



面向世界科技前沿、面向经济主战场、面向国家重大需求、面向人民生命健康，率先实现科学技术跨越发展，率先建成国家创新人才高地，率先建成国家高水平科技智库，率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针

[首页](#)[组织机构](#)[科学研究](#)[成果转化](#)[人才教育](#)[学部与院士](#)[科学普及](#)[党建与科学文化](#)[信息公开](#)

首页 > 科研进展

山西煤化所在吸附诱导的催化剂表面电子自旋状态调控机制研究中获进展

2022-04-18 来源：山西煤炭化学研究所

【字体：大 中 小】



语音播报



实现对电子自旋等物质底层性质的调控是物质科学中的一个基本问题。在自旋状态调控方法中，分子吸附是行之有效的方法。理解吸附对固体表面电子自旋状态的调控机制对气体探测、信息存储、磁性拓扑量子材料设计等领域有重要意义，其在多相催化领域也是重要的科学问题。然而，由于获取固体表面原子分辨的自旋状态（原子磁矩）在实验上极为困难，而可能的自旋状态随体系原子数的增加呈指数增长，因此，分子吸附如何影响磁性固体表面的电子自旋状态仍有待探究。

近年来，随着高性能计算技术和先进算法的发展，量子化学计算成为解决传统实验手段难以解决的物理、化学问题的有效方法。在前期工作基础上，中国科学院山西煤炭化学研究所研究员温晓东课题组发展了一种基于遗传算法的自旋状态搜索方法，实现了对固体体相和表面基态原子磁矩的高效搜索。基于该方法，研究发现当具有 $2\pi^*$ 轨道的一氧化碳（CO）分子吸附于磁性固体表面时，可引起表面原子的自旋发生翻转。该成果近期发表于《德国应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）上。

研究发现，当CO分子吸附于 $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 面时，会造成表面初始自旋状态逐渐失稳，并在一定覆盖度下诱导表面形成一种近简并的自旋态。该状态下部分铁原子处于磁性受阻状态，即无论该类原子处于自旋向上或自旋向下，体系具有相同的热力学稳定性。进一步增加CO的吸附量则会造成表面该类铁原子的磁矩发生翻转（图1）。电子结构分析表明，这种表面原子磁矩的翻转来自于新的自旋状态与CO分子之间更强的 $d \rightarrow 2\pi^*$ 反馈键作用。而在磁性受阻状态下，该类铁原子的两种自旋状态会导致CO中的 5σ 与 $2\pi^*$ 轨道相对于未吸附的CO相应轨道出现相同程度向低能级的移动，从而表现出两种铁原子自旋状态下CO与表面类似的吸附化学键强度，以及两种自旋状态类似热力学稳定性。

在CO覆盖度达到 $1/2M$ 使得表面自旋发生翻转的过程中，不同类型的铁原子之间存在协同效应，即一种铁原子（ Fe_{tet} ）上吸附CO会导致与其相邻的另一种铁原子（ Fe_{oct} ）自旋发生翻转。基于基态磁矩的电子结构分析表明，该协同效应来自于两种铁原子之间通过桥氧发生的电荷转移（图2）。CO在 Fe_{tet} 位点的吸附造成了 Fe_{oct} 比 Fe_{tet} 更明显的电荷缺失，以及 $\text{Fe}_{\text{oct}}-\text{C}$ 之间比 $\text{Fe}_{\text{tet}}-\text{C}$ 之间更强的电荷增加，表明CO在 Fe_{tet} 位的吸附明显增强了表面原有的 $\text{Fe}_{\text{oct}}-\text{C}$

键，从而 Fe_{Oct} 诱导位点发生了自旋翻转。进一步的态密度分析发现，1/2 ML覆盖度下CO的 5σ 与 $2\pi^*$ 轨道均向低能级发生了移动，导致更强的 $5\sigma \rightarrow d$ 成键作用以及 $d \rightarrow 2\pi^*$ 反馈键，从而证实了该协同效应导致的 $\text{Fe}_{\text{Oct}}-\text{C}$ 键增强。这种表面原子磁矩随覆盖度变化与表面科学中的程序升温脱附（TPD）密切相关。研究发现，基于不同覆盖度下表面原子的基态磁矩和原子热力学方法预测出的CO脱附温度与实验数据基本相符。如果采用错误的表面原子磁矩，则会导致所预测出的脱附温度明显偏离实验值。

该研究发展了研究固体表面自旋状态的理论计算方法并应用于与铁基费托合成反应（煤制油）密切相关的CO在氧化铁表面的化学吸附，首次发现了吸附诱导固体表面自旋翻转的规律及其内在机制，为进一步通过化学吸附调控固体表面自旋状态提供了有效研究方法，深化了关于磁性原子的多相催化过程的认识。

论文链接

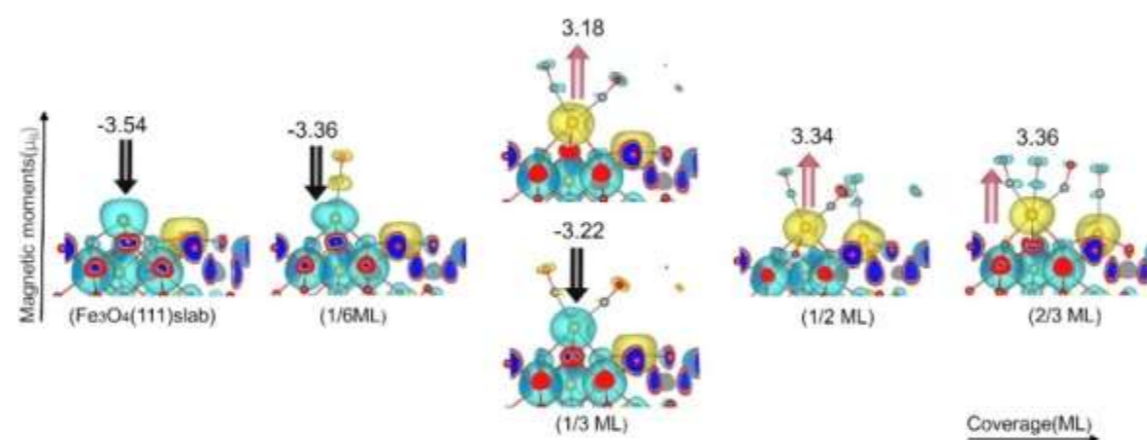
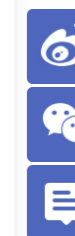


图1.氧化铁表面原子磁矩随CO吸附覆盖度的变化情况



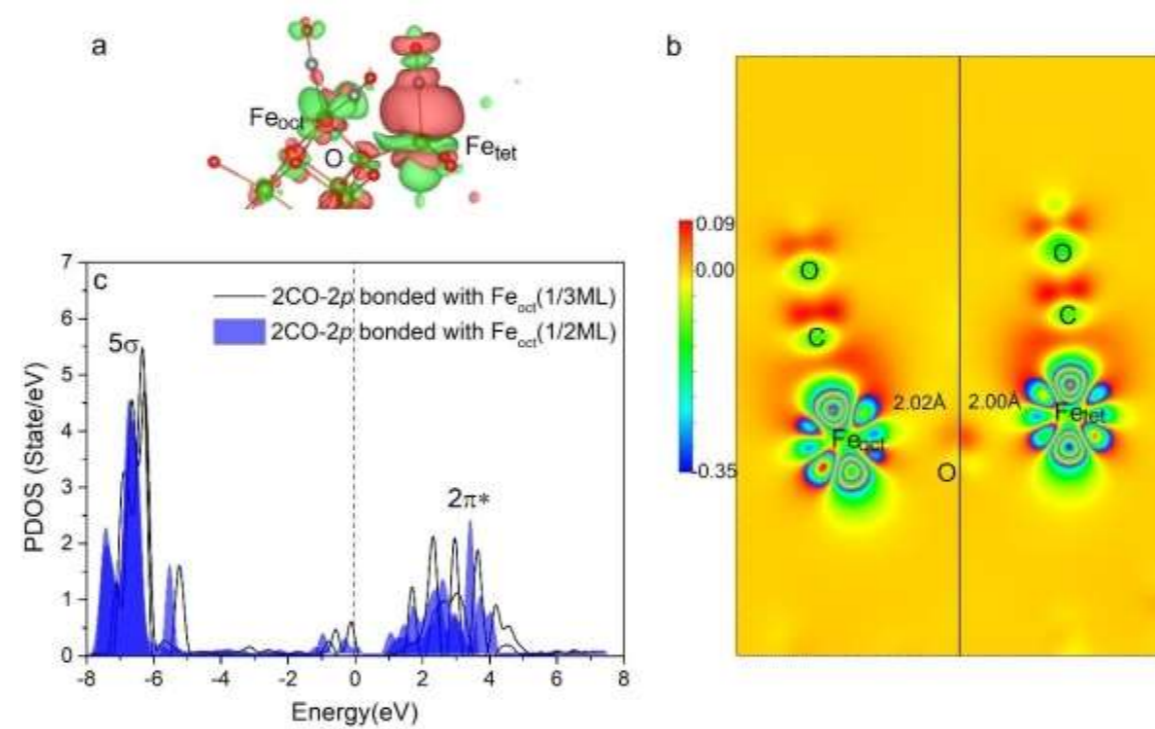


图2.氧化铁表面不同位点之间的协同自旋翻转的电子结构分析

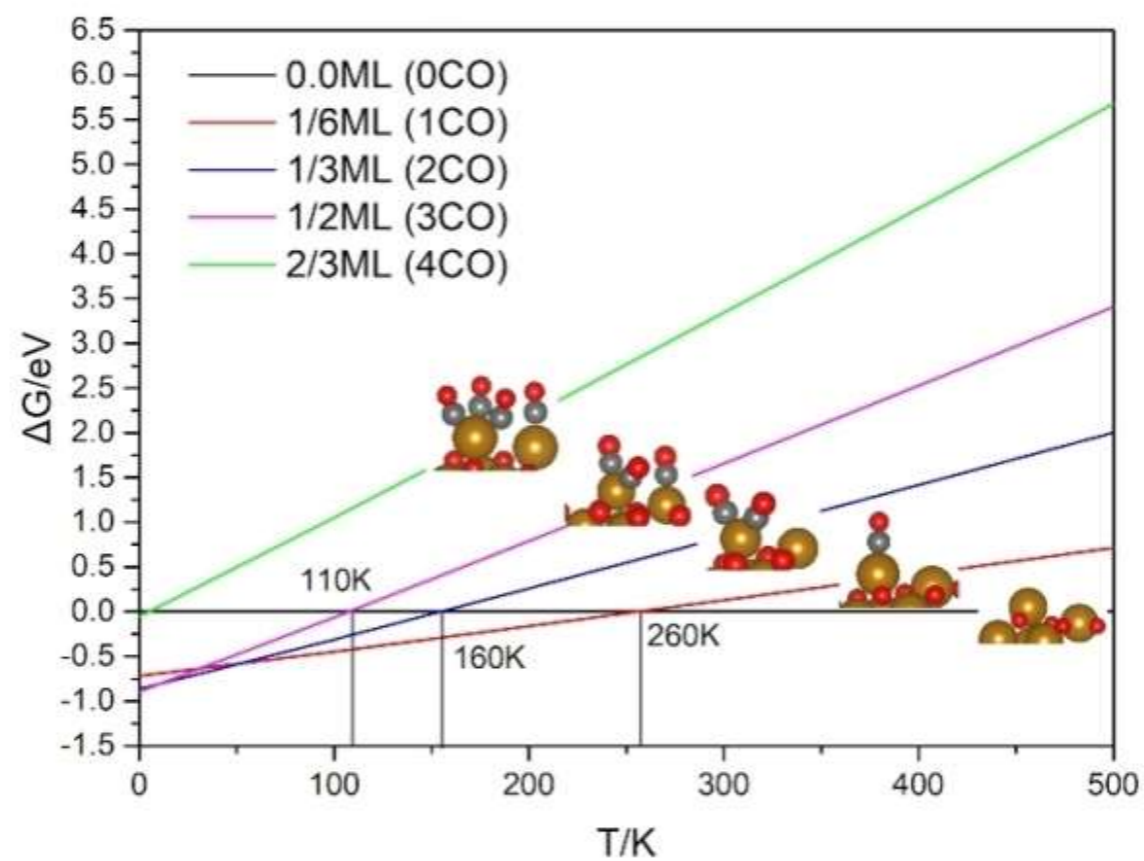


图3.基于基态磁矩和原子热力学方法预测的CO在Fe₃O₄(111)面的脱附温度

责任编辑：阎芳



更多分享

- » 上一篇： 西安光机所等在三维光场非线性调控理论中取得进展
- » 下一篇： 上海微系统所研制出用于多模态信息存储加密的植入式瞬态可溶蚕丝蛋白存储器



扫一扫在手机打开当前页

© 1996 - 2022 中国科学院 版权所有 京ICP备05002857号-1 京公网安备110402500047号 网站标识码bm4800002

地址：北京市西城区三里河路52号 邮编：100864

电话：86 10 68597114（总机） 86 10 68597289（总值班室）

编辑部邮箱：casweb@cashq.ac.cn

