[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201604181

www.whxb.pku.edu.cn

固体前线轨道新理论

罗 毅

(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

结构与反应性(structure & reactivity)是化学研究两个永恒的主题。随着科技的发展,物质结构的表征手段越来越丰富和精确,利用X射线分析和电子显微等方法可获得原子分辨的结构信息;然而化学反应性则相对抽象,较难进行直接的实验观测和定量的理论描述。化学家对反应性规律的深入研究形成了化学反应性理论(chemical reactivity theory),其中前线分子轨道理论(Frontier Molecular Orbital Theory, FMO理论)是现代化学研究常用的理论方法,日本科学家福井谦一和美国科学家Roald Hoffmann因在此领域的开创性研究获得了1981年的诺贝尔化学奖。

FMO理论可描绘分子的反应性空间分布,为研究分子化学反应提供了一个直观而准确的描述符(descriptor)。例如示意图中吡咯分子静电势图中的红色部位易受亲电进攻,蓝色部位易发生亲核反应。然而,FMO方法无法直接应用于固体表面的研究,因为固体的原子数量巨大且表面成键方式复杂,价电子能带包含大量可参与表面成键的

前线轨道。近日,武汉大学庄林教授研究团队报道了一种新的理论方法¹,提出了表征固体表面前线轨道的新描述符,使对固体表面反应性的直观而定量描述成为可能。

固体表面总的反应性原则上由能态密度 $g(E)$ 和各能级的反应性权重 $w(E)$ 两个因素共同决定。庄林等发现,虽然价电子能带中的每个能级都具有反应性,但它们对表面成键的贡献并不相等,越靠近费米能级贡献越大。基于这个事实,他们提出采用有限温度下的费米-狄拉克分布函数的导函数 $-f'_r(E - E_F)$ 作为反应性权重函数,其最大值出现在费米能级并随能量变化逐渐衰减为零。由于对 $g(E)$ 进行加权求和后所得到的物理量刚好类似于密度泛函理论(DFT)对化学软度的定义,他们将这个新的描述符命名为费米软度(Fermi softness, S_F):

$$S_F = -\int g(E) f'_r(E - E_F) dE$$

如果采用局域态密度 $g(E, r)$ 代替全局态密度 $g(E)$,得到的费米软度即为空间的函数 $S_F(r)$,可以直接描

述固体表面化学反应性的空间分布。

计算表明,费米软度不仅与典型吸附质(如 O_{ads})的吸附能存在良好的相关性,而且可提供原子尺度的反应性空间图像。例如示意图中的 Pt_3Y (111)表面,虽然根据化学常识Y原子似应比Pt原子活泼,但 $S_{\text{F}}(r)$ 图像显示该表面的反应性集中于Pt位点,而Y位点的反应性几乎消失。系统的DFT计算证明这一违背直觉的反应性图像其实是正确的。费米软度方法的优点在处理复杂固体表面时更加明显,该方法成功揭示了 MoS_2 的反应性精细结构及催化析氢反应的空间各向异性特征,这些独特的功能是目前其它理论方法无法实现的。例如目前多相催化领域流行的 d 带中心理论不能准确

描述复杂表面的反应性特征,更无法提供反应性的空间图像。

费米软度方法是对FMO理论的重要拓展,为固体表面物理化学注入了全新的概念,既具有深远的科学意义又具有重大的应用价值,是指导固体催化剂设计强有力的理论工具,有望在以多相催化为科学基础的新能源技术和石油化工等领域发挥重要作用。

References

- (1) Huang, B.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2016**, doi: 10.1002/anie.201601824