



厦门大学南强丛书

XIAMEN DAXUE NANQIANG CONGSHU

■【第四辑】■

固体表面物理化学 若干研究前沿



万惠霖 等 著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家“十五”重点图书

厦门大学南强丛书

【第四辑】

固体表面物理化学 若干研究前沿

万惠霖 等 著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

固体表面物理化学若干研究前沿/万惠霖等著. —厦门:厦门大学出版社,
2006.3

(南强丛书·第4辑)

ISBN 7-5615-2326-2

I. 固… II. 万… III. 物理化学-研究 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 001179 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门大学 邮编:361005)

<http://www.xmupress.com>

xmup@public.xm.fj.cn

福建二新华印刷有限公司印刷

2006年3月第1版 2006年3月第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:44 插页:2

字数:778千字 印数:0 001-2 000册

定价:78.00元

本书如有印装质量问题请寄承印厂调换

南方 生 活



厦门大学《南强丛书》编委会

主任委员:朱崇实

副主任委员:孙世刚 李建发

委员:(按姓氏笔画为序)

万惠霖 王旭 庄宗明 朱崇实 孙世刚

李建发 陈支平 陈金灿 陈福郎 林昌健

周昌乐 洪华生 胡培兆 蒋东明 廖益新

秘书:陈福郎

序

南方之强

厦门大学在 85 年前由著名爱国华侨领袖陈嘉庚先生所创办,有着厚重的文化底蕴和光荣的传统,是中国近代教育史上第一所由华侨出资创办的高等学府。陈嘉庚先生所处的年代,是中国社会最贫穷、最落后,饱受外侮和欺凌的年代。陈嘉庚先生非常想改变这种状况,他明确提出:中国要变化,关键要提高国人素质。要提高国人素质,关键是要办好教育。基于教育救国的理念,陈嘉庚先生毅然个人倾资创办厦门大学,并明确提出要把厦大建成“南方之强”的目标。据我所知,“南方之强”是有典故的,最早是孔夫子的话,被记载在儒家经典《礼记·中庸》中,寓意“宽柔以教”。陈嘉庚先生用这四个字作为厦大的奋斗目标,蕴涵着他对厦门大学的殷切期望,代表着厦门大学师生的志向。因此,厦门大学的校训“自强不息、止于至善”和校歌中咏唱的“吁嗟乎,南方之强!”标明了要使地处中国南方的厦门大学以自己的鲜明特色跻身于世界一流大学之林的目标。用“南强”二字作为本丛书的书眼,我想其意不言自明。

江泽民同志在北大百年校庆中对大学的功能作了很好的概括。作为一所大学,特别是一流大学,“应该是认识未知世界、探求客观真理、为人类解决面临的重大课题提供科学依据的前沿,应该是知识创新、推动科学技术成果向现实生产力转化的重要力量,应该是民族优秀文化与世界先进文明成果交流借鉴的桥梁”。目前,厦门大学是国家“211 工程”、“985 工程”重点建设的高水平大学之

一,历任的党和国家领导人都非常重视和关注厦门大学的建设和发展。邓小平、江泽民等中央领导同志都亲临厦门大学视察,对厦门大学的发展提出了殷切期望。在厦门大学 80 周年校庆时,江泽民同志专门给厦门大学写来贺信,希望厦门大学能够继承和发扬嘉庚精神,把厦门大学办成一所国内外知名的高水平大学。我们要完成这个重大的历史使命,其中很重要的一项工作就是把学校的资源用在最有效提升学术水平上。出版一批高水平、能够反映学术前沿研究成果的学术著作正是这一需要使然。

在厦门大学建校 70 周年之际,厦门大学出版社出版了首辑《南强丛书》,共 15 部学术专著,影响极佳,广受赞誉,为校庆 70 周年献上了一份厚礼。此后,《南强丛书》又出版了数辑,使得《南强丛书》成为厦大的一个学术品牌。值此建校 85 周年之际,再遴选出一批优秀之作作为《南强丛书》出版,是全校师生员工的一个愿望。入选这批厦门大学《南强丛书》的著作多为本校优势学科、特色学科的前沿研究成果。著作者中有中科院院士、文科资深教授,有全国重点学科的学术带头人,有新近在学界崭露头角的新秀,他们都在各自的学术领域中受到瞩目。这批学术著作的出版,为厦门大学 85 周年校庆增添了喜悦和光彩。

大学出版社对大学的教学科研可以起到重要的推动作用,可以促进它所在大学整体学术水平的提升。在 80 多年前,厦门大学就把“研究高深学术,养成专门人才,阐扬世界文化”作为自己的三大任务。厦门大学出版社作为厦门大学的有机组成部分,它的目标与大学的发展目标是相一致的。学校一直把出版社作为教学科研的一个重要的支撑条件,在努力提高它的水平和影响力的过程中,真正使出版社成为厦门大学的一个窗口。厦门大学《南强丛书》的出版汇聚了著作者及厦门大学出版社所有同仁的心血与汗水,为厦门大学的建设与发展作出了一份特有的贡献,我要借此机会表示我由衷的感谢。我期望厦门大学《南强丛书》不仅在国内学术界产生反响,更希望其影响被及海外,在世界各地都能看到它的身影。这是我,也是全校师生的共同心愿。

厦 门 大 学 校 长 朱崇实
《南强丛书》编委会主任

2006 年 2 月 28 日

前 言

正巧在 20 年前,即 1986 年 3 月,由蔡启瑞、田昭武和张乾二三位先生为学术带头人的厦门大学物理化学学科,通过了受国家计委等部门委派,以化学大师、国家自然科学基金委首届主任唐敖庆先生领衔的专家组关于建立国家重点实验室的论证。该实验室名称由蔡、田、张三位先生字斟句酌、择词取义而定为“固体表面物理化学”国家重点实验室,并得到专家组的认可与赞赏。这个名称涵盖了厦门大学物理化学三个优势分支学科——催化化学、电化学、结构与量子化学——的主要研究共性和特色,也是本书名蕴意之渊源。

物理化学是化学中最活跃的学科分支。固体表面物理化学及相关研究领域既是物理化学学科中如上所述某些分支学科的结合部,又是该学科与若干相邻学科(如表面科学、材料科学、生命科学、化学工程科学)的交汇点。在世纪交替之际和跨入新世纪之后,国际应用化学协会(IUPAC)及美国、日本和欧盟各国的化学科学组织,纷纷编写出版了一系列进展与展望性的文章和专著,其中相当部分直接或间接涉及物理化学及其分支学科方向。特别应指出的是,在 2004 年召开的第 5 届国际化学与化工会议上,时任美国化学会主席 Charles P. Casey 教授在题为“对化学家的挑战”的报告中,提出了他归纳的基础化学对科学和社会有重要影响的 5 个现代成就,需要借助基础化学进展而解决的 5 个社会问题,以及能带来新机遇的基础化学的 5 个进展。这其中有不少是与物理化学直接或密切相关的问题。譬如,在他列举的现代成就中,有烯烃歧化反应、单中心聚合反应和不对称反应等金属有机催化剂,有原子显微镜和单分子光谱仪;在需要解决的社会问题中,涉及到发展可持续能源,环境保护和检测的科学与技术;在进展方面,列举了烃类用分子氧氧化制含氧化合物的选择性催化剂,预测蛋白质折叠和蛋白质间相互作用等非共价相互作用的充分精确和强有力的计算,纳米科学和分子自组装问题等。正如张存浩院士在 2004 年出版的《新世纪的物理化学—学科前沿与展望》中所指出的,“物理化学从 100 多年前诞生的时刻起,就是一门生机勃勃的科学。它始终和自然科学理论的最前沿紧密相连在一起。同时,它又与当前的应用热点密切联系”。

为了促进和推动在固体表面物理化学及相关领域的研究进一步向前发展,2003 年厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室组织了包括 5

位中科院院士和 20 余位教授以及 40 多位在固体表面物理化学及相关研究领域第一线工作多年、对国内外相关研究动态有较全面而深入了解的同仁及研究生,结合自身的研究工作,在理论和基础研究、技术和体系应用研究等层面上,撰写了《固体表面物理化学若干研究前沿》这本专著。初衷是力求在兼顾物理化学中催化化学、电化学、结构与量子化学等分支学科前沿研究领域发展动态的同时,重点反映作者及国际上相关学者在最近 10 余年来在各分支学科的主要进展、发展趋势和最新成就。内容包括:价键理论方法、金属及金属氧化物表面化学吸附与反应、碳纳米管管壁的共价化学、金属催化剂上 N_2 加氢与 CO 加氢的反应机理和离子型化合物助催化剂的作用本质、轻烷分子活化和临氧转化中的某些问题、金属单晶表面电化学与电催化、表面增强拉曼光谱、表面电化学研究中的现场扫描隧道显微技术、表面电化学研究中的现场表面 X 射线衍射技术、空间分辨电化学研究方法、半导体和聚合物电化学、生物大分子电化学、锂离子电池电极材料及电极过程、多壁碳纳米管的催化合成和应用、钌基合成氨催化剂和作用机理、手性金属络合物催化不对称氢化反应、固氮酶与多相不对称催化的手性金属中心、甲烷催化选择氧化制含氧化合物、铈的选择氧化催化作用、催化燃烧技术及其核心催化剂等。书中各章节之间相互独立,而又互有联系、互相交叉。这些论述,对从事物理化学研究的科研人员和高等院校化学、化工类有关专业师生来说,相信有一定的参考价值。

厦门大学出版社的宋文艳编审对编辑和出版本书,自始至终付出了大量的精力和时间,从章节确定、各章内容的审核、最后定稿到多次反复校对等具体细节,无一不倾注了她的心血。在本书即将付梓之际,谨向饱尝编辑工作冷暖甘苦的宋老师致以最诚挚的谢意。

化学系主任袁友珠教授是另一位值得我特别感谢的老师。他是作者之一,又受我之托,非常主动、热情、细致地承担了组稿、初审、与出版社联系等工作,往返沟通于作者与编审之间,为本书的出版作出了重要贡献。

我还要在此感谢参与本书写作的老、中、青三代作者,他们分别是我的老师和中、青年同仁,共同为本书展示了新颖的研究成果、深刻而有创意的思维和丰富的信息。担任本书顾问的老师们学识渊博精深,学风严谨诚朴,而且确如卢嘉锡先生生前所赞美的“探迹索隐,老而弥笃”;中青年同仁们多学有所长,且极为勤奋,并已涌现了一批年轻才俊,他们的健康成长是厦门大学化学学科发展的希望,也是老一辈学者们的殷切期盼!

编著科技图书需要知识和执着。限于作者特别是本人的水平,虽经修改

和多次审核,疏误之处在所难免;有的作者交稿较早,一些最新的研究进展憾未能在文中予以反映。所有这些,诚望专家、读者批评、指正。

万惠霖谨识

2006年3月20日于厦门大学

目 录

总序

前言

第 1 章 价键理论方法	1
1.1 引言	1
1.2 价键理论的键表对称群方法	3
1.3 价键理论中的对不变式计算方法	6
1.4 价键组态相互作用方法	10
1.5 XMVB 从头算非正交价键计算程序	14
1.6 共振效应的价键方法研究	17
1.7 S_N2 亲核取代反应	23
1.8 化学反应的价键规则	26
1.9 电子激发态	30
1.10 小 结	31
参考文献	31
第 2 章 簇——表面类比:金属表面化学吸附与反应	35
2.1 引言	35
2.2 簇—表面类比法	37
2.3 键准备态原则(Bond-Prepared Principle)	39
2.4 填隙式电子结构模型(The Interstitial Electron Model, IEM)	43
2.5 金属态簇模型(Metallic Cluster Model)	49
2.6 浸入吸附簇模型(Dipped Adcluster Model, DAM)	55
2.7 小 结	60
参考文献	61
第 3 章 碳纳米管管壁共价化学	65
3.1 引言	65
3.2 1,3-偶极环加成	66

3.3	Diels-Alder 环加成反应	73
3.4	[2+1]环加成反应	75
3.5	O_3O_4 的[2+3]环加成反应	80
3.6	环氧化反应	82
3.7	氟化反应	83
3.8	氯化反应	84
3.9	自由基加成反应	85
	参考文献	87
第4章 金属催化剂上 N_2加氢和 CO 加氢的机理及离子型助催化剂的作用本质		
4.1	引言	96
4.2	过渡金属催化剂上 N_2 加氢反应	101
4.3	金属催化剂上 CO 加氢反应	110
4.4	结束语	124
	参考文献	125
第5章 轻烷活化和临氧催化转化中的某些问题		
5.1	引言	132
5.2	甲烷在过渡金属催化剂上的吸附和解离	133
5.3	轻烷分子 C—H 键在过渡金属化合物上的活化	136
5.4	POM 反应机理与负载型 Rh、Ru 等贵金属催化剂上 O^{2-} 物种浓度的关系	142
5.5	阳离子价态稳定的金属氧化物催化剂上 OCM, ODHE 反应的 活性氧物种及其性能的原位表征和形成机理	152
5.6	轻烷活化和临氧转化的活性和选择性问题的	162
	参考文献	167
第6章 金属单晶表面电化学与电催化		
6.1	引言	175
6.2	表面结晶学基础与金属单晶面电极的制备	176
6.3	金属单晶表面电化学研究	181
6.4	金属单晶表面电化学催化研究	197
6.5	结束语	212
	参考文献	213
第7章 表面增强拉曼光谱		
7.1	引言	227

7.2 SERS 实验	230
7.3 SERS 机理	243
7.4 SERS 研究新进展	257
参考文献	260
第 8 章 表面电化学研究中的现场扫描隧道显微术	272
8.1 引言	272
8.2 STM 的基本原理	274
8.3 仪器和实验方法	276
8.4 固—液界面过程和结构表征	284
8.5 电化学控制下的共振隧穿	297
8.6 针尖—表面相互作用和表面纳米构筑	298
8.7 展 望	301
参考文献	303
第 9 章 现场(原位)表面 X 射线衍射技术	313
9.1 引言	313
9.2 表面 X 射线衍射原理	314
9.3 实验概要	321
9.4 现场(原位)表面结构测定应用举例	322
参考文献	328
第 10 章 空间分辨电化学研究新方法	331
10.1 引言	331
10.2 实验部分	335
10.3 结果与讨论	339
参考文献	349
第 11 章 半导体和导电聚合物电化学	352
11.1 包含表面态的半导体/溶液界面的势垒方程和费米能级钉着效应	352
11.2 导电聚合物的氧化还原态及光电性质	356
11.3 纳米导电聚合物和纳米半导体的电化学构筑和性能	370
11.4 半导体—导电聚合物复合纳米材料的电化学构筑和性能	382
参考文献	395
第 12 章 生物大分子电化学	398
12.1 细胞色素 c 的电子传递机理	398
12.2 DNA 分子的电化学	407

参考文献	432
第 13 章 锂离子电池电极材料及电极过程研究	435
13.1 引言	435
13.2 正极材料	435
13.3 负极材料	457
13.4 展望	463
参考文献	464
第 14 章 多壁碳纳米管的催化合成和应用	477
14.1 引言	477
14.2 碳纳米管的制备	477
14.3 碳纳米管的催化生长机理	481
14.4 多壁碳纳米管的结构及性能表征	493
14.5 碳纳米管的应用研究进展	504
参考文献	517
第 15 章 钉基合成氨催化剂和作用机理	525
15.1 引言	525
15.2 第一代铁基氨合成催化剂	527
15.3 第二代钉基氨合成催化剂	530
15.4 钉基氨合成催化剂的理论与实验研究新进展	534
参考文献	546
第 16 章 手性金属络合物催化不对称氢化反应	550
16.1 引言	550
16.2 手性配体	551
16.3 手性金属络合物	554
16.4 手性催化剂在固体表面的化学修饰	556
16.5 手性金属络合物催化不对称氢化	557
参考文献	563
第 17 章 固氮酶与多相不对称催化的手性金属中心	568
17.1 引言	568
17.2 固氮酶催化中的手性金属中心	570
17.3 多相不对称催化中的手性金属中心	576
参考文献	586
第 18 章 甲烷催化选择氧化制含氧化合物	591
18.1 引言	591

18.2 均相催化体系中的甲烷活化及选择氧化反应.....	592
18.3 单加氧酶及其化学模拟	598
18.4 固体催化剂表面的甲烷选择氧化反应.....	602
参考文献.....	611
第 19 章 铈的选择氧化催化作用	615
19.1 引言.....	615
19.2 甲基三氧代铈及其衍生物的选择氧化催化作用.....	616
19.3 负载型氧化铈催化剂的制备、选择氧化性能及其催化作用机理	620
19.4 铈铈复氧化物及其选择氧化性能.....	630
参考文献.....	640
第 20 章 催化燃烧技术及燃烧催化剂的研制	648
20.1 燃烧的环境污染问题及对策.....	648
20.2 催化燃烧技术简介.....	653
20.3 催化燃烧过程的核心催化材料.....	659
参考文献.....	675

第 1 章

价键理论方法

1.1 引 言

电子结构理论大致可分为分子轨道理论和价键理论。两者的最大区别在于,分子轨道理论中所有的轨道都是离域且相互正交的,而价键理论中的轨道则是定域且相互非正交的^[1]。在化学键理论中,一般认为化学键源于成键轨道之间的相互重叠,因此价键理论显然更贴近化学家的思维。然而,价键理论中由于轨道非正交而产生的计算困难严重阻碍了该理论的发展和应用,使得目前的电子结构理论几乎已成了分子轨道理论的同名词。多年来,国际上一些理论小组不畏艰难,在价键理论的发展和推广应用方面取得了明显成绩^[2~6]。在最近的十多年来,国际上对从头算价键理论的兴趣有了显著增强^[7~10]。固然,计算机计算水平的大幅度提升是从头算价键理论方法得以发展的一个原因。但另一方面,对于越来越多的具体化学问题,分子轨道理论计算难以给出确切答案,而从头算价键理论计算则有望解决这些化学问题。显然,后者才是目前推动价键理论的主驱动力。

在分子轨道理论中,研究化学反应途径的最可靠的方法之一是 CASSCF^[11,12],价键自洽场(VBSCF)本质上与 CASSCF 处于同等级别^[13]。由于一个价键波函数可以展开成许多 Slater 行列式的线性组合,而一个 Slater 行列式在分子轨道理论中对应于一个组态(configuration),因此相对于分子轨道理论,价键理论对化学反应途径的研究可以提供非常紧凑而准确的描述。总的来说,分子轨道理论和价键理论各有长处和短处。我们认为,在以下几个研究领域,价键理论可能优于分子轨道理论:(1)分子力学方法中力场的优化;(2)经验和半经验价键方法的发展;(3)分子间电子传递或分子内电子离域对结构和性质的影响;(4)传统化学理论和概念在定量水平上的检验和发展;(5)化学反应和激发态的直观描述。

作为近年来理论化学领域最显著的进展之一,对凝聚态包括溶液和生物

体系的分子模拟正受到越来越多的关注^[14]。一般而言,分子模拟都基于分子力学(MM)方法,其中的力场表示为一些成键和非键作用项的加和^[15]。遗憾的是,对于这些作用项的数学表达形式及其参数缺乏直接的理论和实验的指导 and 检验。例如,虽然目前有很多小组在开发可极化力场^[16],但究竟在蛋白质和 DNA 的模拟过程中极化效应有多重要仍然是一个有待解决的问题。在价键理论中,绝热态或共振结构的波函数可以很方便地构造,其中每一对成键电子都严格地定域在成键区域。这样,对于各作用项如极化和电荷传递等对分子间作用能的贡献都可以定量计算^[17],这些结果对分子力场的检验和优化具有重要意义^[18]。值得一提的是,蛋白质与溶剂之间的电子转移现象缺乏理论和实验研究,因此对此重要性还不甚明了。最近,Thompson 和 Hynes 采用分子力学—价键理论(MM—VB)近似法试图估算在简单氢键体系中的电子转移现象^[19]。

由于价键理论方法可以方便地定义非绝热态波函数,因此我们可以得到完整的非绝热态势能面。对于很多化学反应,整个过程可以用极少数几个共振结构(或非绝热态)来描述。因此通过对于非绝热态和绝热态势能面的比较,我们可以了解化学反应的实质^[20~22]。事实上,甚至对复杂的酶反应,简单的价键思想就显示出十分有意义的价值^[23,24]。但是,价键概念在经验和半经验水平上的每一步推广使用需要得到从头算价键理论计算的仔细考证。

虽然定性的共振论在化学上应用广泛,对一些化学反应本质以及分子结构—活性关系的探索要求对共振效应的定量化。举例来说,传统上一般认为电子的离域效应是羧酸的酸性较相应的脂肪醇高的主因。但是,这一解释受到了 Siggel 和 Thomas 的挑战^[25],他们认为,静电作用才使得羧酸的酸性高于脂肪醇。由于彼此都缺乏有力的证据,这一争执持续了很久^[26],一直到 Hiberty 和 Byrman 发表了从头算价键理论计算的确凿结果^[27]。Hiberty 和 Byrman 的计算证明了电子离域在羧酸根负离子中的重要作用。类似地,我们对丙烯正负离子及其自由基中的电子离域效应的定量价键计算解决了有关这些体系中共振稳定程度的争论。我们的结果显示,在丙烯正负离子中电子离域强度相当,而其根源在于体系中的电荷趋于平均化分布^[28]。

尽管目前从头算价键方法还局限于对较小体系的应用,但我们必须看到这些结果对我们化学理论的发展和建立具有重要的提示和修正作用。简而言之,有限的精确价键计算不仅可以加强简单价键模型的可靠性和合法性,指导半经验价键近似方法的建立和发展,而且可对分子力学势能函数的修正提供重要信息。分子力学势能函数正被广泛应用于对生物体系的理论模拟分析。自 20 世纪 80 年代以来,我们厦门大学的价键小组开始致力于价键理论课题