

# H<sub>2</sub> 在 MgO 团簇吸附的从头计算研究\*

陈宏善<sup>†</sup> 陈华君

(西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

(2010年12月22日收到; 2011年1月27日收到修改稿)

根据最稳定幻数 MgO 团簇的结构特点, 对 H<sub>2</sub> 在岩盐和管状结构 (MgO)<sub>9,12</sub> 表面的吸附性质进行了从头计算研究. 结果表明 H<sub>2</sub> 可以在处于团簇不同位置的 Mg 正离子或氧负离子上发生物理吸附; 在 Mg 离子上 H<sub>2</sub> 以侧位方式吸附并向 Mg 转移电子, 在 O 离子上 H<sub>2</sub> 以端位方式吸附并被明显极化. 吸附的稳定性主要依赖于吸附离子的位置即配位数, Mg/O 离子的配位数越低则吸附越强; 在配位数相同时, H<sub>2</sub> 在 Mg 离子上的吸附强于在 O 离子上的吸附. 随吸附位置的不同, 吸附能在 0.03—0.08 eV. 计算结果与最近 H<sub>2</sub> 在 MgO 块体表面吸附的实验结果一致.

**关键词:** 团簇, MgO, H<sub>2</sub> 吸附, DFT

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

## 1. 引言

能源在现代社会发展中具有基础地位, 不断增长的能源需求与化石燃料的有限储量也是当今社会的主要矛盾之一. 氢的储量丰富、燃烧值高、清洁无污染, 是化石燃料的最佳替代品. 但气、液、固态储氢的安全性及化学储氢的经济性阻碍了氢能的实际应用, 因此对各种材料储氢性能的研究具有重要意义<sup>[1-6]</sup>. 团簇具有丰富的物理化学性质和极大的表面/体积比, 团簇储氢有可能解决氢的储运问题. H<sub>2</sub> 在离子型固体表面的吸附很早就引起了人们的注意, 对于 H<sub>2</sub> 在晶体氧化镁表面的吸附, 曾利用氦原子散射或中子散射进行了研究<sup>[7-9]</sup>. 最近实验表明 H<sub>2</sub> 可以在氧化镁 (100) 表面发生物理吸附, H<sub>2</sub> 以平行于表面的方式吸附在 Mg 离子之上, 吸附率在 0.2—0.8 之间时吸附位呈 c(2×2) 有序结构, 而吸附率在 0.8—1.05 之间时呈六边形结构<sup>[9]</sup>. 理论研究方面, Hermansson 曾利用分子动力学结合从头计算方法对 H<sub>2</sub> 在 MgO (111) 面上的吸附进行了模拟<sup>[10]</sup>. 最近, Zhang 等人用密度泛函方法对 H<sub>2</sub> 在 MgO (001) 表面的吸附进行了计算<sup>[11]</sup>, Dawoud 还利用 Monte Carlo 方法和微扰理论对 D<sub>2</sub> 在 (001) 面上

的吸附进行了研究<sup>[12]</sup>. 对于 H<sub>2</sub> 在 MgO 团簇上的吸附, 仅有 Morokuma 等人利用 (MgO)<sub>n=4,6,8</sub> 模拟氧化镁晶体的面、棱、角, 用从头计算方法研究了 H<sub>2</sub> 在其上的解离问题<sup>[13,14]</sup>, 而他们的计算并没有考虑 MgO 团簇本身的稳定结构特点. 实验<sup>[15-17]</sup> 和理论<sup>[16-23]</sup> 研究表明, (MgO)<sub>n</sub> 在 n 为 3 的倍数时特别稳定, 而这些幻数团簇的最稳定结构是岩盐结构或六元管状结构. 本文利用从头计算方法研究了 H<sub>2</sub> 在岩盐结构 (MgO)<sub>9,12</sub> 和管状 (MgO)<sub>12</sub> 的吸附规律.

## 2. 计算方法

本文计算是在密度泛函理论 B3LYP<sup>[24]</sup> 框架下进行的, 即电子交换能采用 HF 和 Becke 三参数混合形式, 电子相关能的定域部分使用函数 VWN III<sup>[25]</sup>, 而非定域部分使用 LYP 的泛函形式<sup>[26]</sup>. 计算使用双 ζ 基组 6-31G. 计算过程首先对 (MgO)<sub>n</sub> 团簇的结构进行优化, 对各种吸附方式进行非限制完全优化的基础上, 进一步进行频率分析并消除可能存在的虚频. 为了比较, 还利用二级微扰理论 MP2/6-311G 对 H<sub>2</sub> 在 (MgO)<sub>n</sub> 上的吸附进行了计算. 所有计算使用 Gaussian03 程序完成<sup>[27]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 20873102) 和西北师范大学科技创新工程 (批准号: NWNNU-KJCXGC03-62) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn

### 3. 结果讨论

#### 3.1. $H_2$ 在岩盐结构 $(MgO)_9$ 表面的吸附

考虑团簇的不同面、边、角,并考虑  $H_2$  吸附在单个原子之上、不同原子之间以及  $H_2$  的不同取向,设计了 51 种不同的吸附模式,对各结构进行完全优化及频率计算,对存在的虚频进行简正模式分析并消去虚频以得到稳定结构. 结果表明,比较稳定的吸附方式是  $H_2$  吸附在单个 Mg 或 O 离子之上. 在 Mg 离子上方,  $H_2$  以侧位方式吸附,即分子的方向与分子到 Mg 离子的连线垂直,两个 H 原子处于近似等价的位置;而在 O 离子上方,  $H_2$  以端位方式吸附,即分子的方向与到 O 离子的连线平行. 图 1 中给出了  $H_2$  在  $(MgO)_9$  上最稳定的 6 个吸附方式. 表 1 中列出了  $H_2$  分子的吸附距离、吸附能以及两个 H 原子上的 Mulligan 电荷.  $H_2$  吸附在 Mg 离子上时,给出的是 Mg 到  $H_2$  分子中心的距离,  $H_2$  吸附在 O 离子上时,给出的是 O 到较近 H 原子的距离;吸附能被定义为吸附体系的能量与孤立团簇和  $H_2$  分子的能量之差.  $H_2$  分子在 MgO 团簇上的吸附仅为弱的物理吸附,吸附距离在 2.4—3.6 Å 之间,吸附能主要与 Mg/O 离子的位置,即它们的配位数相关. 当吸附在 3 配位的角上时,吸附能较大,吸附在 5 配位的面上时,吸附能最小;Mg, O 离子配位数相同时,  $H_2$  在 Mg 离子上的吸附比在 O 离子上的吸附更强. 电荷布居数表明,  $H_2$  吸附在 Mg 离子上时,  $H_2$  分子向 Mg 离子转移电子,  $H_2$  吸附在 O 离子上时,  $H_2$  分子被极化. 表 1 还给出了在 MP2/6-311G 水平计算得到的吸附能,表明两种方法给出的结果非常接近.

#### 3.2. $H_2$ 在岩盐结构 $(MgO)_{12}$ 表面的吸附

结合  $(MgO)_{12}$  的结构特点及  $H_2$  在  $(MgO)_9$  上的吸附性质,设计了  $H_2$  在  $(MgO)_{12}$  上吸附的三十余种不同方式,对各个结构进行完全优化并消去虚频得到稳定的吸附结构. 图 1 中给出了最稳定的 9 种吸附方式. 同样,吸附能的大小主要依赖于吸附位置,吸附离子的配位数越小吸附能越大. 与  $(MgO)_9$  上的各对应吸附方式比较,  $H_2$  在  $(MgO)_{12}$  上的吸附明显增强. 在  $(MgO)_{12}$  上,也存在  $H_2$  吸附在 Mg/O 离子对上方的稳定结构,  $H_2$  分子的方向大约平行于同 O 离子的连线而垂直于同 Mg 离子的连线,但这种

吸附结构与  $H_2$  吸附在 Mg 或 O 离子正上方(亦是稳定的吸附结构)的稳定性差别很小.

我们还优化了多个  $H_2$  分子在  $(MgO)_{12}$  上的吸附结构,吸附方式的选择考虑了角、边、面上的不同离子并把  $H_2$  分子限制在团簇的同一侧. 图 1 中给出了 3 个这样的吸附结构,优化表明当多个  $H_2$  分子同时吸附在团簇表面时,吸附结构与单个分子吸附时变化很小. 当两个  $H_2$  吸附在  $Mg_{3c}$  和  $O_{4c}$  时,吸附能 0.113 eV 略小于两个  $H_2$  分子分别吸附在对应位置的吸附能之和 ( $0.085 + 0.039 = 0.124$ ). 当两个  $H_2$  同时吸附在  $O_{3c}$  和  $Mg_{5c}$  时,吸附能 0.084 eV 比两个  $H_2$  分子单独吸附在对应位置的吸附能 ( $0.069 + 0.034 = 0.103$ ) 小 20%. 而当三个  $H_2$  分子吸附在同一面上的  $Mg_{3c}$ ,  $O_{4c}$  和  $O_{5c}/Mg_{5c}$  时,吸附能 0.119 eV 比三个  $H_2$  分别吸附的能量之和 (0.154 eV) 小 23%. 这表明由于  $H_2$  在 MgO 团簇表面仅存在较弱的物理吸附,多个  $H_2$  分子可以同时形成稳定的吸附,吸附的强度较单个分子吸附时有所减弱,但减弱的程度不大.

#### 3.3. $H_2$ 在管状 $(MgO)_{12}$ 表面的吸附

考虑管状  $(MgO)_{12}$  的对称性及结构特点,设计了  $H_2$  分子在管外各个不等价位置的吸附方式并进行结构优化和频率分析,图 1 给出了最稳定的 4 种吸附方式. 与在岩盐结构上的吸附类似,  $H_2$  分子以侧位方式吸附在 Mg 离子上方或以端位方式吸附在 O 离子上方,且吸附能与在岩盐结构上具有相同的配位数的 Mg/O 离子上的吸附能接近.

对于  $H_2$  在 MgO 表面的吸附,只有 Hermansson 等人的计算给出了解离吸附<sup>[10]</sup>. 他们利用分子动力学对 MgO 层状模型进行模拟退火,结合 Hartree-Fock CO-LCAO 计算得到  $H_2$  在 (111) 面上形成化学吸附,吸附能为 0.6 eV. Zhang 等人用密度泛函方法对  $H_2$  在 MgO(001) 表面的吸附进行了研究<sup>[11]</sup>,表明解离吸附的能垒为 2.2 eV,因此只能发生物理吸附,而在 Mg, O 离子及桥位上形成物理吸附的能量分别为 0.054, 0.015 和 0.053 eV. Dawoud 利用 Monte Carlo 方法结合微扰理论对  $D_2$  在 (001) 面上的研究也表明仅发生物理吸附<sup>[12]</sup>,随吸附量的增加,  $D_2$  在 (001) 面上形成  $p(2 \times 2)$ ,  $p(4 \times 2)$  等结构,而在 Mg, O 离子上的吸附能为 0.016 和 0.012 eV. 对于  $H_2$  在  $(MgO)_{n=4,6,8}$  上的吸附, Morokuma 利用从头计算研究表明解离过程的能垒在 2.3 eV 以

上<sup>[13,14]</sup>,对 H<sub>2</sub> 的物理吸附,他们仅给出了在 (MgO)<sub>4</sub> 上的结果,不同精度的计算表明 H<sub>2</sub> 在 Mg,

O 离子上的吸附能约为 0.08 eV,在 Mg 离子上的吸附略强于在 O 离子上的吸附.

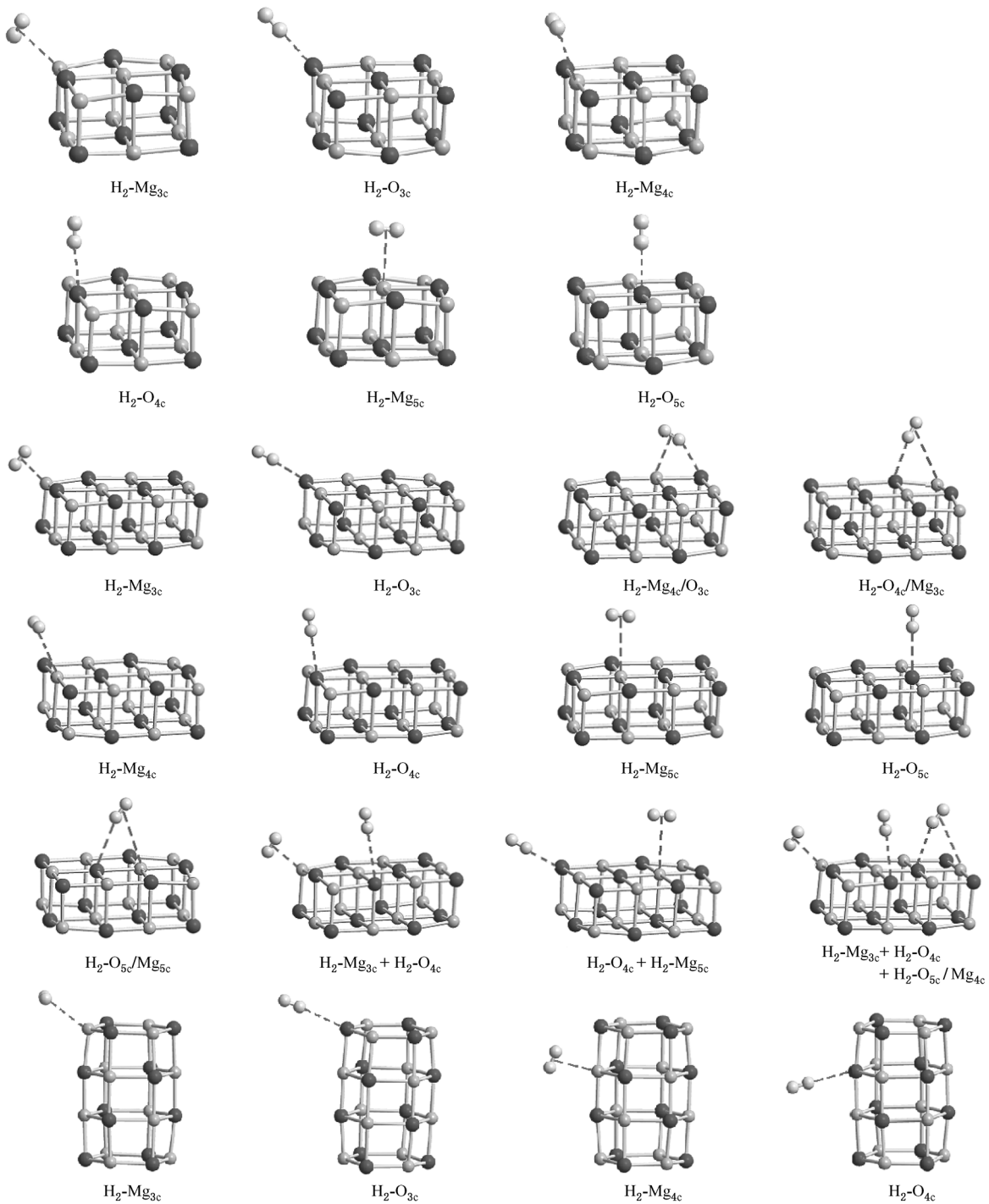


图 1 H<sub>2</sub> 在岩盐结构 (MgO)<sub>9</sub> 及岩盐和管状 (MgO)<sub>12</sub> 团簇上的吸附结构

### 3.4. H<sub>2</sub> 吸附在 (MgO)<sub>n</sub> 团簇上的分子轨道特征

对单个 Mg, O 原子, 原子轨道的能级顺序为 Mg

的 2s, 2p, O 的 2s, 2p, Mg 的 3s, H<sub>2</sub> 分子的轨道能介于 O 的 2p 和 Mg 的 3s 之间. Mg, O 原子形成 (MgO)<sub>n</sub> 团簇后, Mg 的 3s 电子向 O 的 2p 空轨道转

表1 H<sub>2</sub> 分子在 MgO 团簇表面的吸附距离  
吸附能以及氢原子上的 Mulligan 电荷

	距离/Å	吸附能/eV	氢原子电荷/e
岩盐结构 (MgO) <sub>9</sub>			
H <sub>2</sub> - Mg <sub>3c</sub>	2.44	0.071 (0.075)	0.03 / 0.02
H <sub>2</sub> - O <sub>3c</sub>	2.69	0.057 (0.056)	-0.11 / 0.11
H <sub>2</sub> - Mg <sub>4c</sub>	2.69	0.035 (0.037)	0.01 / 0.02
H <sub>2</sub> - O <sub>4c</sub>	3.06	0.030 (0.038)	-0.03 / 0.04
H <sub>2</sub> - Mg <sub>5c</sub>	3.58	0.028 (0.031)	0.01 / 0.01
H <sub>2</sub> - O <sub>5c</sub>	3.24	0.024 (0.023)	0.00 / 0.01
岩盐结构 (MgO) <sub>12</sub>			
H <sub>2</sub> - Mg <sub>3c</sub>	2.44	0.085	0.03 / 0.02
H <sub>2</sub> - O <sub>3c</sub>	2.70	0.069	-0.11 / 0.11
H <sub>2</sub> - Mg <sub>4c</sub> /O <sub>3c</sub>	2.77/3.02	0.046	-0.03 / 0.05
H <sub>2</sub> - O <sub>4c</sub> /Mg <sub>3c</sub>	2.72/3.08	0.039	-0.03 / 0.04
H <sub>2</sub> - Mg <sub>4c</sub>	2.68	0.048	0.02 / 0.02
H <sub>2</sub> - O <sub>4c</sub>	3.08	0.045	-0.03 / 0.04
H <sub>2</sub> - Mg <sub>5c</sub>	3.53	0.034	0.01 / 0.01
H <sub>2</sub> - O <sub>5c</sub>	3.33	0.030	-0.01 / 0.02
H <sub>2</sub> - Mg <sub>5c</sub> /O <sub>5c</sub>	3.50/3.50	0.033	0.00 / 0.02
H <sub>2</sub> - Mg <sub>3c</sub>	2.44	0.113	0.02 / 0.04
+ H <sub>2</sub> - O <sub>4c</sub>	3.10	0.084	-0.03 / 0.04
H <sub>2</sub> - O <sub>3c</sub>	2.70	0.084	-0.11 / 0.10
+ H <sub>2</sub> - Mg <sub>5c</sub>	3.53	0.084	0.01 / 0.01
H <sub>2</sub> - Mg <sub>3c</sub>	2.44	0.119	0.02 / 0.04
+ H <sub>2</sub> - O <sub>4c</sub>	3.10	0.119	-0.03 / 0.04
+ H <sub>2</sub> - O <sub>5c</sub> /Mg <sub>4c</sub>	3.51/4.11	0.084	0.00 / 0.01
管状结构 (MgO) <sub>12</sub>			
H <sub>2</sub> - Mg <sub>3c</sub>	2.46	0.079	0.02 / 0.02
H <sub>2</sub> - O <sub>3c</sub>	2.76	0.061	-0.09 / 0.09
H <sub>2</sub> - Mg <sub>4c</sub>	2.76	0.048	-0.01 / 0.04
H <sub>2</sub> - O <sub>4c</sub>	3.21	0.032	-0.01 / 0.02

注:对于 H<sub>2</sub> 在 (MgO)<sub>9</sub> 上的吸附,括号中的吸附能为 MP2/6-311G 水平的计算值.

移,O 的轨道能级被抬高,它们形成的能带位于约 -14—-10 eV 之间,而最低空轨道具有很小的正的轨道能,因此 (MgO)<sub>n</sub> 团簇的能带具有典型的绝缘体特征.当 H<sub>2</sub> 分子吸附在 MgO 团簇上时,其轨道能降低到约 -16 eV,位于 O 的 2p 和 Mg 的 3s 形成的能带之下;由于团簇的价带是满的,它们不能与 H<sub>2</sub> 有效的形成分子轨道,因此吸附为弱的物理吸附.图 2 给出了 H<sub>2</sub> 分子吸附在 (MgO)<sub>9</sub> 上时有 H 参与形成的典型轨道.我们看到由 H<sub>2</sub> 为主形成的轨道保持了自由 H<sub>2</sub> 分子的轨道特征,同时 H 的轨道也以很小的分量参与了一些团簇的轨道.当 H<sub>2</sub> 吸附在 Mg 离子上时,由于 Mg 参与形成分子轨道的 3s 是空的(即形成正离子),H<sub>2</sub> 分子以侧位方位吸附在离子上方并向 Mg 离子转移电子;当 H<sub>2</sub> 吸附在 O 离子上时,由于 O 的 2p 轨道是占满的并在 H<sub>2</sub> 的附近形成了较大的电荷分布,H<sub>2</sub> 分子以端位方式吸附在 O 离子上方并被极化.

### 3.5. 吸附 H<sub>2</sub> 的脱附能量曲线

最后我们考察了吸附在岩盐结构 (MgO)<sub>12</sub> 上的 H<sub>2</sub> 分子的脱附过程.通过控制 H<sub>2</sub> 分子到吸附位 (Mg/O 离子) 的距离进行部分结构优化得出脱附过程的能量变化.图 3 给出了吸附在 Mg<sub>3c</sub> 及 O<sub>4c</sub>/Mg<sub>3c</sub> 的 H<sub>2</sub> 在脱附过程的势能曲线.正如一般的物理吸附所具有的普遍特征,随着 H<sub>2</sub> 分子吸附距离的增大,体系的能量单调升高,并不存在能垒.

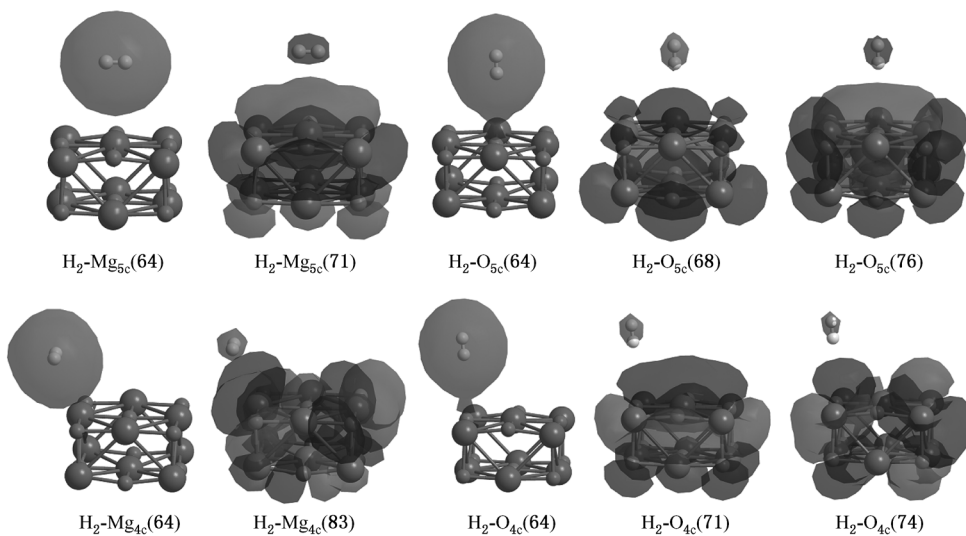
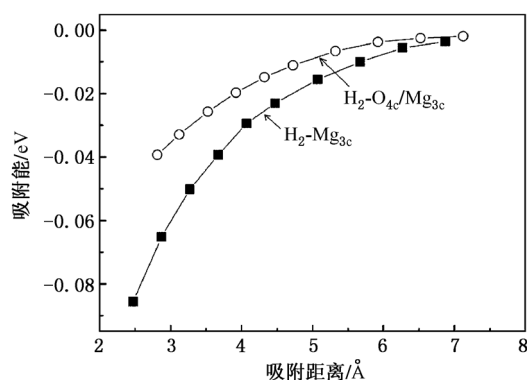


图2 H<sub>2</sub> 分子吸附在 (MgO)<sub>9</sub> 上时有 H 参与形成的典型轨道

图3  $\text{H}_2$  在  $(\text{MgO})_{12}$  团簇表面的脱附过程

## 4. 结 论

设计了  $\text{H}_2$  在岩盐结构  $(\text{MgO})_9$  及岩盐和管状

$(\text{MgO})_{12}$  团簇上的各种可能吸附方式,对吸附性质进行了第一性原理优化计算. 结果表明  $\text{H}_2$  在  $\text{MgO}$  团簇上存在物理吸附,且能够被吸附在不同位置的  $\text{Mg}$  正离子和  $\text{O}$  负离子之上. 吸附的稳定性主要决定于  $\text{Mg}/\text{O}$  离子的位置,即他们的配位数,当  $\text{H}_2$  被吸附在 3 配位的边角位置时吸附最强,吸附在 4 配位的棱上时吸附强度减弱,吸附在 5 配位的面上位置时强度最弱;当  $\text{Mg}/\text{O}$  离子所处位置相同时, $\text{H}_2$  在  $\text{Mg}$  离子上的吸附更加稳定. 当  $\text{H}_2$  被吸附在  $\text{Mg}$  离子上时, $\text{H}_2$  的方向垂直于到  $\text{Mg}$  离子的方向,两个  $\text{H}$  近似等价并向  $\text{Mg}$  离子转移电荷,而在  $\text{O}$  离子上方  $\text{H}_2$  以端位方式吸附并被明显极化.  $\text{H}_2$  在  $\text{MgO}$  团簇的吸附能介于 0.03—0.08 eV,当在同一团簇吸附多个  $\text{H}_2$  分子时,吸附强度会有所减弱.

- [1] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [2] Coontz R, Hanson B 2004 *Science* **305** 957
- [3] Zhao Y F, Kim Y H, Dillon A C, Heben M J, Zhang S B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 155504
- [4] Zhou J J, Chen Y G, Wu Z L, Zheng 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]
- [5] Ni M Y, Wang X L, Zeng Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 357
- [6] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 036103
- [7] Degenhardt D, Lauter H J, Haensel R 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 341
- [8] Skofronick J G, Toennies J P, Traeger F, Weiss H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035413
- [9] Laese J Z, Arnold T, Frazier L, Hinde R J, Ramirez - Cuersta A J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165302
- [10] Hermansson K, Baudin M, Ensing B, Alfredsson M, Wojcik M 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7515
- [11] Wu G X, Zhang J Y, Wu Y Q, Li Q, Chou K C, Bao X H 2009 *J. Alloys Compd.* **480** 788
- [12] Dawoud J N, Jack D B 2009 *Appl. Surf. Sci.* **256** 1443
- [13] Sawabe K, Koga N, Morokuma K, Lwasawa Y 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 6871
- [14] Sawabe K, Koga N, Morokuma K, Lwasawa Y 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 4819
- [15] Ziemann P J, Castleman A W Jr. 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 718
- [16] Saunders W A, 1989 *Z. Phys. D: At. Mol. Clust.* **12** 601
- [17] Katakuse I, Ichihara T, Ito H, Hirai M 1990 *Mass Spectr.* **4** 16
- [18] Fu X H, Yin Y, Zhang L, Ye H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5007 (in Chinese) [傅兴海、尹伊、张磊、叶辉 2009 物理学报 **58** 5007]
- [19] Dong R B, Chen X S, Wang X F, Lu W 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 044705
- [20] Carrasco J, Illas F, Bromley S T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 235502
- [21] Jain A, Kumar V, Sluiter M, Kawazoe Y 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 171
- [22] Bawa F, Panas I 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 103
- [23] Calvo F 2003 *Phys. Rev. B* **67** 131403
- [24] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [25] Vosko S H, Wilk L, Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [26] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [27] Frisch, M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al* Gaussian 03. Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian Inc. 2004.

# Adsorption of H<sub>2</sub> on MgO clusters studied by ab initio method\*

Chen Hong-Shan<sup>†</sup> Chen Hua-Jun

(College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

(Received 22 December 2010; revised manuscript received 27 January 2011)

## Abstract

Based on the most stable structures of the magic MgO clusters, the adsorption of H<sub>2</sub> onto the rocksalt and hexagonal tube (MgO)<sub>9,12</sub> is studied using first principal method. The results show that physical adsorption can be formed on Mg<sup>+q</sup> or O<sup>-q</sup> ions at different sites of the clusters. On the top of the Mg<sup>+q</sup> ions, H<sub>2</sub> is adsorbed in the side-on manner and donates electrons to the ions. On the top of the O<sup>-q</sup> ions, H<sub>2</sub> is adsorbed in the end-on manner and the molecule is polarized. The strength of the adsorption depends mainly on the location of the Mg/O ions, and the smaller the coordination number of the ions, the stronger the adsorption of H<sub>2</sub> is. For the Mg/O ions with the same coordination number, the adsorption formed onto the Mg<sup>+q</sup> is stronger. According to the Mg or O ions and their locations, the adsorption energy ranges from 0.03 eV to 0.08 eV.

**Keywords:** cluster, MgO, H<sub>2</sub> adsorption, DFT

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

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20873102) and the Northwest Normal University (Grant No. NWNNU-KJXCXGC-03-62).

<sup>†</sup> E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn