

铝原子簇上化学吸附的尺度效应及其理论模型

李林峰 顾宪章 曹 轩 廖沐真 吴国是*

(清华大学化学系, 北京 100084)

摘要 对铝原子簇 Al_n ($n=1\sim 10, 12, 13$) 已报导过的理论预测几何构型进行合理选择, 用量子化学 CNDO/2 法研究了单分子一氧化碳在这些簇上取不同吸附位形时的吸附作用。结果表明吸附强度随簇尺度的变化是“幻数”特性: Al_2 、 Al_3 、 Al_{12} 簇具有特别高的吸附能, 与实验观测结果相符。采用作者建议的推广电子壳模型可合理解释这一尺度效应。对 Al_{12} 和 Al_{13} 簇电子结构的分析进一步支持了壳模型的观点。随簇度的增大, 尺度效应逐步减弱并趋向于体相铝的性质。

关键词: 微原子簇 铝原子簇 吸附 电子壳模型 一氧化碳

近年来, 微原子簇 (microcluster) 作为介于分子态与凝聚态之间的一种新物态引起了广泛的兴趣^[1-3]。微原子簇在新型的纳米材料领域有着诱人的应用前景, 其高比表面和特殊的表面反应性为研制高效催化剂提供了可能性。一系列实验研究表明, 微原子簇的气相反应性强烈地依赖于簇的尺度 (即簇所包含的原子数目)^[4]。Smalley等^[5]发现 H_2 与 Co_n ($n=1, 2, 6\sim 9$) 几乎无反应, 但与 Co_n ($n=3-5, >10$) 则接近完全反应。其它过渡金属 Nb、Fe、Cu、V、Ni 的原子簇参与的各种气相反应亦呈现了类似的尺度效应。少数几个特定尺度的簇具有特大的吸附强度, 又称为吸附的“幻数” (magic number) 特性。Cox等^[7]对 D_2 、 H_2O 、 CH_3OH 、 CH_4 和 CO , 以及 Fuke等^[8]对 O_2 和 NH_3 在铝原子簇上的化学吸附实验研究, 均发现了吸附强度对簇尺度的强烈依赖性。对化学反应性尺度效应的解释应是理论研究的一个重要课题, 但迄今有关的报导尚不多见。理论工作的困难之一是原子簇几何结构的实验测定技术尚未解决, 理论计算预测也只限于较轻的元素和较小的簇。前文^[9]中, 我们曾通过合理选择铝原子簇的几何结构, 并借助半经验量子化学计算方法 CNDO/2 研究了氨在铝簇上的单分子化学吸附, 得到了与实验观测^[10]相符的尺度规律。并将 Chou等^[11]用于解释碱金属簇质谱丰度幻数的电子壳层模型作了推广, 合理地解释了吸附强度的“幻数”特征。为了检验该推广模型的普适性, 本文进一步探讨含孤对电子的一氧化碳分子在铝原子簇上的吸附特性。

1 计算方法和吸附位形

1.1 计算方法

通过CNDO/2计算优化CO-Al_n吸附体系的吸附构型及其在平衡构型下的能量。半经验参量化采用Pople-Segal方案。由于讨论吸附性的簇尺度效应涉及的是同系物性质的变化规律，主要关心的是原子簇吸附强度的相对大小，前文^[9]的结果证实，采用这种半经验处理是行之有效的。

计算涉及电子数目较多的开壳体系，在自洽场叠代中常出现收敛困难。本文在计算程序中引入二段DIIS收敛加速技术^[12]使之得以妥善解决。

1.2 吸附模型与位形

吸附质和吸附剂分子的几何构型在吸附前后均会发生不同程度的变化，但若进行严格的构型全优化则计算量将十分庞大。文献[13]的结果表明，CO分子在吸附态和自由态下的键长相差甚微。故我们在计算中作了合理的简化：假定CO分子和铝簇在吸附前后它们自身的几何构型保持不变，仅优化两者之间的相对位置及取向。其中CO的键长取实验值1.128Å。铝原子簇选用与前文^[9]相同的理论构型，即Al_n (n=2~6, 13)取从头算优化结果^[14]，Al_n (n=7~10)取SINDO 1的优化构象^[15]和体相铝中的Al—Al键长2.863Å。Al₁₂的两种可能的构型由正二十面体型Al₁₃分别去冠和去心得到。

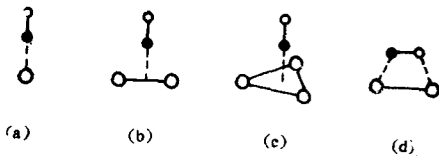


图1 一氧化碳的四种吸附方式

Fig. 1 Four possible adsorption positions of carbon monoxide on aluminum clusters: (a) atop, (b) bridge, (c) 3-(or 4-) fold centered and (d) parallel sites where ○ shows aluminum atom, o stands for oxygen atom and ● represents carbon atom

一氧化碳的吸附方式可取顶位(a)、桥式(b)、三元或四元面式(c)和卧式(d)四种，如图1所示。根据文献[13]的讨论，一氧化碳分子被金属吸附时一般以其碳端接近金属表面，卧式吸附的贡献很小，故本文将不予考虑。

图2给出了本文研究过的四十种可能的吸附位形。用抛物线拟合法优化CO分子到各原子簇的距离，求出平衡吸附位置R_e及相应的吸附化合物总能量E_t。一般地，可用吸附结合能E_b来表征吸附强度(其相对值与实验观测到的吸附化合物相对应)，定义为

$$E_b = E_{\text{cluster}} + E_{\text{CO}} - E_t$$

式中，E_{cluster}和E_{CO}分别是在分离态下铝原子簇和CO分子的能量。

2 结果与讨论

2.1 计算结果

各种吸附平衡构型下的结合能计算结果列于表1。结果表明，各种尺度的铝原子簇对应的理论最低能量吸附位形分别是1-1、2-1、3-4、4-3、5-6、6-2、7-2、8-2、9-2、10-1、12-2和13-1。其中2-1的桥式吸附，6-2和12-2的顶位吸附具有较其它簇大得多的吸附结合能。面式吸附的结合能一般都相当小，如3-3、5-4、7-3、8-4和12-4等，这些簇的稳定吸附

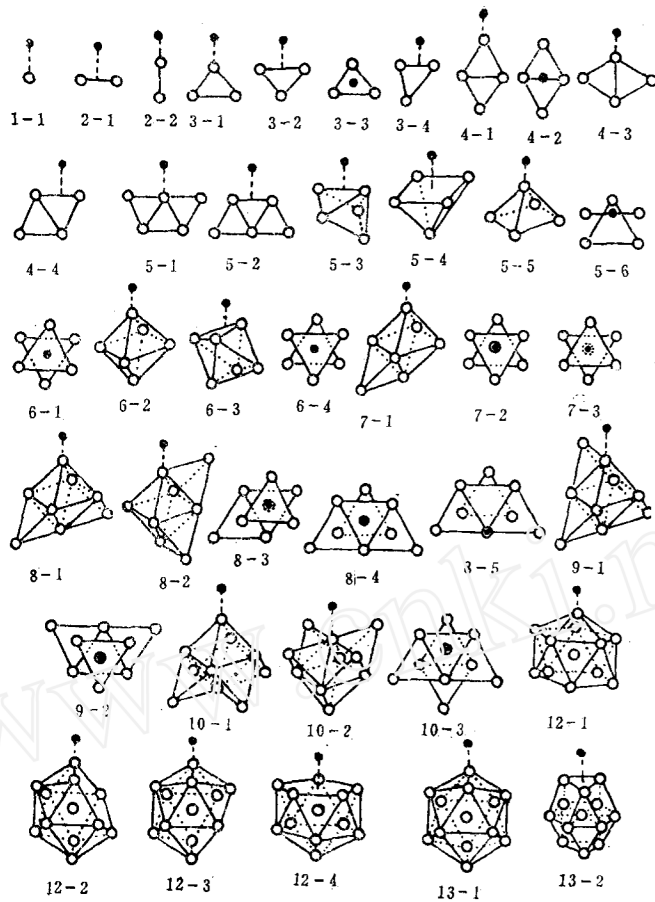


图2 一氧化碳在铝原子簇上的各种吸附位形

Fig. 2 The possible adsorption models of carbon monoxide on the aluminum clusters

位形以顶位为主。但是桥式吸附通常也很稳定，如3-4、5-6和6-3。为了估计Al-Al键长取值不同可能引起的误差， Al_6 和 Al_{13} 两种簇均在固定构象下分别取从头算优化键长（ Al_6 为 2.815Å ； Al_{13} 为 2.752Å ）和体相键长值进行了比较计算，结果同时载于表1。由表可见，键长变化引起计算结果的绝对误差， R_0 值不超过 0.1Å ， E_0 值不超过 0.2eV ，对吸附簇尺度效应的定性规律无影响。

Al_5 和 Al_{13} 簇均各有两种能量近简并的异构体。它们吸附能的计算结果表明，几何构型对簇的吸附性的影响也是重要的。这一特性构成了用分子探针技术鉴别簇几何结构的理论依据（有关的讨论见文献[16]）。

2.2 吸附强度尺效关系的幻数特征与壳模型

图3给出了最稳定吸附构型下吸附能 E_0 随簇尺度 n 变化的曲线。其形状与 NH_3-Al_n 体系的吸附曲线^[6]十分相似，且同样地在簇尺度 $n=2, 6, 12$ 处出现了吸附幻数。按文献[7]的实验结果，一氧化碳与原子簇 Al_6 吸附化合物的检出强度是邻近簇的两倍以上，可见计算与

表1 一氧化碳在铝原子簇上吸附的平衡位置和结合能

Table 1 The calculated equilibrium distance R_e and binding energy E_b of CO- Al_n systems

n	model	$R_e/\text{Å}$	E_b/eV	n	model	$R_e/\text{Å}$	E_b/eV
1	1-1	2.2993	2.8077	7	7-1	2.2492	0.2184
	2-1	1.9707	6.2759		7-2	2.3239	1.9903
2	2-2	2.2393	2.5357		7-3	3.3922	0.0237
	3-1	2.3402	1.7130	8-1	2.2709	1.1519	
3	3-2	1.9561	1.3603	8-2	2.3594	1.4968	
	3-3	2.0000	1.5324	8-3	2.2480	1.2081	
	3-4	2.0708	1.8006	8-4	2.0644	0.5099	
4	4-1	2.2883	2.0272	8-5	2.4989	0.6798	
	4-2	1.9089	1.0239	9-1	2.3000	1.8963	
	4-3	2.2954	2.4258	9-2	2.2421	2.2430	
	4-4	1.9807	0.8344	10-1	2.2968	2.6072	
5	5-1	2.5360	0.7688	10-2	2.3315	1.0739	
	5-2	2.4736	0.2007	10-3	2.2495	1.7158	
	5-3	2.1010	3.4546	12-1	2.3695	1.0479	
	5-4	2.2483	0.5532	12-2	2.3607	3.5440	
	5-5	2.3271	1.9329	12-3	2.3795	3.5290	
	5-6	1.9890	3.8354	12-4	2.2279	0.3485	
6	6-1	1.8607	3.3004	13-1	2.4009	3.0076	
	6-2	2.2992	4.8956	13-1**	(2.5000)	(3.1920)	
	6-2*	(2.2847)	(4.9568)	13-2	3.0036	0.0373	
	6-3	2.0000	3.3224				

Where * refers to the results using the bulk aluminum bond length,
 ** refers to the results using the theoretically optimal bond length of Al_{13} of I_h symmetry.

实验结果相符。

Chou^[11]提出的壳模型把碱金属簇的价电子近似地视为在无限深球势阱中运动的独立粒子，量子力学处理给出其能级顺序为

$$1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 1g, 2d, 1h, 3s, \dots$$

价电子遵照能量最低原则和Pauli原理填充这些能级。当分别填满 $1s, 1p, 2s, 2p, 1g, 3s$ 亚壳层时，将形成稳定的满壳层结构。它们对应的价电子总数分别为2, 8, 20, 40, 58, 92，与 Li_n, Na_n, K_n 等簇的稳定性幻数序列完全吻合。我们发现，只要将该模型的价电子计数规则略加扩展，即可同样合理地解释 Al_n 簇的吸附幻数特性。自洽场计算得到的吸附化合物CO- Al_n 的电荷分布以及成键分子轨道的成分均表明，存在着由CO分子向 Al_n 的电子转移，亦即CO上的碳原子提供一对孤对电子形成了配位键。因此，吸附化合物的价电子总数除计入每个铝原子提供的3个价电子之外，还应包括被吸附分子所提供的孤对电子。按照这一推广的壳模型可得出， Al_2, Al_6 和 Al_{12} 的吸附化合物价电子总数分别为8、20和38。其中，前两者刚好为满壳层电子数， Al_{12} 吸附化合物的38个价电子也接近于满壳层数40（也可能是刚好填满了某一亚壳层），因此这三个原子簇呈现了较强的吸附性。 Al_{13} 的吸附化合物则有41个

价电子，即在满壳层外再填入了一个未成对电子，吸附性应较差。

2.3 Al_{12} 和 Al_{13} 的自洽场价电子结构

由上可见，壳模型对吸附的尺度效应总体上给出了较满意的定性解释。进一步考察一些具体原子簇的价电子结构，将有助于更深入地讨论这一简单物理模型在理论上的合理性和近似程度。图4所示为自洽场计算得到的裸原子簇 Al_{12} (C_{3v} 对称性)和 Al_{13} (Ih 对称性)的价

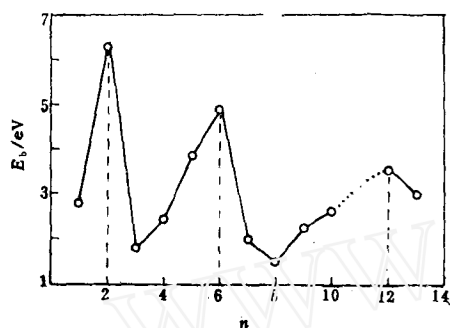


图3 一氧化碳在铝原子簇上吸附强度随簇原子数的变化

Fig. 3 The binding energy of carbon monoxide on aluminum clusters E_b plotted as a function of the cluster size n

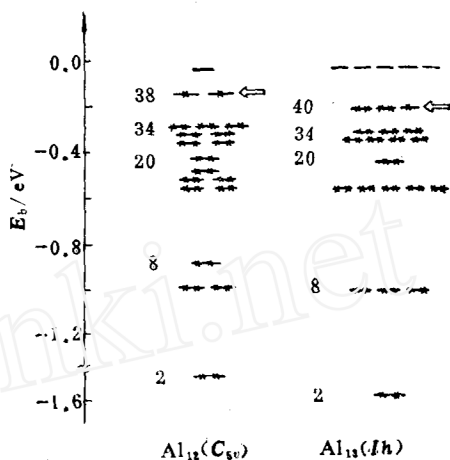


图4 Al_{12} 和 Al_{13} 的价分子轨道能级

Fig. 4 Valence MO levels of the bare clusters Al_{12} and Al_{13} , where the sign \leftarrow denotes the Fermi levels (HOMO)

分子轨道能级和基态电子组态。图中，Fermi能级（即未充满的HOMO）用箭头标记出。由图可见，两种原子簇均包含一系列简并和非简并的能级，每一能级各自构成一个亚壳层，能量相近的亚壳层又组合成一个壳层。这与壳模型给出的结构类似。但因为与球势阱相比，实际原子簇的对称性有不同程度的降低，能级的简并度和次序相应地发生了变化。

Al_{12} 的Fermi能级为半充满的二重简并轨道，有两个空穴。当CO吸附在 Al_{12} 上时，碳原子上的孤对电子向铝簇转移，填入Fermi能级使之变为全充满，构成能量稳定结构。

Al_{13} 的三重简并Fermi能级已为5个电子所占据，只余下1个空穴。当CO分子被吸附时，孤对电子中必须有一个电子填入能量更高的壳层，故吸附稳定性较差。

依次填满各亚壳层时累计的电子数（参见图4各能级旁的数字）， Al_{12} 簇为2, 6, 8, 12, 16, 18, 20, 24, 28, 34, 38, 40； Al_{13} 簇为2, 8, 18, 20, 28, 34, 40, 50。两个序列中共有的2, 8, 20, 40分别对应于电子壳模型给出的满壳层结构。可认为壳模型是对簇电子结构描述的合理简化。推广壳模型的优点在于它的简单和实用性：不必考虑簇的几何结构，也毋须借助复杂的计算，即可定性地判断簇的吸附稳定性。

显而易见， Al_{12} 与 Al_{13} 这两个原子簇吸附能力的差异是由簇的电子壳层结构及价电子数目的差异引起的。虽然，尺度效应必然涉及到几何结构因素，但后者归根结底还是通过电子

结构起作用。

由图3的曲线可见, 吸附尺度效应的总体变化趋势是随着簇尺度 n 的增大而逐渐削弱, E_b 最后逐步趋向于体相铝的数值。但这种渐近行为大体在 $n > 13$ 以后才出现, 在此之前, 尺度效应占主导地位。因此, 当在理论处理中用原子簇来模拟体相的表面反应性和其它性质时, 采用的簇所包含的原子个数不能太少。

阐明微原子簇物理、化学性质的尺度依赖关系不仅在理论上, 而且在应用上有重要意义。它为合理、充分地利用原子簇的特殊属性提供了可能性, 并为纳米材料设计中选择最佳微粒尺寸提供了依据。

参 考 文 献

- 1 Beuhler R, Friedman L. *Chem. Rec.*, 1986, 86(3): 521, Koutecky J, Fantucci P. *ibid*, 539, Phillips J C. *ibid*, 619
- 2 王广厚. 物理学进展, 1986, 7:1
- 3 Sugano S, Nishina Y, Onishi S. *Microcluster* (Springer Series in Materials Science 4). New York: Springer-Verlag. 1987
- 4 Russell D H Ed. *Gas Phase Inorganic Chemistry*. New York: Plenum. 1989
- 5 Geusic M E, *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1985, 82:590
- 6 Morse M D, *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1985, 83:2293
- 7 Cox D M, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1988, 92:421
- 8 Fuke K, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 147:479
- 9 吴国是, 李林峰. 化学物理学报, 1991, 4(2):92
- 10 Upton T H. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56:2168
- 11 Chou M Y, *et al.* *Phys. Lett. A*, 1986, 113:420
- 12 顾宪章, 吴国是. 科学通报, 1990, 35:517
- 13 Bagus P S, *et al.* *Jr. J. Chem. Phys.*, 1987, 87:4378
- 14 Pettersson L G M, Bauschlicher C W Jr. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87:2205
- 15 Jug K, *et al.* *J. Compt. Chem.*, 1988, 9:803
- 16 Hamrick Y, *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1988, 88:4095

SIZE-DEPENDENCE OF CHEMISORPTION ON ALUMINUM CLUSTERS AND ITS THEORETICAL MODEL

Li Linfeng Gu Xianzhang Cao Xuan Liao Muzhen
Wu Guoshi*

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT

Theoretical investigations have been made on the monomolecular adsorption of carbon monoxide on aluminum clusters Al_n ($n = 1-10, 12, 13$). The equilibrium

adsorption positions and the binding energies of various CO sites have been evaluated by using the quantum chemical method of CNDO/2 with properly choosing the optimal geometries of aluminum clusters from the reported data. The results reveal that the adsorption of CO on Al_n remarkably depends upon the number of metal atoms in the cluster and exhibits a notable "magic number" behavior, *viz.* the adsorption energies on Al_2 , Al_6 and Al_{12} appear in particularly large values, which are in encouraging agreement with the experimental observations and that predicted by our Extended Electron-Shell Model proposed previously. The analysis of the electronic structure of Al_{12} and Al_{13} puts the model on a still solid basis. It can also be seen that such a size-dependence goes down with the increasing cluster size and the behavior of cluster gradually approaches to that of bulk aluminum.

Keywords: Microcluster, Aluminum cluster, Adsorption, Electron-Shell Model, Carbon monoxide