

密度泛函理论研究 H_2 与 Rh_n ($n = 1-8$) 团簇的相互作用*

葛桂贤^{1)†} 曹海滨¹⁾ 井 群¹⁾ 罗有华²⁾

1) 石河子大学师范学院物理系, 生态物理重点实验室, 石河子 832003)

2) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2008 年 12 月 23 日收到, 2009 年 3 月 18 日收到修改稿)

采用密度泛函理论对 H_2 与 Rh_n ($n = 1-8$) 团簇的相互作用进行了系统研究. 结果表明, $Rh_n H_2$ 体系的最低能量结构是在 Rh_n 团簇最低能量结构的基础上吸附 H 原子生长而成. 吸附 H 原子没有改变 Rh_n 团簇的结构, 键长是影响 Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 磁矩的主要因素. 从优化后的几何结构可以看出吸附后的 H_2 发生断键, 表明 H_2 分子发生了解离性吸附. 当 $n \leq 5$ 时 H 原子的吸附以桥位为主, 当 $n \geq 6$ 时, H 原子开始出现空位吸附. H 原子的吸附提高了 Rh_n 的稳定性和化学活性. 较小的吸附能表明 H 原子易从 $Rh_n H_2$ 中解离出来. 二阶能量差分表明 4 是 $Rh_n H_2$ 和 Rh_n 团簇的幻数.

关键词: $Rh_n H_2$ 和 Rh_n 团簇, 平衡结构, 电子性质

PACC: 3640, 3640B

1. 引 言

目前由于能源短缺, 以及能源利用过程中产生的污染, 所以急需寻找一种新型的能源来为人类服务. H_2 气是一种无污染、热量高的能源, 但是在 H_2 气的储存过程中遇到了问题, 因此需要寻找一种高效率的储氢材料, 而团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径. 团簇具有极大的表体比, 催化活性好^[1-10]; 纳米(团簇)催化剂在药物合成、汽车尾气处理、氢燃料汽车等方面有巨大的应用潜力. 研究团簇与 H_2 气的相互作用将促进储氢材料的研究, 提高材料的储氢效率, 缩短氢燃料电池的开发周期.

Rh 作为一种贵金属, 在工业上有着重要的应用. 对 Rh 团簇已经开展了一些研究, Chen^[11]采用遗传算法中的多体作用势对 Rh_n ($n = 2-13$) 进行了研究. Cox 等^[12, 13]通过实验发现 Rh_n ($n \leq 60-90$) 具有没有猝灭的磁矩. 采用从头计算的方法对 Rh_n 也进行了研究^[14-16]. 虽然对 Rh 团簇有大量的研究, 但

是 Rh 团簇吸附氢的研究还未见报道. 本文采用密度泛函理论(DFT)方法, 研究了 Rh_n ($n = 1-8$) 团簇与 H_2 气的相互作用, 给出了吸附 H 的结构, 探讨了 Rh 团簇的结构和电子性质以及 H 与 Rh 团簇的相互作用, 希望能为进一步研究新的储氢材料提供一定的指导.

2. 计算方法

我们采用 DFT 下的广义梯度近似(GGA), 用 DMol³ 软件包^[17]对全部构型进行结构优化和电子性质计算. 在 GGA 中, 选择 PW91 交换关联泛函^[18]. 在中等网格下采用带极化的双数值原子基组进行全电子计算. 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据, 精度均优于 10^{-5} a. u., 梯度和位移的收敛精度优于 10^{-2} a. u./nm 和 10^{-4} nm, 能量的收敛精度优于 2×10^{-5} a. u. 另外在缺省轨道占据拖尾效应参数下, 对 $Rh_n H_2$ ($n = 1-8$) 团簇的所有几何构型进行优化、能量和性质计算, 在拖尾效应参数为 0.001 a. u. 时计算其频率. 为了验证所选泛函的

* 石河子大学高层次人才科研启动基金(批准号: RCZX200747)资助的课题.

† E-mail: geguixian@126.com

合理性, 在相同的条件下计算了二聚体 Rh_2 的键长 r_{Rh-Rh} 以及 H_2 分子的键长 r_{H-H} . 计算结果表明, Rh_2 键长 r_{Rh-Rh} 为 0.2335 nm, 与实验值(0.2405 nm)符合较好^[19], $r_{H-H} = 0.0747$ nm, 与实验值(0.0741 nm)符合较好^[20]. 由于该泛函很好地描述了 Rh 二聚体和 H_2 分子, 所以认为这种方法也适用于描述 H 与 Rh_n ($n = 1-8$) 团簇的相互作用.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

图 1 给出了优化的 Rh_n ($n = 1-8$) 团簇的最低能量结构和一些亚稳态结构. 图 2 给出了 H_2 与 Rh_n ($n = 1-8$) 团簇相互作用的稳定结构. 表 1 给出了 r_{Rh-H} , r_{H-H} 和 H 原子上的电荷等吸附后的参数. 在优化得到的 Rh_n 结构中, $n \geq 4$ 的结构为立体结构. Rh_3 的结构为等边三角形; Rh_4 的最低能量结构是三角锥; Rh_5 的最低能量结构是四角锥; Rh_6 的最低能量结构是八面体. Rh_7 的最低能量结构是在八面体结构的基础上面戴帽一个 Rh 原子生长而成. Rh_8 的最低能量结构是四角双锥面戴帽两个 Rh 原子. 本文优化的 Rh_n 最低能量结构的结果与文献^[11]的结果基本一致^[11].

对于 H_2 气与 Rh_n 团簇的相互作用, 首先考虑了 H_2 分子与一个 Rh 原子的相互作用, 初始结构是 H_2 分子放在 Rh 原子的顶部, 优化后的结构中 H_2 分子发生了解离. 在最低能量结构中 $r_{Rh-H} = 0.1553$ nm, $r_{H-H} = 0.2019$ nm, 每个 H 原子的电荷是 $-0.050e$. 对于 H_2 气与 Rh_2 的相互作用, Rh_2H_2 的最低能量结构是两个 H 原子吸附在 Rh_2 的桥位, $r_{Rh-H} = 0.1747$ nm, $r_{H-H} = 0.2215$ nm, 两个 H 原子的电荷都是 $-0.054e$, H_2 分子非解离吸附结构的能量比最低能量结构高 1.423 eV, 其结构如图 2 所示. Rh_3H_2 团簇的最低能量结构也是两个 H 原子吸附在 Rh_3 团簇最低能量结构的桥位, $r_{Rh-H} = 0.1729$ nm, 两个 H 原子的电荷分别为 $-0.047e$ 和 $-0.033e$. 对于 Rh_4H_2 团簇, 其最低能量结构是两个 H 原子吸附在 Rh_4 最低能量结构(三角锥)的桥位, $r_{Rh-H} = 0.1720$ nm, $r_{H-H} = 0.2488$ nm, H 原子的电荷分别是 $-0.055e$ 和 $-0.052e$, H_2 气非解离吸附在三角锥空位上的结构是一个亚稳态结构, 其能量比最低能量结构高 0.412 eV. 对于 Rh_5H_2 团簇, 最低能量结构是两个 H 原子吸附在 Rh_5 团簇最低能量结构的桥位, $r_{Rh-H} = 0.1759$ nm, $r_{H-H} = 0.2451$ nm, H 原子的电荷是 $-0.021e$ 和 $-0.016e$. H_2 气解离吸附在三角双锥上的结构是亚稳态结构, 其能量比最低能量结构

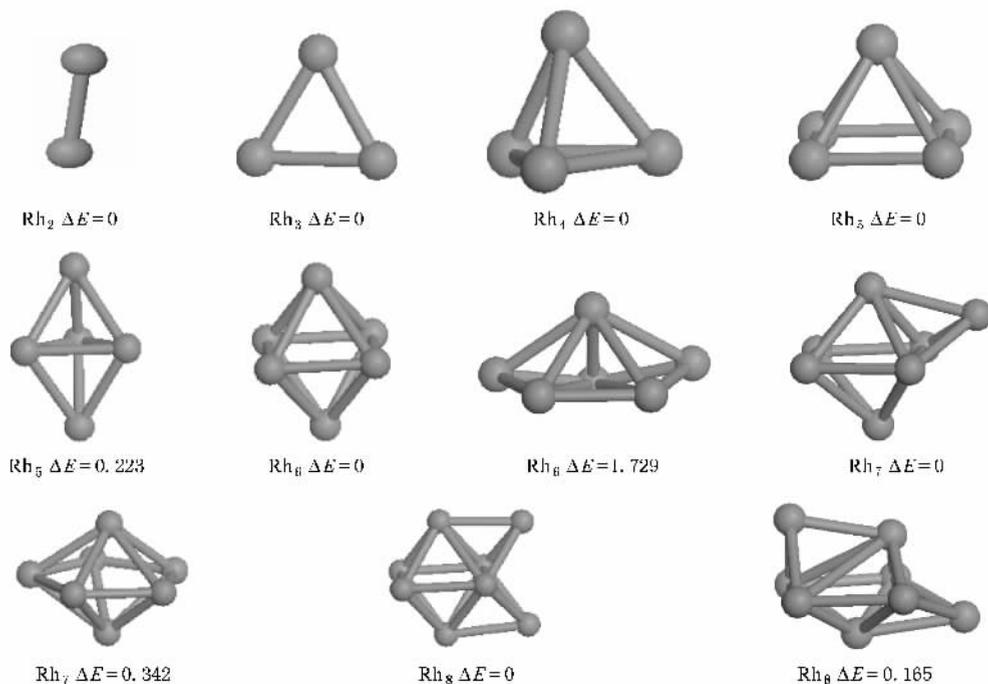


图 1 Rh_n 的最低能量结构和一些亚稳态结构 ΔE 为与最低能量结构的能量差

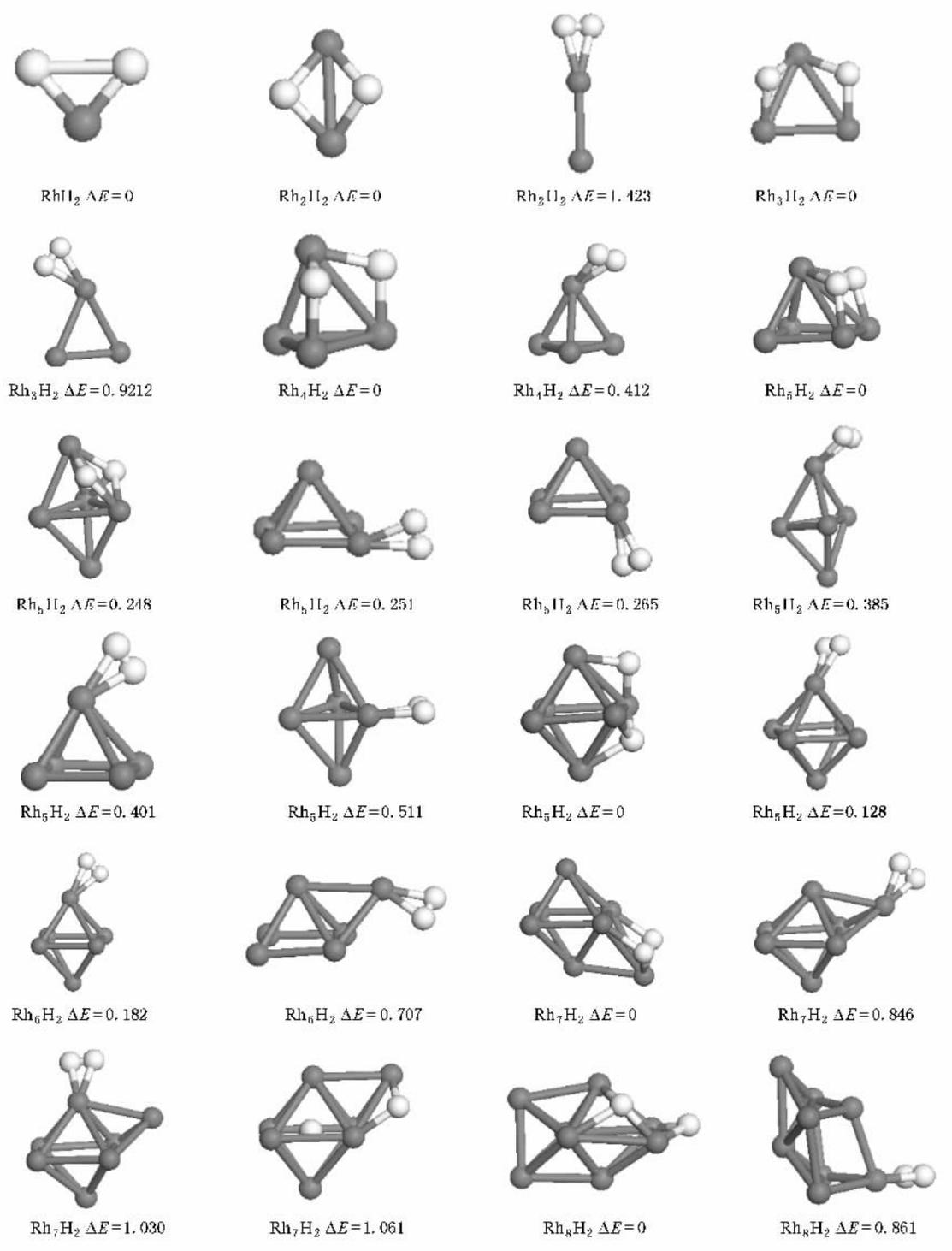


图 2 Rh_nH_2 的最低能量结构和一些亚稳态结构 浅色球代表 H 原子, 深色球代表 Rh 原子. ΔE 为与最低能量结构的能量差

高 0.248 eV. 其他亚稳态结构如图 2 所示.

Rh_6H_2 团簇的最低能量结构是一个 H 原子吸附在八面体的桥位, 另一个 H 原子吸附在八面体的空位. $r_{\text{Rh-H}} = 0.1790$ nm, $r_{\text{H-H}} = 0.2487$ nm. H 原子的电荷是 $-0.040e$ 和 $-0.043e$. H_2 气非解离吸附在八面体上的结构是亚稳态结构, 其能量分别比最低

能量结构高 0.128 和 0.182 eV. H_2 分子非解离吸附到四角锥面戴帽一个 Rh 原子的结构也是亚稳态结构, 其能量比最低能量结构高 0.707 eV. 对于 Rh_7H_2 团簇, H_2 分子解离性吸附到面戴帽一个 Rh 原子的八面体桥位的结构是最低能量结构. 两个 H 原子的电荷都是 $-0.089e$. $r_{\text{Rh-H}} = 0.1771$ nm, $r_{\text{H-H}} =$

表 1 $Rh_n H_2$ 团簇最低能量结构的吸附能、 r_{Rh-H} 、 r_{H-H} 和 H 原子电荷

团簇	对称性	吸附能/eV	r_{Rh-H}/nm	r_{H-H}/nm	H 原子电荷/e
RhH_2	C_{2v}	1.986	0.1553	0.2019	-0.050, -0.050
Rh_2H_2	C_2	1.757	0.1747	0.2215	-0.054, -0.054
Rh_3H_2	C_1	1.439	0.1729	0.2452	-0.047, -0.033
Rh_4H_2	C_1	0.9941	0.1720	0.2488	-0.055, -0.052
Rh_5H_2	C_1	0.9662	0.1759	0.2451	-0.021, -0.016
Rh_6H_2	C_1	0.7394	0.1790	0.2487	-0.040, -0.043
Rh_7H_2	C_1	1.672	0.1771	0.2549	-0.089, -0.089
Rh_8H_2	C_1	1.356	0.1834	0.2792	-0.122, -0.052

0.2549 nm. Rh_8H_2 团簇的最低能量结构是一个 H 原子吸附在 Rh_8 最低能量结构的桥位, 另一个 H 原子吸附在空位. $r_{Rh-H} = 0.1834$ nm, $r_{H-H} = 0.2792$ nm. H 原子的电荷是 $-0.122e$ 和 $-0.052e$. H_2 气非解离吸附的结构是亚稳态结构, 该结构的能量比最低能量结构高 0.861 eV.

从优化后的几何结构可以看出吸附后的 H_2 发生断键, 表明 H_2 分子发生了解离性吸附. 当 $n \leq 5$, H 原子的吸附以桥位为主, 当 $n \geq 6$ 时, H 原子开始出现空位吸附. $Rh_n H_2$ 团簇的最低能量结构是在 Rh_n 团簇最低能量结构的基础上吸附 H 生长而成. 吸附 H 原子轻微改变了 Rh_n 团簇的结构, 但是没有改变其形状. 当 H 原子吸附到 Rh_n 上时, H 原子得到较少的电荷, 表明 H 原子通过较弱的极化作用与 Rh_n 结合, 这也是 H 原子没有扰乱 Rh_n 的框架的主要原因.

3.2. 稳定性化学活性和吸附强度

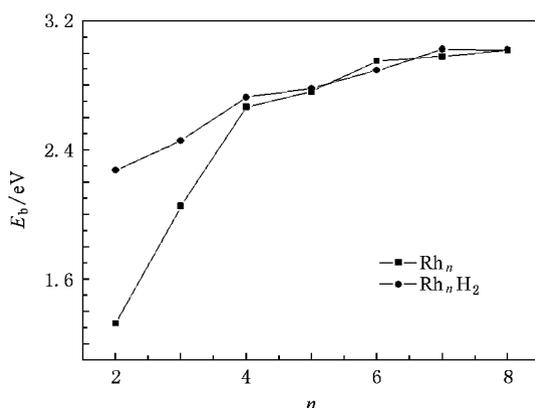
为了研究吸附后团簇的相对稳定性, 图 3 给出了 $Rh_n H_2$ 和 Rh_n 团簇的平均结合能随团簇尺寸的变化规律. 平均结合能的计算公式为

$$E_b [Rh_n H_2] = \frac{-E [Rh_n H_2] + nE [Rh] + 2E [H]}{n + 2}, \quad (1)$$

$$E_b [Rh_n] = \frac{-E [Rh_n] + nE [Rh]}{n}, \quad (2)$$

其中 $E [Rh_n]$, $E [Rh_n H_2]$, $E [Rh]$, $E [H]$ 分别是 Rh_n , $Rh_n H_2$ 和 Rh , H 的最低能量结构的总能量.

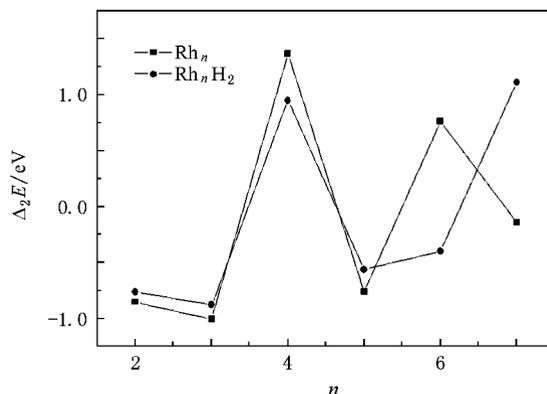
从图 3 可以看出, 随着团簇尺寸的增加, Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 最稳定结构的平均结合能是增大的. 因此, Rh_n 团簇在生长过程中能继续获得能量. 当 H_2 吸附后, 除了 $n = 6, 7$ 外, $Rh_n H_2$ 团簇的平均结合能比 Rh_n 团

图 3 Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 最低能量结构的平均结合能

簇的结合能大, 表明 $Rh_n H_2$ 团簇的稳定性比 Rh_n 增强. 二阶能量差分 $\Delta_2 E$ 很好地描述了团簇稳定性.

$$\Delta_2 E = E(n-1) + E(n+1) - 2E(n). \quad (3)$$

图 4 给出了 Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 最低能量结构的二阶能量差分随团簇尺寸的变化规律. 从图 4 可以看出, 当 $n = 4$ 时, Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 都出现了峰值, 与邻近尺寸的团簇相比, 表明这些团簇是稳定的. 这也说明 H_2 的吸附没有改变 Rh_n 的相对稳定性.

图 4 Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 最低能量结构的二阶能量差分

为了研究吸附后团簇的化学活性,图 5 给出了 Rh_n 和 Rh_nH_2 的能隙,由于分子的最高已占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间的能量差值可以反映电子被激发所需能量的多少,其值越大,表示该分子越难以激发,活性越差.从图 5 可以看出,当 H_2 吸附到 Rh_n 团簇上, Rh_nH_2 的能隙振荡趋势减小.总体而言 Rh_nH_2 的能隙比相应的 Rh_n 团簇的能隙小,这表明吸附后体系的化学活性增强.

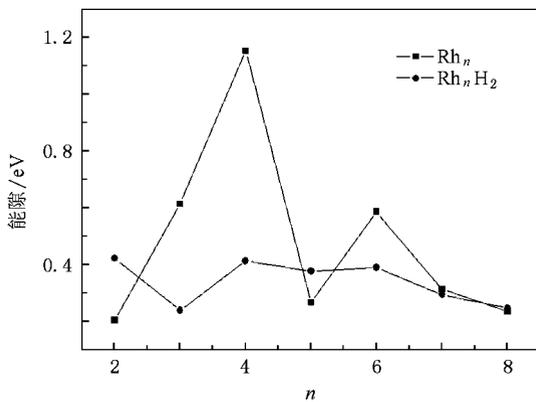


图 5 Rh_n 和 Rh_nH_2 最低能量结构的能隙

为了研究 H_2 在 Rh_n 团簇上的吸附,下面给出了 Rh_nH_2 的吸附能,其计算公式为

$$E_{ads} = E_{H_2} + E_{cluster} - E_{cluster+H_2}, \quad (4)$$

其中 $E_{cluster+H_2}$ 是吸附体系的总能量, E_{H_2} 是吸附剂气相 H_2 的能量, $E_{cluster}$ 是 Rh_n 团簇的总能量.

图 6 和表 1 都给出了 H_2 吸附在 Rh_n 团簇上的吸附能. 吸附能越大,表明 H_2 与 Rh_n 团簇的结合越强,反之则越小.从图 6 可以看出,当 $n \leq 4$ 时吸附能一直减小,当 $n \geq 5$ 时吸附能出现振荡趋势.当 $n = 1, 2, 7$ 时,吸附能较大,较大的吸附能表明 H_2 与这些团簇的结合较强. Rh_6H_2 团簇的吸附能最小,说明 H_2 与 Rh_6 团簇的结合较弱.另一方面,吸附的强度可用 H_2 在吸附过程中的键活化程度作为判断标准 r_{H-H} . 表 1 给出了 H 原子在 Rh_n 团簇上的吸附能、 r_{Rh-H} , r_{H-H} 和 H 原子电荷.从表 1 可以看出,吸附能、 r_{Rh-H} 受团簇大小的影响存在相似的趋势. Rh_nH_2 ($n = 1, 2, 7$) 的吸附能较大,对应的 r_{Rh-H} 较短. Rh_6H_2 的吸附能较小,对应的 r_{Rh-H} 也较长. H 原子得到的电荷越多,表明 Rh_n 团簇与 H 的相互作用越强.从表 1 还可以看出,在 Rh_nH_2 ($n = 1, 2, 7$) 团簇中, H 原子得到的电荷较多, Rh_nH_2 ($n = 1, 2, 7$)

的吸附能较大, Rh_6H_2 的吸附能较小, H 原子得到的电荷也比较少.说明 H 原子与 Rh_n 团簇之间转移的电荷越多,其相互作用越强,吸附能也越大.从表 1 可知, H 原子得到的电荷比较少,表明 H 原子与 Rh_n 的相互作用是较弱的极化作用.

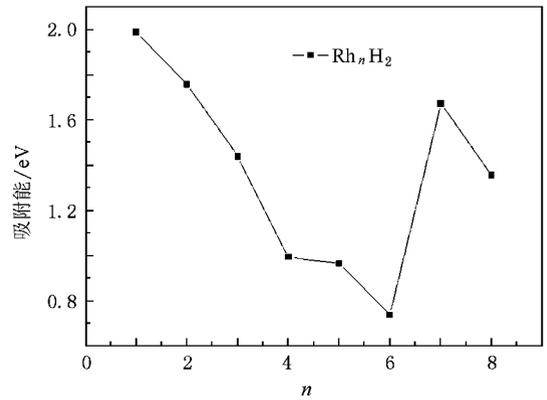


图 6 Rh_nH_2 最低能量结构的吸附能

3.3. 磁性质

在几何优化的基础上,我们计算了 Rh_n 和 Rh_nH_2 团簇的磁性.图 7 给出了 Rh_n 和 Rh_nH_2 团簇的总磁矩.对于 Rh_n ,除了 $n = 4$ 外团簇的总磁矩都没有猝灭.当 $n = 7$ 时团簇的磁矩最大.当 H 原子吸附到 Rh_n 团簇上时,团簇的总磁矩没有猝灭,且磁矩出现了振荡.当 $n = 1, 3$ 时, H 原子的吸附对 Rh_n 的磁矩没有影响;当 $n = 2, 7, 8$ 时 H 原子的吸附会减小 Rh_n 的磁矩;当 $n = 4, 5, 6$ 时 H 原子的吸附增加了 Rh_n 的磁矩.因此,可以通过吸附 H 原子来改变 Rh_n 的磁矩大小.对于 Rh_nH_2 ,当 $n = 3, 5, 8$ 时,团簇的磁矩较大.为了进一步研究 Rh_n 和

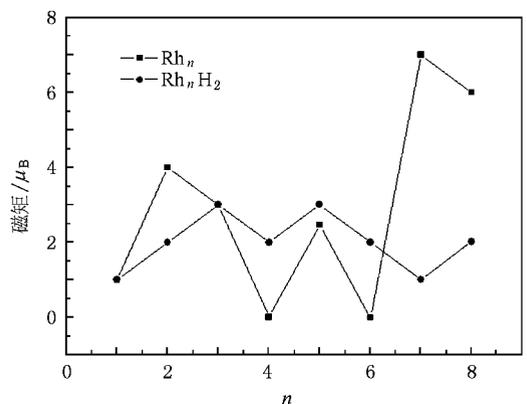


图 7 Rh_n 和 Rh_nH_2 最低能量结构的磁矩

$Rh_n H_2$ 磁矩的变化规律, 图 8 给出了 Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 团簇中 r_{Rh-Rh} . 从图 8 可以看出, 对于 Rh_n , 当 $n = 7$ 时, r_{Rh-Rh} 最大, 且该团簇的磁矩也最大. 这是由于过渡金属团簇的磁性主要受原子配位数和平均键长的影响, 另外还和团簇的对称性有关. 团簇平均键长越大, 原子间的波函数交叠越少, 越能保持自由原子的磁矩. 磁矩越大, 团簇内原子配位数越少. 团簇的局域 d 电子态越窄, 越容易发生自旋劈裂, 从而有较多自旋平行的 d 电子态, 形成较大的磁矩. 随着平均配位数的增大, 局域 d 电子态在加宽, 自旋劈裂减少, 磁矩变小. 另外, 团簇的对称性越高, 磁

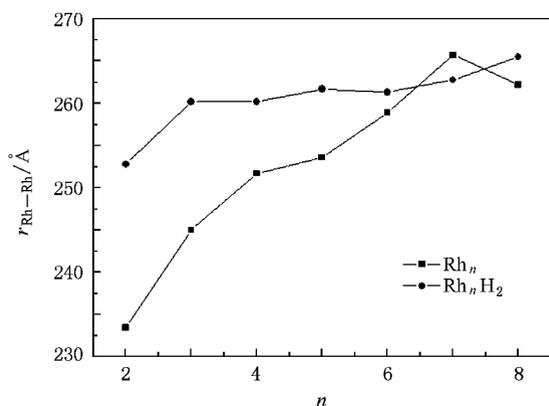


图 8 Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 最低能量结构的 r_{Rh-Rh}

矩越大. 从上述分析可以看出, r_{Rh-Rh} 对 Rh_n 磁矩的影响比较大. 对于 $Rh_n H_2$, 当 $n = 3, 5, 8$ 时, r_{Rh-Rh} 出现了峰值, 表明这些团簇的 r_{Rh-Rh} 比相邻团簇的 r_{Rh-Rh} 长, 对应这些团簇的磁矩比相邻团簇的磁矩大. 这表明键长对 $Rh_n H_2$ 磁矩的影响比较大. H 原子吸附没有改变影响 Rh_n 团簇磁矩的因素.

4. 结 论

采用 DFT 下的 GGA 对 $Rh_n H_2$ ($n = 1-8$) 团簇的几何构型进行优化, 并对能量、频率和电子性质进行了计算. 结果表明, $Rh_n H_2$ 团簇的最低能量结构是在 Rh_n 团簇最低能量结构的基础上吸附 H 生长而成. 吸附 H 轻微改变了 Rh_n 团簇的结构, 但是没有改变其形状. r_{Rh-Rh} 是影响 Rh_n 和 $Rh_n H_2$ 磁矩的主要因素. 从优化后的几何结构可以看出吸附后的 H_2 发生断键, 表明 H_2 分子发生的是解离性吸附. 当 $n \leq 5$, H 的吸附以桥位为主, 当 $n \geq 6$ 时, H 原子开始出现空位吸附. H 的吸附提高了 Rh_n 的稳定性和化学活性. 二阶能量差表明 A 是 $Rh_n H_2$ 和 Rh_n 团簇的幻数.

感谢河南大学物理与电子学院提供计算条件.

- [1] Bond G C, Thompson D 1999 *Catal. Rev. Sci. Eng.* **41** 319
 [2] Daniel M C, Astruct D 2004 *Chem. Rev.* **104** 293
 [3] Valden M, Lai X, Goodman D W 1998 *Science* **281** 1647
 [4] Bocuzzi F, Chiorino A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 5414
 [5] Molina L M, Hammer B 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 206102
 [6] Sanchez A, Abbet S, Heiz U, Schneider W D, Häkkinen H, Barnett R N, Landman U 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9573
 [7] Lopez N, Norskov J K 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 11262
 [8] Häkkinen H, Landman U 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 9704
 [9] Wallace W T, Whetten R L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 7499
 [10] Hagen J, Socaciu L D, Eljazyfer M, Heiz U, Bernhardt T M, Wöste L 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 1707
 [11] Chen J C 2005 *Chin. J. Comp. Phys.* **22** 0437
 [12] Cox A J, Louderback J G, Bloomfield L A 1993 *Phys. Rev. Lett.*

71 923

- [13] Cox A J, Louderback J G, Apsel S E, Bloomfield L A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 12295
 [14] Yang J L, Toigo F, Wang K L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 7915
 [15] Yang J L, Toigo F, Wang K L, Zhang M H 1994 *Phys. Rev. B* **50** 7173
 [16] Reddy B V, Nayak S K, Khanna S N, Rao B K, Jena P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5214
 [17] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
 [18] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
 [19] Lombardi J R, Davis B 2002 *Chem. Rev.* **102** 2431
 [20] Lide D R 1998 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (79th Ed.) (New York: the Chemical Rubber Company Press) p9

Density functional theory study of the interaction of H₂ with rhodium clusters^{*}

Ge Gui-Xian^{1)†} Cao Hai-Bin¹⁾ Jing Qun¹⁾ Luo You-Hua²⁾

¹⁾ *Key Laboratory of Ecophysics and Department of Physics, Normal College, Shihezi University, Shihezi 832003, China*

²⁾ *School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*

(Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 18 March 2009)

Abstract

The adsorption for H atoms on the Rh_n cluster has been systematically investigated by density functional theory. The result indicates that the lowest energy structures of Rh_nH₂ are generated with H atoms being adsorbed on the lowest energy structure of Rh_n clusters, and the lowest energy structures of Rh_n clusters are not changed by adsorbing H atoms. The total magnetic moment is affected by average bond distance. The chemisorption of H atoms on Rh_n clusters belongs to dissociative adsorption. When H₂ is adsorbed on the Rh_n clusters, the stability and chemical action of corresponding clusters are dramatically increased. The second order difference indicates 4 is magic number in Rh_nH₂ and Rh_n clusters. Among various possible adsorption sites, bridge site is energetically preferred for $n \leq 5$. The hollow site adsorption appears for $n \geq 6$.

Keywords : Rh_n and Rh_nH₂ clusters, geometries, electronic properties

PACC : 3640, 3640B

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation for High Level Talents of Shihezi University, China (Grant No. RCZX200747).

[†] E-mail : geguixian@126.com