

H₂ 在非晶态合金 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ 表面的吸附行为

方志刚* 胡红智

(辽宁科技大学化学工程学院, 鞍山 114051)

关键词: 非晶态合金 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀; 原子簇; H₂; 吸附性质

中图分类号: O614.8⁺3; O614.8⁺1; O614.12⁺1

文章标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2222-07

Adsorption Properties of Hydrogen on the Surfaces of Amorphous Alloys Ni₄₀Fe₄₀P₂₀

FANG Zhi-Gang* HU Hong-Zhi

(School of Chemical Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114044)

Abstract: With the level of B3LYP/Lan12dz of density functional theory and advisable adsorption models designed, the adsorption properties of the most stable cluster of Ni₂Fe₂P were calculated, and four stable configurations with the adsorption of hydrogen were gained. The geometries and HOMO contributions of 3d orbital of metal atoms and energy level properties of adsorption configurations were concerned and their Infrared Spectrum were simulated and predicted. The bond lengths and bond orders and vibration frequencies concerned synthetically, the adsorption mechanisms of hydrogen molecular on amorphous alloys Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ surfaces were discussed in the microcosmic aspect. The hydrogen molecules adsorbing on the clusters were dissociated. In the clusters' Infrared Spectrums of hydrogen adsorption, there were the vibration peaks with the frequency less than 500 cm⁻¹ caused by metal atoms and other vibration peaks with the frequency more than 500 cm⁻¹ caused by hydrogen atoms. Compared with the energy level DOS of the clusters before and after adsorption, it was found, that the new adsorption activity sites generated after the adsorption of hydrogen, as well as easy way for metal atoms providing electrons and participating subsequence reactions were gained.

Key words: amorphous alloy Ni₄₀Fe₄₀P₂₀; cluster; H₂; adsorption properties

多相催化在能源转换、环境治理、石油炼制、化工生产和化学传感等重要技术领域都具有显著的经济和社会效益。多相催化反应是在固体表面上进行的。通常所说的固体表面是指整个大块晶体的三维周期性结构与真空之间的过渡层^[1,2]。过渡金属对含有氢和烃的反应是特别好的催化剂。这是因为这些物质很容易在金属表面吸附。由于非晶态合金的无序特点,决定了其原子在三维空间排列上呈现拓扑无序状,结构上不存在晶界与堆垛层错等缺

陷^[3,4],因此可以提供更多的吸附位参与催化过程,这是其表现出良好催化活性的重要原因^[5,6]。

分子在固体表面的吸附过程已广为人们研究,但是由于非晶态合金的热力学亚稳态的特点,很难通过实验手段对其吸附形为进行研究^[7-9]。于是,找出合适的理论模型和理论方法,对非晶态合金体系的表面吸附行为展开详细、系统的研究是势在必行的。而且化学吸附只是在固体表面的一个或几个原子上进行,通过恰当的理论模型是完全可以反映出

收稿日期:2006-04-11。收修改稿日期:2006-09-19。

辽宁科技大学科学研究资助项目(No.2003001)。

*通讯联系人。E-mail:lnfzg@163.com

第一作者:方志刚,男,41岁,教授;研究方向:非晶态合金的模拟计算及团簇化学。

这些吸附活性位的。近年来,利用原子簇模拟非晶态合金局域结构的方法逐渐得到理论界的认可,已有大量相关文章发表^[10-13]。我们也利用此方法,对原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 进行了理论研究,发现它可以较为准确、可靠地反映非晶态合金 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$ 的局域结构,相关结果已经在文献中报道^[14,15]。因此,利用获得的原子簇构型,对非晶态合金的吸附行为进行详细讨论,结果应该是可靠的。

自从 Sabatier 发现金属 Ni 对苯加氢有活性以来,到目前为止,还未发现其他类型的催化剂能提供如此优异的催化性能^[1]。非晶态合金 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$ 具有较高的镍含量,能够提供较多 Ni 活性中心,因此非晶态合金 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$ 在加氢反应中的应用前景是值得期待的。

1 模型与计算方法

1.1 吸附模型

从原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 中挑选出能量最低、结构最为稳定的构型作为代表,对其所有可能的吸附活性位进行系统、详细地研究。选出原子簇的不等同锥面和中心面上的不等同棱,分别在它们的几何中心处安放吸附质,如图 1(a,b)所示。

当吸附质为双原子分子时,吸附质与原子簇锥

面之间则存在两种不同的摆放方式。其中一种为吸附质分子与吸附平面相互平行,且吸附质分子几何中心和吸附平面几何中心的连线垂直在吸附平面上。即使吸附质仅仅是以平行降落的方式在锥面上进行吸附,其可能的吸附设计模型也是不计其数的。但是通过合理的理论模型完全地反映出所有的吸附模式显然是可以实现的,因此在设计模型时,吸附质是被随意、公平地摆放在原子簇不同锥面的中心附近,如图 1(a₁)所示。尽量保证设计模型分子的吸附过程只与其所处化学环境有关。吸附分子在中心处受到原子簇中各个相关原子的引力作用,会客观地漂浮到合适的位置进行吸附。另一种面上吸附方式是吸附质分子与吸附平面相互垂直,且吸附质分子连线的延长线通过平面的中心(如图 1(a₂))。

吸附质分子同样摆放在原子簇中心面上的棱附近。摆放方式则是,吸附质与原子簇的棱互为垂直异面直线,而且棱和吸附质的几何中心在同一直线上(见图 1(b₁))。没有考虑吸附质在原子簇上的点吸附,主要是认为如果原子簇中某个原子可以进行点吸附,那么它的吸附能力一定特别强,自然可以很容易地将前面设计在面和棱上的吸附质吸引过来。也就是说前面设计的面、棱吸附完全可以包含原子簇的点吸附。

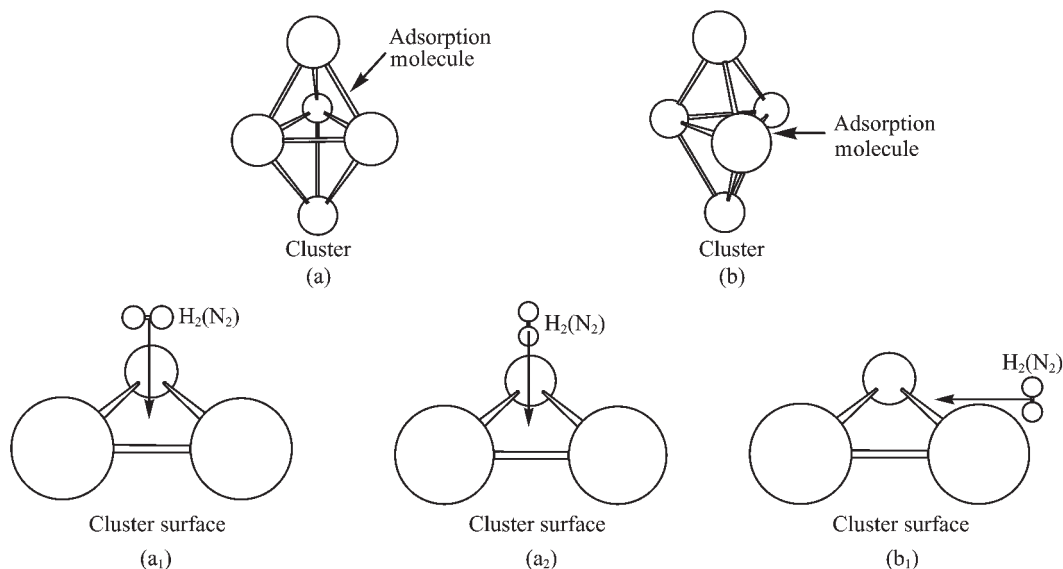


图 1 原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 吸附 H_2 模型的设计

Fig.1 H_2 adsorption models designed on cluster $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$

1.2 计算方法

保持原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 最稳定构型的多重度不变,采用含相关校正的 DFT 方法(密度泛函理论)在 B3LYP/Lan12dz^[16]水平下分别对设计的吸附模型进

行全参数优化和频率计算,获得一系列的吸附络合物结构。计算中对金属 Ni、Fe 采用 Hay 等人的含相对论校正的有效核电势价电子从头算基组,即 18-eECP 双 ξ 基组^[17]。对其他非金属原子采用 Dunning/

Huzinaga 双 ξ 基组, 而且在 P 原子上, 添加了极化函数, 并考虑原子 3d 轨道的作用, 它的极化基(ξ)为 0.55^[18]。所有计算利用 GAUSSIAN98 计算程序, 在 Pentium 350 微机上完成。

2 结果讨论

2.1 H_2 吸附模型及优化结果

根据原子簇的对称性, 从原子簇 Ni_2Fe_2P 中分别找出了 2 个不相同的锥面和中心面上的棱, 即面 $Ni_{(1)}-Ni_{(2)}-Fe_{(2)}$ 、面 $Ni_{(1)}-Fe_{(2)}-P$ 、棱 $Ni_{(1)}-P$ 及棱 $Ni_{(1)}-Ni_{(2)}$ 。依据吸附模型, 共设计了原子簇 Ni_2Fe_2P 的 6 种吸

附方式。图 2 中列出原子簇 Ni_2Fe_2P 的最稳定构型, 及其可能的 H_2 吸附构型。经过优化计算, 共获得了 4 种稳定的吸附构型, 根据吸附构型的能量从低到高顺序, 分别列于图 3 中。吸附构型 1⁽⁰⁾、2⁽⁰⁾、3⁽⁰⁾ 和 4⁽⁰⁾ 分别是由预设构型 6^(d)、4^(d)、2^(d) 及 1^(d) 优化得到的。表 1 中列出了原子簇 Ni_2Fe_2P 吸附 H_2 稳定构型的键长和键级。

结合图 2, 图 3 和表 1 发现, 4 种吸附模式中, 2 个氢原子间的距离分别达到了 0.333、0.369、0.342、0.220 nm, 与氢气分子的实验键长(0.074 nm)^[19]和同等水平下的理论值(0.074 nm)相比, 相对较大, 说明

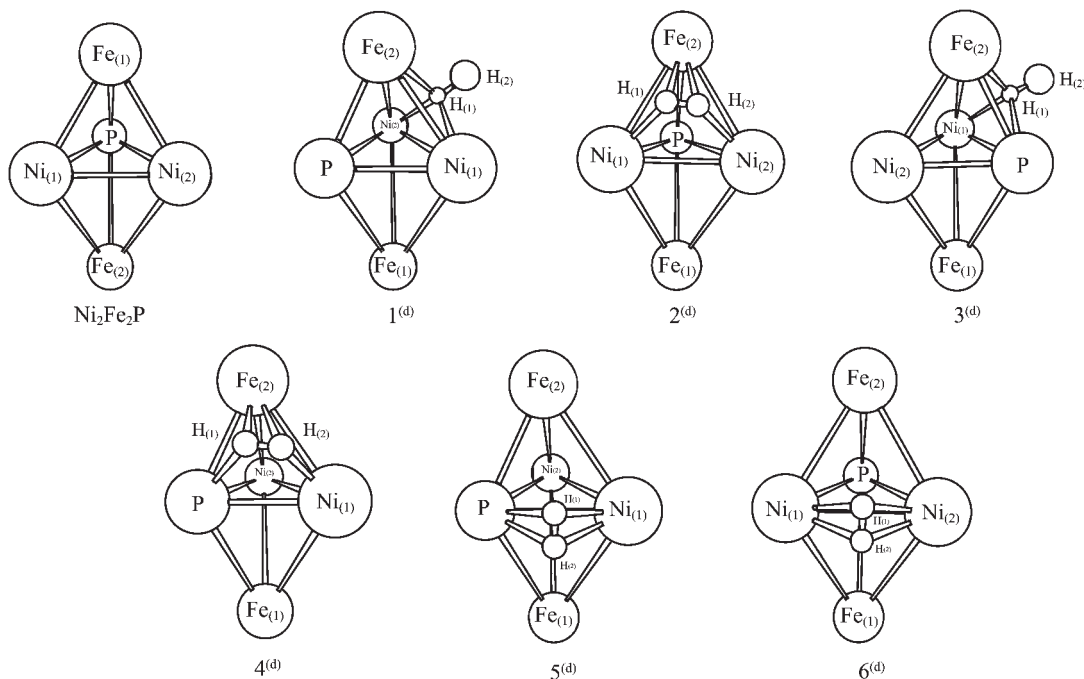


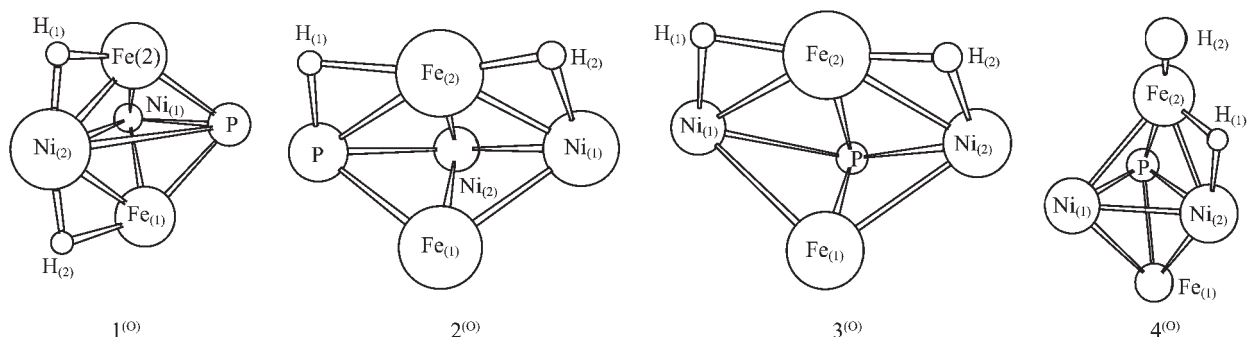
图 2 原子簇 Ni_2Fe_2P 和其吸附 H_2 的预设计构型

Fig.2 Designed configuration of cluster Ni_2Fe_2P and clusters adsorbing H_2

表 1 原子簇 Ni_2Fe_2P 吸附 H_2 稳定构型的键长和键级

Table 1 Bond length and mulliken bond order of cluster Ni_2Fe_2P adsorbing H_2

Cluster	Bond length / nm										
	$Ni_{(1)}-H_{(1)}$	$Ni_{(2)}-H_{(1)}$	$Fe_{(1)}-H_{(1)}$	$Fe_{(2)}-H_{(1)}$	$P-H_{(1)}$	$Ni_{(1)}-H_{(2)}$	$Ni_{(2)}-H_{(2)}$	$Fe_{(1)}-H_{(2)}$	$Fe_{(2)}-H_{(2)}$	$P-H_{(2)}$	H-H
1 ⁽⁰⁾	0.396	0.168	0.357	0.179	0.396	0.401	0.167	0.187	0.358	0.402	0.333
2 ⁽⁰⁾	0.422	0.314	0.336	0.198	0.149	0.178	0.339	0.336	0.174	0.405	0.369
3 ⁽⁰⁾	0.168	0.406	0.337	0.173	0.331	0.395	0.168	0.321	0.170	0.327	0.342
4 ⁽⁰⁾	0.335	0.179	0.418	0.163	0.336	0.398	0.369	0.561	0.156	0.401	0.220
Cluster	Mulliken bond order										
	$Ni_{(1)}-H_{(1)}$	$Ni_{(2)}-H_{(1)}$	$Fe_{(1)}-H_{(1)}$	$Fe_{(2)}-H_{(1)}$	$P-H_{(1)}$	$Ni_{(1)}-H_{(2)}$	$Ni_{(2)}-H_{(2)}$	$Fe_{(1)}-H_{(2)}$	$Fe_{(2)}-H_{(2)}$	$P-H_{(2)}$	H-H
1 ⁽⁰⁾	0.004	0.204	0.013	0.138	-0.005	0.002	0.2	0.136	0.017	-0.003	-0.002
2 ⁽⁰⁾	0.007	-0.023	-0.017	0.087	0.201	0.152	-0.009	-0.004	0.205	-0.004	-0.001
3 ⁽⁰⁾	0.187	0.011	-0.012	0.169	-0.013	0.007	0.175	-0.018	0.182	-0.015	-0.003
4 ⁽⁰⁾	0.000	0.117	0.015	0.209	-0.015	0.002	-0.007	-0.001	0.320	-0.006	0.010

图 3 原子簇 Ni_2Fe_2P 吸附 H_2 的稳定构型Fig.3 Optimized configurations of cluster Ni_2Fe_2P adsorbing H_2

氢分子发生了解离吸附。氢原子间较小的 Mulliken 布居数也证明了这个观点。

预设构型 6⁽⁰⁾中,氢分子被安置在原子簇的棱 $Ni_{(1)}-Ni_{(2)}$ 附近,但经过优化后,氢分子被彻底解离, $H_{(1)}$ 原子向原子簇中心面的上端运动, $H_{(2)}$ 原子向原子簇中心面的下端运动,形成稳定吸附构型 1⁽⁰⁾。最终, $H_{(1)}$ 原子吸附到 $Ni_{(2)}$ 和 $Fe_{(2)}$ 原子之间,它们之间的成键键长分别为 0.168 nm 和 0.179 nm; $H_{(2)}$ 原子吸附到 $Ni_{(2)}$ 和 $Fe_{(1)}$ 原子之间,它们之间的成键键长分别为 0.167 nm 和 0.187 nm。从键长来看,2个氢原子都与 $Ni_{(2)}$ 原子接近;从键级来看, $Ni_{(2)}-H_{(1)}$ 和 $Ni_{(2)}-H_{(2)}$ 之间的键级要大于 $Fe_{(1)}-H_{(2)}$ 和 $Fe_{(2)}-H_{(1)}$ 键,说明构型 1⁽⁰⁾的主要吸附过程由 $Ni_{(2)}$ 原子完成,Fe 原子起到辅助作用。

预设构型 4⁽⁰⁾中,氢分子被平行安放在面 $Ni_{(1)}-Fe_{(2)}-P$ 附近。经过优化计算后,氢分子同样被解离,分别向预设平面的左右2个棱靠近,获得稳定构型 2⁽⁰⁾。最终 $H_{(1)}$ 原子停靠在棱 $Fe_{(2)}-P$ 附近,分别与 $Fe_{(2)}$ 和 P 原子成键,其中 $P-H_{(1)}$ 键的键长仅为 0.149 nm,键级为 0.201,说明构型 2⁽⁰⁾中,P、H 原子间有较强的成键作用,类金属原子 P 在吸附过程中也可以起到活化分子的作用。

当选取的锥面为面 $Ni_{(1)}-Ni_{(2)}-Fe_{(2)}$ (预设构型 2⁽⁰⁾),

它们的优化过程非常相似,即2个氢原子向平面的左右2条棱靠近,最终构型 3⁽⁰⁾的几何形状与 2⁽⁰⁾也很相近,只是吸附活性位由 $Ni_{(2)}$ 替代了 P 原子。最后一种优化出来的预设方式是氢分子垂直放置在面 $Ni_{(1)}-Ni_{(2)}-Fe_{(2)}$ 附近。构型 4⁽⁰⁾在优化过程中,距离原子簇较远的 $H_{(2)}$ 原子被 $Fe_{(2)}$ 单独地吸附在原子簇的顶上,而离原子簇较近的 $H_{(1)}$ 原子则向棱 $Ni_{(2)}-Fe_{(2)}$ 靠近。与构型 1⁽⁰⁾恰好相反,在构型 2⁽⁰⁾、3⁽⁰⁾和 4⁽⁰⁾中,Fe、H 原子之间的成键键级较大,要大于 Ni、H 间的成键键级,说明在这3种吸附过程中,Fe 原子起到更主要的作用。

2.2 能级性质

原子簇的轨道能级分布直接影响着体系的电子性质。为了研究需要,本文定义 Fermi 能级(E_F)为最高分子占据轨道能级(E_{HOMO})和最低分子非占据轨道能级(E_{LUMO})的平均值,相关文献已经证明了此定义的可行性^[20]。表2中列出了原子簇 Ni_2Fe_2P 吸附构型的能级参数及金属原子 3d 轨道在 HOMO 上的贡献。从中可知,吸附后所有构型的 HOMO、LUMO 和 Fermi 能级都有一定程度的降低。除构型 2⁽⁰⁾外,其他3种吸附构型的 HOMO 能级下降明显,进而增加了 HOMO、LUMO 能级间的能量间隙差 ($E_{Gap}=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ 见表2),根据禁带理论,这会增加体系内电子

表 2 $Ni_2Fe_2PH_2$ 的能级参数及金属原子 3d 轨道在 HOMO 上的贡献Table 2 Parameters of energy level and HOMO contributions of 3d orbital of metal atoms in the adsorption complexes $Ni_2Fe_2PH_2$

Cluster	Energy level / eV				HOMO contribution of 3d / %			
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_F	E_{GAP}	$Ni^{(1)}$	$Ni^{(2)}$	$Fe^{(1)}$	$Fe^{(2)}$
Ni_2Fe_2P	-4.626	-2.612	-3.619	2.014	10.01	10.01	3.56	42.31
1 ⁽⁰⁾	-5.499	-3.325	-4.412	2.174	14.83	22.73	2.64	30.69
2 ⁽⁰⁾	-4.706	-2.939	-3.822	1.767	4.02	5.69	69.92	2.07
3 ⁽⁰⁾	-5.233	-2.755	-3.994	2.478	28.34	33.11	4.96	1.56
4 ⁽⁰⁾	-5.539	-2.946	-4.242	2.593	6.49	7.61	0.8	60.13

在不同能级间进行跳跃的难度,说明吸附氢分子后体系有成为半导体材质的潜质。构型 2^①中,吸附过程使 HOMO、LUMO 能级间的能量间隙差减小,这可能与 P 原子是体系的主要吸附活性位之一有关。这说明在原子簇的不同活性位上选择性地吸附氢分子,可以控制原子簇的电导效果。

吸附前原子簇 Ni₂Fe₂P 的 HOMO 主要是由 Fe₍₂₎ 原子的 3d 轨道提供,2 个 Ni 原子的 3d 轨道也有一定贡献。说明 Fe₍₂₎、Ni₍₁₎、Ni₍₂₎ 原子应该是吸附过程的吸附活性位,这一点已经在优化构型中得到了验证。从表 2 列出的数据来看,吸附过程对构型 1^①中金属原子 3d 轨道在 HOMO 上的贡献有一定影响, Ni 原子的 3d 轨道贡献有所增加,而 Fe 原子 3d 轨道贡献有所降低。这可能与吸附过程中, Ni 原子起到更加重要的作用有关。

构型 2^①中金属原子 3d 轨道在 HOMO 上的贡献在吸附后变化较大, Fe₍₁₎ 原子的 3d 轨道在吸附前对 HOMO 的贡献非常小,但吸附后其贡献值达到了 69.92%。构型 3^①的 HOMO 主要由 2 个 Ni 原子的 3d 轨道提供,其和值达到了 61.45%。构型 4^①中,则由 Fe₍₂₎ 原子 3d 轨道在 HOMO 上的贡献进一步增大,达到了 60.13%。也就是说,吸附后构型 2^①、3^①、4^①中,均有新的吸附活性位产生,而且它们的 3d 轨道在 HOMO 上的贡献要大于吸附前,说明吸附氢分子有利于原子簇的金属原子更加容易地提供电子,参与后续催化过程。

为了研究吸附过程对非晶态合金 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ 表面催化活性的影响,图 4 中绘制了原子簇 Ni₂Fe₂P 稳定及吸附构型的态密度。将这些构型在 Fermi 能级附近处的各个能级展开,以 1 eV 为宽度参数,计算单位能量内的轨道能级数。图中实线为原子簇吸附构型的态密度曲线,虚线为吸附前原子簇稳定构型的态密度曲线。

从图 4 可知,与吸附前的稳定构型相比, Fermi 能级左端的最大峰表现得更加尖锐,最大态密度值稍微有所增加;同时最大峰所在能级变化不大,但原子簇的 Fermi 能级在吸附后全部左移 (0.203~0.793 eV),减少了最大峰与 Fermi 能级之间的能隙差,也就是说 Fermi 能级左部最高峰所对应的电子密度不仅增多,而且电子从占据轨道向 Fermi 能级跳跃难度降低,进而增加了原子簇中电子通过 Fermi 能级参与和吸附质分子反应的能力,这有利于后继催化过程的进行。

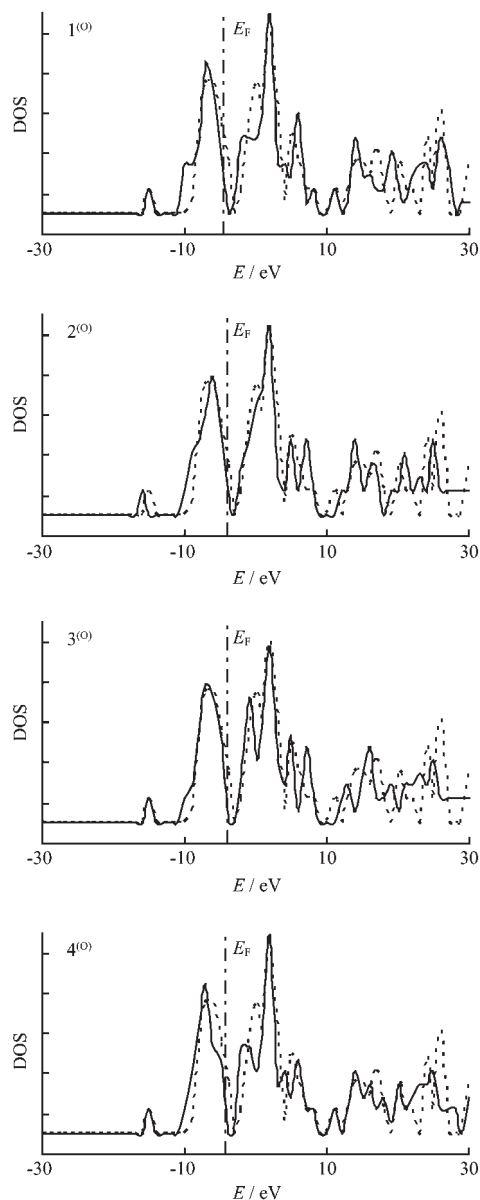


图 4 原子簇 Ni₂Fe₂P 及 Ni₂Fe₂PH₂ 的态密度曲线比较
Fig.4 Compare of DOS curve between cluster Ni₂Fe₂P and Ni₂Fe₂PH₂

吸附后,原子簇 Ni₂Fe₂P 的 4 种吸附构型在 Fermi 能级右端的最大态密度峰值变化不大。Fermi 能级右端变化最为明显的是紧靠 Fermi 能级的态密度曲线次高峰。整体而言,吸附后 Fermi 能级右端次高峰均有左移、下降的趋势。4 种吸附模式中, Fermi 能级右端次高峰的左移量大约在 1~2 eV 之间,均大于其 Fermi 能级的左移量(0.203~0.793 eV),即吸附过程减少了 Fermi 能级与右端次高峰的能隙差,有利于吸附质的电子通过 Fermi 能级进入到原子簇的非占据轨道。从图 4 来看,构型 3^①中,吸附过程

对右端次高峰值的影响最小,而其又有比较明显的左移现象,应该是催化过程中值得期待的吸附方式。

2.3 红外光谱

目前在实验室应用比较广泛的红外光谱主要是中红外光谱,它相应的频率范围为 $650\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。但是由于金属原子间的振动频率大多远远小于这个范围,很难通过目前的实验手段获得非晶态合金的红外谱图。而且吸附过程中,一个必须关注的问题就是吸附质的吸附态,尽管通过构型的几何形状和成键键级,可以猜测吸附分子的吸附态,但没有通过分子结构的红外谱图证明,显然这种讨论是不够完善的。鉴于这两点,本文讨论了原子簇吸

附构型的中红外光谱,以便与待测的实验数据结合,对可能的吸附模式及吸附位加以确认。

多原子分子振动是由伸缩振动、弯曲振动以及它们之间的偶合振动组成的,根据振动自由度的关系, N 个原子组成的非线性分子中,应该存在 $3N-6$ 个简正振动。因此原子簇吸附构型中,共有 7 个原子,则存在 15 个简正振动。表 3 中列出了各构型的振动频率,分别在图 5 中绘制出了不同吸附构型简正振动的红外光谱。

在构型 $1^{(0)}$ 的模拟红外谱图中,结合吸附构型的原子坐标,发现谱图中的前 10 个振动峰是由于有金属和类金属原子参与产生的,后 5 个振动峰是由于有氢原子参与产生的。谱图的最大振动频率

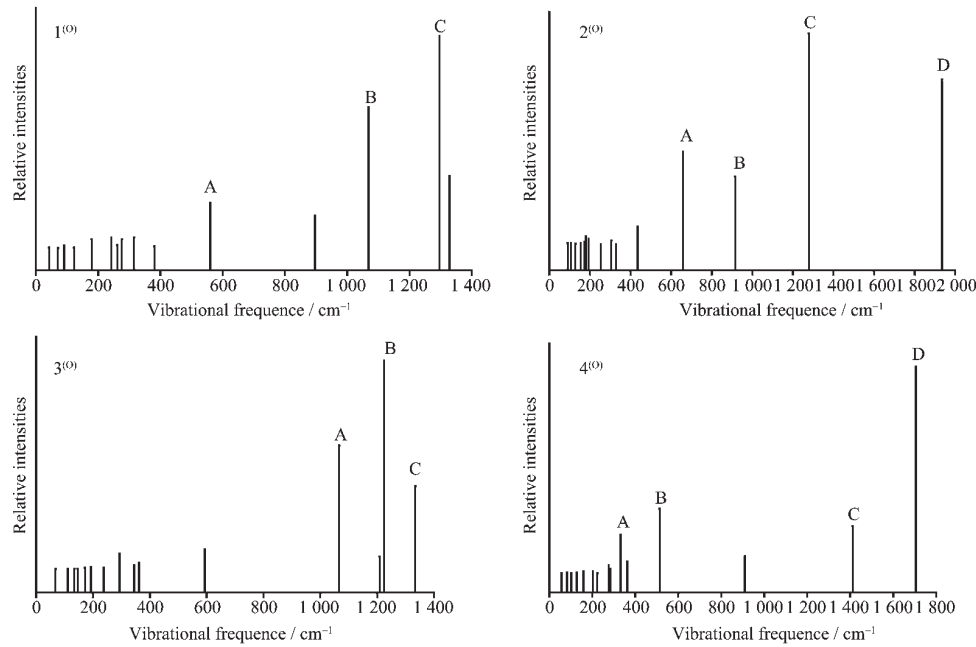


图 5 原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{PH}_2$ 的模拟红外谱图
Fig.5 Infrared Spectra of adsorption clusters $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{PH}_2$

表 3 原子簇 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ 吸附构型的振动频率

Table 3 Vibration frequencies of hydrogen adsorption on clusters of Ni ₂ Fe ₂ P								(cm ⁻¹)
Cluster	Freq ₍₁₎	Freq ₍₂₎	Freq ₍₃₎	Freq ₍₄₎	Freq ₍₅₎	Freq ₍₆₎	Freq ₍₇₎	Freq ₍₈₎
1 ⁽⁰⁾	42.795	70.879	90.987	123.026	179.395	242.505	261.217	276.263
2 ⁽⁰⁾	91.312	106.721	128.939	154.915	174.297	181.006	194.11	253.822
3 ⁽⁰⁾	68.08	111.228	134.407	146.663	172.273	193.127	238.238	293.408
4 ⁽⁰⁾	56.371	82.484	102.35	128.206	159.046	202.643	223.604	276.041
Cluster	Freq ₍₉₎	Freq ₍₁₀₎	Freq ₍₁₁₎	Freq ₍₁₂₎	Freq ₍₁₃₎	Freq ₍₁₄₎	Freq ₍₁₅₎	
1 ⁽⁰⁾	315.318	380.608	559.939	895.797	1068.124	1295.779	1328.096	
2 ⁽⁰⁾	304.938	328.743	435.791	659.016	915.798	1279.296	1933.802	
3 ⁽⁰⁾	344.749	361.581	593.191	1066.324	1208.815	1224.039	1333.789	
4 ⁽⁰⁾	283.024	332.309	363.195	514.156	910.402	1411.578	1705.351	

出现 1328 cm^{-1} 附近, 远低于氢分子的理论特征峰 (4457 cm^{-1}), 说明构型 1^⓪ 中没有 H-H 键作伸缩振动, 这与键长和键级所得结论一致。在图中共列出构型的 3 个振动强度较大的特征峰, 它们都是由于 H 原子在平面上摇摆振动产生的。构型 2^⓪ 中列出了 4 个特征振动峰。其中 C 的振动强度最大, 振动频率为 1279.296 cm^{-1} , 是谱图中的头号振动特征峰。它是由于 H₂ 单独作摇摆振动造成的。而谱图中的二号振动特征峰 D 则是由于 H₀ 原子单独作摇摆振动造成的。构型 3^⓪ 中有 3 个特征峰, 分别处于的振动频率为 1066.324 , 1224.039 和 1333.789 cm^{-1} 。与构型 1^⓪ 相似, 这 3 个特征峰也是由氢原子在簇上振动产生的。构型中没有氢原子之间的相互振动, 说明构型的吸附过程是解离的。构型 4^⓪ 的特征峰频率跨度比较大, 在 $332.309\sim1705.351\text{ cm}^{-1}$ 之间变化。其中振动频率较小的特征峰 A, 它来源于 P 原子与两 H 原子的扭曲振动。

3 结 论

利用合理的吸附模型, 通过密度泛函方法, 在 B3LYP/Lan12dz 水平下, 对原子簇 Ni₂Fe₂P 最稳定构型的吸附氢气性质进行了系统研究, 获得了四种不同的氢气吸附模式。分别考察了这些稳定吸附构型的结构、金属原子 3d 轨道在 HOMO 中的贡献和能级性质, 并对其红外光谱进行了模拟和预测。分析、比较了吸附前后构型的 Fermi 能级、DOS 曲线的峰值和峰位, 发现吸附氢分子后, 原子簇中会产生新的吸附活性位, 簇中金属原子可以更加容易地提供电子, 参与后续催化过程。吸附模拟出了原子簇 Ni₂Fe₂P 稳定构型吸附氢气后的红外谱图。从计算结果的振动分子坐标来看, 频率小于 500 cm^{-1} 的振动峰是由于有金属和类金属原子参与产生的, 而大于 500 cm^{-1} 的振动峰则是由于有氢原子参与产生的, 这一点无疑会加深人们对 H₂ 在非晶态合金 Ni₄₀Fe₄₀P₂₀ 表面吸附行为的认识。

参考文献:

- [1] WU Yue(吴越). *Catalytic Chemistry*(催化化学). Beijing: Science Press, **1995**.13~23
- [2] HAI Wei-Ping(韩维屏). *Catalytic Chemistry Introduction*(催化化学导论). Beijing: Science Press, **2003**.1~19
- [3] Duhaj P, Mrafko P, Svec P. *Amorphous Metallic Materials*. Brookfield VT: Trans. Tech. Publications, **1990**.
- [4] Messmer R P. *Phys. Rev. B*, **1981**,**23**(4):1616~1621
- [5] Ruano-Cascro R J, Perez-Bernal M E, Rives V. *Zeit. Anor. Allg. Chem.*, **2005**,**163**(11):2142~2150
- [6] Bautista F M, Campelo J M, Garcia A, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**,**243**(1):93~107
- [7] DIAO Zhao-Yu(刁兆玉), DONG Chen-Chu(董晨初), WANG Zhe-Xing(王泽新), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Physico-chimica Sinica)*, **2004**,**20**(12):1445~1450
- [8] ZHANG Yong-Fan(章永凡), LI Jun-Jian(李俊钺), CHEN Wen-Kai(陈文凯), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2002**,**60**(10):1798~1805
- [9] WANG Zhe-Xing(王泽新), PANG Xue-Hui(庞雪辉), ZHANG Xiao-Ming(张晓明). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2004**,**25**(4):705~709
- [10] Lu X, Xu X, Wang N, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**292**: 445~452
- [11] CHEN Ming-Dan(陈明旦), JIAO YU-Cai(焦毓才), LUO Hai-Bing(罗海彬), et al. *Jiegou Huaxue(Chin. J. Struc. Chem.)*, **2004**,**23**:227~231
- [12] Shvartsburg A A, Liu B, Lu Z Y, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**,**83**:2167~2170
- [13] FANG Zhi-Gang(方志刚), HU Hong-Zhi(胡红智), GUO Jing-Xue(郭景雪). *Jiegou Huaxue(Chin. J. Struc. Chem.)*, **2006**,**25**(1):7~16
- [14] HU Hong-Zhi(胡红智), FANG Zhi-Gang(方志刚), LIU Dong-Jie(刘冬杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(6):830~835
- [15] FANG Zhi-Gang(方志刚), HU Hong-Zhi(胡红智), WANG Jin-Dong(王金东), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2006**,**63**(23):2174~2178
- [16] Beck A. J. *Chem. Phys.*, **1993**,**98**:5648~5662
- [17] Hay P J, Walt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**,**82**:270~284
- [18] Dunning T H, Hay P. *J. Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3*. New York: Plenum, **1977**.
- [19] ZHANG Hai-Qi(张寒琦). *Practical Handbook of Chemistry*(实用化学手册), Beijing: Science Press, **2001**.730~732
- [20] SHEN Bai-Rong(沈百荣), FANG Zhi-Gang(方志刚), FAN Kang-Nian(范康年), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1999**,**57**(4):366~371