

金属氧化物 SPC 簇模型方法*

——嵌入簇点电量的确定

徐 昕^{①②} 中辻博^② 江原正博^②吕 鑫^① 王南钦^① 张乾二^①

(①固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学物理化学研究所, 厦门 361005;

②京都大学工学部合成与生物化学系, 京都市, 日本)

摘要 探讨和比较了确定金属氧化物晶体点电荷量的几种自洽条件的优劣, 并使用 *ab initio* HF 方法对在不同点电荷量嵌入环境下 MgO 簇电子性质进行了研究. 计算结果表明: 点电荷量的大小会明显影响嵌入簇的电子性质; 即使 MgO 被通常认为是纯的离子型氧化物, 点电荷量取为表观化合价 ± 2 , 仍过高地估计了 Madelung 势, 嵌入簇与点电荷之间应满足一定的自洽条件; 使用点电荷为嵌入环境时, 即使达到电荷自洽、偶极矩自洽或势自洽, 簇模型计算结果仍与固体性质存在一定的偏差; 将点电荷进行球谐展开, 赋予其连续变化的电荷密度分布后, 得到了一个对固体整体性质描述较好的 SPC 簇模型.

关键词 金属氧化物 簇表面类比 嵌入簇模型 SPC 簇模型

金属氧化物是一类在工业上有多种重要用途的材料^[1,2]. 用于固体金属氧化物的量子化学簇模型方法可以归为 3 类^[3,4]: (1) 裸簇模型, 它用从大块固体表面中“挖”出的一小部分来类比表面; (2) 饱和簇模型, 即将裸簇边界可能存在的悬空键用氢、膺氢或其他膺原子来饱和; (3) 嵌入簇模型, 即将裸簇嵌入到模拟晶体离子周期性点阵排布的点电荷电场中. 为了得到对化学吸附键的定量描述, 合理地考虑大块固体本体影响是必须的. 一般认为^[3-5], 嵌入簇方法由于忽略了簇与大块固体本底之间的轨道作用, 因而适用于轨道重叠小的离子型氧化物; 氢封闭方法由于饱和了簇模型中多余的悬空键, 因而更适用于键方向性明确的共价型氧化物. 事实上, 一方面, 由于氢原子与预期取代的晶格原子之间轨道性质、电子性质之间的差别, 氢封闭方法最多只满足了晶体的“几何边界条件”, 而不满足“电子边界条件”; 另一方面, 嵌入簇方法虽然能较好地处理理想的离子晶体表面, 但对于氧化物表面的化学吸附研究, 点电场容易对极性吸附物种产生过大的静电作用, 对离子型吸附物种稳定性的描述产生偏差. 因此, 有必要找到合理描述点电场的方法. 而且, 由于大部分氧化物均介于纯离子型和共价型之间, 建立具有普适性的氧化物簇模型方法势在必行.

1997-04-02 收稿, 1997-06-10 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29403024)和高校博士点基金部分资助项目; 日本学术振兴会国际合作项目

依簇模型方法的观点, 我们总可以将大块固体分为两个部分, 一部分是用于进行精细量子化学计算处理的目标簇, 另一部分是目标簇的固体环境. 对于嵌入簇模型的建立, 必须注意两个方面的问题: 一是如何选取簇模型; 二是如何合理地描述簇模型与其固体环境的相互作用. 我们曾以 ZnO 为例¹⁾, 归纳、提出并详细探讨了簇模型选取中应遵循的 3 条原则: 即电中性原则、化学配比原则和配位原则, 建议选取中性的、符合固体化学配比的、悬空键数目尽可能少的簇模型来类比固体金属氧化物. 另一方面, 当固体环境近似地用点电荷簇 (PCC, Point Charge Cluster) 来模拟时, 环境对簇体的影响可以用 Madelung 势来描述^[3,4]. 虽然 Madelung 势与点电量大小成正比, 但目前文献中尚无对如何确定点电量大小的系统讨论, 人们普遍地将点电量简单地取为相应离子的表观化合价^[6,7], 即假定所研究的氧化物为纯离子型, 这显然不适合于或多或少均带有一定共价性的绝大多数金属氧化物. 因此, 如何确定金属氧化物固体离子的电量, 是一个值得研究的基础课题, 这同时也是应用嵌入簇模型研究金属氧化物的一个关键问题.

本文对如何确定嵌入簇模型中的点电荷量进行了探讨, 并提出了 SPC 簇模型方法.

1 嵌入簇模型基本原理

如何将簇体与固体环境的作用合理地引入到簇模型的计算, 是簇——表面类比成功与否的关键. 若固体波函数可以定域化为两部分, 即簇体波函数 Φ_C 和环境波函数 Φ_S , 则我们可以将大块固体的波函数 Ψ_{bulk} 表示为

$$\Psi_{\text{bulk}} = MA_p |\Phi_C\rangle |\Phi_S\rangle, \quad (1.1)$$

其中 M 是归一化因子, A_p 为反对称化算符. 假定 Φ_C 与 Φ_S 满足强正交条件:

$$\langle \Phi_C | \Phi_S \rangle = J_{CS}. \quad (1.2)$$

则大块固体的总能量可以描述为:

$$E = E_C + E_S + E_{CS}. \quad (1.3)$$

对于离子型氧化物固体, 可以将簇的环境近似地用周期性变化的点电场 PCC 表示. 此时, 簇与其点电荷环境所组成体系的总能量可表示为:

$$E = \left\langle \Phi_C \left| \sum_{i \in C} T_i - \sum_{i \in C} \sum_{\alpha \in C} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} - \sum_{i \in C} \sum_{p \in S} \frac{Q_p}{r_{ip}} + \sum_{i > j \in C} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_C \right\rangle + \sum_{\alpha > \beta \in C} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha \in C} \sum_{p \in S} \frac{Z_\alpha Q_p}{R_{\alpha p}} + \sum_{p > q \in S} \frac{Q_p Q_q}{r_{pq}}, \quad (1.4)$$

(1.4) 式中我们用 i, j 标记簇 C 中的电子, α, β 标记簇 C 中的核, 而以 p, q 标记环境中点电荷的位置. 因而 T_i 是簇 C 中 i 电子的动能项, $-\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}$ 代表簇 C 中核对电子的吸引位能, 而 $-\frac{Q_p}{r_{ip}}$ 代表环境点电量 Q_p 对簇 C 中 i 电子的作用. 由于环境点电量 Q_p 以单电子积分项

1) 吕 鑫, 徐 昕, 王南钦等. Co/ZnO 吸附体系的 *ab initio* 研究: 簇模型选取中的配位数原则. 高等学校化学学报 (待发表)

— $\sum_{i \in C} \sum_{p \in S} \frac{Q_p}{r_{ip}}$ 修正簇的 Hamiltonian, 因而选择不同的点电量, 将给出不同的簇波函数 Φ_C . 这体现了点电荷电量对目标簇波函数的影响, 簇体内离子电荷与点电量应达到某种自洽. 我们曾采用电荷自洽的嵌入簇模型方法, 对 CO/NiO(100) 吸附体系进行了研究^[8], 计算结果明显优于文献上通用的将点电量取为表观化合价的计算结果.

2 点电量确定的自洽条件

依 MO-LCAO 方法, 分子轨道波函数可表示为各组成原子轨道的线性组合:

$$\Phi_m(r) = \sum_A \sum_{i \in A} C_{Ai}^m \chi_{Ai}(r), \quad (2.1)$$

其中 m 是分子轨道标号, i 或 j 是原子轨道标号, A 或 B 是原子标号. 若定义:

$$P_{ij}^t \equiv \sum_m n_m C_{Ai}^m C_{Bj}^m, \quad S_{Ai, Bj} = \int \chi_{Ai}(r) \chi_{Bj}(r) d\tau. \quad (2.2)$$

按 Mulliken 集居方法, 则体系总电子数 n 以及某一原子 A 的电子集居数 n_A 满足:

$$n = \sum_A n_A, \quad n_A = \sum_{i \in A} \sum_j P_{ij}^t S_{Ai, Bj}, \quad (2.3)$$

则 A 原子所带 Mulliken 电荷为: $Q_A = Z_A - n_A$.

如果簇原子 A 与点电荷 P 在晶格中属等价点, 则电荷自洽要求: $Q_p = Q_A$.

Mulliken 集居方法分析因其简单性而被广为使用, 但它将 A, B 原子的重叠积分 $S_{Ai, Bj}$ 简单地 $1/2$, 归属于 A 或 B 原子, 因而又受到人们的批判. 对于理想离子体系, 原子间轨道重叠应很小或为零, 因而对于一个好的 (well-balanced) 基组, Mulliken 电荷应可以有效地描述离子晶体.

基于(2.1)式, 还可以对分子体系进行密度分析:

$$\rho(r) = \sum_m n_m \Phi_m^*(r) \Phi_m(r), \quad n = \int \rho(r) d\tau. \quad (2.4)$$

类似于 Mulliken 集居分析, A 原子上的 Mulliken 电子密度定义为

$$\rho_A(r) = \sum_{i \in A} \sum_j P_{ij}^t \chi_{Ai}(r) \chi_{Bj}(r). \quad (2.5)$$

A 原子上的电荷密度可表示为

$$q_A(r) = Z_A - \rho_A(r), \quad (2.6)$$

则 A 原子的电荷可以表示为:

$$Q_A = \int q_A(r) d\tau. \quad (2.7)$$

显然. 原子与点电荷的根本区别在于, 原子的电荷具有径向分布, 而点电荷只是一个点.

由于电荷不属于实验的直接可观测量, 因而电量不可能成为 Schrödinger 方程的本征值, 直接求解. 电量的确定带有一定的任意性. 我们分别选取: 电荷自洽、偶极矩自洽、势自洽和电荷密度自洽为判据, 对点电量的确定进行探讨. 图 1 示意出这 4 种自洽条件下, 真实离子及其晶格等价点上点电荷的吸引位能曲线的比较.

2.1 电荷自洽

定义电荷自洽时, PCC 的点电荷量与其在嵌入簇中等价点的离子电量相等. 即有 $Q_p =$

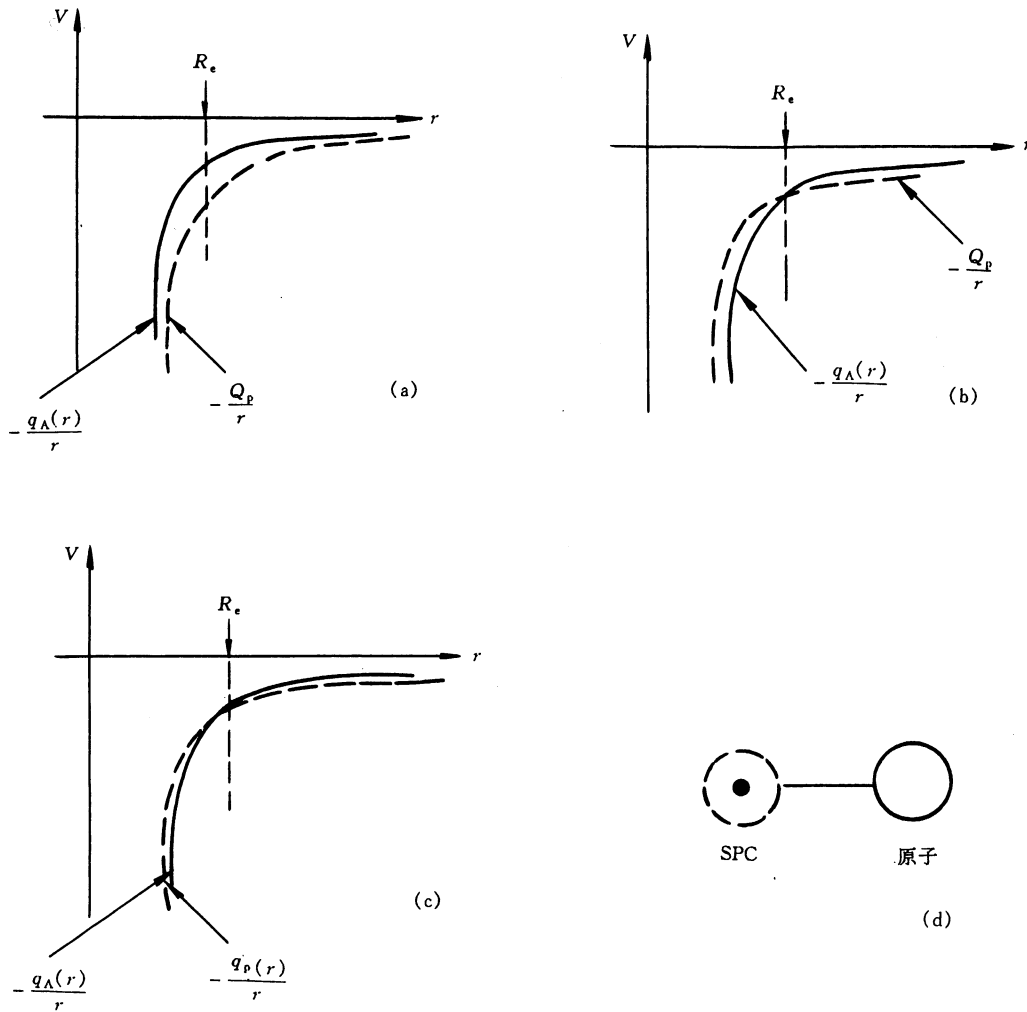


图 1 点电荷在固体中的吸引位能曲线

(a) 电荷自洽: $Q_p = Q_A, Q_p > q_A$; 偶极矩自洽: $|\mu_p| = |\mu_A|, Q_p > Q_A$; (b) 势自洽: $\frac{Q_p}{r} = -\frac{q_A(r)}{r} (r = R_e), Q_p < Q_A$; (c) 电荷密度自洽: $Q_p = Q_A, q_p(r) \approx q_A(r)$; (d) 点电荷、球电荷与原子的比较

Q_A , 由(2.7)式可知: $Q_p > q_A$. 点电荷 P 的吸引位能曲线表现为 $-\frac{Q_p}{r}$, 而原子 A 的吸引位能曲线为 $-\frac{q_A(r)}{r}$. (见图 1(a)), 两曲线不能重合. 在平衡位置处, 嵌入簇受外场作用不平衡, 电荷自洽在一定程度上仍会导致过高的外场作用.

2.2 偶极矩自洽

由一系列分立点电荷所组成的 PCC 的偶极矩可表示为:

$$\mu_p = \sum_{p \in S} Q_p r_p. \tag{2.8}$$

对于嵌入簇, 包括一系列分立的核电荷 Z_a 以及连续分布的电子密度 $\rho(r)$, 其偶极矩可表示为:

$$\mu_C = \sum_{a \in C} Z_a r_a - \int \rho(r) \cdot r d\tau. \quad (2.9)$$

假定 $|\mu_p| = |\mu_C|$, 可以得到 Q_p , 而不同的 Q_p 将导致不同的嵌入簇偶极矩 μ_C , 因此, 须达到 PCC 与嵌入簇间的偶极矩自洽. 然而, 重叠密度如 $\chi_{A_i} \chi_{A_j}$ 对偶极矩有贡献, 但对集居数没有贡献, 因为 $S_{A_i, A_j} = 0$. 所以, 以偶极矩为自洽判据时, 自洽时簇内离子电荷将会低于 PCC 中的点电量, 即 $Q_p > Q_A$. 因此, 嵌入簇离子与点电荷的吸引势曲线仍表现为图 1(a).

2.3 势自洽

使用电荷自洽和偶极矩自洽, 点电荷的吸引势与嵌入簇离子的吸引势曲线存在一定的差距, 因此, 晶格平衡位置不一定是嵌入簇内真实离子平衡构型, 为此, 我们不妨考虑势自洽: 选择某一 Q_p 值, 使得嵌入簇离子与点电荷在晶格平衡距离处所产生的吸引势相等. 表示为:

$$-Q_p/r = -q_A(r)/r \quad (r = R_e). \quad (2.10)$$

显然此时有 $Q_p < Q_A$. 吸引势曲线如图 1(b).

2.4 密度自洽

由图 1(b) 可知, 以势自洽为判据时, 2 条吸引势曲线在非平衡距离处仍不重合, 其原因是点电荷不像真实离子那样具有连续分布的电荷密度. 因此, 我们尝试将点电荷进行球谐展开, 赋予其连续分布的电荷密度. 由于体系的性质原则上由电子密度内禀地决定, 因而密度自洽预期会给出一个总体性能较好的簇模型. 具体方法如下:

取球谐函数

$$\varphi_S(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}. \quad (2.11)$$

对点电荷 Q_p 进行球谐展开, 可得其空间电荷密度

$$q_p(r) = Q_p(\varphi_S(r))^2, \quad (2.12)$$

$$Q_p = \int q_p(r) d\tau. \quad (2.13)$$

当 $Q_p = Q_A$ 时, 比较式 (2.13), (2.7), 有

$$q_p(r) \approx q_A(r). \quad (2.14)$$

由于球状电荷半径 r 与 α 满足如下关系:

$$\alpha = \frac{2}{\pi \langle r \rangle^2}. \quad (2.15)$$

如果以离子半径 $\langle R \rangle$ 替代球状电荷半径 $\langle r \rangle$, 即得到

$$\alpha = B/\langle R \rangle^2. \quad (2.16)$$

以 $\text{MgO}^{[9]}$ 为例, 当 $B = 1.5$ 时,

$$\langle R_{\text{Mg}^{2+}} \rangle = 0.0844 \text{ nm} \Rightarrow \alpha_{\text{Mg}} = 0.5897; \quad \langle R_{\text{O}^{2-}} \rangle = 0.126 \text{ nm} \Rightarrow \alpha_{\text{O}} = 0.2646$$

3 MgO 的嵌入簇模型研究——点电荷量对嵌入簇的影响

MgO 晶体是一种 NaCl 型晶体, 晶体中 Mg, O 离子间距为 $0.2104 \text{ nm}^{[10]}$. 我们将极小簇 MgO 嵌入在由 998 个点电荷 ($10 \times 10 \times 10 - 2$) 产生的晶体场中, 点电量为 $\pm q$, 并考查了不同大小的点电量对 MgO 固体性质描述的影响.

表 1 给出 MgO 嵌入簇模型的 *ab initio* HF 计算结果. 结果表明:

1) 对于自由 MgO 分子, Mg, O 的 Mulliken 集居明显小于 +2, -2, Mg—O 成键表现为一定的共价特性, Mg—O 键长优化值(0.179 9nm)远小于晶体中 Mg—O 间距(0.210 4nm).

2) 当 MgO 嵌入点电场后, Mg, O 的 Mulliken 电荷明显变大, Mg—O 键的离子性增强. 不同的点电量对簇体性质(原子集居、簇体电子能量、最高占据轨道能级、带隙宽度和偶极矩等)有显著影响.

表 1 MgO 嵌入簇模型的 *ab initio* RHF 计算^{a)}结果

| 点电量 | 簇体电子 能量/au | 最高占据 轨道能级 /au | 带隙宽度 /au | Mulliken 集居 | | | 簇体偶极矩 /debye | 点电荷簇 偶极矩 /debye | Mg—O 键长/nm |
|------------------|---------------|---------------------|-------------|-------------|--------|--------------------|-----------------|-----------------------|---------------|
| | | | | Mg | O | Mg—O ^{b)} | | | |
| ±0.0 | -19.106 6 | -0.262 | 0.211 | +0.748 | -0.748 | 1.367 | -6.36 | — | 0.210 4 |
| | -19.645 9 | -0.284 | 0.227 | +1.021 | -1.021 | 1.531 | -8.64 | | 0.179 9* |
| ±0.5 | -19.746 2 | -0.272 | 0.233 | +1.301 | -1.301 | 1.243 | -15.45 | 5.05 | 0.210 4 |
| | -20.062 5 | -0.285 | 0.255 | +1.359 | -1.359 | 1.167 | -14.29 | | 0.186 3* |
| ±2.0 | -21.917 8 | -0.440 | 0.472 | +1.784 | -1.784 | 0.316 | -19.74 | 20.21 | 0.210 4 |
| | -22.223 2 | -0.427 | 0.444 | +1.820 | -1.820 | 0.341 | -27.21 | | 0.292 6* |
| ±1.75 | -21.546 7 | -0.404 | 0.435 | +1.750 | -1.750 | 0.480 | -19.51 | 17.69 | 0.210 4 |
| | -21.519 0 | -0.402 | 0.431 | +1.749 | -1.749 | 0.477 | -21.30 | | 0.232 1* |
| ±1.40 | -21.030 8 | -0.351 | 0.372 | +1.682 | -1.682 | 0.604 | -19.01 | 14.15 | 0.210 4 |
| | -21.029 7 | -0.351 | 0.372 | +1.682 | -1.682 | 0.604 | -19.04 | | 0.210 7* |
| ±1.95 | -21.843 1 | -0.433 | 0.465 | +1.778 | -1.778 | 0.428 | -19.70 | 19.71 | 0.210 4 |
| | -22.096 1 | -0.417 | 0.434 | +1.810 | -1.810 | 0.359 | -26.99 | | 0.291 2* |
| ±1.67 (10spc) | -21.391 6 | -0.392 | 0.363 | +1.668 | -1.668 | 0.419 | -18.82 | 18.83 | 0.210 4 |
| | -21.395 4 | -0.393 | 0.365 | +1.667 | -1.667 | 0.421 | -18.70 | | 0.208 8* |

a) Mg: $3s^2$, O: $2s^2 2p^4$; 基组及赝势: CEP-31G^[11](计算程序为: Hondo8^[12], Gaussian 92^[13]); 带 * 为优化结果

b) Hondo8 键级

3) 点电量取表观化合价 ±2.0 时, 由于过高的外场作用, 点电荷与实际离子的相互作用不均衡, 优化后 Mg—O 键距明显过大, 远离晶格平衡位置. 原子 Mulliken 电荷低于表观化合价.

4) 点电量取 ±1.75 时, 计算所得的簇体原子 Mulliken 电荷亦为 ±1.75, 满足电荷自洽条件. 此时, 几何优化前后 MgO 电子性质无明显差异, 说明了电荷自洽的合理性. 但优化后 Mg—O 键仍有一定程度的拉伸, 表明外场作用仍被高估.

5) 点电量取 ±1.95 时, 簇体偶极矩与点电场偶极矩相等(19.7 Debye), 满足偶极矩自洽条件. 此时 $Q_p > Q_A$, 点电荷量与表观化合价很接近, 说明以偶极矩为自洽判据, 过于强调氧化物的离子性.

6) 电量取 ±1.40 时, Mg—O 簇优化距离与 MgO 晶格间距一致, 满足势自洽条件. 以势自洽为判据时, $Q_p < Q_A$, 但点电荷量偏离表观化合价较远. 这种现象的产生可解释为原子具有径向分布, 而点电荷只是一个点.

7) 将簇体邻位的 10 个点电荷进行球谐展开时, 我们赋予点电荷以径向分布, 当电荷自洽时, 自洽点电荷量为 ±1.67, 我们看到簇体的平衡构型与实验值基本一致, 说明此时亦满足势自洽条件, 此外, 簇体偶极矩与簇外 PCC 的偶极矩亦接近, 说明满足偶极矩自洽条件. 正如我

们所预期的,当电荷密度自洽条件满足时,可以得到一个整体性质描述较好的簇模型.

4 结论

本文提出、探讨和比较了确定金属氧化物晶体点电荷量的几种自洽条件的优劣,并使用 *ab initio* HF 方法对在不同点电量嵌入环境下 MgO 簇电子性质进行了研究. 计算结果表明:点电荷量的大小会明显影响嵌入簇的电子性质;即使 MgO 被通常认为是纯的离子型氧化物,点电荷量取为表观化合价仍过高地估计了 Madelung 势,嵌入簇与点电荷应满足一定的自洽条件;使用点电荷为嵌入环境时,即使达到了电荷自洽、偶极矩自洽或是势自洽,计算结果仍与固体性质存在一定的差别;将点电荷进行球谐展开,赋予其连续变化的电荷密度分布后,我们得到了一个对固体整体性质描述较好的簇模型.

我们采用 SPC 簇模型方法,对 CO/MgO, CO/ZnO, H₂/TiO₂ 等体系进行了研究,系统探讨了基组效应、相关能效应、簇模型的大小效应以及点电场大小、对称性等对化学吸附键描述的影响^[6,14]. 我们所谓的 SPC 簇模型就是嵌入在符合晶体对称性要求的点电荷簇(Symmetrical PCC)中的、符合晶体化学配比(Stoichiometrical)、以球电荷为配位环境(Spherical point charge surrounding)、自洽地确定点电量(Self-charge-consistency)的嵌入簇模型. 我们对离子性程度不同的金属氧化物表面吸附体系的研究表明了这种簇模型方法的合理性.

参 考 文 献

- 1 Kung H H. Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1989
- 2 Freund H -J, Umbach E. Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films. Berlin: Springer, 1994
- 3 Sauer J. Molecular models in *ab initio* studies of solids and surfaces: From ionic crystals and semiconductors to catalysis. Chem Rev, 1989, 89(1): 199~255
- 4 Sauer J, Ugliengo P, Garrone E. Theoretical study of Van der Waals complexes at surface sites in comparison with the experiment. Chem Rev, 1994, 94: 2 095~2 160
- 5 Colbourn E A. Computer simulation of defects and reactions at oxides surfaces. Surf Sci Rep, 1992, 15: 281~319
- 6 Pacchioni G, Illas F. Does the electronegativity scale apply to ionic crystals as to molecules? A theoretical study of the bonding character in molecular and crystalline alkaline-earth oxides based on dipole moments. Chem Phys, 1995, 199: 155~162
- 7 Pacchioni G, Neyman K M, Rosch N. CO adsorption on the (001) surface of MgO: a comparison of Hartree-Fock and local density functional results. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1994, 96: 13~21
- 8 Xu X, Lü X, Wang N. Charge-consistency modeling of CO/NiO(110) chemisorption system. Chem Phys Letters, 1995, 235: 541~547
- 9 徐光宪,王祥云. 物质结构. 北京:高等教育出版社,1987. 621~625
- 10 Wyckoff R W G. Crystal Structures. New York: Wiley, 1963
- 11 Stevens W J, Basch H, Krauss M. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms. J Chem Phys, 1984, 81: 6 026~6 033
- 12 Dupuis M, Farazdel A, King H F, et al. Hondo 8 from MOTECC-91, IBM Corporation, Center for Scientific & Engineering Computations, NY 12401 USA
- 13 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 92, Gaussian, Inc, Pittsburgh, P A, 1993
- 14 Xu X, Nakatsuji H, Ehara M, et al. Cluster modeling of metal. Chimia, 1997, 51: 556