

H₂ 在 Al₇⁻ 团簇解离吸附的理论研究*

李文杰 杨慧慧 陈宏善[†]

(西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070)

(2012年9月5日收到; 2012年10月23日收到修改稿)

利用高精度从头计算方法研究了 H₂ 分子在 Al₇⁻ 阴离子团簇上的吸附及解离过程, 确定了分子吸附及解离吸附的稳定结构, 并分析了各结构的光电子能谱. 计算表明 H₂ 在 Al₇⁻ 上为弱的物理吸附, 吸附能约为 0.02 eV; 解离过程的能垒约为 0.75 eV. 对团簇及解离吸附结构的态密度与实验得到的光电子能谱的比较表明二者能够很好地符合, 确定 H₂ 与激光烧蚀产生的团簇直接反应时能在 Al₇⁻ 上发生解离.

关键词: Al₇⁻, H₂, 解离吸附, 从头计算

PACS: 36.40.-c, 31.15.A-, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.62.053601

1 引言

随着石油和煤炭等不可再生化石燃料的无限开采, 能源危机对世界的可持续发展提出了严峻的挑战, 同时化石燃料的大量使用导致严重的污染问题. 如何应对能源危机和环境问题已成为当今世界面临的战略性课题, 寻找清洁的可再生能源迫在眉睫. 在研究和开发的新能源中, 氢由于其储量丰富、燃烧值高、无污染, 被誉为 21 世纪的绿色能源. 氢能的利用需解决三个关键问题, 即氢的生产、储运和燃烧^[1,2]. 就目前技术看, 氢燃料电池发展比较成熟^[3-5]. 氢大量存在于化石燃料, 生物质以及水中. 随着化石燃料的枯竭, 利用生物质制氢是一种可能的途径^[6,7]; 但最具前景的大量生产氢的方法仍是利用太阳能解离水, 关于光解水制氢和利用太阳能高温裂解水制氢的发展现状 Nocera^[8] 和 Kodama^[9] 等人做了详尽的评述, 利用太阳能电池解离水的研究最近也取得了突破性进展^[10,11]. 由于 H₂ 分子之间的作用很弱, 液化温度很低 (21 K), 而且氢分子很小容易泄漏, 因此氢的安全高效储运成为制约氢能利用的关键因素^[12-15]. 固体储氢是

最有可能解决氢的安全储运的途径^[16-19], 可以粗略地分为化学储氢和物理储氢. 前者指 H₂ 分子解离后以原子形式与其他材料结合, 典型的有 Li, Na 与 AlH₄, BH₄, NH₂ 形成的化合物^[20,21]; 后者指 H₂ 分子物理吸附在比表面很大的材料表面. 化学储氢可以有很高的储氢密度, 但氢的吸附与脱附需要在较高的温度下进行; 物理吸附由于 H₂ 分子与材料表面的作用很弱, 一般需在较低的温度下储存. 因此目前还没有一种材料能同时具有高的储存密度和良好的热力学及储放动力学性能. 从理论上深入探讨 H₂ 分子与材料的相互作用及解离的机理对于寻找性能优良的储氢材料具有重要意义.

铝是一种廉价的轻质材料. 除了像 LiAlH₄ 这样的体系, 铝团簇对 H₂ 的吸附及解离也引起了人们的广泛兴趣. Cox 等人^[22,23] 利用脉冲团簇束流反应器技术研究了铝团簇 Al_n (n=2—80) 与 D₂ 分子的反应, 发现 Al₆ 团簇的速率常数是最大的, 且只有 Al₆ 和 Al₇ 与 D₂ 具有显著的反应. 理论方面, Upton^[24] 研究了 Al_n (n=2—6) 和 H₂ 分子的相互作用, 表明只有 Al₆ 对 H₂ 的解离是放热的. Kawamura 等人^[25] 对 Al_nH_m (n=1—8; m=1, 2) 和 Al₁₃H 进

* 国家自然科学基金 (批准号: 11164024) 和西北师范大学科技创新工程 (批准号: NWNKJXG03-62) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn

行了从头计算, 给出 Al_nH_2 的结合能都高于 5 eV. Pino 等人 [26] 利用密度泛函理论研究了 H_2 在 Al_n ($n = 2-6$) 团簇上的解离过程, 表明单重态 Al_n 团簇具有最低的能垒, 只有 Al_6 可能使 H_2 分子解离且在低温下发生反应. 最近 Wang 等人 [27] 利用光电子能谱研究了 Al_n^- ($n = 3, 6-15$) 团簇阴离子与 D_2 分子的反应, 结果表明, 对 $n = 9, 11, 13$ 和 15 , D_2 吸附后团簇的光电子能谱基本不变, 对 $n = 8, 12$ 和 14 , 吸附 D_2 后的光电子能谱有明显变化. 而对 $n = 3, 6, 7$ 和 10 , 吸附前后的光电子能谱完全不同, 认为 D_2 可能在这些团簇上解离. 本文用从头算方法研究了 H_2 分子与 Al_7^- 阴离子团簇的相互作用, 计算了 H_2 在 Al_7^- 上的分子吸附及解离过程, 并分析了它们的光电子能谱, 结果表明 H_2 在 Al_7^- 上确实发生了解离.

2 计算方法

我们采用三种不同的方法, 密度泛函理论的 B3LYP [28], 二级微扰理论 [29] (MP2) 和尺寸一致性校正的组态相互作用 [30] (QCISD). 基组采用加入极化函数的双 ζ 6-31G (d, p). 我们还利用较大的基组对 Al_2 的键长、结合能及垂直电离能进行了计算, 结果列在表 1 中. 可以看出三种方法及两种基组的计算结果以及与实验结果都符合的很好. 根据文献中报道的 Al_7 和 Al_7^- 的稳定结构, 对 Al_7^- 阴离子团簇的结构进行完全优化, 选择能量最低的结构作为吸附体, 对 H_2 在其表面的不同吸附方式进行非限制完全优化, 并对 H_2 分子在 Al_7^- 表面的解离过程进行了细致考察. 最后对各结构的态密度与光电子能谱进行了分析比较. 所有计算使用 Gaussian03 程序完成 [31].

表 1 用不同方法对 Al_2 的计算结果并与实验值的比较

	B3LYP		QCISD		MP2		Exp
	6-31G (d)	6-311+G (3df)	6-31G (d)	6-311+G (3df)	6-31G (d)	6-311+G (3df)	
$r/\text{\AA}$	2.76	2.75	2.71	2.72	2.71	2.71	2.701 ^{a)}
E_b/eV	1.32	1.35	1.17	1.26	1.17	1.33	1.34 ^{a)}
AIP	5.86	5.86	5.59	5.82	5.60	5.81	5.989 ^{b)}

a) 文献 [35], b) 文献 [36].

3 结果与讨论

3.1 Al_7^- 团簇的结构

对于 Al_7^- 团簇的结构, 我们参照文献 [25, 32—34] 中给出的 Al_7 中性和阴离子团簇的结构设计了各种可能的结构并对其进行完全优化, 并考虑了不同的自旋多重度. 计算表明单重态的能量较低, 图 1 给出了能量最低的两种异构体. 其中结构 (a) 是在八面体 Al_6 的一个面上覆盖一个 Al 原子, 具有 C_{3v} 对称性, 与文献 [32] 中用 B3LYP/6-311G (2d) 方法给出的 Al_7^- 的最稳定结构一致. 结构 (b) 具有 C_{2v} 对称性, 其中六个铝原子构成一个三棱柱, 另一个铝原子位于三棱柱的一个侧面, 与文献 [34] 中给出的 Al_7^- 的最低能量结构类似. 表 2 列出了 Al_7^- 团

簇的结构参数, 从表中可以看出用三种方法优化得到的两种异构体的几何结构非常一致, 键长的最大差别为 0.05 \AA , 键角的差别在 1° 以内. 表 3 给出了

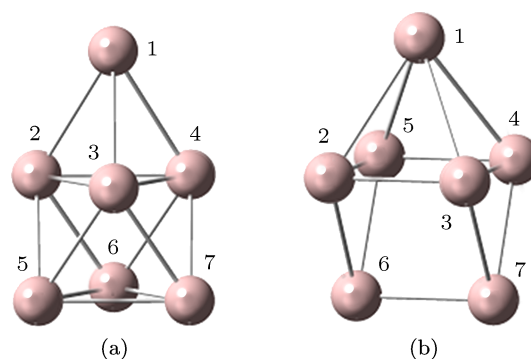


图 1 Al_7^- 团簇的稳定结构

用不同方法计算的 Al_7^- 团簇的结合能 (团簇能量与

组成它的各原子的能量之差). 从表中可以看出用 B3LYP 和 QCISD 得到的能量比较一致, 相比之下 MP2 给出的结合能较大. 但三种方法给出两个异构体的相对稳定性具有很好的一致性, 表明结构 (a) 比结构 (b) 更稳定.

表 2 Al₇ 团簇的结构参数

	键长/Å			键角/(°)		
	B3LYP	QCISD	MP2	B3LYP	QCISD	MP2
(a) r_{1-3}	2.81	2.78	2.76	∠213	58.77	58.96
r_{2-3}	2.76	2.74	2.71	∠123	60.61	60.52
r_{5-6}	2.72	2.70	2.70	∠253	62.97	62.64
r_{2-5}	2.64	2.63	2.63	∠536	61.95	61.78
				∠235	58.51	58.68
				∠356	59.02	59.11
(b) r_{1-3}	2.92	2.90	2.88	∠213	49.94	50.77
r_{2-5}	2.72	2.70	2.68	∠314	54.83	55.37
r_{5-6}	2.65	2.64	2.65	∠123	65.03	64.61
r_{6-7}	2.55	2.54	2.54	∠134	62.59	62.31
r_{2-3}	2.50	2.49	2.50	∠374	61.76	61.51

表 3 Al₇ 团簇稳定结构的结合能 E_b /eV

	B3LYP/6-31G (d, p)	QCISD/6-31G (d, p)	MP2/6-31G (d, p)
(a)	-14.41	-13.82	-17.49
(b)	-14.24	-13.47	-16.88

3.2 H₂ 在 Al₇ 团簇上的分子吸附

选取 Al₇ 的最稳定结构 (a), 我们优化了 H₂ 在该结构上的分子吸附. 因为对称性, 该团簇的不等价位分为: 1) 三种不等价的单个原子; 2) 四种不等价 Al-Al 桥位; 3) 三种不同的面. 我们考虑了 H₂ 以不同取向在这些不等价位上的吸附情况. 对各种初始结构进行完全优化, 得到的稳定结构如图 2 所示. 结果表明, 当 H₂ 分子置于 Al₁-Al₂ 桥位, 和 Al₁-Al₂-Al₃ 面上时, 都得到图 2 的结构 (a), H₂ 垂直吸附在 Al₇ 团簇的顶位 Al₁ 原子上, H₂ 与该原子间的距离为 3.78 Å. 由于 Al₇ 团簇的 HOMO 主要由 Al₁ 的 3p 轨道组成, H₂ 在这个位的吸附最为稳定. 表 4 列出了用不同方法计算的各吸附结构的吸附能 (吸附体系的能量与孤立团簇和 H₂ 分子的能量差). 从表 4 可以看出 H₂ 分子在 Al₇ 团簇上的吸附为弱的物理吸附. 我们也利用 QCISD 和 MP2 方法

作了进一步的计算, MP2 和 QCISD 给出的结合能接近, B3LYP 给出的较小. 由于物理吸附较弱, 势阱的底部较平, 不同方法优化得到的稳定吸附结构也有明显的差别.

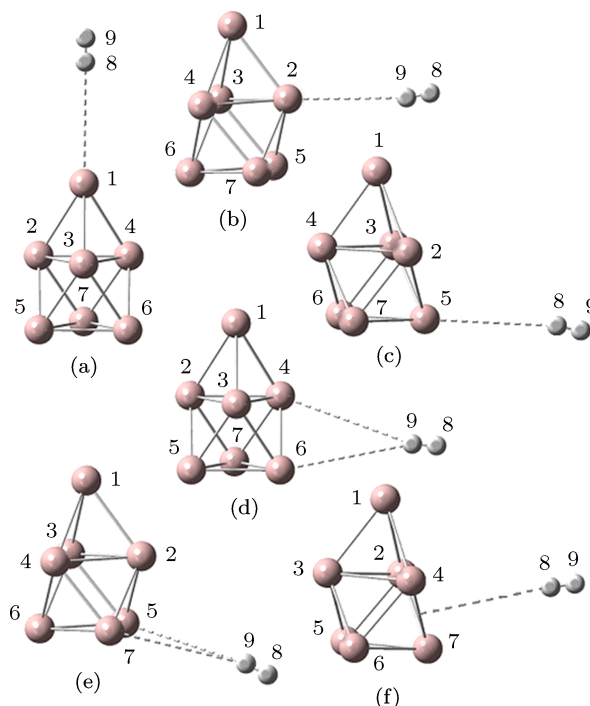


图 2 H₂ 在 Al₇ 团簇上的吸附结构

表 4 H₂ 在 Al₇ 团簇表面的吸附能 E_a /eV

	B3LYP/6-31G (d, p)	QCISD/6-31G (d, p)	MP2/6-31G (d, p)
(a)	-0.023	-0.020	-0.022
(b)	-0.009	-0.016	-0.023
(c)	-0.009	-0.017	-0.022
(d)	-0.011	-0.015	-0.017
(e)	-0.012	-0.016	-0.023
(f)	-0.011	-0.017	-0.022

3.3 H₂ 在 Al₇ 上的解离吸附

我们利用不同的优化方法详细研究了 H₂ 分子在 Al₇ 团簇上的解离过程. 首先我们把两个 H 原子吸附在各个不等价的相邻 Al 原子对上, 进行完全结构优化, 发现优化后团簇的结构发生很大变化, 并且都给出图 3 的结构 (c), 由此确认解离吸附的稳定结构是唯一的. 其次通过控制 H-H 距离进行部分优化, 我们研究了 H₂ 分子的解离过程. 并在能量最高点进行过渡态优化, 通过频率分析保证过渡态

只有一个虚频. 由于 H_2 分子在团簇上为弱的物理吸附, 图 2 中不同吸附结构转化的能垒很低, 计算表明从不同吸附结构开始 H_2 分子解离的势能曲线基本一致. 图 3 和图 4 给出了以图 2a 作为起始结构 H_2 分子的解离过程和对应的能量变化, 所有能量是相对于 Al_7 团簇和 H_2 分子的能量. 当 H-H 键长长拉时, H_2 分子向其近邻的 Al_3 原子移动, 在过渡态 TS_1 时, H-H 键长为 0.99 \AA , 而此时 Al_7 团簇本身发生很大畸变. 过渡态 TS_1 的相对能量为 0.73 eV . 当 H-H 键长进一步拉长时, 得到一个稳定的结构, 如图 3(b), 此时 H-H 距离为 2.66 \AA , 而 Al_7 的结构类似于图 1 的结构 (b), 它的相对能量为 -0.82 eV . 当 H-H 距离继续拉长时, 体系的能量略微升高, 利用过渡态优化方法得到与结构 (b) 很相似的另一个过渡态 TS_2 , 经过 TS_2 后进一步增大 H-H 距离, 团簇的结构再次发生较大的变化, 体系能量明显降低, 并最终到达解离吸附结构 (c), 该结构的相对能量为 -1.35 eV . 我们也利用 QCISD/6-31G (d,p) 方法计算了各稳定结构和过渡态的能量, 结果列在表 5 中, QCISD 计算的能量均比 B3LYP 得到的高一些.

3.4 态密度及光电子能谱

为了将计算结果与光电子能谱的实验结果比较, 我们分析了团簇及各吸附结构的态密度. 图 5 给出了 Al_7 团簇 (图 1 结构 (a)) 的价电子态密度. HOMO 能级在 -2.29 eV 处, 其下为三个很近的能级 (二重简并的 -3.01 eV 和 -3.11 eV), 这 4 个轨道由 Al 的 3p 组成. 由 Al 的 3s 组成的分子轨道的最高能级在 -4.04 eV 处, 而价带底位于 -14.69 eV . 对单个 Al 原子或二聚体, 3s 和 3p 轨道形成的能级差约为 5 eV , 图 5 表明在 Al_7 团簇中由 3s 轨道形成的能级范围有较大展宽, 与 3p 形成的轨道的能差仅约 1 eV . 当 H_2 分子物理吸附在团簇上时, 由于 H_2 分子的轨道与团簇的轨道几乎不发生重叠, 对各吸附结构态密度的分析表明, 团簇的态密度基本不发生变化. 而 H_2 的能级落在团簇价带底下 1 eV 的

位置.

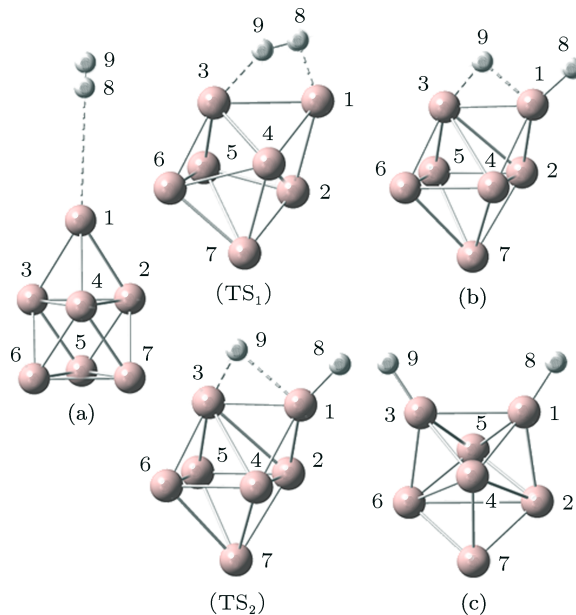


图 3 H_2 在 Al_7 团簇表面的解离过程

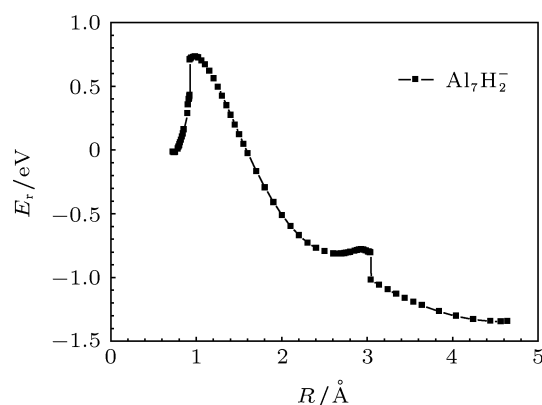


图 4 H_2 在 Al_7 团簇上解离的势能曲线

表 5 H_2 在 Al_7 团簇表面解离的中间产物及过渡态结构的相对能量 E_r/eV

	(a)	(TS1)	(b)	(TS2)	(c)	能垒
B3LYP/6-31G (d, p)	-0.022	0.73	-0.82	-0.78	-1.35	0.75
QCISD/6-31G (d, p)	-0.020	1.03	-0.63	-0.56	-1.13	1.05

根据 Koopmans 定理, 原子或分子轨道的轨道能可近似看作从该轨道电离一个电子的电离能. Koopmans 定理是在冻结轨道下的近似结果, 但由于轨道弛豫的修正能被电子相关修正部分抵消 (电离前的初态较电离后的末态多一个电子, 相关能修正使初态能量有较大的降低, 而轨道弛豫使末态能量降低), 因此, Koopmans 定理在一般情况下是一

个较好的近似. 对于分子或团簇这样的多原子体系, 由于核的弛豫比电子的弛豫慢的多, 电离一个电子后体系的初始几何结构仍是电离前体系的结构, 即电离体系先是处在各个振动激发态, 而后再弛豫到振动基态 (即电离后体系的稳定结构), 因此分子或团簇的电离能分为垂直电离能 (VIP) 和绝热电离能 (AIP). 而根据 Koopmans 定理, 分子或团簇的轨道能即是从该轨道电离一个电子的垂直电离能. 因此态密度中各能级的位置可以和光电子能谱中的峰值位置对应.

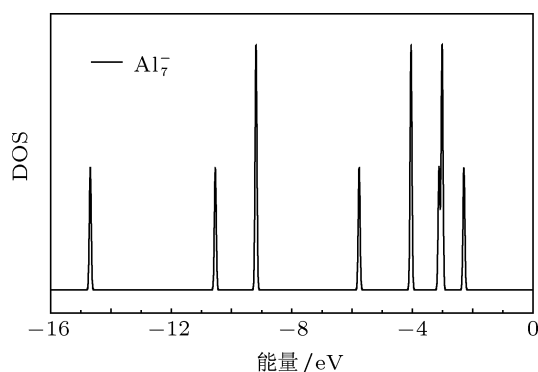


图5 Al_7 团簇的价电子态密度

依据 Franck-Condon 原理, 体系垂直电离的概率最大, 但电离后体系可处在不同的振动激发态, 跃迁概率决定于偶极矩在各初末态之间的矩阵元 (初态波函数为电子基态和振动基态, 末态电子波函数为电离后体系在电离前的几何结构的基态波函数, 振动波函数则为各振动激发态的波函数), 由于电离后体系会处在不同的振动激发态, 且到各激发态的概率不同, 因此光电子能谱的峰位不仅会明显展宽, 其峰形也不能和态密度有很好的对应.

Wang 等人^[27] 测量了 Al_n^- 与 D_2 分子结合后形成的光电子能谱. 我们在图 6 中将 Al_7 及 H_2 在 Al_7 上解离吸附后的态密度与光电子能谱的实验结果进行了比较, 图中实验能谱的分辨率约为 0.1 eV (光电子动能的分辨率 $\Delta E_k/E_k \sim 2.5\%$). 表 6 列出了各结构的电离势与 HOMO 能级, 我们看出 HOMO 能级与垂直电离势符合得很好, 因此图 6 中的态密度未进行平移, 仅是将轨道能改成了正值. 图 6 表明 Al_7 的态密度与光电子能谱能很好地符合. 对于 H_2 解离吸附在 Al_7 上的结构, HOMO 能级在 -2.78 eV 处, 其下 -3.12 eV 和 -3.15 eV 处有两个很近的

能级. 再下面是 -3.50 eV, -3.78 eV 和 -4.23 eV 处的三个能级. 我们看出除 -4.23 eV 的能级略低外, 能级结构和光电子能谱的结果完全一致.

以上比较表明 H_2 分子确实在 Al_7 团簇上发生了解离, 但前面的计算表明 H_2 分子的解离吸附需要越过较高的能垒 (B3LYP 和 QCISD 计算的能垒高度分别为 0.75 eV 和 1.05 eV). Wang^[27] 的实验中是直接用激光烧蚀 10 atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 氖气中的 Al 靶产生团簇并与 D_2 分子发生反应, 产生的团簇可以处在很高的温度. 因此 D_2 分子在 Al_7 上的解离还与实验条件有关.

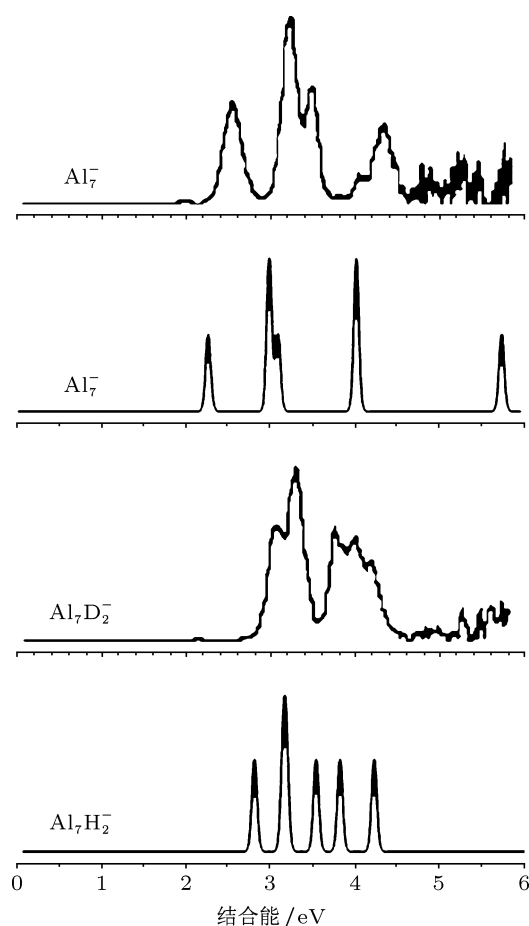


图6 Al_7 和 Al_7H_2^- 的态密度与光电子能谱^[27] 的比较

表6 Al_7 和 Al_7H_2^- 的电离能及 HOMO 能级/eV

	VIP		AIP		HOMO
	B3LYP	QCISD	B3LYP	QCISD	
Al_7	2.31	2.20	1.98	1.95	-2.29
Al_7H_2^-	2.83	2.81	2.76	2.72	-2.78

4 结 论

利用对电子相关进行不同处理的从头计算方法对 H_2 分子在 Al_7^- 阴离子团簇上的吸附及解离过程进行了研究. 计算结果表明 H_2 分子在 Al_7^- 上为弱的物理吸附, 吸附能约为 0.02 eV. 利用不同方法确认解离吸附的结构是惟一的, 解离过程的能垒约

为 0.75 eV. 在冻结轨道近似下, 比较了团簇及解离吸附结构的态密度与实验得到的光电子能谱, 二者能够很好地符合, 确定实验中观测到了 H_2 在 Al_7^- 上的解离吸附; 但考虑到计算给出的解离能垒较高, 实验中观测到 D_2 分子的解离可能与激光烧蚀产生的团簇在高温下直接与 D_2 反应有关.

- [1] Lubitz W, Tumas W 2007 *Chem. Rev.* **107** 3900
- [2] Zhou J J, Chen Y G, Wu Z L, Zhen X, Fang Y C, Gao T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4853 (in Chinese) [周晶晶, 陈云贵, 吴朝玲, 郑欣, 房玉超, 高涛 2009 物理学报 **58** 4853]
- [3] Borup R, Meyers J, Pivovarov B, Kim Y S, Mukundan R, Garland N 2007 *Chem. Rev.* **107** 3904
- [4] Jayashree R S, Mitchell M, Natarajan D, Markoski L J, Kenis P J A 2007 *Langmuir* **23** 6871
- [5] Palo D R, Dagle R A, Holladay J D 2007 *Chem. Rev.* **107** 3992
- [6] Navarro R M, Peña M A, Fierro J L G 2007 *Chem. Rev.* **107** 3952
- [7] Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A 2002 *Nature* **418** 964
- [8] Esswein A J, Nocera D G 2007 *Chem. Rev.* **107** 4022
- [9] Kodama T, Gokon N 2007 *Chem. Rev.* **107** 4048
- [10] Nocera D G 2012 *Accounts of Chemical Research* **45** 767
- [11] Yilanci A, Dincer I, Ozturk H K 2009 *Progress in Energy and Combustion Science* **35** 231
- [12] Mandal T K, Gregory D H 2009 *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **105** 21
- [13] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [14] Eberle U, Felderhoff M, Schüth F 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 6608
- [15] Dai W, Luo J S, Tang Y J, Wang Z Y, Chen S J, Sun W G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1890 (in Chinese) [戴伟, 罗江山, 唐永建, 王朝阳, 陈善俊, 孙卫国 2009 物理学报 **58** 1890]
- [16] Struzhkin V V, Militzer B, Mao W L, Mao Ho-k, Hemley R J 2007 *Chem. Rev.* **107** 4133
- [17] Rowsell J L C, Yaghi O M 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 4670
- [18] Orimo S, Nakamori Y, Eliseo J R, Züttel A, Jensen C M 2007 *Chem. Rev.* **107** 4111
- [19] Ye J Y, Liu Y L, Wang J L, He Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4178 (in Chinese) [叶佳宇, 刘亚丽, 王靖林, 何垚 2010 物理学报 **59** 4178]
- [20] Zhang H, Qi K Z, Zhang G Y, Wu D, Zhu S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8077 (in Chinese) [张辉, 戚克振, 张国英, 吴迪, 朱圣龙 2009 物理学报 **58** 8077]
- [21] Ruan W, Xie An-D, Yu X G, Wu D L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043104
- [22] Cox D M, Trevor D J, Whetten R L, Rohlfing E A, Kaldor A 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4651
- [23] Cox D M, Trevor D J, Whetten R L, Kaldor A 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 421
- [24] Upton T H 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2168
- [25] Kawamura H, Kumar V, Sun Q, Kawazoe Y 2001 *Phys. Rev. B* **65** 045406
- [26] Pino I, Kroes G J, van Hemert M C 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 184304
- [27] Cui L F, Li X, Wang L S 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 054308
- [28] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [29] McDouall J J, Peasley K, Robb M A 1988 *Chem. Phys. Lett.* **148** 183
- [30] Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachari K 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 5968
- [31] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2004 Gaussian 03. Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian Inc.
- [32] Sun J, Lu W C, Wang H, Li Z S, Sun C C 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 2729
- [33] Chen M X, Yan X H 2007 *Chemical Physics Letters* **439** 270
- [34] Rao B K, Jena P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1890
- [35] Harrington J E, Weisshaar J C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 854
- [36] Fu Zh W, Lemire G W, Bishea G A, Morse M D 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8420

Dissociation of H_2 on Al_7^- cluster studied by ab initio calculations*

Li Wen-Jie Yang Hui-Hui Chen Hong-Shan[†]

(College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070, China)

(Received 5 September 2012; revised manuscript received 23 October 2012)

Abstract

With the accurate ab initio method, the adsorption and dissociation process of H_2 molecule on Al_7^- cluster anion are investigated. The stable structures of molecular adsorption and dissociative adsorption are confirmed. The photoelectron spectra of different structures are further analyzed. The calculations indicate that the adsorption of H_2 on Al_7^- is weak physical adsorption with the adsorption energy about 0.02 eV. The investigation of the dissociation process shows that the energy barrier of dissociation is about 0.75 eV. The densities of states of the Al_7^- cluster and the dissociative adsorption complex Al_7H_2^- are in good agreement with those obtained by the photoelectron spectroscopy. It suggests that H_2 can be dissociated when it is absorbed on Al_7^- anions produced by laser ablation.

Keywords: Al_7^- , H_2 , dissociative adsorption, ab initio calculation

PACS: 36.40.-c, 31.15.A-, 68.43.Bc

DOI: 10.7498/aps.62.053601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11164024), and the Northwest Normal University (Grant No. NWNNU-KJCXGC03-62).

[†] Corresponding author. E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn