

H_2O 在 Pt(100) 表面的预吸附态与 高迁移性能*

施 丹 华 曹 培 林

(浙江大学物理系)

1986年4月23日收到

提 要

本文采用 ASED-MO 方法,计算了 H_2O 分子在 Pt(100) 面上不同吸附取向、不同吸附位置时的结合能,以及表面扩散激活能和扩散系数. 计算结果表明, H_2O 分子必须通过氢原子朝向衬底的预吸附态,才能进入氧原子朝向衬底的垂直顶位化学吸附状态. 当 H_2O 分子处于上述预吸附态时,势能面极为平坦,扩散系数大,迁移性高.

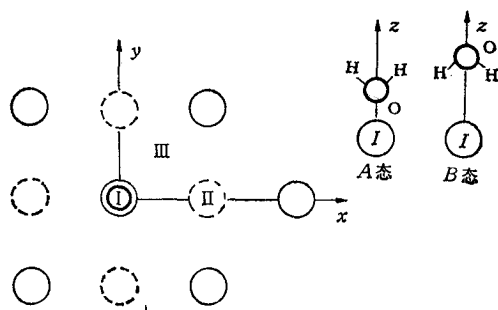
H_2O 在 Pt 表面化学吸附及扩散的研究,对电化学及催化问题均具有重要意义. HREELS 和 UPS 等的实验结果表明^[1-3], H_2O 以分子形式吸附于 Pt 表面,氧原子朝向衬底. 在亚分子单层覆盖度下, H_2O 分子之间就会以氢键互相结合,从而以分子簇或岛的形式存在. 这种 H_2O 分子簇的形成,与 H_2O 分子在上述表面上的高迁移性紧密相关^[1].

从 Anderson 的有关理论计算结果可见^[4], H_2O 分子在 Pt(111) 面上的势能面极不平坦. 顶位化学吸附时的结合能为 0.94 eV, 而其它吸附位的结合能很小,甚至是负的. 这种强烈起伏的势能面,必然使扩散激活能很大 (≥ 0.8 eV), 扩散系数很小. 处于这种化学吸附态下的 H_2O 分子,不可能具有高的表面迁移性. 本文通过对 H_2O 在 Pt(100) 面上的吸附态的详细计算,深入研究 H_2O 在上述表面上高迁移性的物理机构,从而提出一种新的表面扩散模型.

我们用 H_2O Pt10 分子簇模拟 H_2O 分子在 Pt(100) 面上的吸附,如图 1 所示. 之所以选取(100)面是由于上述高迁移性的直接实验结果,是在(100)面上得到的^[1]. 电化学结果表明, H_2O 在 Pt 表面上可能存在两种吸附状态,一种是氧原子朝向衬底,另一种是氢原子朝向衬底^[5]. 我们也采用了这两种模型. 在计算中,我们应用 ASED-MO 方法^[6]. 各原子的基函数用 Slater 波函数,其中 Pt 原子的 d 波函数用双 ζ 型,各原子轨道电离能及 Slater 轨道参数见表 1^[4]. 其中 H 和 O 的电离能参数的选取,使自由 H_2O 分子中的 O—H 键长和能级的计算结果与实验结果相符合.

对于每一吸附位置,包括顶位、桥位、中心位和其它吸附位置,我们计算了各种高度

* 中国科学院科学基金资助的课题.

图1 H_2O $\text{Pt}(100)$ 分子簇中原子排列示意图

1. 大圆实线为第一层 Pt 原子; 大圆虚线为第二层 Pt 原子; 小粗圆为 H_2O 分子。
2. H_2O 分子在 Pt 原子 I 上面为顶位; II 上面为中心位; III 上面为桥位。
3. A 态: H_2O 分子的氧原子朝向衬底; B 态: H_2O 分子的氢原子朝向衬底

表1 各原子轨道电离能及 Slater 轨道参数

原 子	s			p			d					
	n	IP	ζ	n	IP	ζ	n	IP	ζ_1	ζ_2	c_1	c_2
H	1	16.00	1.20									
O	2	28.75	2.246	2	13.47	2.227						
Pt	6	10.50	2.55	6	6.46	2.25	5	11.1	2.396	6.013	0.5715	0.6567

(在两种模型中, 分别是氧原子或氢原子与衬底之间的垂直距离) 下的分子簇总能量。从总能量极小决定在这种吸附位置下的结合能和吸附高度, 其结果列于表 2。对于氧原子朝向衬底的吸附状态(称 A 态)顶位结合能是 0.69 eV, 吸附高度 3.4 a.u., 而对于中心位与桥位, 结合能为负, 与 Anderson 在 $\text{Pt}(111)$ 面上结果相似^[4] (文献[4]中桥位结合能虽是正的, 但很小)。如前所述, 这种形式的势能面, 表面迁移性能肯定很差。在 $\text{Pt}(111)$ 面上, H_2O 分子化学吸附能实验值为 63 kJ/mol, 我们在 (100) 面上的理论结果 66 kJ/mol (即 0.69 eV/分子) 看来是合理的。对于氢原子朝向衬底的吸附状态(B 态), 其特点: 一是结合能小(只有上述 A 态结合能的六分之一左右), 吸附高度大。在 $\text{Pt}(111)$ 面上, 这种 B 态吸附同样存在^[4]; 二是各种位置的结合能变化小, 势能面十分平坦。其势能面的几个主要截面见图 2。 H_2O 分子在表面扩散中所需越过势垒的最大高度仅 0.031 eV, 由此算得^[7]在 150K 时扩散系数为 $0.30 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ 。 这样大的扩散系数表明 H_2O 分子在 B 态

表2 H_2O 在 $\text{Pt}(100)$ 面不同吸附位置下吸附高度 h (单位 a. u.) 和结合能 E_b (单位 eV)

吸附位置		I (顶位)	II (中心位)	III (桥位)	I*II	I*III	II*III
A 态	h	3.36					
	E_b	0.690	▲	▲			
B 态	h	6.0	5.0	5.4	5.5	5.7	5.2
	E_b	0.090	0.121	0.097	0.101	0.091	0.106

注: ▲此位置结合能为负值, 表明 H_2O 分子不可能吸附于这种位置。

I*II 指顶位与中心位之间的中间位置, 其它 II*III, I*III 相类似。

吸附下具有很高的迁移性能。

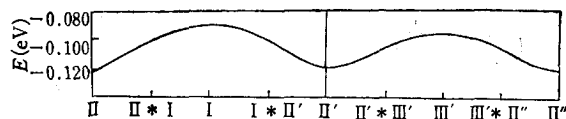


图2 H_2O 分子在 $\text{Pt}(100)$ 面上势能面的几个重要截面
I, II, III, I*II 等说明见图1与表2

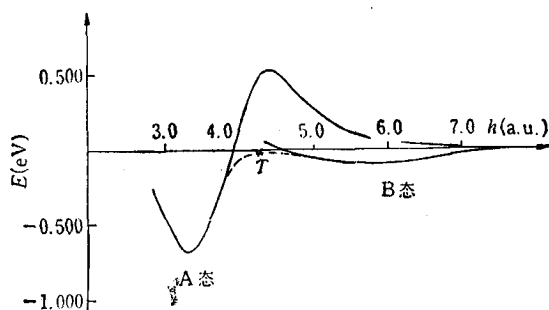


图3 顶位吸附时A态和B态的分子簇总能量 E 随高度 h 的变化

当 H_2O 分子以A态化学吸附于顶位时,我们从 Mulliken 方法计算结果得到 H_2O 分子将有 0.6个电子转移给衬底,与功函数测量的实验结果相一致^[2]。但对于B态吸附, H_2O 分子与衬底之间不存在电子转移(小于 0.02 个电子)。再考虑到甚小的结合能,我们可以认为,这种吸附态是一种物理吸附状态。

图3画出了顶位吸附时A态和B态的分子簇总能量 E 随高度 h 的变化(把高度 h 超过 20.0 a.u. 时的分子簇总能量定为零点)。这个计算结果,不但决定了表2中列出的顶位吸附时的结合能及吸附高度,同时清楚表明,B态是一种预吸附态。 H_2O 分子通过这种预吸附态而进入化学吸附状态。当处于这种预吸附态时, H_2O 分子具有很高的迁移性能。对 H_2O 在 $\text{Fe}(100)$ 面上的吸附,Dwyer也曾假定过存在类似的高迁移性的预吸附态^[3]。处在预吸附态的 H_2O 分子在迁移过程中,既可跳入低能量的A吸附态,也可以跳入其它低能量位置,例如与另一已处于A吸附态的 H_2O 分子成氢键结合而形成 H_2O 分子簇。处于低能量吸附位置的 H_2O 分子也可以通过热激发进入预吸附态,进行表面迁移后而跳回另一低能量吸附位置。

对于A态吸附的 H_2O 分子,我们通过改变(1) O—H 键长;(2) H_2O 分子平面的倾角,即 H_2O 分子对称轴与衬底表面垂线间夹角;(3) H_2O 分子平面与图1中 x 轴之间的夹角,分别计算了各种模型的分子簇总能量。计算结果表明:(1)化学吸附后,O—H 键长减小 0.08 a. u.,变化甚微;(2) H_2O 分子平面垂直衬底,不存在象吸附于 $\text{Cu}(100)$ 顶位后那样发生 70° 的倾斜^[4];(3)变化 H_2O 分子平面与 x 轴之间的夹角 θ ,结合能变化很小,当 $\theta = 45^\circ$ 时,结合能减少 0.05eV。

对于 H_2O 分子如何从预吸附态进入化学吸附态,即氧原子朝向衬底的垂直顶位吸附,可以有两种方式,一是 H_2O 分子整体倒转,二是通过 H_2O 分子内部两个氢原子绕氧原子转动,或是其它更复杂的方式。我们已作了不少计算,看来是通过 H_2O 分子内部两个

氢原子的移动。图 3 中的 T 点是吸附高度 $h = 4.5$ 而 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 角为 146° 时的结合能。由于 ASED 方法计算自由 H_2O 分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 夹角的结果与实验值 104° 偏差较大^[4], 因此, 在图 3 中, 我们仅用虚线示意了 A 态和 B 态之间的过渡。同时, 对于 H_2O 分子间如何以氢键结合成 H_2O 分子簇, 也需要进一步计算研究。

结 论

1. 单个 H_2O 分子在 $\text{Pt}(100)$ 面上的化学吸附是顶位吸附, 氧原子朝向衬底, H_2O 分子对称轴垂直于衬底表面, 且 $\text{O}-\text{H}$ 键长基本保持不变。

2. 在上述表面上, H_2O 分子还存在另一种低结合能的预吸附态, 这时氢原子朝向衬底, 吸附高度较大。

3. 当 H_2O 分子处于上述预吸附态时, 表面扩散系数很大, 迁移性很高。 H_2O 分子在 $\text{Pt}(100)$ 面上的扩散是通过预吸附态进行的。

计算工作是在本校计算中心的 DPS-8 机上完成的, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] H. Ibach and S. Lehwald, *Surface Science*, **91** (1980), 187.
- [2] M. Kiskinova, G. Pirug and H. P. Bonzel, *Surface Science*, **150**(1985), 319.
- [3] B. A. Sexton, *Surface Science*, **94** (1980), 435.
- [4] A. B. Anderson, *Surface Science*, **105** (1981), 159.
- [5] J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry*, (Plenum, New York, 1970), p. 623ff.
- [6] 曹培林、施丹华, 物理学报, **34**(1985), 1291.
CAO Pei-lin, SHI Dan-hua, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 513.
- [7] G. Ehrlich, *CRC Crit. Rev. Solid state Mat. Sci.*, **10** (1982), 391.
- [8] D. J. Dwyer, G. A. Simmons and R. P. Wei, *Surface Science*, **64** (1977), 617.
- [9] M. W. Ribarsky, W. D. Luedtke and Uzi Landman, *Phys. Rev.*, **B32** (1985), 1430.

PRECURSOR STATES AND HIGH MOBILE PROPERTY OF H_2O ON $\text{Pt}(100)$ SURFACE

SHI DAN-HUA CAO PEI-LIN

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

Using ASED-MO method, the binding energies for different adsorption orientations and positions of H_2O molecule on $\text{Pt}(100)$, and the activation energies and coefficient of surface diffusion are calculated. It is found that there are precursor states for H_2O chemisorption, through which the equilibrium geometry via O atom toward substrate on top position is reached. When H_2O molecule is in the precursor states, the potential surface is very flat, the diffusion coefficient is large and the mobility is high.