

光解水的原子尺度机理和量子动力学

申钰田 孟胜

Water photosplitting: Atomistic mechanism and quantum dynamics

Shen Yu-Tian Meng Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 018202 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181312

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181312>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[掺杂对金属-MoS₂ 界面性质调制的第一性原理研究](#)

First principles investigation of the tuning in metal-MoS₂ interface induced by doping

物理学报.2017, 66(11): 118201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118201>

[金纳米棒三聚体中的等离激元诱导透明](#)

Plasmon induced transparency in the trimer of gold nanorods

物理学报.2016, 65(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217801>

[银纳米颗粒及阵列光传输性质的理论研究](#)

Theoretical study on the optical response features of silver nanoparticles and arrays

物理学报.2016, 65(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207802>

[B,P单掺杂和共掺杂石墨烯对 O, O₂, OH 和 OOH 吸附特性的密度泛函研究](#)

Density functional study on the adsorption characteristics of O, O₂, OH, and OOH of B-, P-doped, and B, P codoped graphenes

物理学报.2016, 65(1): 018201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018201>

[Ag-Au 二元纳米微粒吸收谱的计算](#)

Calculation of absorption spectrum of silver-gold bimetallic nanoparticles

物理学报.2014, 63(11): 117802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117802>

专题: 水科学重大关切问题研究

编者按 水是世界中最重要也是最为奇特的物质. 由于水的性质都具有反常的特点, 水的理论和实验研究自身都极具挑战性, 水参与各种物理、地质、化学、生命等过程, 水的科学利用关系着人类的命运, 水科学研究的重大意义是显而易见的. 过去十年来, 中国科学院组织相关研究所投入了可观的人力、物力全方位开展水科学研究, 取得了一批国际水平的研究成果. 本期“水科学重大关切问题研究专辑”收录了中国科学院物理所、化学所、上海应用物理所、国家纳米中心和中国科学技术大学等课题组在最近一段时期的研究论文共 8 篇, 内容涵盖光解水机理、界面水与水中的催化、结合水的定义与量化、限域结构中水与水中物质的运输、生物分子结合水的结构与动力学、水对土壤的调节机制、水合物的结构与利用, 以及用于微观水结构研究的探针显微技术等具有重大关切的课题. 我们希望通过本期水科学专辑的发表引起我国科学界和政府部门对水科学研究的重视, 吸引更多的研究人员开展水科学的研究, 促进水科学研究的蓬勃发展.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 杨国桢)

光解水的原子尺度机理和量子动力学*

申钰田¹⁾ 孟胜^{1)2)†}

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2)(量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2018年7月6日收到; 2018年9月30日收到修改稿)

利用阳光直接将水分解为不含碳的氢气燃料和氧气是面向全球能源危机环保且低成本的解决方案. 得益于电子结构理论和量子模拟方法的进步, 人们已经能够直接研究在纳米颗粒上等离激元诱导光解水过程在原子尺度上的反应机理和超快动力学. 本文简述近年来的相关工作进展. 吸附在氧化物薄膜上的金纳米颗粒很有希望成为水分解的高效新型光催化剂. 在光激发条件下, 水分解反应速率和光强、热电子转移之间有强相关性. 水分解速率不仅取决于光吸收强度, 还受到等离激元量子振动模式的调控. 这对于太阳能光解水器件中纳米颗粒的设计有借鉴意义. 我们发现液态水在金团簇等离激元催化下 100 fs 内就能产生氢气. 超快量子动力学模拟表明, 该过程中场增强起主导作用, 从金属到水反键态的超快电荷转移也扮演着重要角色. 综合这些原子尺度上的量子动力学研究, 我们提出受激水分子中氢原子高速碰撞(速度远远超出其热速度)合成氢分子的“链式反应”机理.

关键词: 光解水, 金纳米颗粒, 量子选择性, 量子动力学

PACS: 82.65.+r, 78.67.Bf, 68.43.Bc, 42.50.Ct

DOI: 10.7498/aps.68.20181312

1 引言

当前人类发展面临严峻的能源危机. 化石燃料作为目前最主要的能源, 其数量有限, 预计会在本世纪内被更加清洁、便宜、可循环的新能源所代

替. 人们迫切期望在数十年内实现 100% 可再生的能源利用. 太阳能取之不尽, 成为未来最具前景的能源选项之一. 只含有氢、氧元素的水在地球上大量存在, 水被光解产生的氢气在燃烧利用后又会产生水, 不仅避免了化石燃料的碳污染, 而且可以循环利用. 若可以实现高效率、低成本、安全、稳定的

* 国家科技重大专项(批准号: 2016YFA0300902, 2015CB921001)、国家自然科学基金(批准号: 11474328, 11290164, 11774396)和中国科学院先导专项(批准号: XDB070301)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: smeng@iphy.ac.cn

能量与水反键轨道匹配对反应速率的影响, 这对于太阳能光解水器件中纳米颗粒的设计有借鉴意义. 我们实现了对浸泡在液态水的 Au_{20} 在光激发下产生氢气过程的直接模拟, 发现场增强起主要作用, 从金到水反键态的超快电荷转移也扮演重要角色. 综合这些原子尺度的量子动力学研究, 我们提出了一种源于多个水分子的氢原子受激发高速碰撞(其速度远远超出热速度)合成氢分子的“链式反应”新机理.

2 金纳米颗粒上水吸附的轨道选择性

2.1 衬底上的金纳米颗粒

利用原位扫描隧道显微镜 (*in-situ* STM), 可直接观察吸附于沉积在金属衬底上的氧化物薄膜上的纳米金团簇的原子构型、电子结构等信息. 在 MgO 双层 (2 monolayers, 2 ML)/Ag(001) 衬底上, 实验发现^[12], 稳定的金纳米小团簇为平面结构, 其含有的金原子数目为一系列的幻数, 如 Au_8 , Au_{14}

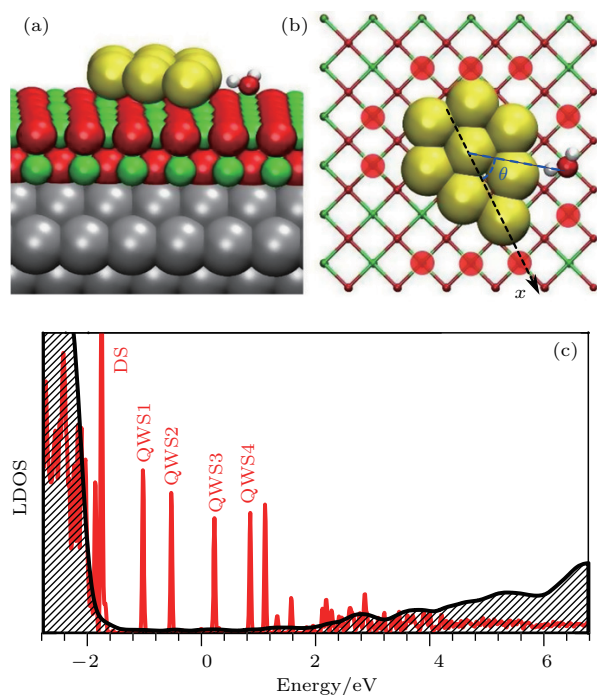


图2 MgO (2 ML)/Ag(001) 上 Au_8 纳米团簇的 (a) 侧视图, (b) 俯视图及可能的吸附位点 (红点), (c) Au_8 纳米团簇 (红线) 及衬底 MgO (黑线) 的局域电子态密度; DS 为 5d 轨道能级, QWS1—QWS4 为量子阱态.

Fig. 2. (a) Side and (b) top views of the planar Au_8 nanoparticle on MgO (2 ML)/Ag(001), together with potential sites for water molecular adsorption (red dots); (c) the electronic local density of states (LDOS) for the Au_8 on MgO (2 ML)/Ag(001).

和 Au_{18} . 对真空中金团簇的模拟也表明 Au_8 相较于 Au_7 和 Au_9 更加稳定. 在完美的 MgO 薄膜上的 Au_8 团簇和真空中最稳定的构型一致, 为平面结构, 团簇中心的金原子吸附在衬底 O 原子的顶位上^[13], 如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 图中还展示了水分子的吸附构型及可能的吸附位点 (红点).

由于纳米尺度的空间限制, 金团簇中的电子会形成量子阱. Au_8 团簇除了 5d 轨道能级 (d orbital states, DS) 外还存在由 s 和 p 电子形成的量子阱态. 图 2(c) 为金团簇和衬底 MgO 的局域电子态密度. 按照能量上升方向, 落入 MgO 能隙中的金团簇的量子阱态, 依次被标记为 QWS1, QWS2, QWS3, QWS4. 对于真空中或体相 MgO 上的 Au_8 团簇, 其 QWS1 会被两个电子占据. 在 $\text{Au}_8@2$ ML MgO/Ag(001) 中, 由于有约 2 个电子从银衬底转移到金团簇, QWS2 也会被占据.

2.2 水分子吸附的轨道选择性

水分子吸附在 Au_8 周围的 MgO 格点上最为稳定, 该位点吸附能高达 600—800 meV. 在离 Au_8 远一点的 MgO 上吸附能比较小, 完美的 MgO 上则只有 360 meV. 在 Au_8 上方的吸附极不可能发生, 这是因为金原子上方水吸附能为 80—140 meV, 中心金原子上仅为 86 meV, 和完整 Au(111) 上水 110 meV 的吸附能相近^[14].

进一步地, 我们发现稳定位点上水吸附能对量子阱态 QWS2 电荷密度具有强烈的正相关性, 如图 3 所示. 它们的角分布 (极坐标如图 2(b)) 大致一致. 自由空间中 Au_8 上的水吸附结果类似, 表明 MgO 衬底的影响起次要作用. 实际上 11 个吸附位点上水分子到镁原子的距离高度约为 2.12—2.14 Å, 几乎没有变化. 这里 Au_8 上的最外层电子填充轨道即 QWS2, 其电子密度呈四瓣结构, 波腹和波节交替. 波腹处高密度的电荷和水的电子云耦合强烈, 故而吸附能高, 波节处反之. 由于分子轨道杂化深受对称性匹配的影响, 波腹处的耦合由水分子的最低未占据分子轨道 (LUMO) 态 (4a1) 主导, 杂化之后反键态能量高于杂化前的 LUMO 态且无电子占据, 体系能量降低, 所以吸附能与 QWS2 能量线性相关. 波节处的耦合则由水分子已占据的最高占据分子轨道 (HOMO) 态 (1b1) 主导, 杂化形成的反键态能量较低, 且已被电子占据, 所以电子占据了成键态和反键态, 体系

能量高于杂化前, 吸附失稳吸附能与 QWS2 能量反线性相关^[13]. 水的吸附构型值得注意: 由于和量子阱态的耦合, 吸附水的 OH 指向带负电的金原子, 使 OH 键长从 0.97 Å 增大到 1.02 Å, 同时缩短 H—Au 距离至 2.27 Å, 有利于被吸附水的分解.

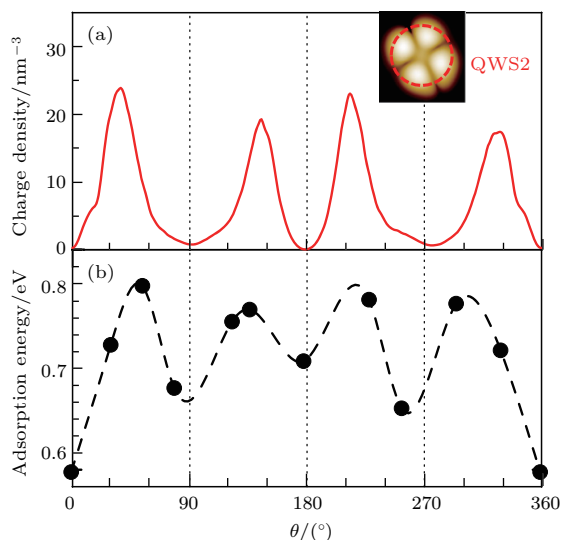


图3 (a) Au_8 团簇的量子阱态 2 在边缘 (红虚线) 处的电荷密度角分布; (b) 水分子吸附能的方向依赖性

Fig. 3. (a) The charge density distribution from the quantum well state 2 at the periphery of Au_8 cluster; (b) orientation dependence of water adsorption energies.

3 原子尺度上水分解产生氢气光解水的步骤

在光照下, Au_8 中产生等离子激元. 通过对 Au_8 光吸收谱的分析, 电子从 DS 带到 QWS3 态的集体激发贡献了第一个主要吸收峰的大部分, 如 Au_8^- 的情况下高达 60.8%. 等离子激元集体振荡阻尼衰减, 产生的热电子大部分分布在 QWS3, 可参与水分解反应. 其中由于水分解过程中又有约 0.6—1.4 e 的电子从银衬底转移到金团簇, 所以反应过程中 QWS3 被填充. 实际上, 氢原子和 QWS3 的结合能高达 2.7 eV, 远大于水与 QWS2 吸附能, 且与水分解的势垒反线性相关^[13]. 在最佳水吸附位点, 处于激发态的金团簇分解水的势垒仅为 170 meV, 低于水分子中不对称 O—H 键振动模式的零点能 (224 meV), 我们推测在光激发条件下水分子能够自发分解.

水分解反应的末态是氢原子吸附在 Au_8 上, OH 离开 Au_8 , 但仍吸附在 MgO 上. 基于 Bader 分析, 产物中氢原子电荷为 -0.04—0.12 e, 近乎中

性, 称为活性氢原子; OH 电荷为 -0.85 e, 为阴离子^[15]. 要得到氢气还需要: 1) 两个氢原子能靠近结合; 2) 不同反应位点对氢原子的不断产生和收集、氢气的收集不能互相干扰; 3) 反应的副产物 OH 也不可以阻碍反应进行.

首先, 因为 Au_8 的催化活性仅取决于量子阱态的局域电荷密度, 已经有一个 H 吸附的位点上还可以再产生第二个 H. 如已经吸附的一个 H 的 S1 位点上, 分解第二个水分子的势垒仅从 1.05 eV 变到 1.06 eV, 几乎没有变化. 甚至与 Au_8 上吸附水形成氢键的相邻水分子也可以被有效地分解, 产生的 H 可以传输到 Au_8 . 在体相 MgO 上这种反应势垒^[16,17] 是 1.07 eV, 势垒与 Au_8 催化的情况类似. 所以同一反应位点上可以实现多个 H 的产生和收集, 有助于氢原子靠近、结合生成氢气.

其次, 活性氢原子在不同吸附位点间可以迁移, 势垒低至 140 meV, 源自不同位点的 H 也易于聚集成氢气. 进一步地, 由于 Au_8 的催化活性、对氢原子的吸附能高度局域, 各位点上持续的水分解反应、氢原子收集互不干扰. 另外, 对反应副产物 OH 在两个水分子间扩散的模拟表明, 扩散的过程中有质子和水及 OH 间快速传输, 类似质子在水二聚体中的转移^[18]. 由于水分子间氢键的助力, 势垒仅有 240 meV, 所以 OH 可以非常容易地扩散、远离反应位点, 不会阻碍后续的水分解. 作为对比, 无氢键的情况下 OH 扩散势垒高达 600 meV.

最后, Au_8 受光激发在 DS 带上产生的空穴由于和 MgO 价带能量匹配, 可以有效地转移到 MgO 中, 再氧化 OH 生成 H_2O_2 或 O_2 . 实际上 MgO 是良好的空穴导体和常规的氧储存材料. 这样电子可以通过 MgO 从 OH 不断地补充到 Au_8 上催化水分解, 实现光解水的完整电荷循环. 至此, 我们确认了在 Au_8 上可以产生并聚集多个活性氢原子, 且活性氢原子易于在各反应位点间迁移.

基于光解水的初步产物, 我们设计了三类反应物 (R), 如图 4:

- 1) 无金团簇的 MgO 表面上两个聚集的 OH;
- 2) Au_8 上吸附在相邻位置的两个活性氢原子;
- 3) Au_8 上吸附在同一位置的单个水分子和活性氢原子^[15].

进而用微调弹性带方法 (nudged elastic band, NEB) 计算中间态 (T) 设计了合成氢气的三种反应路径:

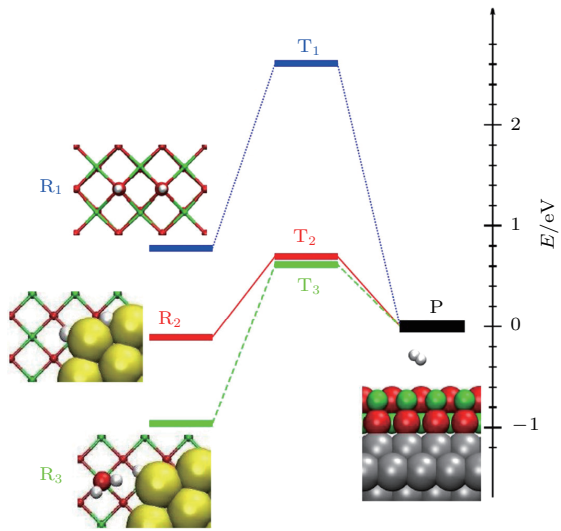


图4 在MgO(2 ML)/Ag(001)上无/有金团簇的情况下产生氢气的反应能级示意图

Fig. 4. Reaction energy profiles for H₂ generation on MgO(2 ML)/Ag(001) without/with the gold cluster.

- 1) 氢原子从氢氧根上断裂、结合成氢分子, 势垒高达1.83 eV, 极不可能发生;
- 2) 一个活性氢原子沿金团簇边缘迁移、与另一个结合成氢分子, 势垒约0.8 eV, 又由于活性氢原子状态接近氢分子, 反应末态仅比初态高0.1 eV, 极有可能发生;
- 3) 水分解出一个氢原子, 与同位点上活性氢原

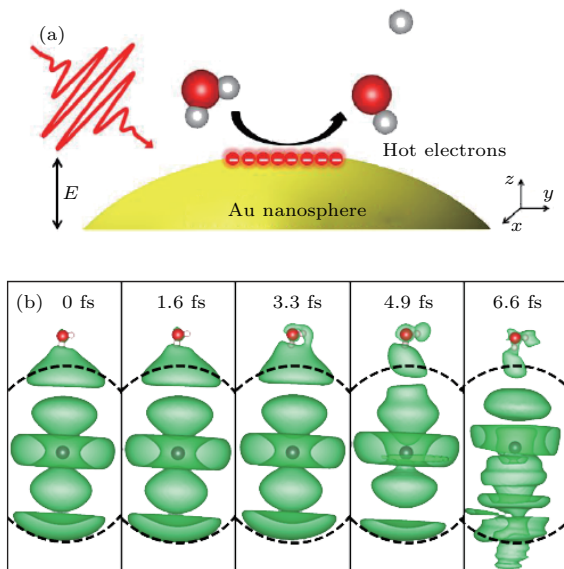


图5 (a) 金纳米球(直径1.9 nm)在沿z极化方向的激光场中, 等离激元诱导水分解的示意图; (b) 费米能级处的电荷密度随时间的演化, 灰点和虚线分别标记纳米颗粒的中心和表面; (c) 外加激光场和 (d) 水的构成原子在z方向与金表面的距离随时间的演化

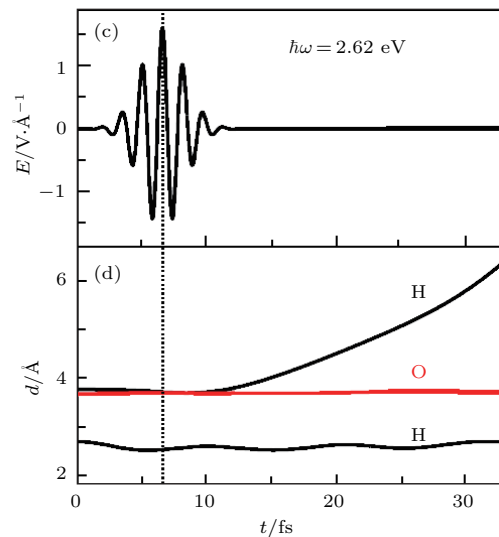
Fig. 5. (a) The schematic showing plasmon-induced water splitting on Au nanosphere ($D = 1.9$ nm) under the laser field polarized in the z direction; (b) snapshots of the simulated time evolution of charge density at the Fermi level, where the grey dot denotes the center of the NP, and the dashed line indicates the NP surface; (c) time evolution of the applied field and (d) atomic distance d of water along the z direction to the Au surface.

子结合生成氢气, 势垒高达1.58 eV, 另外由于初态比末态能量低0.96 eV、更稳定, 反应较难发生.

综上, Au₈光解水产生的氢气可由相邻位点上活性氢原子迁移、结合得到.

4 金纳米颗粒催化下光诱导水分解产生氢气的量子动力学

为了在以上静态计算的基础上更直接地研究光解水微观反应过程, 我们使用含时密度泛函的方法研究了金纳米颗粒催化光解水合成氢气的量子动力学过程. 虽然MgO衬底可以降低水分解的势垒, 由于其能隙 > 6 eV而无法有效吸收太阳光或参与太阳光驱动的反应, 我们为简化和降低计算量不再模拟MgO衬底. 首先探索了球形金纳米颗粒在超快激光作用下如何催化水分解过程^[19], 如图5(a). 其中金纳米球直径1.9 nm, 合理地采用正负电荷平均分布的凝胶模型^[20]. 在初始时刻, 水分子距离纳米颗粒约3.7 Å, 一个氢原子指向纳米颗粒. 激光场采用电场为 z 方向(即水分子和金颗粒中心的连线方向)的高斯波包, 如图5(c). 设纳米金球的中心处为 $z = 0$. 采用的激光频率 $h\omega = 2.62$ eV, 能够匹配纳米金球的主要光吸收峰.



此频率和实验上埋在铝中平均粒径为1.9 nm的金纳米颗粒具有2.60 eV的吸收峰相符合^[7]. 水在金纳米球上对激光场的响应过程如图5(d)中所描述^[19]. 在模拟的30 fs内, 氧原子几乎静止不动, 而指向金的氢原子以约10 fs的周期振动. 另一氢原子的高度则在振动10 fs后逐渐从3.7 Å升高到33 fs的6.4 Å, 对应的OH距离从1.12 Å升至2.84 Å, 意味着水在30 fs内分解为H和OH. 作为对照, 无金纳米球的情况下, 激光场只能使水中两个OH间持续振动而无分解现象发生. 若激光强度低于临界值, 亦无水分解.

为研究光激发过程的本质, 我们给出了系统在费米能级处电荷密度随时间的演化, 如图5(b). 在0 fs, 水分子上几乎没有电荷分布, 3.3 fs后一小部分电荷自金纳米球逐渐转移到水分子, 表明金纳米球和水分子轨道开始杂化混合. 至此, 我们直接证明了金纳米颗粒上的光解水由光激发导致. 具体来说, 光激发金纳米颗粒诱导等离激元, 随后等离激元衰减产生热电子, 能量匹配的热电子注入水的反键轨道促使水分解.

为研究金纳米颗粒光解水产生氢气的动力学,

我们升级计算模型, 以可合成、高稳定性、正四面体结构的Au₂₀纳米颗粒^[11,21]环绕吸附52个水分子来模拟液态水环境. 初始构型由300 K下分子动力学模拟得到. 外加激光场频率为2.81 eV, 可匹配此体系在见光范围内的吸收峰. 水分解需要光强高于阈值, 且在0.24 J/cm²的模拟光强范围内分解速率几乎与光强成线性关系, 说明水分解是单光子过程. 水分解速率对光频的依赖与体系光吸收谱大致符合, 说明水分解由Au₈等离激元主导, 与之前的实验符合^[22-24].

激光场诱导等离激元极化场, 由于表面上有电荷富集, 金团簇附近局域电场大大增强. 其在外电场同向尖角处最大, 可高达外电场的7.0倍. 此尖角附近吸附的水分子在电场的强烈震荡下可放出一个H. 对于所在吸附位置电场震荡稍逊的水分子, 若自金颗粒到水分子的反键轨道上有热电子转入, 亦可以分解. 在不同强度的激光场下, 我们都观察到了氢气的合成^[25], 如图6(a)所示. 峰值电场强度 $E_{\max} = 2.90$ V/Å的情况下, 有3个氢分子生成.

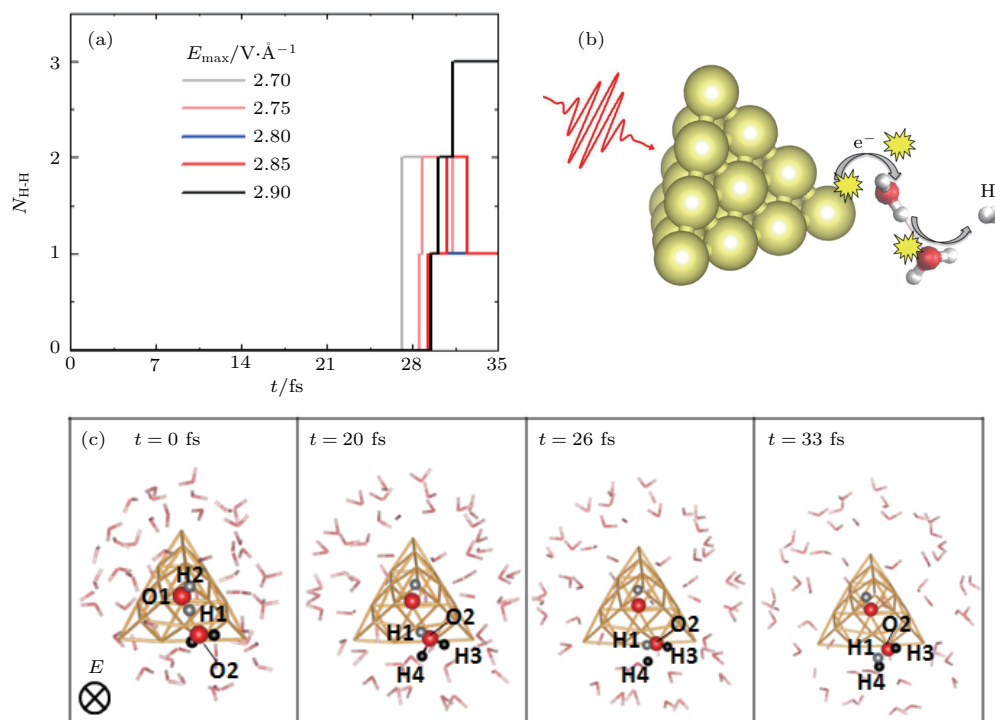


图6 (a) 在不同强度的激光照射下, 产生氢气分子个数的时间演化; (b) 金团簇等离激元诱导的水分解产生氢气的“链式反应”示意图; (c) 在 $t = 0, 20, 26, 33$ fs 时体系的原子组态

Fig. 6. (a) Time evolution of the number of hydrogen molecules with varied laser intensity; (b) schematics of “chain-reactions” in plasmon-induced water photolysis and H₂ generation; (c) atomic configurations at time $t = 0, 20, 26, \text{ and } 33$ fs.

氢气合成的过程如图 6(c) 所示. 两个吸附的水分子以 O1—H1:O2 形成氢键, $d_{\text{O2—H1}} = 1.72 \text{ \AA}$. 20 fs 时, $d_{\text{O2—H1}}$ 减小至 1.55 \AA , O1—H1 距离增至 2.45 \AA 断裂放出 H1; 同时 H1 靠近 H4, $d_{\text{H1—H4}} = 1.89 \text{ \AA}$; H4 离开 O2, $d_{\text{O2—H4}} = 1.51 \text{ \AA}$. 26 fs 时, $d_{\text{O2—H4}}$ 增至 1.91 \AA , O2—H4 键断裂. 33 fs 时, $d_{\text{H1—H4}}$ 降至 0.86 \AA , 形成氢分子. 以上制氢过程可以用“链式反应”机理描述, 如图 6(b) 所示:

1) Au₂₀ 等离激元衰减产生的热电子高速碰撞水分子, 活化 OH 键, 使 H 从水分子中分离;

2) 活化的 H 在电场作用下获得强大的动能, 其动能约为 300 K 下热动能的 10 倍;

3) 在热电子协助下另一个水分子上的 H 受到前一个 H 的猛烈撞击而分解, 产生两个 H, 一起合成氢分子.

5 结束语

太阳能制氢电池的前景美好, 但现今面临着巨大挑战, 如成本高、效率和稳定性低. 为了在原子尺度上理解光解水制氢的机理, 我们着眼于太阳能制氢电池中原子尺度上水的吸附和分解的电子动力学过程, 进行了一系列的第一性原理模拟探索. 我们发现金纳米颗粒上的水吸附具有强烈的轨道选择性, 倾向于波腹而非波节处. 我们还模拟得到了水分解的步骤, 计算了反应势垒, 且用 NEB 方法给出了反应路径, 讨论了 O-H 的扩散和氢气形成的可行性. 发现源于两个水分子的氢原子易于靠近、结合产生氢分子. 进一步以基于含时密度泛函的激发态分子动力学方法研究金纳米颗粒催化下光解水的量子动力学, 得到了一些原子尺度上的超快信息. 首先, 等离激元的量子振动模式影响水的分解速率, 能量匹配的净余热电子会注入水的反键态, 促使水分解. 然后, 金团簇水吸附位点处场增强主导水分解, 电荷转移也起重要作用. 最终, 我们提出等离激元诱导水分解产生氢气的“链式反应”机理: 等离激元衰减产生的热电子注入水反键轨道, 使一个氢原子在电场作用下逃逸; 它以可观的动量撞击另一水分子, 使之也放出一个氢原子; 两个氢原子结合为氢分子, 一起远离金纳米颗粒的表面. 我们希望以上对光解水的微观超快机理的研究能帮助优化光化学水分解电池的设计, 比如调整纳米颗粒尺寸

及形状以符合太阳光频率分布, 使得表面激发电子与水反键态能量匹配, 形成合适的水吸附位点等.

感谢与中国科学院物理研究所表面实验室的博士生游佩桅、关梦雪、徐纪玉和张一民的有益讨论.

参考文献

- [1] Linic S, Christopher P, Ingram D B 2011 *Nat. Publ. Gr.* **10** 911
- [2] Mukherjee S, Zhou L, Goodman A M, Large N, Ayala-Orozco C, Zhang Y, Nordlander P, Halas N J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 64
- [3] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253
- [4] Li X, Xiao D, Zhang Z 2013 *New J. Phys.* **15** 23011
- [5] Ager J W, Shaner M R, Walczak K A, Sharp I D, Ardo S 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2811
- [6] Robotjazi H, Bahauddin S M, Doiron C, Thomann I 2015 *Nano Lett.* **15** 6155
- [7] Cottancin E, Celep G, Lermé J, Pellarin M, Huntzinger J R, Vialle J L, Broyer M 2006 *Theor. Chem. Acc.* **116** 514
- [8] Murray W A, Barnes W L 2007 *Adv. Mater.* **19** 3771
- [9] Awate S V, Deshpande S S, Rakesh K, Dhanasekaran P, Gupta N M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 11329
- [10] Liu Z, Hou W, Pavaskar P, Aykol M, Cronin S B 2011 *Nano Lett.* **11** 1111
- [11] Li J, Li X, Zhai H J, Wang L S 2003 *Science* **299** 864
- [12] Lin X, Nilus N, Freund H J, Walter M, Frondelius P, Honkala K, Hakkinen H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 206801
- [13] Ding Z, Gao S, Meng S 2015 *New J. Phys.* **17** 13023
- [14] Meng S, Wang E G, Gao S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195404
- [15] Ding Z, Yan L, Li Z, Ma W, Lu G, Meng S 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 45404
- [16] Shin H J, Jung J, Motobayashi K, Yanagisawa S, Morikawa Y, Kim Y, Kawai M 2010 *Nat. Mater.* **9** 442
- [17] Jung J, Shin H J, Kim Y, Kawai M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 85413
- [18] Hu X L, Klimeš J, Michaelides A 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 3953
- [19] Yan L, Wang F, Meng S 2016 *ACS Nano* **10** 5452
- [20] Zheng J, Zhang C, Dickson R M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 77402
- [21] Zhao L, Jensen L, Schatz G C 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2911
- [22] Christopher P, Xin H, Marimuthu A, Linic S 2012 *Nat. Mater.* **11** 1044
- [23] Shi Y, Wang J, Wang C, Zhai T T, Bao W J, Xu J J, Xia X H, Chen H Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7365
- [24] Ingram D B, Linic S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5202
- [25] Yan L, Xu J, Wang F, Meng S 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 63

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Water photosplitting: Atomistic mechanism and quantum dynamics*

Shen Yu-Tian¹⁾ Meng Sheng^{1)2)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China*)

(Received 6 July 2018; revised manuscript received 30 September 2018)

Abstract

Directly splitting water into carbon-free H₂ fuel and O₂ gases by sunlight is one of the most environmentally-friendly and potentially low cost approaches to solving the grand global energy challenge. Recent progress of electronic structure theory and quantum simulations allow us to directly explore the atomistic mechanism and ultrafast dynamics of water photosplitting on plasmonic nanoparticles. Here in this paper, we briefly introduce the relevant researches in our group. First we propose that the supported gold nanoparticles on oxide thin film/mental should be able to potentially serve as efficient photocatalysts for water splitting. Then, under the light illumination, we identify a strong correlation among light intensity, hot electron transfer rate, and water splitting reaction rate. The rate of water splitting is dependent not only on respective optical absorption strength, but also on the quantum oscillation mode of plasmonic excitation, which can help to design nanoparticles in water photosplitting cells. Finally, we simulate the ultrafast electron-nuclear quantum dynamics of H₂ generation with plasmonic gold cluster on a time scale of ~100 fs in liquid water. We identify that the water splitting is dominated by field enhancement effect and associated with charge transfer from gold to antibonding orbital of water molecule. Based on all atomistic mechanism and quantum dynamics above, we present a “chain-reaction” H₂ production mechanism via high-speed (much higher than their thermal velocity) collision of two hydrogen atoms from different water molecules under light illumination.

Keywords: water photosplitting, gold nanoparticles, quantum selectivity, quantum dynamics

PACS: 82.65.+r, 78.67.Bf, 68.43.Bc, 42.50.Ct

DOI: [10.7498/aps.68.20181312](https://doi.org/10.7498/aps.68.20181312)

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2016YFA0300902, 2015CB921001), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474328, 11290164, 11774396), and the “Strategic Priority Research Program B” of the Chinese Academy of Science (Grant No. XDB070301).

† Corresponding author. E-mail: smeng@iphy.ac.cn