

学院概况

学科介绍

师资力量

组织机构

科学研究

人才培养

学生园地

校友天地

发布时间: 2012-07-11 09:01:54 点击: 1305

## 谢代前教授课题组在金属表面催化反应的模式选择性研究中取得重要进展

我院谢代前教授课题组在金属表面催化反应的模式选择性研究中取得重要进展。该小组对 $H_2O$ 分子在Cu(111)面的解离吸附过程进行了量子动力学研究,揭示了显著的振动增强效应,为利用振动激发调控该反应过程提供了有力的理论依据。相关研究论文“Enhancing Dissociative Chemisorption of  $H_2O$  on Cu(111) via Vibrational Excitation”近日发表于《美国国家科学院院刊》[Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 109,10224 (2012)]。

由于化石燃料的逐年减少以及这些燃料对环境的污染越来越严重,发展环保清洁而高效的新能源变得越来越重要,其中一个重要的例子就是利用水煤气变换和蒸汽重整化反应的燃料电池。在这些重要的多相催化过程中, $H_2O$ 在金属表面的解离吸附非常重要,且通常是速度控制步骤。为了调控反应过程,寻找最有利的振动模式,必须对相关基元反应的动力学机制有深入的理解。动力学实验对同样具有重要作用的 $CH_4$ 和 $H_2$ 分子的解离吸附已经有较多的研究,例如发现了 $CH_4$ 的对称伸缩振动激发能有效的增强反应,而弯曲振动的激发则不如同样的平动能来得有效,这类显著的模式选择性已经引起人们的广泛关注。然而,对于 $H_2O$ 解离的动力学实验和理论研究都还未有报道。一方面,由于 $H_2O$ 的强偶极性导致容易在表面形成多聚体,实验上的情况就变得异常复杂;另一方面,由于 $H_2O$ 很大的零点振动能和较高的反应能垒,反应中的隧道效应会很强,本质上需用量子动力学的研究。因此,理论上的研究则受限于高维度的势能面和相应的高维量子动力学研究。

与新墨西哥大学的郭华教授合作,谢代前教授课题组向这个难题迈出了第一步。该课题组提出了一个六维的简化模型,可以完整地描述 $H_2O$ 分子的三个振动模式。在该模型下,该课题组从第一性原理出发,构建了 $H_2O$ 分子在Cu(111)表面的六维势能面。在这个势能面基础上,改进了基于Chebyshev传播子的量子过渡态波包方法,编制了相关计算程序,实现了该反应体系的量子动力学计算,预测了 $H_2O$ 三个振动模式对反应的影响。研究发现, $H_2O$ 的三个振动模式激发都可增强反应性,而对称伸缩振动的激发最为显著。研究还发现,在水煤气变换反应的典型温度700K左右,即使是Boltzmann分布系数很小的振动激发态在低碰撞能时仍然有比基态具有更大的解离几率,说明这些振动激发态能在通常的反应条件下对反应都有明显贡献。这些研究结果揭示了 $H_2O$ 在金属表面的解离有重要的模式选择性,开启了对 $H_2O$ 在表面解离吸附过程的动力学研究,对未来的实验和理论工作都有着重要的影响。

电话: 86-25-83592304

传真: 86-25-83317761

地址: 中国南京汉口路22  
号南京大学化学楼

邮编: 210093

© 2010 南京大学 化学化工学院

