d-带处在最高填充能级 t_{2g} (-0.377 Ry) 之下; 而在另外三种原子簇中, 费米能级处的态密度是高的。因此, Cu_{13} 的 d-带轨道完全为电子充满, Ni_{13} , Pd_{13} 和 Pt_{13} 的最高 d 轨道 a_{1u} 则是空的。此外, 就 Ni_{13} , Pd_{13} 和 Pt_{13} 而言, d-带宽度和 E_F 附近的态密度分别依次增大和降低。

1) 所标位置, 所有原子均为
以立方晶格局部结构。

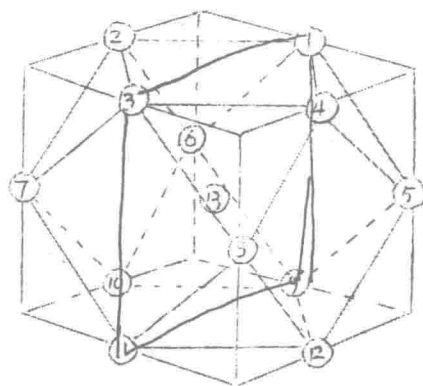


图 9-3. 含 13 个原子的立方-八面体原子簇

9-4

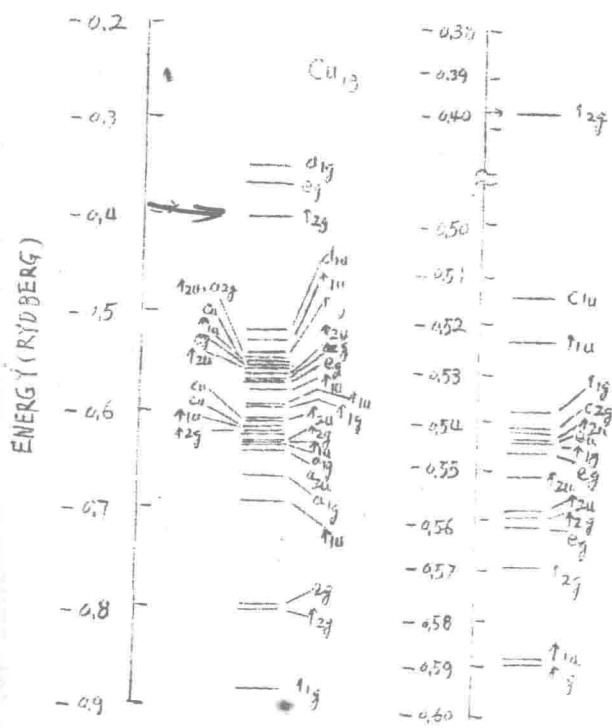


图9-4. Cu_{13} 立方-八面体原子簇的SCF- X_2 -SW电子能级, 箭头指向最高填充能级(下同)

d带与最高j轨道订。

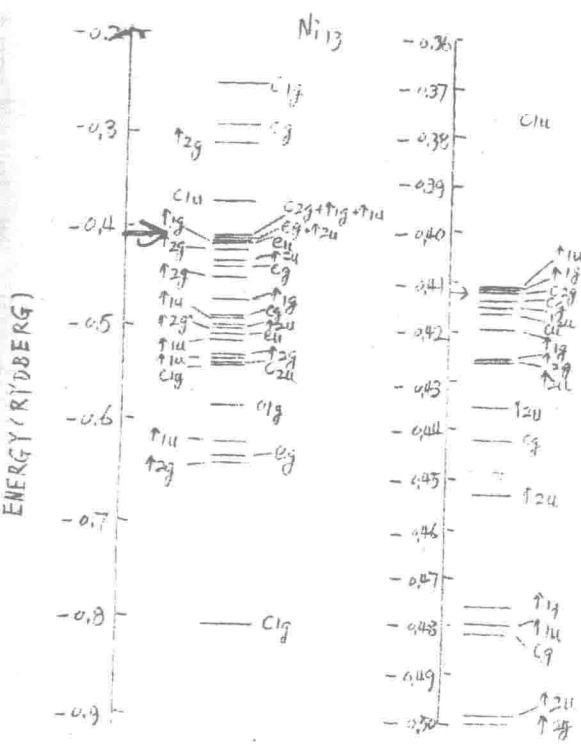


图9-5.

Ni_{13} 立方-八面体原子簇的SCF- X_2 -SW电子能级.

图9-8是 Cu_2 和 Cu_{13} 填充了电子的轨道能级与晶体铜填充电子的密度谱图，说了随着原子簇中原子数的增加，能级分布逐渐逼近能带。 Ni_{13} , Pd_{13} , Pt_{13} , Fe_9 和 Fe_{15} 的能谱，也各自逼近 Ni , Pd , Pt 和 Fe 的能带(图9-9)

电离能随着原子簇中原子数目的增加而减小，如 Fe_9 为 2.9

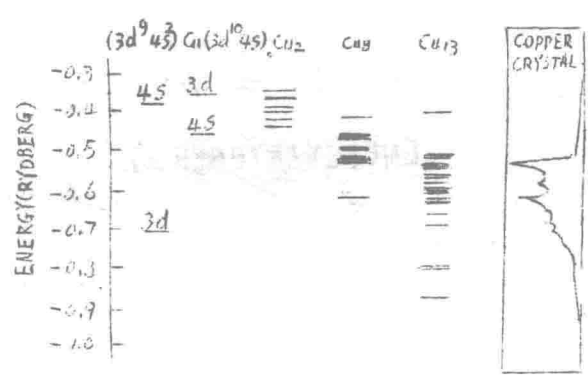
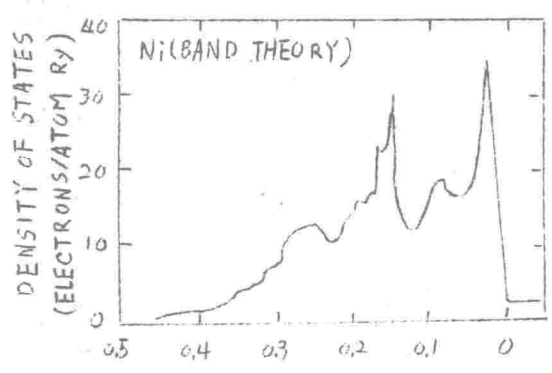


图9-8

eV, Fe_{15} 为 2.5 eV, Fe 的逸出功为 2.2 eV; 又如 Cu_9 为 7.8 eV, Cu_{13} 为 7.3 eV, 而 Cu 的逸出功为 4.7 eV。

原子簇和金属的吸附和催化性能与表面态关系的研究是很重要的。在由 13 个原子组成的立方-八面体原子簇中，轨道可分成两类，一类定域在 12 个等价的面原子上，而中心原子对此没有贡献；另一类轨道在所有 13 个原子上都有分量，或者主要定域在



(紧接下图)

(紧接上图)

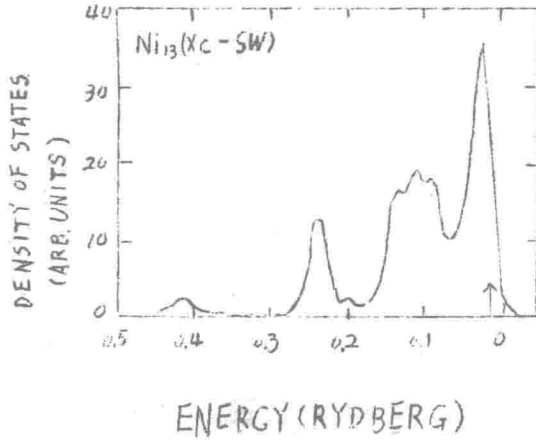


图 9-9

中心原子上。前者称为“面轨道”，后者称为“体轨道”。
 Cu_{13} 和 Ni_{13} 的面轨道和体轨道示于图9-10， Ni_{13} 在费米能级附近的一个填充轨道和一个空轨道的能级图示于图9-11。

这两个能级图有什么差别呢？差别是 Cu_{13} 费米能级附近的态密度小，而 Ni_{13} 费米面附近为态密度大，费米能级附近的态密度大，意味着电子容易丢失或获得，这正是Ni作为某些反应的催化剂的内在条件。当两个分子接触时，如果分子轨道匹配而又重叠，电子可以传递，重叠度越大，电子越易传递，这就要面轨道的延伸度要大，Ni也具备了这一条件。总之，优良

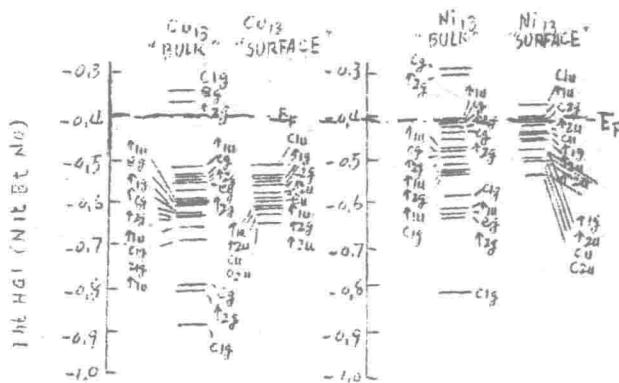


图 9-10

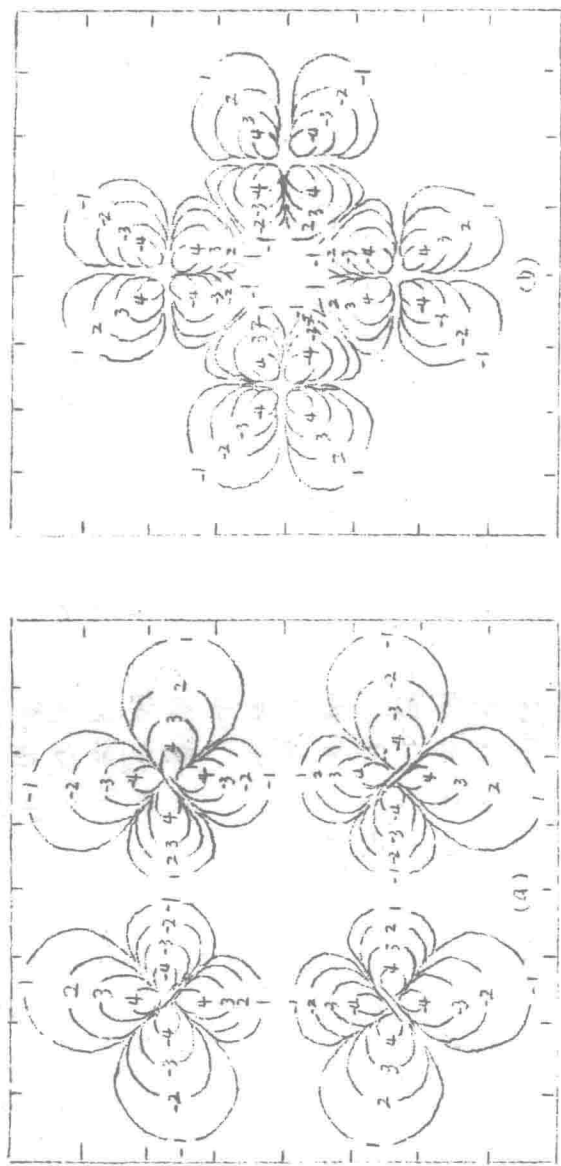


图 9-11

(a) Ni_{13} 填充的 a_{1g} 反键表面轨道 ($-0.413 Ry$) 的轮廓图，
通过图 9-3 中原子 5-8 和 15 的平面。

(b) Ni_{13} 原子簇非填充的 a_{1g} 反键表面轨道 ($-0.376 Ry$)
轮廓图，通过原子 1-4 的平面。

的金属催化剂必须具备的条件为：费米能级附近态密度要大，面轨道多，而且延伸度要大 (2)

SCF- X_{α} 原子簇计算的另一结果是表面原子和中心原子电荷分布的差异 (表 9-1)。从表 9-1 可见，表面原子略带正电荷，这可能是由于与中心原子 (配位数为 12) 有关的

表 9.1 原子簇中表面原子和中心原子的有效电荷

	Cu ₁₃	Ni ₁₃	Pd ₁₃	Pt ₁₃
Δq (中心原子)	-0.515	-0.741	-0.748	-0.936
Δq (表面原子)	+0.043	+0.062	+0.062	+0.078

势阱比表面原子 (配位数较低) 的深。这一结果与表面原子 (或边角原子) 和体相原子间产生所谓“局部电荷”的看法一致。这种从表面边角到体相的电荷转移，实际上也就是降低了表面上边角位置的逸出功，为从金属催化剂表面到吸附质的电荷转移创造了有利条件。另一方面，表面原子微带正电荷也有利于极化或吸引靠近的原子或分子的电子云，即也能说明电子从吸附质到金属催化剂表面的转移。因此，这种看法较之单纯的认为边角的作用仅在于使表面偶极势降低的观点能更全面地说明问题。

Johnson⁽³⁾ 报道了用自旋非限制的 X_{α} 方法对立方体心的铁簇 Fe_9 和 Fe_{15} 的能级计算结果 (图 9-12)，这两种原子簇的能级组合密度与由光电子能谱结果推得的 $\alpha-Fe$ 的态密度是定性相似的。因而可用 Fe_9 为代表进行如下的讨论。

Fe 是氨合成和 F-T 合成的优良催化剂，Pt 不具备这种性质，Ni 虽能起催化作用，但远远赶不上 Fe (甲烷化除外)。这些事实可从图 9-13 得到解释。 Fe_9 的费米能级接近 N_2 和 CO 最低空轨道的程度远比 Pt_{13} 为佳，因此容易将电子授给 N_2 和 CO 的 LUMO。 Ni_{13} 的费米能级虽比 Fe_9 低得不多，但

在费米能级附近的态密度却比Fe₂小。

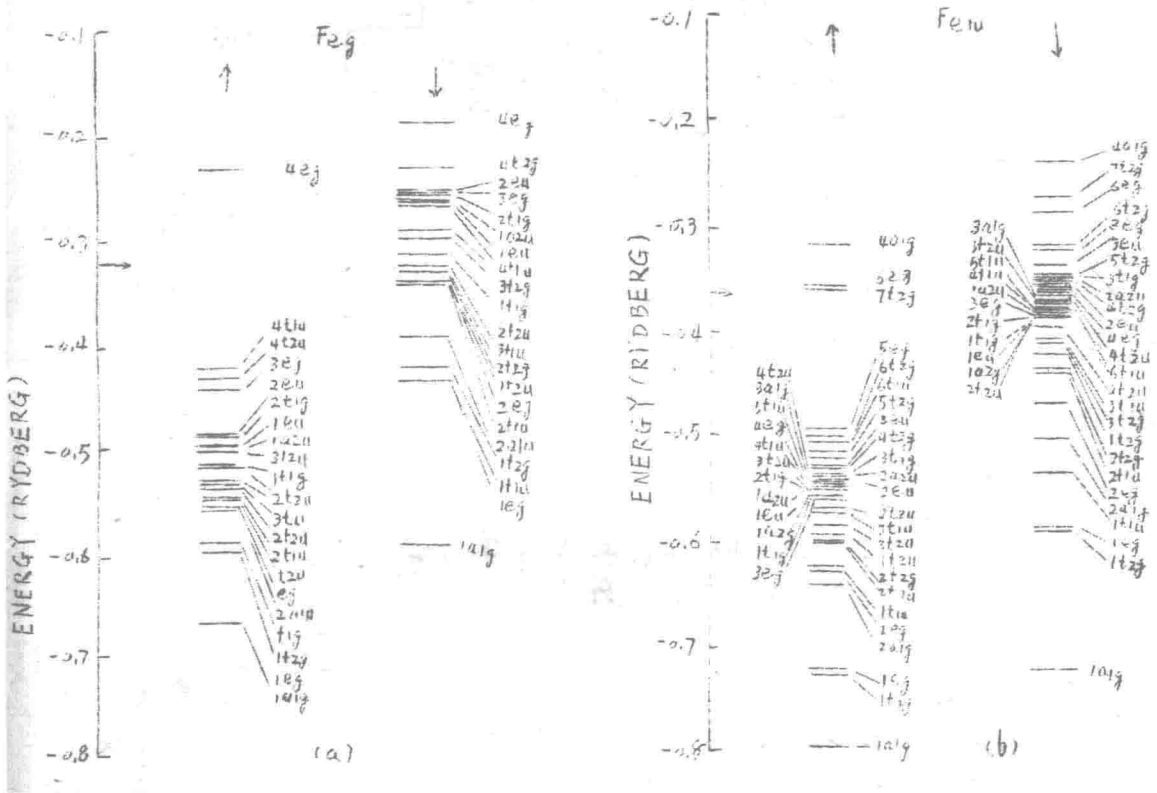
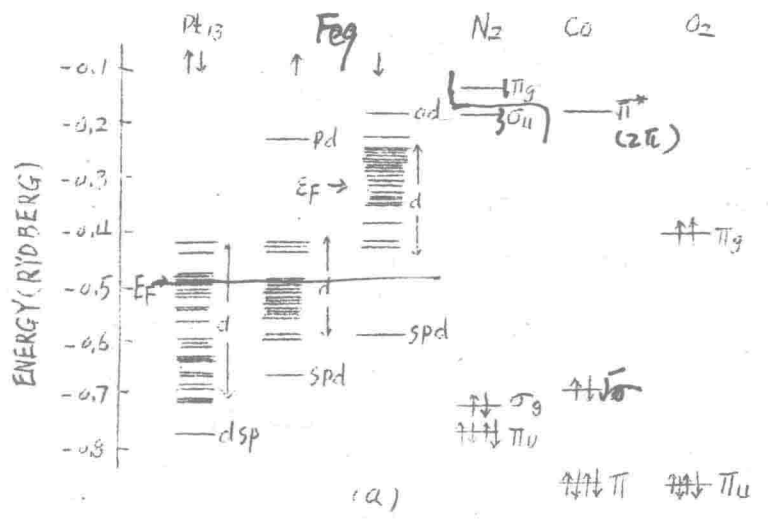


图9-12. (a) Fe₉ 立方体心原子簇的自旋极化 X₂ 轨道能级。
 (b) Fe₁₅ 立方体心原子簇的自旋极化 X₂ 轨道能级。



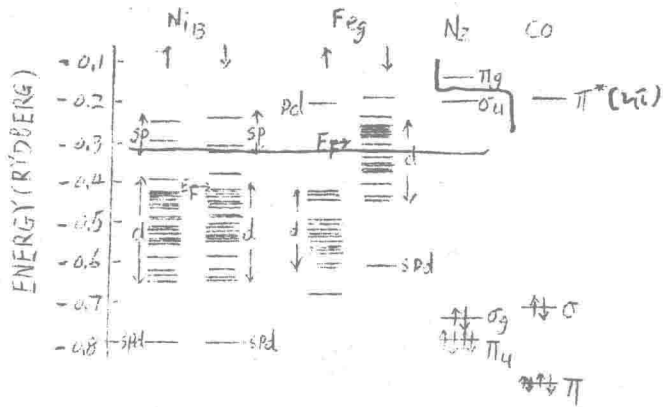


图9-13

- (a) Fe₉ 和 Pt₁₃ 原子簇与 N₂、CO 分子能级的比较。
- (b) Fe₉ 和 Ni₁₃ 原子簇与 N₂、CO 分子能级的比较。

表面量子化学的另一重要内容是对吸附体系（如金属-吸附质体系）中吸附质分子（或其碎片）的落位情况、化学吸附键的性质等进行研究。这方面的一些例子（如通过 H 原子在 Pd 的不同吸附中心上吸附的态密度变化计算值， $\Delta N = (Pd+H) - N(Pd)$ ，与实验结果的比较以确定 H 在 Pd 上的吸附位置等）将在 9-3 进行介绍。

与此有关的应用是通过量子化学计算对金属-吸附质体系的光电子能谱关于谱峰指定的结果⁽⁴⁾（如图 9-14）进行检查⁽⁵⁾（如图 9-15）。

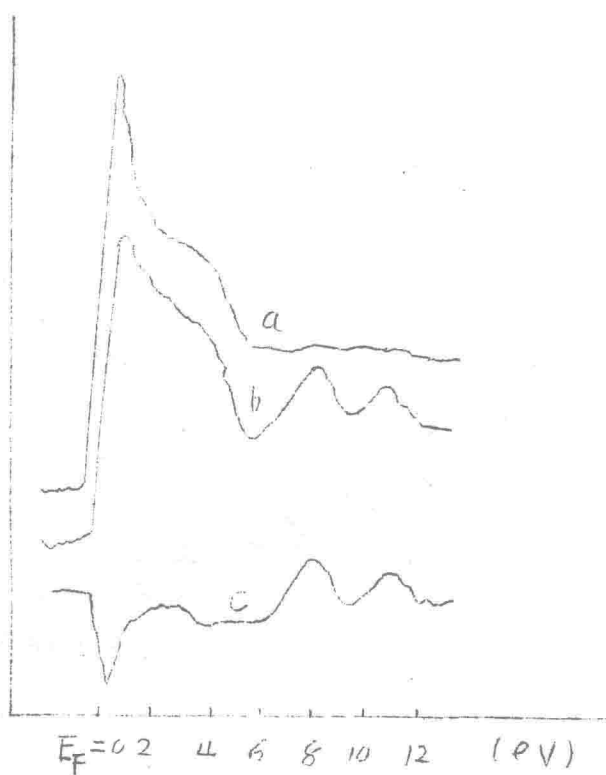


图 9-14 CO 吸附在 Pd(110) 面的 UPD 谱
 a. 洁净表面,
 b. 吸附 CO,
 c. (b-a) 差谱

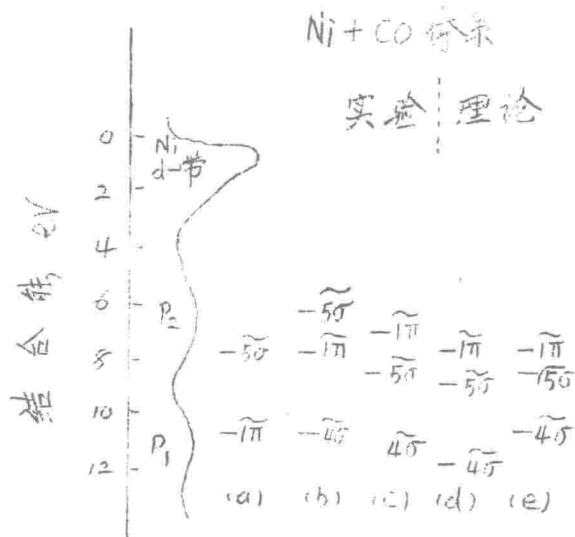


图 9-15 CO 吸附在 Ni 上的理论计算与光电子能谱实验结果的比较

- (a) Eastman 和 Cashion (1971);
- (b) Gustafsson et al (1975);
- (c) Williams et al (1976);
- (d) Batra 和 Bagus (1975);
- (e) Kasowski (1976).

9-2 有关分子及原子簇化合物的量子化学计算方法简介

(1) Hartree-Fock 方程及自洽场近似

微观粒子的运动遵循量子力学的基本原理，对于由若干个原子核为骨架所构成的多电子分子体系，当忽略自旋-轨道，自旋-自旋和相对论效应，并在 Born-Oppenheimer 近似下，Hamilton 算符 \hat{H} 可表示为

$$H = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \sum_j \hat{g}(i, j) \quad \dots \dots \dots (9.1)$$

其中 $\hat{h}(i)$ 为单电子算符，表示第 i 个电子的动能及与各原子核之间的吸引势。 $\hat{g}(i, j)$ 为双电子算符，表示 (i, j) 两个电子之间的排斥能。再根据轨道近似与费米子反对称要求，多电子体系的波函数可写成 Slater 行列式的形式：

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) \psi_1(r_2) \dots \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_2(r_N) \\ \dots \dots \dots \\ \psi_N(r_1) \psi_N(r_2) \dots \psi_N(r_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_k(r_i)) \quad \dots \dots (9.2)$$

注： r_i 为 $4N$ 维相空间
3 维空间 + 1 维自旋

其中 r_i 表示第 i 个电子的空间坐标 r 和自旋坐标 s_i ， $\psi_k(r_i)$ 是正交归一化的单电子波函数，即分子轨道。该体系的总能量：

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \sum_n E_n + \sum_{m < n} \sum_{l < n} J_{mn} - \sum_{m < n} \sum_{l < n} K_{mn} \quad \dots (9.3)$$

其中第一个和代表诸电子总动能以及电子与核间吸引的总势能。第二个和表示电子间的库仑排斥能，第三项求和遍及所有自旋相同的电子，是 Fermi 交换能。

根据变分原理，若调整诸分子轨道 ψ ，使电子总能量 E 取

极小值，则 N 个电子体系的波函数将是较好的近似波函数。这组 ψ_i 就是较好的近似轨道。欲求 E 的极小值，则 E 对 ψ_i 的变分要为零。加上分子轨道正交归一化的条件，就成为一个条件极值的问题。根据 Lagrange 不定乘子求条件极值的方法，可将多电子的哈密顿算符分解为等效的单电子 Fock 算符，得到简单形式 Hartree — Fock 方程：

$$h^{HF} \psi_i(1) = E_i^{HF} \psi_i(1) \quad (9.4)$$

Hartree — Fock 算符：

$$h^{HF} = H_1^N + \sum_j J_j - \sum_j' K_j \quad (9.5)$$

J_j 与 K_j 分别为库仑与交换算符，其定义为：

$$J_j \psi_i(1) = \left\{ \int \psi_j^*(2) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi_i(1) \quad (9.6)$$

$$K_j \psi_i(1) = \left\{ \int \psi_j^*(2) \psi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi_j(1) \quad (9.7)$$

为了得到分子轨道 ψ_i ，须求解 Hartree — Fock 方程 (9.4)，但 h^{HF} 含有 J 和 K ，是由待求的 ψ_i 定义的，因此，需要用迭代的方法解 Hartree — Fock 方程。即先假定一组试探轨道 $\psi_i^{(1)}$ ，用 $\psi_i^{(1)}$ 写出 h^{HF} ，解 Hartree — Fock 方程得到一组新轨道 $\psi_i^{(2)}$ ，再用 $\psi_i^{(2)}$ 写出新的 $h^{HF(2)}$ ，再解 Hartree — Fock 方程，得到一组更新的 $\psi_i^{(3)}$ ，……这个迭代过程反复进行，直到进一步迭代时，轨道的变化在给定误差范围内为止。这时就称这些轨道与它们所产生的势场自洽。这种方法称为自洽场方法。自洽场方法及 Hartree — Fock 方程是分子轨道近似计算的理论基础。

Hartree — Fock 方程的解构成正交归一完全函数的集合，也是分子体系所属操作群不可约表示的基函数。这样，通过 Hartree — Fock 方程就把多电子体系的问题转化为单电子体系的问题。

Hartree — Fock 方程中 $\sum_j' K_j$ 这一项，是由于总状态波