



# 浙江大学量子化学实验

## 量子化学计算中的石墨烯负载 Pt 催化分解 水反应的密度泛函研究

### 实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：刘迎春

浙江大学化学实验教学中心

2023 年 11 月 17 日

# 量子化学计算中的环加成反应

叶青杨 (3210100360), 求化 2101, 指导教师: 刘迎春

## 1 实验目的

- 1.1 学习密度泛函理论研究化学反应的基本原理和方法
- 1.2 加深对薛定谔方程、哈密顿量、电子密度和波函数概念的理解
- 1.3 学习构建分子模型和对构建的模型进行优化的方法
- 1.4 学习使用密度泛函理论计算反应的活化能和反应路径的方法

## 2 实验步骤

### 1. 以石墨为基础优化晶胞参数

导入数据库中的石墨模型, Make P1 去除晶胞对称性, 导出为 cif 文件。

### 2. 优化石墨烯参数

使用 PWscf, 使用 vc-relax 优化出新的晶胞参数。修改 cif 文件, 导入到 MS, 选择下层石墨层删除, 得到单层石墨烯。

扩大晶胞, 加入真空层, 修改 c 的大小。

通过 scf 计算, 选择出合适的 Ecut 和 K\_point

使用合适的 Ecut 和 K\_point 优化石墨烯构象, relax

### 3. 确定 Pt 的吸附位点

在不同位点上放置 Pt, 通过 relax 逐一计算能量

### 4. 优化水分子在石墨烯负载 Pt 体系上的吸附构型

### 5. 优化水分子的分解形式在石墨烯负载 Pt 体系上的吸附构型

6. 以水分子吸附为初始构型, 水分子分解构型为最终构型, 通过 NEB 计算搜索反应路径和能垒

### 7. 在 Visual Studio Code 中使用 protein viewer 插件查看 xyz 文件

### 8. 使用 python 绘制反应进程的能量曲线

由于初始构型与最终构型之间并不存在唯一的对应关系, 也就是说, 初始构型和最终构型有可能存在于若干个空间对称的势阱中, 虽然不同位置的能量相同, 但在不同取向的势阱之间进行 NEB, 会经过不同层次的势能, 而在实际反应中, 会发生的很可能不是一个直接沿着势能曲线攀登的 NEB 类型的过程, 我们应该考虑不同类型初始势阱之间的数个 NEB<sub>0</sub>, 然后固定一种最终构型, 从不同初始构型出发, 得到不同的 NEB<sub>n</sub>, 找到最优的 NEB<sub>x</sub>, 通过数学方法, 确定是直接 NEB<sub>n</sub> 过程还是 NEB<sub>0</sub>&NEB<sub>x</sub> 快, 由于这个体系涉及的范围相当小, 同时需要考虑量子隧穿等短距作用对 NEB<sub>0</sub> 这种对称能量的过程进行讨论。

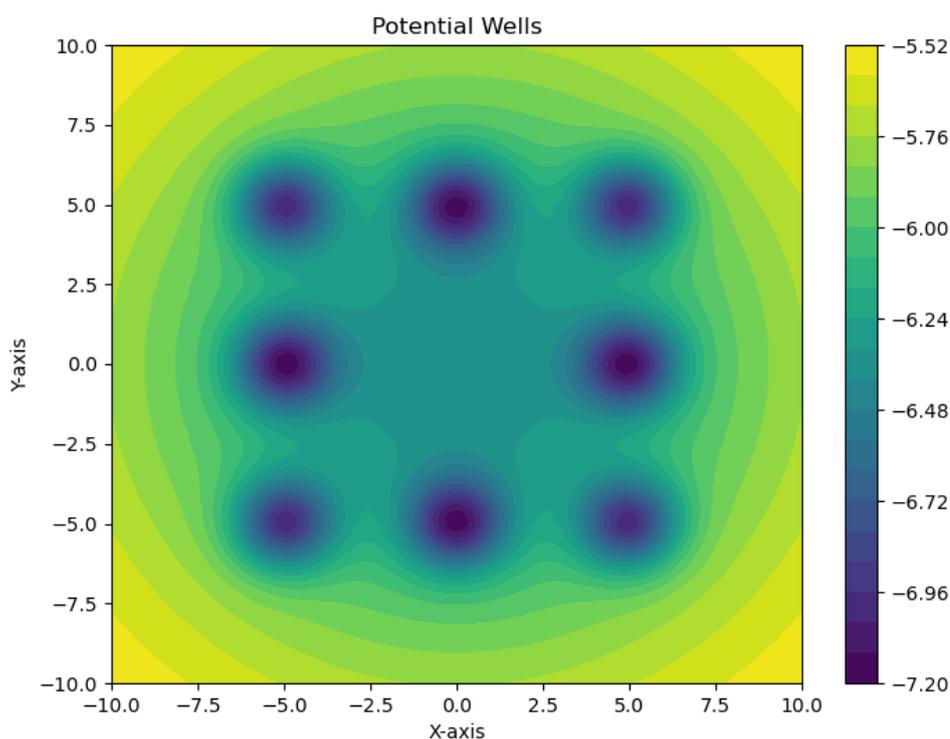


Figure 1: 用于类比的一种势阱图像（这只是一个演示，表示在周期性高对称性环境下，势阱的复杂性，实际势垒具有周期性，高维度，比图中表示简单二维情况的更为复杂）

或者我们可以对能量做一个全空间的扫描得到类似于上图的势阱图像来说明不同路线间的关系。在本次实验中，我们可能完成的是相邻的两种势阱间的 NEB，也可能是不相邻的两种势阱间的 NEB，或者更复杂的过程。

这还是在确定 Pt 原子不发生迁移的情况下，我设计了一个 Pt 转移的 NEB 过程，相当于跨区域的另一种势垒。由于计算资源限制，image 被限制在 15，以得到较为详细的能量信息。

我们发现在即使是在固定其他输入信息完全相同的情况下，image=7 和 image=15 得到的实验结果也有较大的差异，我们在后面进行讨论。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 Ecut 筛选

Ecut (K\_points=8 8 8 0 0 0):

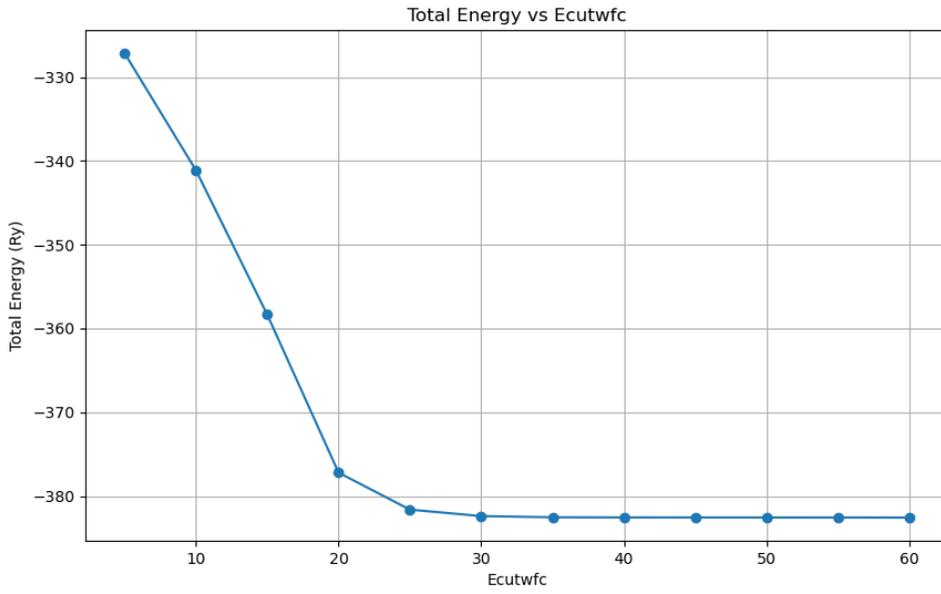


Figure 2: 总能量对 Ecut 作图

### 3.2 K\_points 筛选

K\_points (Ecut=40)

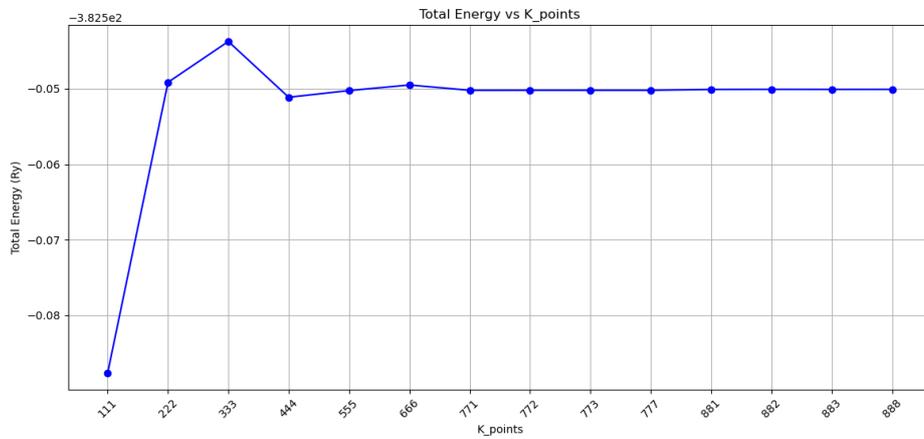


Figure 3: 总能量对 K\_points 作图

基于效率和效果的双重考虑，最终选择 Ecut=40, K\_points=881 (8 8 1 0 0 0) 作为优化后的参数。

### 3.3 计算 Pt 在不同位置时体系的总能量

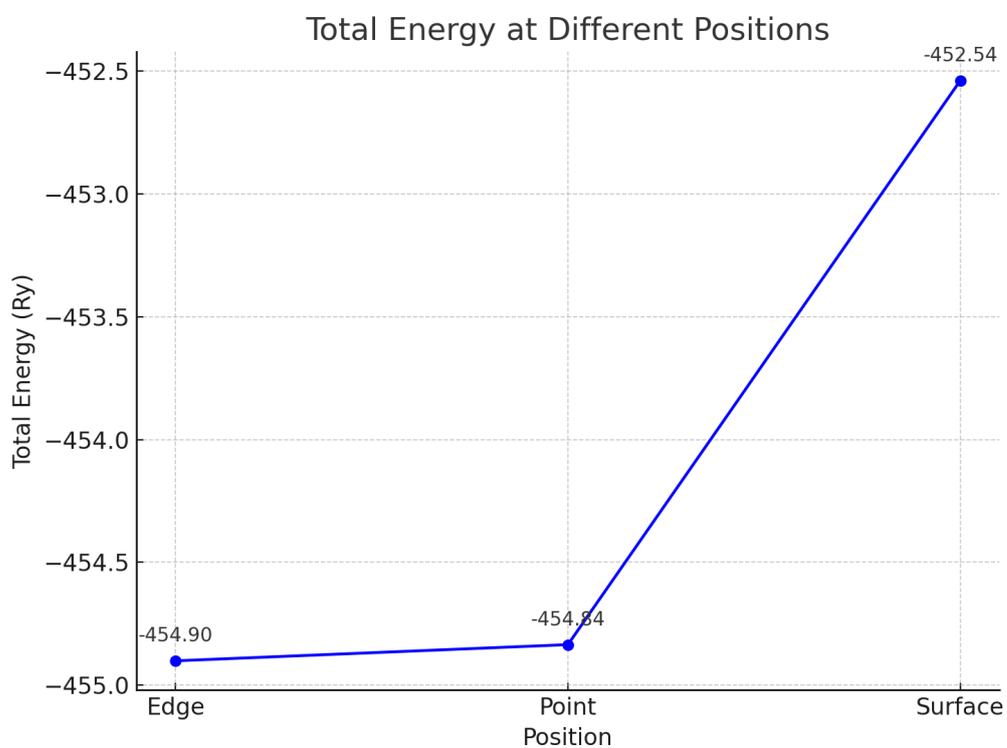


Figure 4: 总能量对 Pt 负载在不同位置时的石墨烯的作图

不同位置如下所示：

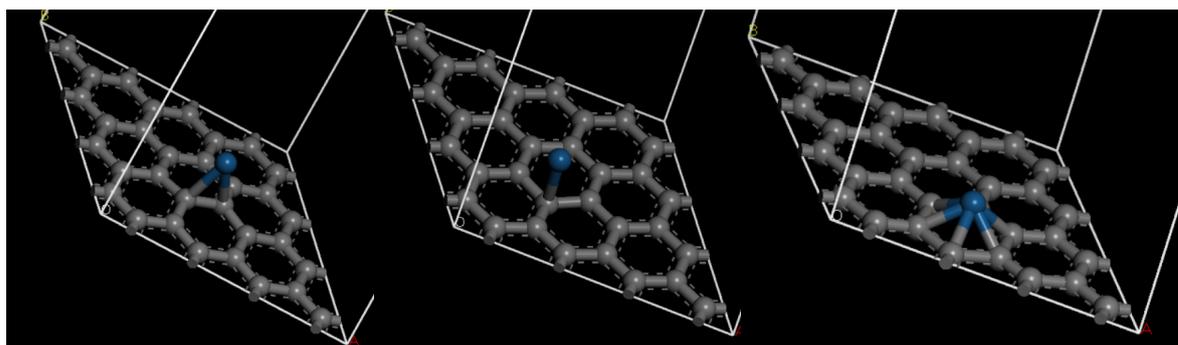


Figure 5: 经过 relax 后的边，点，面位置

选择边作为 Pt 负载位点。

对负载水分子和水分子的分解形式的优化后构型省略，已包括在 NEB 过程中。

### 3.4 计算 image=7 的原位反应

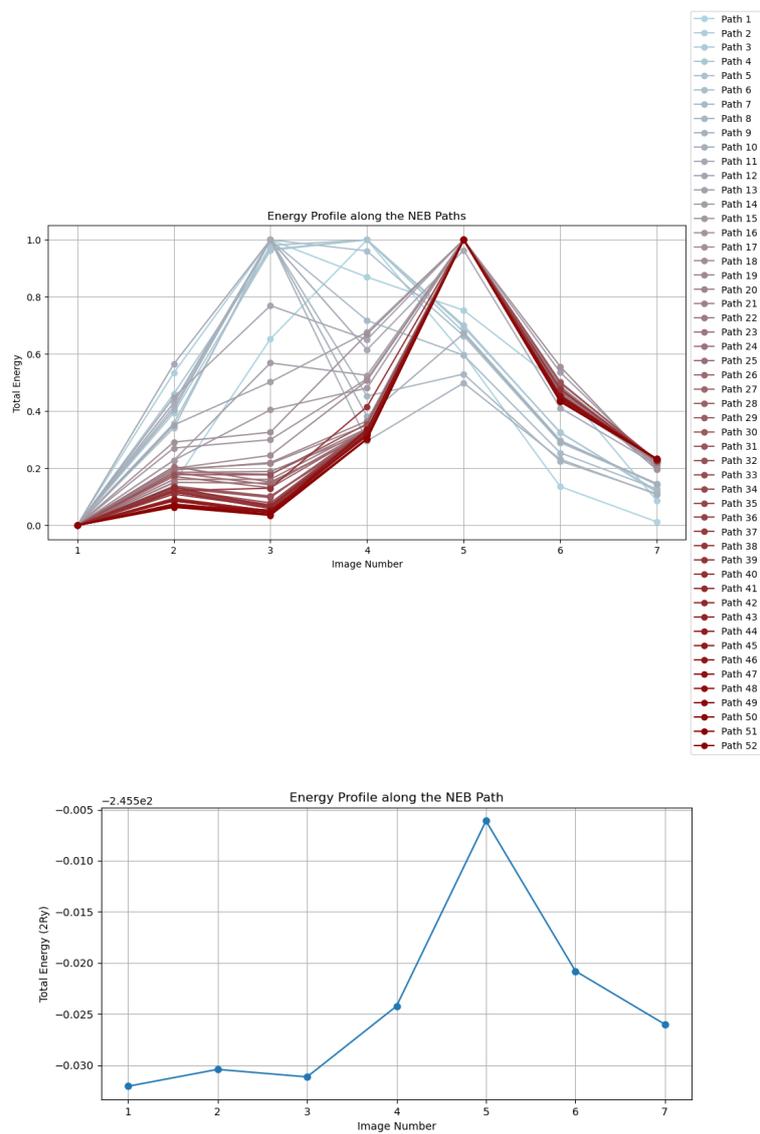


Figure 6: 归一化的各迭代曲线，迭代的最终曲线

### 3.5 计算 image=15 的原位反应

在计算了一半时, node8 报错, 程序中止, 故仅供参考

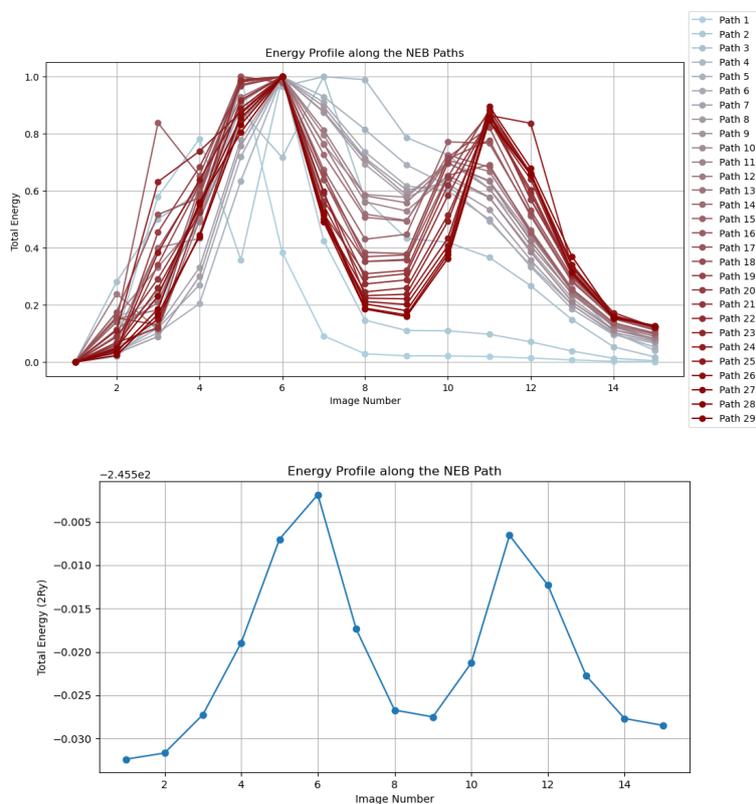


Figure 7: 归一化的各迭代曲线, 迭代的最终曲线

### 3.6 计算 $\text{image}=15$ 的迁移反应

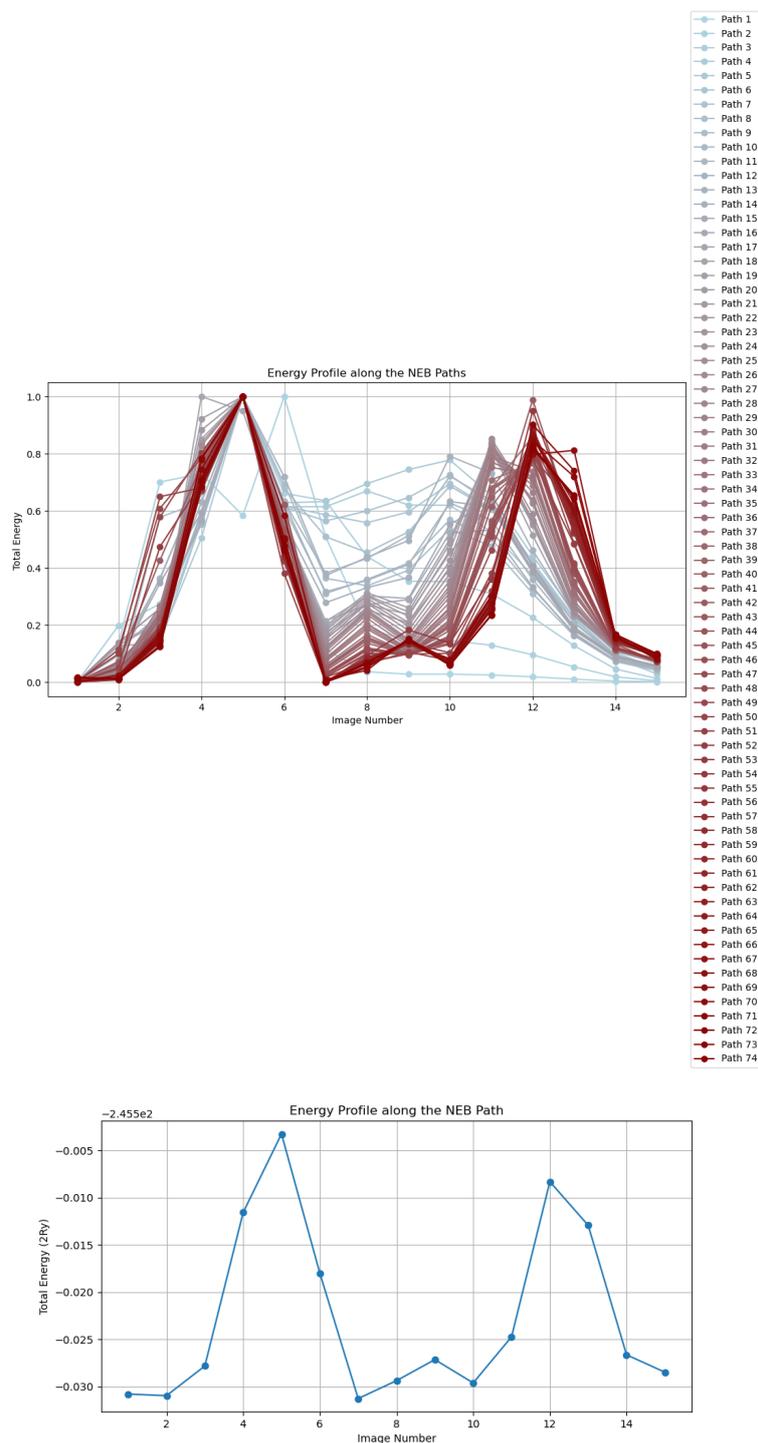


Figure 8: 归一化的各迭代曲线，迭代的最终曲线

可以看到，结果与我们预想的有较大的差异，当  $\text{image}=15$  的原位反应并没有展现出类似  $\text{image}=7$  时一样的单峰，而是像一个发生了 Pt 迁移的反应一样，呈现出双峰的性质（并且没有收敛到单峰的倾向），我们有理由怀疑，是否是因为  $\text{image}=7$  的情况实际上跳过了一个短而高的能垒，导致了这一不寻常的能量变

化。

在观察了各个反应过程的过渡态后，我们发现，这一过程实际上是因为在 image=7 时，Pt-O 键的拉伸由于某种原因被较大程度的忽视了，这导致了 H 在旋转构象以结合到 Pt 上时，能量的表现与预期的大不相同。实际上，在 image=15 的原位反应中，当 H 开始旋转时，H 已经向 Pt 原子方向移动，O-H 键和 Pt-O 键拉伸，完成一个构象的转变，得到了第一个过渡态，然后发生的才是 Pt-H 键形成和 Pt-O 键收缩的第二个过渡态。

令人意外的是，第一步的能垒实际上是比较第二步要高的，也就是说，和我们之前的猜测一样，反应物和产物的相对距离是重要的，反应的构象旋转和过渡态存在一定程度的耦合。从这一角度来讲，这样一个双过渡态的结果也不足为奇。且在 image15 的迁移反应中，同样发生了能垒接近的 Pt-O 拉伸 +H 迁移 +Pt 迁移（在一步中），且能垒大于后一步的 Pt-H 成键，进一步说明了在这一个反应中，重要的是反应的整体构象变化而不是一个简单的成键-断键反应。

从以上的分析我们可以知道，当 image 数太小时，我们通过 NEB 法得到的反应路径未必具有较高的可信度，在适当增加 image 数和计算资源的取舍上，我们要根据反应的实际情况来看取舍。

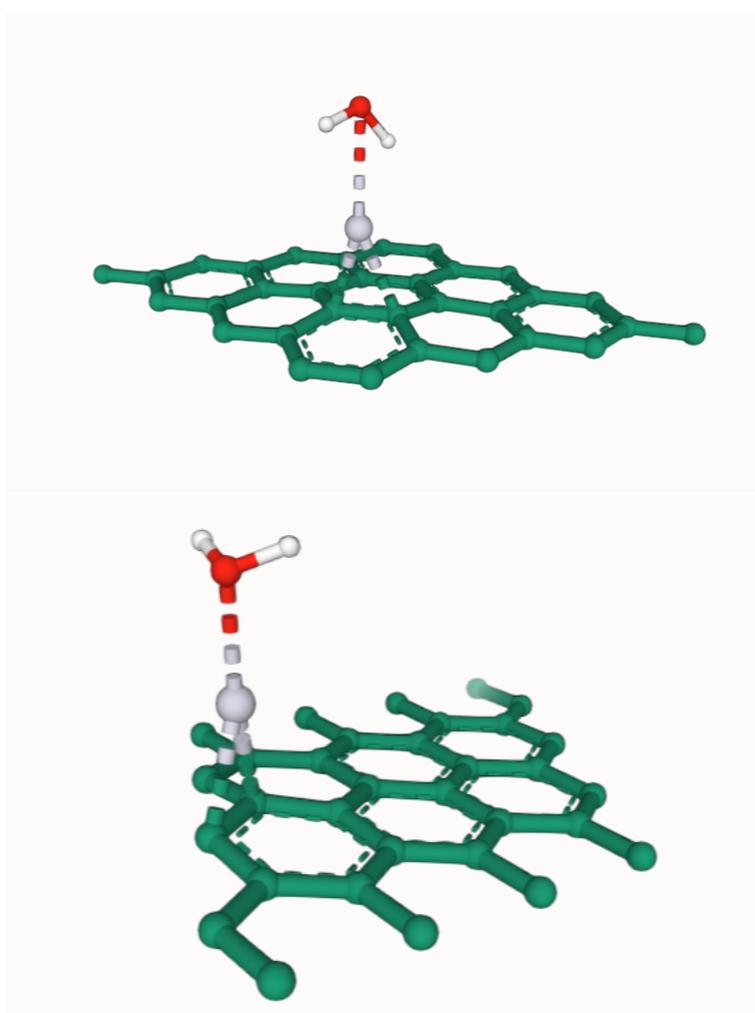


Figure 9: image15 原位被拉伸的键和 image7 原位未被拉伸的键