

水在金属表面的氢键网络结构振动谱研究*

孟胜¹ 杨身圆² 王恩哥^{1,†}

(1 中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

(2 北京师范大学物理系 北京 100875)

摘要 用从头计算分子动力学模拟方法研究了水在 Pt(111) 表面上的吸附. 总能优化和振动谱分析都表明, 在这个表面上水以有序的分子态双层结构存在. 这一结论和最近对水在 Ru(0001) 表面上吸附的计算结果相悖, 但和已有的实验相符. 此外, 文章作者首次确定双层结构中存在两种不同的氢键形式. 这两种氢键可以通过 OH 伸缩振动模的振动谱得到直接证实.

关键词 水, 表面吸附, 氢键网络, 振动谱

VIBRATIONAL RECOGNITION OF HYDROGEN-BONDED WATER NETWORKS ON METAL SURFACE

MENG Sheng¹ YANG Shen-Yuan² WANG En-Ge^{1,†}

(1 State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract The adsorption of water on a Pt(111) surface has been studied with ab initio molecular dynamics simulation. Both the energetics and vibrational dynamics indicate the existence of a well-ordered molecular bilayer on this surface. This conclusion is in contrast to the recent result of water on a Ru(0001) surface, but agrees with available experiments. In addition, our calculation identifies two different hydrogen bonds in the bilayer for the first time. Both can be directly recognized from the vibrational spectra of the OH stretch modes.

Key words water, surface adsorption, hydrogen-bonded network, vibrational spectra

在过去几十年里, 水在固体表面的吸附情况一直是一个十分吸引人的课题^[1]. 在许多金属的表面, 水在形成体相的冰之前, 其吸附通常会形成一些有序的结构, 例如, 一维分子链, 双层结构, 簇和岛. 在所有这些结构中, 以原胞为 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的简单六角晶格和单层覆盖率为 2/3 的水的双层结构最为有趣, 因为它标志着二维冰形成的初始阶段^[2]. 这种二维冰的氢键网络结构在几种金属表面 [Ru(0001)、Pt(111) 和 Rh(111)] 上都被观测到, 因此人们普遍认为双层结构是二维水网络结构的一种特征. 然而, 最近 Feibelman 对水在 Ru(0001) 表面吸附的研究发现, 双层结构中的水分子是部分分

解的, 即其中一个 OH 键断裂了^[3]. 这一结论是否仅适用于 Ru 还是对其他系统也普遍成立, 目前尚不清楚. 而这个问题的解决对于研究金属表面与水的相互作用十分重要.

最近中国科学院物理研究所王恩哥小组采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 10134030)、国家科技部“创新研究群体”项目 (批准号: 60021403)、国家自然科学基金资助项目 (批准号: 19974069)、国家重点基础研究发展规划“九七三”项目 (批准号: G2000067103)

2002-12-23 收到初稿, 2003-01-08 修回

† 通讯联系人. E-mail: qgwang@aphy.iphys.ac.cn

分子动力学模拟方法,对在 Pt(111) 表面上水的亚单层结构进行了计算,得到了与 Feibelman 在 Ru(0001) 表面的结果相反的结论. 发现在 Pt(111) 表面上分子状态的双层结构能量最低,是稳定的. 此外,首次确定了双层结构水的所有特征模式的振动谱,并获得了与高分辨电子能量损失谱(high-resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) 和氦原子散射实验(Helium atom scattering, HAS) 相符的结果. 并且发现,由于与衬底的相互作用不同,双层结构中的氢键有两种类型:在顶层有一个强的氢键,在底层有两个弱的氢键. 同时在双层结构中,OH 伸缩振动对氢键的形成和结构变化十分敏感. 这种伸缩振动有可能成为验证吸附水和金属表面上氢键结构的一种普遍方法^[4].

采用 Vienna 从头计算模拟程序 VASP 来进行第一原理计算^[5]. 以一块由四层原子构成的晶板作为 Pt(111) 表面的模型,各晶板之间被 13 Å 厚的真空隔开(计算时使用的晶格常数为 3.99 Å). 水分子被放在晶板的面上. 计算了两种超原胞:对吸附的单分子和双分子,计算的是 $p(3 \times 3)$ 的超原胞;对双层结构,计算的是 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 的超原胞. 对这两种超原胞的表面布里渊区,用 Monkhorst-Pack 方法分别取 $3 \times 3 \times 1$ 和 $5 \times 5 \times 1$ 个 k 点进行了积分. 平面波的能量切断为 300eV. 对费米能级用高斯方法进行展宽,宽度为 0.2eV. 这组参数保证总能量收敛于每个原子能量为 0.01eV 的水平上. 在优化结构的过程中,水分子和最上层的铂原子是同时弛豫的. 当作用于所有弛豫原子上的力小于 0.03eV/Å 时,计算停止. 计算中采用了 Vanderbilt 的超软赝势^[6] 及 Perdew 和 Wang(PW91)^[7] 对交换关联能的普适梯度近似.

在 Pt(111) 表面上吸附的单分子、双分子和双层结构的最佳几何结构由图 1 给出,并在表 1 中作了进一步的说明. 对于单分子[见图 1(a)],在顶位吸附比在桥位置和空位置的吸附更占优势. 水分子几乎是平躺在表面上的,它的极轴与平面法线成 77°角. 在这个方位上,水分子可以几乎毫无障碍地自由转动. 对于双分子情形[见图 1(b)],两个分子都倾向于占据顶位置,形成一种类似于自由双分子的结构,只是作为施主的水分子中不形成氢键的 OH 键是朝下躺在表面上的. 两个氧原子间的距离为 2.69 Å,远小于自由双分子的 O-O 间距,2.86 Å,这表明由于吸附氢键得到了加强. 根据表 1,人们期望在被吸附的双分子中,氢键键能至少为(E 吸附

[双分子] - E 吸附[单分子]) $\times 2 = (422 - 291) \times 2 = 262\text{meV}$,大于计算得出的自由双分子的氢键能 250meV(实验给出的值为 $236 \pm 30\text{meV}$). 底层氧原子的孤电子对(lone pairs)与铂的 5d 带电子的杂化,导致了电子的转移,因而导致瞬时电偶极矩增加,这可能是氢键加强的原因.

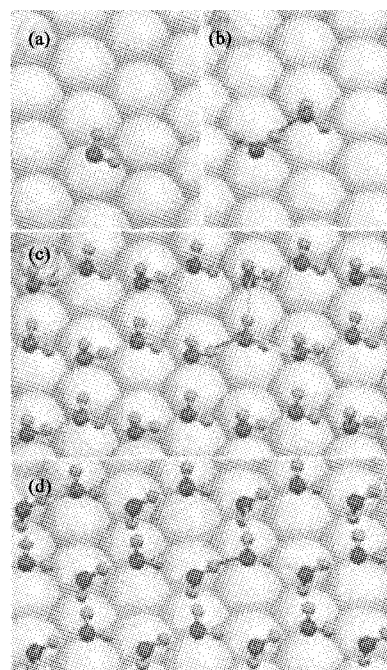


图 1 Pt(111) 表面上的水的分子结构
(a) 单个水分子; (b) 双分子; (c) H 向上的双层结构; (d) H 向下的双层结构(黑、灰、白球分别代表 O, H 和 Pt 原子; 黑线和灰线分别代表双结构中两种不同的氢键)

表 1 吸附于 Pt(111) 表面上的水的分子结构和能量*

	$Z_{O0}/\text{Å}$	$Z_{OP1}/\text{Å}$	$Z_{OP2}/\text{Å}$	$E_{\text{ads}}/(\text{meV}/\text{分子})$
单分子	...	2.43	...	291
双分子	0.68	2.30	3.05	422
双层结构(H 向上)	0.63	2.70	3.37	522
双层结构(H 向下)	0.35	2.68	3.14	534
部分分解结构	0.06	2.12	2.23	291

* Z_{O0}, Z_{OP1}, Z_{OP2} 分别是顶层的氧原子和底层的氧原子、底层的氧原子和下面的铂原子、顶层的氧原子和下面的铂原子之间的距离

图 1(c) 和(d) 表示水分子的双层结构. 在每个 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的表面单胞上含两个水分子. 这些水分子形成了和体材的冰一样的起皱的六角形网络结构^[2], 其中不结合成氢键的那个氢原子或者指向上[图 1(c)] 或者指向表面[图 1(d)]. 这两种结构在能量上几乎是简并的, 分别为 522(H 向上) 和 534meV(H 向下)(见表 1). 从 H 向上的构型到 H

向下的构型有一个高为 76meV 的势垒. 两者都可以作为在 Pt(111) 表面的双层结构的可能构型. 作为对照, 对 Feibelman 所发现的在 Ru(0001) 表面上部分分解的双层结构^[3]也进行了计算(见表 1 最后一列), 其吸附能为 291meV, 远低于分子状态. 双层结构的吸附能. 因此, 分解结构在铂的表面是不占优势的. 分子状态的双层结构原先是根据紫外光发射谱^[8]和低能电子衍射(LEED)^[9]测量提出的. 得出的结果支持这些实验.

为了进一步确认这些结构, 我们计算了双层结构的振动谱, 如图 2 所示. 这些振动谱是通过从头计算分子动力学模拟得到的速度自关联函数作傅里叶变换得出的. 对 H 向上(上面一幅图)和 H 向下(下面一幅图)的双层结构都进行了模拟. 采取微正则系综, 模拟总时间为 2ps, 时间步长为 0.5fs, 温度约为 90 K. 振动谱的左边在 4(6)meV 处有一个尖锐的峰; 在 18(16), 32(34), 53(57), 69(69) 和 87(91)meV 处还有另外 5 种振动模, (圆括号内的数字代表 H 向下的情形). 在 HREELS 谱中, 在 16.5, 33, 54, 65 和 84meV 处已经观察到了类似的振动峰^[9](见表 2). 它们被认为是顶层水分子的 Pt-OH₂ 垂直振动(32meV)和底层水分子的 Pt-OH₂ 垂直振动(16meV), 受抑制的转动模和摆动模(54, 69, 87meV). Pt-OH₂ 振动模的能量通常被认为在 68meV

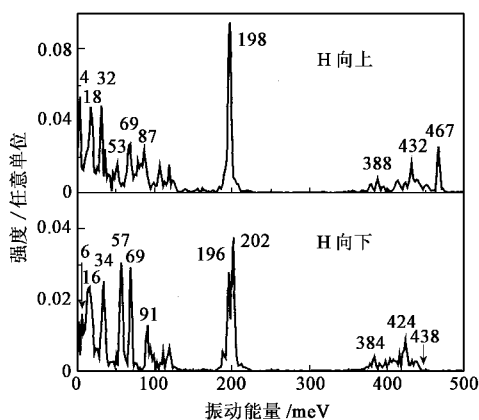


图 2 H 向上(上图)和 H 向下(下图)的双层结构的振动谱)

表 2 双层结构的振动能量(以 meV 的单位)

	$T_{//}$	T_2	T_3	L_3	L_4	L_5	δ_{HOH}	$\nu_{\text{O-Hb}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
H 向上	4	18	32	53	69	87	198	388, 432	467
H 向下	6	16	34	57	69	91	196, 202	384, 424	438
实验	5.85	16.5	33	54	65	84	201	424	455

附近^[10]. Jacobi 等最近的实验^[9]指出, 这些模式应

当与 16.5 和 33meV 处的强能量损失峰相对应. 分子动力学模拟支持这一新看法. 在氦原子散射实验(HAS)^[11]中, 观测到双层结构的受抑制的平动模为 5.85meV, 而在 4(6)meV 的锐峰与这一测量数据很接近. 能量更高的振动模式与分子内部运动有关, 也就是说, 在 198meV 处的是 HOH 弯曲模, 在 380—470meV 范围内的是 OH 伸缩振动模. 根据图 2 和表 2, 很明显, 对于双层结构, 无论是 H 向上还是 H 向下的构型, 计算所得出的振动频率都与实验数据吻合得很好.

更为有趣的是振动谱右边的 OH 相对振动模. 这些模式对分子之间的相互作用很敏感, 尤其是对氢键的形成很敏感. 在图 2 中, 位于 388(384), 432(424) 和 467(438)meV 处的三种模式是可以区别开来的. 与气相时的 OH 相对振动频率 454meV(对称)和 466meV(不对称)相比, 可以认为图 2 中的高频模就是不形成氢键的 OH 相对振动模, 而位于 388(384) 和 432(424)meV 的两个较低频率的模式就对应于双层结构内的 OH 伸缩振动. 由于形成了氢键, 后者明显出现了红移. 这些模式直接反映了双层结构的构型. 如图 1 所示, 顶层的水分子贡献了一个氢原子, 和邻近的水分子形成了一个氢键(图 1 中的黑线), 而底层的水分子贡献了两个氢原子和邻近的水分子形成了两个氢键(灰线). 因此顶层的一个氢键强得多, 导致有较大的红移; 而底层的两个氢键相对较弱, 因而红移也较小.

上述解释可以通过 OH 伸缩振动的轨迹来证实. 图 3 给出了 H 向上的双层结构中所有四种 OH 键的振幅与时间的函数关系. 上面一幅图给出了自由 OH 键和形成强氢键的 OH 键的情形. 自由 OH 键键长最短, 振动频率最高, 而形成强氢键的 OH 键振动频率最低, 但键长最长. 下面一幅图给出了形成弱氢键的两种 OH 键的情形, 它介于上面一幅图两种情形之间. 对于自由的、形成弱氢键和形成强氢键的 OH 键, 振动的平均键长分别为 0.973, 0.987 和 1.000Å. 对图 3 中的曲线进行傅里叶变换, 得到的频率很接近 467, 432 和 388meV, 这进一步证实了上面确定的振动模式的正确性. 图 2 和图 3 清楚地表明了双层结构中 OH 振动对氢键形成的敏感性. 作者相信, 这种方法可以成为一种识别氢键网络结构的普适的、有前途的方法.

与实验相对照, 位于 424 和 455meV 的振动模已经在 HREELS 谱^[9]中观测到了, 它们和图 2 右侧的两种模式相对应. 其他实验也在 360—400meV 范

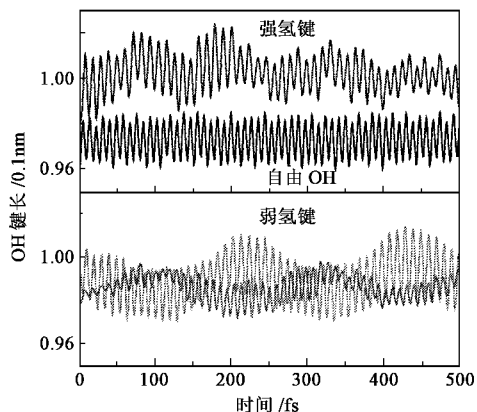


图3 OH 键的键长与时间的关系

围内发现了一个峰,然而,这个峰首先被认为是 OH - Pt 朝向表面的振动^[12]. 形成强氢键的峰在 H₂O 吸附于 Pt(111)表面上得到的 HREELS 谱中无法分辨出来^[9,10],但它却出现在 D₂O 吸附于 Pt(111)表面得到的红外反射吸收谱中^[12]. 在后一种情形中,在 2200cm⁻¹处可看到一个较宽的峰. 乘以同位素因子 1.35 后,这个峰对应于 H₂O 吸附于 Pt(111)的约 3000cm⁻¹ (370meV) 的能量. 这个值与形成强氢键的 OH 振动模的能量 384 (388) meV 可以比拟. 图 2 中 OH 伸缩振动模的频率同样也能很好地与冰 Ih 中的 OH 伸缩振动模频率 390 和 403meV 相比拟^[1]. 这样,双层结构的所有振动特征模式都已经被鉴别出来.

通过振动谱证实的这两种类型的氢键,其物理根源在于表面的成键性质. 图 4 给出了水的自由双分子[图 4(a)]、被吸附的双分子[图 4(b)]和水的双层结构[图 4(c)–(f)],由于形成了氢键而引起的电荷的重新分布. 水平轴通过 O - H - O 键,而垂直轴沿表面法向方向. 对于自由的双分子[图 4(a)],氢键的形成导致在成键区域内,电子从质子施主(左边分子的虚线)向受主转移. 这种电荷的重新分布在被吸附的双分子中更为显著[图 4(b)],表明在吸附状态中,氢键得到加强,正如总能计算所揭示的那样. 对于双层结构中的强氢键[H 向上的情形见图 4(c),H 向下情形见图 4(d)],电荷的重新分布与被吸附的双分子十分类似. 然而,对于底层分子的弱氢键[图 4(e)和图 4(f)],电荷的重新分布就没有这么显著. 这种差别再次证实了上面的发现,即双层结构中的氢键有两种类型:一个强的氢键加上两个弱的氢键. 这种由于吸附引起的氢键的加强与通常的吸附物之间的相互作用图像有极大的不同. 根据泡利原理,通常的图象是,在表面上当吸

附物与其他的原子成键之后,吸附物之间的相互作用会减弱. 前面的结论是仅对水成立,还是对其他氢键系统也普遍适用,以及这种反常行为的根源是什么,还有待进一步的研究.

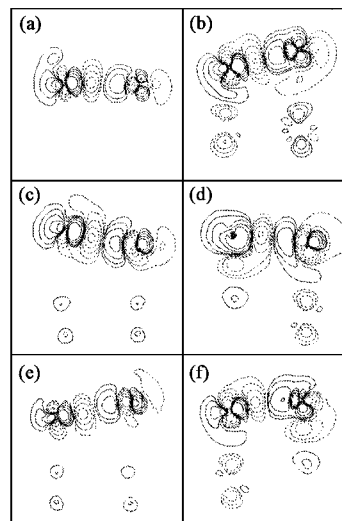


图4 氢键的电荷转移密度图

(a) 水的自由双分子; (b) 在 Pt(111) 表面吸附的双分子; (c) H 向上的双层结构的强氢键; (d) H 向下的双层结构的强氢键; (e) H 向上的双层结构的弱氢键; (f) H 向下的双层结构的弱氢键] 电子转移的密度定义为: 对于自由双分子, $\Delta\rho = \rho[(\text{H}_2\text{O})_2] - \rho[(\text{H}_2\text{O}_{(1)})] - \rho[(\text{H}_2\text{O}_{(2)})]$; 对于其他情形, $\Delta\rho = \rho[2(\text{H}_2\text{O})/\text{Pt}] - \rho[(\text{H}_2\text{O}_{(1)})] - \rho[(\text{H}_2\text{O}_{(2)})\text{Pt}] + \rho[\text{Pt}]$. 图中等密度线取为 $\Delta\rho = \pm 0.005 \times 2^n \text{ e}/\text{\AA}^3$, 其中 $n = 0, 1, 2, 3, 4$. 实线和虚线分别相应于 $\Delta\rho > 0$ 和 $\Delta\rho < 0$ 的情形]

致谢 感谢徐立方和高世武对这项研究工作的参与和幫助.

参 考 文 献

- [1] Thiel P A, Madey T E. Surf. Sci. Rep., 1987, 7: 211; Henderson M A. Surf. Sci. Rep., 2002, 46: 1
- [2] Doering D L, Madey T E. Surf. Sci., 1982, 123: 305
- [3] Feibelman P J. Science, 2002, 295: 99; Menzel D. Science, 2002, 295: 58
- [4] Meng S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 176104
- [5] Kresse G, Hafner J. Phys. Rev. B, 1993, 47: 558; 1994, 49: 14251; Kresse G, Furthmüller J. Comput. Mater. Sci., 1996, 6: 15; Phys. Rev. B, 1996, 54: 11169
- [6] Vanderbilt D. Phys. Rev. B, 1990, 41: 7892
- [7] Perdew J P *et al.* Phys. Rev. B, 1992, 46: 6671
- [8] Fisher G B, Gland J L. Surf. Sci., 1980, 94: 446
- [9] Jacobi K *et al.* Surf. Sci., 2001, 472: 9
- [10] Wagner F T, Moylan T E. Surf. Sci., 1987, 191: 121
- [11] Glebov A L, Graham A P, Menzel A. Surf. Sci., 1999, 427: 22
- [12] Ogasawara H, Yoshinobu J, Kawai M. J. Chem. Phys., 1999, 111: 7003