

國立臺灣師範大學理學院化學系(所)

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan Normal University

Masters Thesis

利用理論計算探討金屬團簇還原二氧化碳的催化反應

A Mechanistic Study of The Catalytic Reaction about Carbon
Dioxide Reduction

張庭瑜

Ting-Yu Chang

指導教授： 蔡明剛 博士

Advisor: Ming-Kang Tsai, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July, 2024

謝誌

時間飛快流逝，兩年的碩班生涯就要結束了。回首既往，兩年來受到許多人的幫助才能完成此篇論文。首先我要誠摯感謝我的論文指導老師蔡明剛老師。在研究的道路上，老師憑藉自身經歷與悉心的指導教導我在研究上保持正確的態度幫助我開拓研究思路；在日常生活中，老師也時常關心著我們的生活，為我們解決生活中的困難，謝謝老師這兩年的教導，您的教導與建議我會銘記在心，老師您辛苦了。

在我碩士班口試期間，感謝我的口試委員。同時感謝老師們的細心指正並提供我許多寶貴意見，讓我的論文能更加豐富與完整。

在碩班生涯這兩年裡，感謝實驗室的所有成員給予我幫助。謝謝一路上帶著且給予我許多意見的學長，當我遇到問題時，學長總會不厭其煩地教導與幫助我。

最後感謝培養我的父母及所有家人，謝謝爸媽從小到大都能讓我無憂無慮的完成學業。在碩班生涯的這段時間，無論我遇到什麼事情，所有家人都會給我鼓勵與幫助，謝謝你們的支持與關心，讓我能順利完成學業。

中文摘要

二氧化碳 (CO₂) 還原反應在減少溫室氣體排放和生產可再生能源方面具有重要意義，由於 CO₂ 分子本身的高穩定性，使其還原過程具有挑戰性。本研究利用理論計算方法，探討了金屬團簇在 CO₂ 還原反應中的催化性能，選擇了幾種具有潛在催化能力的金屬團簇，如鈀 (Pd)、和鈷 (Co) 等金屬，並對其結構和電子性質進行了密度泛函理論 (DFT) 計算，比較不同團簇與 CO₂ 分子的吸附能及反應路徑，發現這些團簇在特定條件下能夠有效地活化 CO₂ 分子。接著，研究了 CO₂ 在這些金屬團簇表面的還原反應機理，並計算了各步驟的吸附能，結果顯示，Pd 和 Co 團簇在還原 CO₂ 的過程中都具有較高的催化活性，研究結果表明，適當的表面修飾和反應條件可以進一步提升金屬團簇的催化活性和選擇性。

總結來說，本研究通過理論計算證明了金屬團簇在 CO₂ 還原反應中的潛在應用價值，為設計高效、選擇性的 CO₂ 還原催化劑提供了重要的理論依據。

關鍵詞：二氧化碳還原，金屬團簇，密度泛函理論，催化反應，活化能

Abstract

The reduction of carbon dioxide (CO_2) is of significant importance for reducing greenhouse gas emissions and producing renewable energy. However, the high stability of CO_2 molecules makes the reduction process challenging. This study utilizes theoretical calculations to investigate the catalytic performance of metal clusters in the CO_2 reduction reaction. We selected several metal clusters with potential catalytic abilities, such as palladium (Pd) and cobalt (Co), and conducted density functional theory (DFT) calculations on their structures and electronic properties. By comparing the adsorption energies and reaction pathways of different clusters with CO_2 molecules, we found that these clusters can effectively activate CO_2 molecules under specific conditions. Subsequently, we studied the reduction reaction mechanism of CO_2 on the surfaces of these metal clusters and calculated the adsorption energies of each step. The results show that both Pd and Co clusters exhibit high catalytic activity in the reduction of CO_2 . The study indicates that appropriate surface modifications and reaction conditions can further enhance the catalytic activity and selectivity of metal clusters.

In summary, this study demonstrates the potential application value of metal clusters in the CO_2 reduction reaction through theoretical calculations, providing important theoretical support for designing efficient and selective CO_2 reduction catalysts.

總目錄

謝誌.....	i
中文摘要.....	ii
Abstract.....	iii
總目錄.....	iv
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
Chapter 1 緒論	1
1-1 催化還原反應在生活中的應用.....	1
1-2 二氧化碳還原反應的重要概念.....	3
1-2-1 二氧化碳還原反應	3
1-2-2 析氫反應與氫儲存技術	5
1-3 常見之二氧化碳催化還原的催化劑.....	6
1-3-1 鈀在二氧化碳還原上的應用	7
1-3-2 鈷在電催化二氧化碳還原上的應用	8
1-4 研究目的	9
Chapter 2 計算原理	11
2-1 理論計算與方法.....	12
2-2 哈密頓量 (Hamiltonian)	13
2-3 密度泛函理論.....	14

2-4 分子軌道理論 (Molecular orbital theory , MO)	16
2-5 計算軟體-Gaussian 16	17
2-6 單點能量 (Single Point Energy)	17
2-7 幾何優化 (Geometry Optimization)	18
2-8 振動頻率(Frequency)	20
2-10 基底函數組 (Basis Sets)	21
2-11 極化函數(Polarization Function)	23
2-12 擴散函數(Diffuse Function)	24
2-13 相關組成基底函數 (Correlation-consistent basis set)	25
2-14 Effective Core Potentials (ECP)	25
2-15 基態的計算	26
Chapter 3 實驗結果與討論	30
3-1 前言	30
3-2 計算方法與參數	31
3-3 Pd _n 的構型與能量	32
3-4 Pd ₃ 三角平面構型進行 CO ₂ RR	38
3-4-1 Pd ₃ 三角平面構型進行氫氣吸附反應	38
3-4-2 Pd ₃ 三角平面構型進行二氧化碳吸附與還原反應	41
3-4-3 Pd ₃ (H) ₂ (CO ₂) 優化結構和能量分析	41
3-4-4 Pd ₃ (CO ₂) 優化結構和能量分析	43

3-5 Pd ₄ 四面體構型進行 CO ₂ RR.....	46
3-5-1 Pd ₄ 四面體構型進行氫氣吸附反應.....	46
3-5-2 Pd ₄ (H ₂) 與 Pd ₄ (H) ₂ 的優化結構和能量分析	47
3-5-2 Pd ₄ H ₂ (四面體)二氧化碳吸附反應.....	49
3-5-3 Pd ₄ (H ₂)(CO ₂)優化結構和能量分析	50
3-5-4 Pd ₄ (四面體)二氧化碳吸附反應	52
3-5-5 Pd ₄ (四面體) 吸附反應小結論.....	54
3-6 Pd ₃ Co 合金團簇催化反應.....	56
3-6-1 Pd ₃ Co 合金團簇結構分析與能量比較.....	57
3-6-2 Pd ₃ Co 四面體先氫氣吸附反應.....	57
3-6-3 Pd ₃ CoH ₂ 合金四面體二氧化碳吸附	59
3-6-4 Pd ₃ Co 合金四面體先二氧化碳吸附.....	62
3-6-5 Pd ₃ CoCO ₂ 合金四面體氫氣吸附	64
3-6-6 Pd ₃ Co 合金團簇吸附結論.....	66
參考文獻	70

表目錄

表格 1、Pd 構型與能量33

表格 2、Pd₃ 加上氫氣的起始結構與結構優化的能量。能量單位為 kcal/mol。

.....39

表格 3、Pd₄ 加上氫氣的起始結構與結構優化的能量。能量單位為 kcal/mol

.....48



圖目錄

圖表 1 電化學二氧化碳還原中的選擇性[8].....	4
圖表 2 勢能面 (Potential Energy Surface, PES) 的示意圖。.....	19
圖表 3 統整 Pd ₄ 起始結構在不同的多重態下進行結構優化歸納出的最穩定結構。.....	35
圖表 4、不同的 Pd ₃ 氫化的優化結構。.....	39
圖表 5、Pd ₃ (H) ₂ 上的 CO ₂ RR 優化結構。.....	42
圖表 6、不同 Pd ₃ (CO ₂) 的優化結構。.....	44
圖表 7、Pd ₃ (CO ₂) 與氫氣作用的 CO ₂ RR 優化結構。.....	45
圖表 8、Pd ₃ (CO ₂) 加氫與 Pd ₃ (H) ₂ 加二氧化碳的路徑比較。.....	46
圖表 9、不同的 Pd ₄ 氫化的優化結構.....	49
圖表 10、不同的 Pd ₄ H ₂ 二氧化碳吸附的優化結構.....	50
圖表 11、Pd ₄ H ₂ 二氧化碳吸附的反應度驟.....	52
圖表 12、Pd ₄ CO ₂ 氫化的反應度驟.....	54
圖表 13、Pd ₄ 四面體 CO ₂ RR 反應路徑.....	56
圖表 14、Pd ₃ Co 合金團簇氫氣吸附.....	59
圖表 15、Pd ₃ Co ₁ (H ₂)(CO ₂)合金團簇優化結果.....	61
圖表 16 Pd ₃ Co(H ₂)(CO ₂) 二氧化碳還原反應路徑.....	62
圖表 17、Pd ₃ Co 吸附二氧化碳結構.....	63
圖表 18、Pd ₃ Co(CO ₂)(H) ₂ 二氧化碳還原反應結果.....	66

Chapter 1 緒論

現今社會中的人口增長與經濟快速發展，隨著能源需求的上升，大量使用化石燃料不僅排放過多的二氧化碳，同時對環境和資源造成了巨大壓力。現今全球能源消耗愈發增加，使得世界將面臨重大的挑戰。近年來，利用二氧化碳還原反應(Carbon dioxide reduction reaction, CO₂RR)，將二氧化碳轉變成具有高價值化學品和燃料能源，如：一氧化碳、甲醇、甲烷、甲酸等碳氫化合物，愈發受到重視，這些化學物質不僅能源效率高且較易進行輸送與儲存，其更符合實用與經濟的需求。為了提高這些高價值產物的反應，因此具有高選擇性之催化劑與反應系統設計成為重要的課題，其中還需要考慮催化劑的穩定性、活性、成本和成效。近年來眾多材料中又以奈米材料結構備受矚目，本研究將探討金屬與合金材料在不同構型以及反應條件進行二氧化碳還原反應產生的結果以及能量變化。首先將簡單介紹催化還原反應在生活中的應用以及進一步說明二氧化碳還原與氫氣吸附作用，接著針對本研究選用之催化劑的近期研究進行討論。

1-1 催化還原反應在生活中的應用

催化還原反應在現代化學中具有廣泛的應用，尤其在能源轉換和環境保護領域。以下是幾個主要應用領域：

- a. 二氧化碳還原(CO₂RR): 二氧化碳還原反應是一種將 CO₂ 轉化為有價值化學品和燃料(如甲酸、一氧化碳、甲烷和乙烯)的技術，常見的方式是利

用風能、太陽能等可再生能源生成的電能驅動 CO₂RR，但也能透過熱化學方式進行轉化，將 CO₂ 轉為高能量密度的燃料，達到能量儲存，這對減少溫室氣體排放和實現碳中和具有重要意義[1]。

b. 燃料電池 (Fuel cell)：催化還原反應也在燃料電池中至關重要，特別是氧氣還原反應 (ORR)。ORR 是燃料電池陰極處的關鍵反應之一，其效率和反應速率直接影響燃料電池的性能。燃料電池是一種將化學能轉化為電能的裝置，主要應用於電動汽車、便攜式電子設備和固定式電源[2]。

c. 氮氣還原 (Nitrogen Reduction Reaction, NRR)：氮氣還原反應 (NRR) 是一種將氮氣轉化為氨的反應，氨是化肥和工業化學品的重要原料。相較於傳統的哈伯-博世法需要高溫高壓和大量能量，而近年來電催化氮氣還原的研究提供了一種環保且節能的替代方法。通過電催化 NRR，可以在常溫常壓下製備氨，減少能源消耗和 CO₂ 排放[3]。

d. 有機化學轉化：催化還原反應在有機化學中應用廣泛，用於合成各種有機化合物。例如，硝基化合物的還原：硝基化合物可以通過催化還原生成胺類化合物，這在製藥、農藥和染料合成中具有重要應用[4]。在烯烴的氫化中，電催化還原可以選擇性地將烯烴轉化為飽和烴類，應用於精細化學品和高分子材料的製備[5]。

e. 水分解 (Water splitting)：水分解是一種重要的能源轉換過程，透過使用電能將水分解為氫氣和氧氣的過程，其中氫氣還原反應 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 是關鍵步驟。這是生產綠氫的重要途徑，綠氫被視為清潔能

源的未來[6]。

f. 廢水處理：催化技術在廢水處理中的應用展示了其在環境保護和化學工業中的重要作用。其中通過電化學還原反應去除或降解有害污染物，如重金屬離子、有機染料和其他毒性化合物。這些應用展示了催化還原反應在能源、環境和化學工業中的廣泛應用前景。隨著技術的不斷進步，催化還原反應有望在更多領域發揮重要作用。

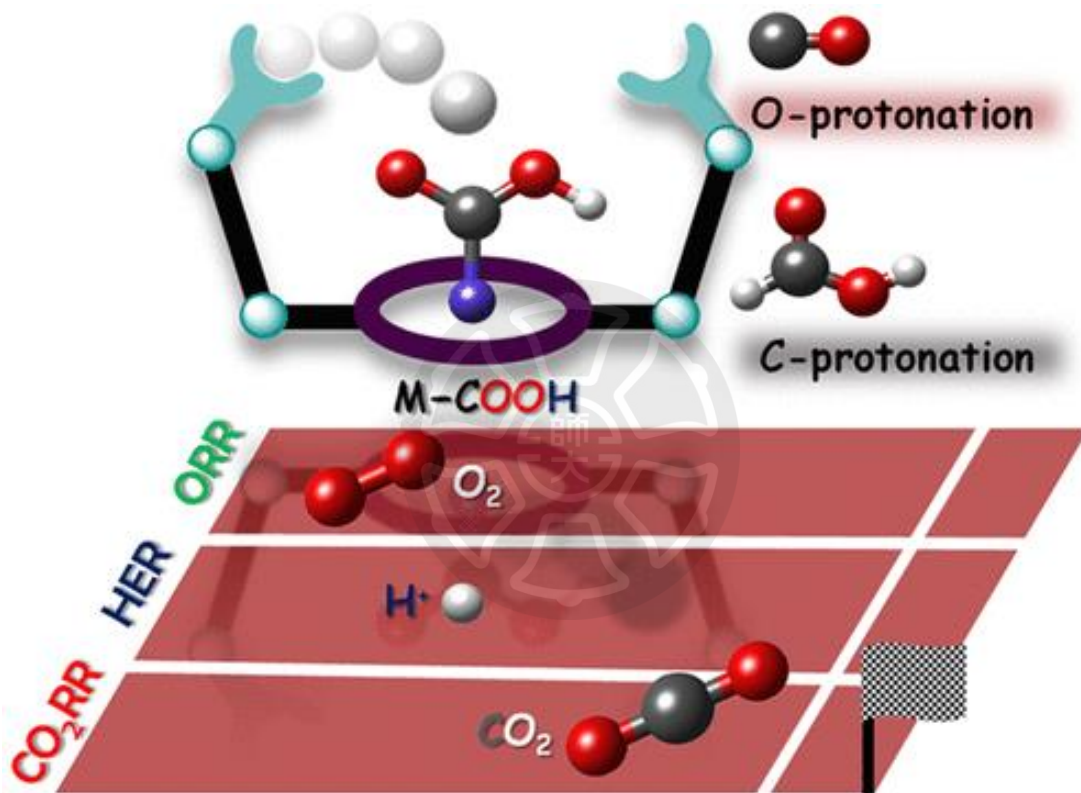
1-2 二氧化碳還原反應的重要概念

定義上 CO_2RR 是通過給予 CO_2 電子使 CO_2 氫化來轉換成其他有用處的化學物質。根據電子提供方式的不同又分為電化學催化、熱化學催化、光化學催化等。本研究中透過 CO_2 的吸附及氫氣吸附後，進行熱力學計算，進行 CO_2RR 的模擬，以下針對 CO_2RR 和氫氣的吸附與活化兩個步驟進行說明。

1-2-1 二氧化碳還原反應

更進一步討論 CO_2RR 反應，目前 CO_2RR 的重要方法為通過異相催化進行電化學催化反應。 CO_2 可以在弱酸性電解質中透過電解質和陰極金屬表面之間的界面處的一系列質子和電子轉移進行電化學驅動，產生各種分子，包括一氧化碳、甲酸、碳氫化合物和醇。 CO_2RR 的產物組成和對應的法拉第效率很大程度上取決於催化劑的組成和表面結構，因為關鍵反應中間體（例如： H^* 、 CO^* 和 COOH^* ）的結合能（binding energy）會隨之變化[7]。

在這類型的研究中，一個重大的課題是如何透過優化催化劑的組成和表面結構來提高 CO₂RR 的選擇性。二氧化碳還原反應可以生成許多不同的產物，這些產物常具有相似的特性，對於要得到特定產物是較為不利的。此外，由於不可避免的析氫反應，選擇性仍然受到高度限制[8]，附圖圖示了這些反應之間的競爭。



圖表 1 電化學二氧化碳還原中的選擇性[8]

鈹合金被認為是進行 CO₂RR 的一個有潛力的候選者，因為它可以在 CO₂RR 過程中以較佳的法拉第效率產生氫氣和一氧化碳。實驗上觀察到通過均勻尺寸分布的化合物 Pd₃Bi 奈米晶體，能夠在 -0.25V 的條件下以約 100% 的法拉第效率產生 HCOO*，並抑制了一氧化碳的生成，這個步驟誘導

了 CO₂RR 朝向甲酸的產物進行反應。吸附甲酸根離子的結構可維持 30000 秒。相對於經加熱轉變為 Pd₃Bi 合金固體溶劑的效率(約 60%)更高。後續通過理論計算發現 Pd₃Bi 奈米晶體的高法拉第效率來自於促進了 Pd(100) 晶面的暴露。在 Pd-Pb 和 Pd-Pt 等合金奈米粒子上也通過實驗與理論計算觀察到相似現象[9]。

1-2-2 析氫反應與氫儲存技術

在 CO₂RR 步驟中氫氣的碰撞與活化為重要的反應步驟，這涉及了氫氣在催化劑表面吸附及參與化學反應的行為，以下統稱為氫氣催化。首先提到氫氣的吸附能力，包含物理吸附及化學吸附：

- a. 物理吸附：氫氣分子首先通過凡德瓦力吸附在金屬表面，是一個快速且可逆的過程。
- b. 化學吸附：氫氣分子進一步解離成氫原子，並以化學鍵的形式吸附在金屬表面，通過電子轉移和金屬-氫鍵的形成實現的。此類型也稱為活化吸附。

氫氣在催化劑表面的吸附能力是其催化活性的關鍵因素，催化劑需要適當的吸附能力，使得氫氣分子可以穩定地吸附在其表面，氫化反應通常需要催化劑來降低反應的活化能，從而在催化反應中發揮作用。選擇活性位點也是重要因素之一，對於氫氣而言，活性位點是能夠與氫原子有效交互作用的表面位點，如金屬表面的缺陷、邊緣或特定晶面上的活性位點[10]。由於氫氣可以作為高效率的乾淨能源，具有氫氣高吸附性的材料在近年來受到重視，

這類型的材料通過合理的設計，產出許多種不同的氫儲存形式。氫氣吸附的重要應用也包含了燃料電池中的電化學氧化還原反應[11]。

近年來，反應動力學的研究有助於了解催化劑對氫氣反應速率、表觀活化能等動力學參數的影響，藉此進行氫儲存材料的篩選。

1-3 常見之二氧化碳催化還原的催化劑

催化劑作用的原理主要分為三個：

- a. 活化能降低：催化劑提供的活性位點有助於降低反應的活化能，使氫氣解離和氫原子轉移過程更加高效。
- b. 電子轉移：催化劑表面上的金屬原子能夠提供或接受電子，這有助於氫原子和烯烴分子之間的電子重排，促進反應進行。
- c. 表面作用：催化劑表面提供一個反應平台，使氫原子和烯烴分子可以在高效的近距離內進行相互作用。

而影響催化劑作用的要素通常有催化劑本質結構、反應條件、催化材料的修飾等，其中反應溫度和壓力對氣態的反應物吸附和解離過程有顯著影響，適當的溫度和壓力有助於提高氣體吸附和解離速率。而在電化學反應中，電解液的 pH 值、電位和電流密度也是關鍵參數，這些條件會影響催化劑的活性和選擇性。

由於氫氣作為重要的質子來源，與 CO_2 吸附同等重要，因此從文獻上注意到常用來使用作為氫氣和 CO_2 吸附的金屬表面包含了：鈀 (Pd)、鉑

(Pt)、鎳 (Ni)、鐵 (Fe) 和鋁 (Al)，鈷 (Co)，本篇使用到的金屬當作催化劑為鈀和鈷，反應機制包含下列步驟：

- a. 氫氣分子在催化劑表面解離：氫氣分子在催化劑表面解離為兩個氫原子。
- b. CO₂ 的吸附：CO₂ 在催化劑表面吸附。
- c. 氫原子的轉移：氫原子從催化劑表面轉移到 CO₂ 上，形成碳氫化合物。
4. 產物解吸：生成的碳氫化合物從催化劑表面解吸，使催化劑位點再生。

以下說明，鈀和鈷在 CO₂RR 上的應用。

1-3-1 鈀在二氧化碳還原上的應用

鈀是一種過渡金屬，可以以多種形式存在，包含奈米顆粒、鈀合金和鈀配合物，具有優異的催化性能，不同形式表現出的催化性能各不相同[12]。

以鈀金屬作為催化劑的二氧化碳還原的機制通常涉及二氧化碳分子的活化，形成中間體如一氧化碳或甲酸，活化過程往往涉及電化學與光化學，以電化學還原為例，電極上的鈀金屬可以捕捉電子並轉移給二氧化碳，進行還原反應，鈀催化劑具有高度選擇性可以調節反應條件和催化結構來控制。

鈀 (Pd) 適合作為催化劑的原因主要源於其獨特的物理和化學性質，在催化反應中表現出優異催化性能的主要原因為例如鈀的高電子密度，使其能夠有效的參與電子轉移過程，從而促進反應物的吸附與活化，在二氧化碳還原中，鈀能夠提供電子給 CO₂ 分子，使其轉變為活化中間體，且鈀可以存在於多種氧化態 (如 Pd⁰、Pd²⁺)，這使其在催化循環中能夠靈活地適應不同的反應環境和要求，多變的氧化態有助於實現複雜反應機制中的各種中間體轉

化。鈀金屬表面具有很強的吸附能力，可以有效地吸附反應物分子，這種吸附是催化反應的第一步，對於提高反應速率和選擇性至關重要，且鈀具有良好的氫化性，能夠以化學吸附捕捉大量的氫原子，對於氫氣的還原反應相當有利，同時鈀具有高穩定性、可調性及催化活性和選擇性，在各種反應條件下表現出良好的穩定性，包括高溫、高壓和酸鹼環境。這種穩定性使鈀催化劑在長時間使用中仍能保持高效能，可以通過多種方式進行調節和優化，例如：納米顆粒尺寸、形狀控制、與其他金屬合金化、負載在不同載體上等。這些調整可以顯著改善催化劑的性能，使其適應特定的反應需求，且鈀催化劑在許多含碳化合物合成反應（如 C-C 交叉偶聯反應、有機化合物氫化反應）中展示出高活性和選擇性。同樣，在 CO₂ 還原反應中，鈀催化劑能夠有效地選擇性生成目標產物，如一氧化碳、甲酸、甲醇等。另外，鈀催化劑的製備相對簡單，可以通過多種方法（如浸漬法、沉積法、還原法）製備 [13]。

鈀催化劑通常具有良好的機械強度，易於處理和再生，這些特性使得鈀金屬成為一種非常有效和多功能的催化劑。研究人員不斷開發和優化鈀基催化劑，以進一步提高其性能和應用範圍 [14]。

1-3-2 鈷在電催化二氧化碳還原上的應用

本篇以鈷做為另一種金屬催化劑進行測試比較，鈷也作為過渡金屬，具有獨特的電子結構和化學性質，其電子結構有未成對及未填滿的 3d 電子軌域，這使得它能夠與反應物形成強烈的相互作用。鈷的氧化態同樣多變（如

Co²⁺、Co³⁺)，能夠參與多電子轉移反應，從而促進化學反應的進行。另外，鈷催化劑通常具有高密度的活性位點，這些位點是反應物分子吸附、活化和轉化的關鍵，鈷的奈米結構和高比表面積進一步增強了其催化活性，使其在多種催化反應中表現出良好的催化活性，這在多種氧化還原反應中非常重要。不僅如此，鈷催化劑在高溫、高壓和酸鹼條件下表現出良好的穩定性，這使其在工業催化中具有較長的壽命，通過適當的再生處理，鈷催化劑的活性可以得到恢復，這有助於降低催化劑的使用成本，顯示出鈷的穩定性與再現性 [15]。

1-4 研究目的

透過密度泛函理論 (DFT) 方法，我們系統性地計算並探討 CO₂RR 在以 Pd₃、Pd₄ 和 Pd₃Co₁ 金屬團簇為基底的催化反應機制。透過 CO₂ 在催化劑表面上的吸附、解離、轉化等反應步驟，幫助理解反應機制，找出影響反應效率的關鍵因素，預測不同材料的催化性能，篩選出對 CO₂RR 有高效催化作用的催化劑，從而節省實驗時間和成本，通過模擬不同結構的催化劑與 CO₂ 反應的過程，找到最佳的結構設計，提升催化劑的性能和穩定性。

本研究的目的是有 3：

1. 不同的催化劑和反應條件會影響 CO₂ 還原產物的分布，如生成甲酸、一氧化碳以及水分子等產物，預測不同反應途徑的選擇性，設計出高選擇性的催化劑，預測新型材料的催化性能，這些材料可能具有更高的活

性、更好的選擇性和更長的壽命，能夠提供對反應能量效率和成本的評估，從而幫助判斷新型催化劑在實際應用中的可行性和可持續性。

2. 分析不同金屬組成對催化性能的影響，找出最合適的反應路徑。

透過這些研究目標，能夠合理地推動了新型高效催化劑的發現和設計，促進綠色化學和可持續能源的發展，設計出高效、穩定和可再生的催化劑，促進 CO₂ 資源化利用，減少溫室氣體排放，並且提高了成本效益，降低 CO₂RR 的經濟成本。

總而言之，透過理論計算研究金屬團簇和合金團簇在 CO₂RR 中的作用，不僅能夠加深對反應機制的理解，還能夠促進新型高效催化劑的發現和設計，從而為 CO₂ 減排和資源化利用提供重要的理論支持和實踐。



Chapter 2 計算原理

量子力學始於二十世紀初，是一門物理學分支，研究微觀領域中粒子的行為，如原子、分子、光子等。它的基本概念是基於量子理論，這是描述微觀世界的理論框架，與經典物理中的牛頓力學和電磁學不同。

核心概念包括：

1. 波粒二象性 (Wave-Particle Duality)：量子力學認為微觀粒子既可以表現出粒子性，又可以表現出波動性。例如，光子既可以被視為粒子，也可以被視為波動。
2. 不確定性原理 (Uncertainty principle)：由於量子力學的波粒二象性，測量一個粒子的某些屬性，如位置和動量，是有限度的。不確定性原理指出，無法同時精準確定粒子的位置和動量。
3. 量子疊加 (Quantum superposition)：量子系統的狀態可以同時處於多個可以同時處於多個狀態的疊加，例如，電子可以處於自旋向上或自旋向下的狀態，直到被測量時，才會變成一個不確的狀態 [16]。
4. 量子糾纏 (Quantum entanglement)：當兩個或多個粒子之間發生相互作用並共同組成一個量子系統時，狀態會彼此關聯，即使距離很遙遠，對一個粒子的測量會立即影響到其他糾纏粒子的狀態，此現象稱為量子糾纏 [17]。
5. 量子隧道效應 (Quantum tunnelling effect)：根據物理學，量子需要克服勢壘才能通過，但根據量子力學，粒子具有一定機率可以穿過勢壘而不需

要足夠能量此現象在微觀下非常重要，如核聚變、掃描顯微鏡等領域 [18]。

量子力學的核心方程式是薛定福方程 (Schrödinger Equation)。薛定福方程描述了量子系統的時間演化，其中波函數 (Wave Function) 是關鍵的概念。薛定福方程的一般形式如下：

$$i\hbar\partial_t\Psi(\mathbf{r},t)=\hat{H}\Psi(\mathbf{r},t)$$

在這個方程中：

- i 是虛數單位；
- \hbar 是約化普朗克常數；
- $\Psi(\mathbf{r},t)$ 是波函數，它是位置 \mathbf{r} 和時間 t 的函數；
- \hat{H} 是哈密頓算符 (Hamiltonian Operator)，代表了系統的總能量算符

通常情況下，哈密頓算符可以寫成動能算符和勢能算符之和：

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$$

其中， \hat{T} 表示動能算符， \hat{V} 表示勢能算符。

解薛定格方程可以得到系統的波函數，從而得到系統在不同時間下的狀態。波函數的平方模的絕對值表示了在某一時刻找到粒子處於某一狀態的概率。薛定格方程是量子力學中最基本、最重要的方程之一，它提供了描述微觀粒子行為的理論框架，被廣泛應用於原子物理、分子物理、凝聚態物理等領域的研究和應用中 [19]。

2-1 理論計算與方法

計算化學是一個多元領域，利用計算機模擬化學系統和反應的方法，以

解決化學問題的學科。它結合了理論化學、數值方法和計算機科學，通過模擬原子和分子的行為來研究化學反應、分子結構、性質和動力學等。主要可分為哈密頓量、密度泛函理論(DFT)、分子軌道理論(MO)、分子力學等領域，這些類別並不是相互獨立的，通常在解決具體問題時會結合使用不同的方法和技術。計算化學的不斷發展和創新為理論化學和實驗化學提供了重要的補充，有助於更深入地理解和預測化學現象。

2-2 哈密頓量 (Hamiltonian)

哈密頓算符在量子力學中扮演著非常重要的角色，它代表了一個量子系統的總能量算符。在經典力學中，哈密頓量是一個系統的總能量，它是系統的動能和勢能的和。在量子力學中，哈密頓算符描述了系統的動能和勢能在量子力學框架下的表達方式 [20]。

哈密頓算符的一般形式可以寫成：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

其中：

- \hat{T} 是動能算符，表示粒子的動能部分。
- \hat{V} 是勢能算符，表示粒子在外場中的勢能部分

動能算符通常由粒子的動量算符表示，勢能算符則依賴於系統的特性和外場情況。在不同的物理系統中，哈密頓算符的具體形式可能會有所不同。

解薛定福方程時，常常需要使用哈密頓算符來構建系統的能量本徵值問題，即找到系統的能量本徵態和對應的能量本徵值。通過求解這個本徵值問題，可以得到系統的能量和相應的波函數。

總之，哈密頓算符在量子力學中扮演著核心的角色，它是描述系統總能量的算符，是研究量子系統行為的重要工具之一。

2-3 密度泛函理論

密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 是一種量子力學方法，用於研究原子和分子的電子結構和性質。它是計算物質中電子態的一種非常強大的理論工具，廣泛應用於化學、物理、材料科學等領域。

密度泛函理論的核心思想是將系統中的電子密度作為基本變量來描述系統的性質，而不是使用波函數。這樣做的好處在於，電子密度是一個更簡單的物理量，它可以更直接地與實驗數據進行比較，而且計算上也更為高效[21]。

1930 年起學者常用 Hatree-Fock 方法(又稱自洽場理論, self-consistent field method(SCF)) 用於描述多體系統中粒子之間的相互作用。這種理論通常用於凝聚態物理學和量子化學中，用於研究原子核、原子、分子、凝聚態系統等。

在自洽場理論中，系統的基本狀態由一組場 (通常是勢場) 的分佈來描述，而這些場的分佈是由系統中粒子的行為所決定的。這種描述是相互依賴的，即系統中每個粒子的行為都受到其他粒子的影響，形成一個自洽的循環過程。

這個循環過程會在系統的平衡狀態下收斂到一組穩定的場分佈，描述系統的基本性質。

在量子化學中，自洽場理論通常用於描述分子中電子的運動。通過求解薛定格方程或使用密度泛函理論，可以得到分子中電子的波函數，然後通過計算電子密度和電子間的相互作用，構建出自洽的電子場。這種方法被廣泛應用於計算分子的結構、能量和性質。

總的來說，自洽場理論提供了一種理解多體系統行為的框架，它可以應用於多個領域，從原子核和原子到凝聚態系統和分子。

Hartree-Fock 方程式描述了在 Hartree-Fock 方法中解決的電子結構問題。對於一個包含 N 個電子的系統，Hartree-Fock 方程式可以寫成以下形式：

$$\hat{F}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

其中， \hat{F} 是 Fock 算符， $\psi_i(r)$ 是第 i 個分子軌道的波函數， ϵ_i 是相應的軌道能量。Fock 算符的定義如下：

$$\hat{F} = \hat{H}^{\text{core}} + \hat{J} - \hat{K}$$

這裡：

- \hat{H}^{core} 是核吸引勢能和電子間排斥勢能的貢獻，通常表示為一個哈密頓算符。
- \hat{J} 是電子的庫倫相互作用算符，用於描述電子間的排斥作用。
- \hat{K} 是交換算符，用於描述電子的交換效應。

Hartree-Fock 方法的核心在於通過解 Hartree-Fock 方程來獲得分子軌道的

波函數和相應的能量。通過迭代求解這些方程，可以逐步優化得到最佳的分子軌道，從而得到系統的基態能量和電子分佈。需要注意的是，由於 Hartree-Fock 方法是一個自洽場方法，所以分子軌道和能量是通過迭代過程來確定的，直到收斂為止 [22]。

2-4 分子軌道理論 (Molecular orbital theory, MO)

分子軌道理論是一種用於描述分子電子結構的理論框架。該理論基於量子力學原理，將分子中的電子視為在分子軌道中運動，從而對分子的化學性質進行解釋和預測 [23]。

分子軌道理論的基本假設是，分子的電子波函數可以表示為分子軌道的線性組合。這些分子軌道是由原子軌道（原子中電子運動的軌道）線性組合而成的，可以描述分子中電子的運動狀態。通過計算這些分子軌道的波函數，可以得到分子的能量、電子分佈以及其他相關性質 [23]。

分子軌道理論可以分為幾種不同的方法，包括分子軌道法(MO 理論)、密度泛函理論(DFT)、組態相互作用理論等。其中，分子軌道法是最常用的方法之一，它將分子的波函數表示為分子軌道的線性組合，並通過解析或數值方法求解相應的方程來獲得分子的電子結構。密度泛函理論則是基於電子密度的概念，將系統的能量表示為電子密度的函數，通過求解系統的電子密

度分佈來獲得分子的性質。

分子軌道理論在化學領域得到了廣泛應用，特別是在分子結構、反應機理、光譜性質等方面的研究中。它提供了一個強大的工具，使得化學家能夠更好地理解分子的性質，並且為設計新的分子材料和藥物提供了重要的指導 [24]。

2-5 計算軟體-Gaussian 16

Gaussian 軟體的創始人是 John Pople，其名稱是來自於在軟體中使用的高斯型基組，是一款被廣泛應用於計算化學領域的軟體，利用量子力學的原理進行大量數值運算求出在此理論方法下的電子波函數及能量，預測氣相和液相條件下，分子和化學反應的許多性質，例如分子結構的能量優化、分子系統的振動頻率、紅外光譜和拉曼光譜性質、電子結構的計算、溶劑效應等。在廣泛的條件下可用來研究分子和分子反應，並且可以觀察到難以觀察到化合物的中間產物及過渡態的分子結構，因此選定了計算方法和基組後，便可以開始計算。

2-6 單點能量 (Single Point Energy)

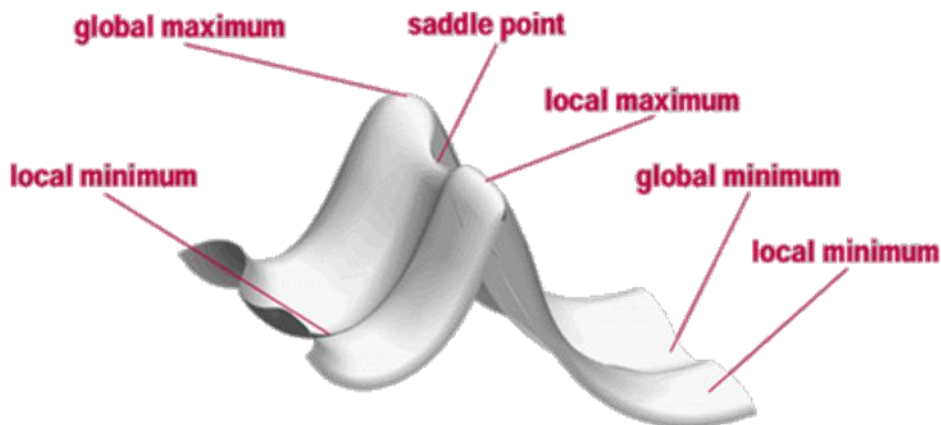
單點能量是 Gaussian 中的一個重要概念，它指的是在給定的分子結構下計算得到的該分子的能量。單點能量計算通常是在結構優化之後進行的，目

的是獲取分子在其最穩定結構下的能量信息。

在 Gaussian 中，進行單點能量計算通常需要指定所使用的計算方法（例如，密度泛函理論（DFT）或者哈特里-福克（HF）方法、基組（basis set）、計算準確度等參數。通過這些參數的設置，可以控制計算的準確性和速度。在許多化學計算中都是必不可少的，它可以用於研究分子的穩定性、反應性以及與其他分子之間的相互作用。這些計算結果對於許多領域，如藥物設計、催化劑開發、材料科學等都具有重要意義 [25]。

2-7 幾何優化 (Geometry Optimization)

幾何優化是 Gaussian 中的一個重要過程，用於找到分子的最穩定結構。這個過程通常涉及調整分子的原子位置，以最小化或最大化某種特定的能量函數，如分子的總能量或勢能表面。在幾何優化過程中，Gaussian 會計算出不同原子的位置，直到達到能量最低或最穩定的結構為止，因此對分子性質的研究從優化開始的，此時的幾何結構才具以代表性。而分子幾何結構產生的能量變化稱為勢能面(Potential Energy Surface, PES)，是以座標和其能量的形式作圖，進行幾何結構優化的過程時，結構會依照位能曲面的趨勢調整至穩定點為止，目的是求一個極小值，即表示此時的幾何結構是一個穩定的分子 [26]。



圖表 2 勢能面 (Potential Energy Surface, PES) 的示意圖。

如圖 2-3-1 所示，在勢能面上有幾個重要的點：最大值(global maximum)是勢能面上的最高點，該點能量是整個勢能面上最大；最小值(global minimum)是勢能面上的最低點，該點能量是整個勢能面上最小，也就是最穩定的點；而極大值(local maximum)與極小值 (local minimum)，分別是區

Fig. 1

域的最高點和對低點；鞍點(saddle point)則是勢能面上的兩個高點連線和兩個低點連線的交叉點，像是山與山之間的中央，表示是兩個低點的過度態 (transition state)。

優化的過程中會找到最小值、極小值或鞍點，其能量對於分子結構的一階導數皆為 0，但鞍點上的幾何結構並非是所求的結構，因此通常會加入頻率分析(frequency) 的指令一起計算，計算能量的二階導數來確定是否為鞍點，若是得到正頻率，即為最小值，若得到負頻率，則該點為鞍點。優化過程若不給予限制將會無止盡的計算下去，因此要設定收斂標準以終止計算，當計

算出兩個最大力 (maximum force) 、均方根力 (RMS force) 、最大位移 (maximum displacement) 、均方根位移 (RMS displacement) 的落差在程式所設的標準內，系統將視同分子優化收斂而結束優化的過程 [27]。

幾何優化過程的步驟通常包括以下幾個方面：

1. **初始結構設置**：首先，需要提供一個初始的分子結構。這個初始結構可以是手工設計的，也可以是從實驗數據或其他計算中得到的。
2. **計算能量**：在計算前，需要對初始結構進行單點能量計算，以獲取其初始的能量。
3. **優化計算**：在初始結構的基礎上，Gaussian 會通過調整原子的位置來優化分子的結構。在這個過程中，計算會進行多次迭代，直到達到收斂標準或達到指定的收斂準則為止。
4. **結果分析**：優化完成後，可以分析最終得到的分子結構以及相應的能量。通常，這些結果可以用於進一步的研究，如預測分子的性質、反應動力學等。

幾何優化在許多化學計算中都是常見的步驟，它可以幫助我們獲得準確的分子結構和能量信息，從而進一步理解分子的性質和行為。

2-8 振動頻率(Frequency)

單點能量計算和幾何優化都將原子理想化，從而忽略了分子內的每個原子其實都一直處於振動的狀態，不過在平衡的狀態下，這樣的震動是有規律

性且可被預測的。透過這樣的振動進行頻率分析，而頻率分析只能在勢能面的穩定點進行，所使用的方式是計算能量對原子位置的二階導數，結果可以得到紅外光譜(Infrared Spectroscopy) 和拉曼光譜(Raman Spectroscopy) 的頻率與振動的絕對強度，Gauss View 軟體清楚的顯示模型中各個原子的振動向量能和振動模式。

頻率分析也包含對體系的熱力學分析，例如焓(Enthalpy)和熵(Entropy)，在預設的情況下，系統計算是在 298.15K 和 1atm 下得到的熱力學值，根據得到的焓和熵可以用下列式子計算得到自由能 [28]。(Free Energy)：


$$G = H - TS$$

得到的自由能，在本篇扮演相當重要的角色，計算 pK_a 值和 E^0 已進行分析。

2-10 基底函數組 (Basis Sets)

基底函數組是量子化學中用來描述分子電子結構的數學函數集合。它們構成了分子軌道的基礎，透過它們可以近似地表示分子中電子的運動和分布。基底函數通常採用原子軌道（如高斯型函數）的線性組合來構建。基底函數組涵蓋一定數量的原子軌道，這些原子軌道包括了不同角動量（s、p、d 等）和不同收縮（contraction）的函數，以適應描述不同類型的電子行為，包括了極化函數和偏極化函數，以提高對電子關聯效應的描述準確性 [29]。

常見的基底函數組包括 STO (Slater-type orbitals)、GTO (Gaussian-type

orbitals)，根據計算需要和所關心的化學現象的不同而有所選擇，得到若干類型的基底函數。而基底函數的發展可分為最小基底函數(Minimal Basis Set)、分裂價殼層基底函數(Split-Valence Basis Set)。

最小基底函數(Minimal Basis Set): 包含較少原子軌道的基底函數組，通常是為了計算效率而選擇的，原子軌道數量較少，只包括一組或少量組的基函數，計算速度較快，但覆蓋範圍較小，描述能力較弱。使用 GTO (Gaussian-type orbitals) 是使用收斂高斯函數 (contracted Gaussian) 當作基底函數(basis functions)，而非用初始高斯函數(primitive Gaussian)，常見的最小基底函數組包括 STO-3G、等，以三個初始高斯函數(primitive Gaussian) 來組合一個基底函數組。

分裂價殼層基底函數(Split-Valence Basis Set): 諾貝爾獎得主 Pople 提出另一種型態的基底函數組，用於量子化學計算的基底函數組，用來描述分子的電子結構。形式如下： $k-nlmG$ ， k 試紙使用 k 個初始高斯函數來組合內殼層軌域，價殼層軌域則由兩個(nl)或三個(nlm)基底函數所構成，再分裂價曾基底函數組中，透成原子軌域的基底函數會改變大小但不會改變其形狀。與傳統的單一基組不同，分裂價基組將每個電子軌道分成兩部分：內層和外層，內層通常由緊束縛函數組成，描述電子在原子核附近的行為，外層由鬆弛束縛函數組成，描述電子在原子核遠處的行為 [29]。

分裂價基組的設計旨在更好地描述原子的電子結構，尤其是包含了鬆弛效

應的貢獻。這種分層的方法能夠更好地適應電子在不同位置的行為，並提高基組的靈活性和描述能力。通常情況下，分裂價基組比單一基組具有更高的精度和描述能力。常見的分裂價基組包括 3-21G、6-31G 等，用於分子結構優化、能量計算、反應路徑的計算，每一個價層軌域皆由兩種不同大小的基底函數組合而成，如 6-31G 基底函數代表著 6 個總原子軌道 (6 Total Atomic Orbitals)，包括 s、p 和 d 軌道；3 個高斯函數用來近似一個原子軌道；1 代表對原子軌道的一次收縮 (1st contraction)，意味著每個高斯函數上的基函數數目為 1；G 代表極化函數 (polarization function)，指的是在基底函數組中添加了極化函數。

6-31G 基底函數組在許多計算化學應用中廣泛使用，特別是用於分子結構優化、能量計算、反應機制預測等方面。這個基底函數組相對於更大型的基底函數組而言，計算成本相對較低，同時仍然提供了足夠的精度，部分基底函數會視情況加上極化函數 (Polarization Function)、擴散函數 (Diffuse Function)、相關組成基底函數 (Correlation – Consistent Basis Set) 和 Effective Core Potentials (ECP) [30]。

2-11 極化函數(Polarization Function)

分裂價殼能基底函數不容易描述分子軌域的電子雲變化，於是在價殼層裡增加較高角動量的基底函數來增加彈性，來改變的形狀和大小，修正電子用集中的形式分布在原子周遭所造成的誤差，藉此可以更好闡述分子軌域的電

子雲變化。一般來說，會對過度金屬加上 f 軌域型態的函數，對碳原子加上 d 軌域型的函數，對氫原子則加上 p 軌域型態的函數。較常在 6-31G(d) 基底函數組中使用，表示對非氫的原子加上 d 軌域型態的函數，可以寫成 6-31G*，還有另外一組基底函數組是 6-31G(d, p)，代表除了對非氫的原子加上 d 軌域型態函數之外，對氫原子也加上 p 軌域型態的函數，可表示成 6-31G**，除了具有 6-31G(d) 的特性外，它還將極化效應納入考慮，這可以更好地描述分子中的電子分佈，特別是在具有極化性的分子中，例如含有氫鍵的分子 [30]。

2-12 擴散函數(Diffuse Function)

擴散函數 (Diffuse Function) 在分子軌道理論中，基底集是用來近似表示分子的電子結構的一組基本函數。擴散函數是這些基底函數的一類，用於更準確地描述原子核附近電子分佈的特徵。通常具有以下特點：

1. 離子核附近的電子分佈：擴散函數主要用於描述離子核周圍電子分佈的特徵，特別是在原子核附近的高電子密度區域。
2. 高振蕩頻率：與一般的基底函數相比，擴散函數通常具有更高的振蕩頻率，這使它們能夠更好地捕捉到高電子密度區域的特性。
3. 電子軌道擴展性：擴散函數的特性使得它們能夠更廣泛地分佈在原子核周圍，從而提供了對電子在核附近運動的更好描述。

常用的 6-31+G(d) 基底函數組，就是在 6-31+G(d) 中針對非氫原子另外加上

擴散函數，也就是在基底函數中使用+號，而另一個常見的基底函數組為 6-31++G(d)，表示對非氫原子及氫原子都加上擴散函數，通常針對氫原子加上的擴散函數可以用來敘述分子之間較常距離的交互作用，例如：凡得瓦力 [31]。

2-13 相關組成基底函數 (Correlation-consistent basis set)

由 T.H.Dunning 團隊發展相關組成基底函數，被設計來準確描述電子相關性，指電子之間的相互作用和交換相關效應，即為 aug-cc-pvxz。aug 表示 "augmented"，包含了一些額外的基函數來更好地描述電子在分子中的行為，cc 表示 "correlation-consistent"，p 表示 "polarized"，"VXZ" 表示基底組的級別，其中 X 和 Z 通常取 D、T、Q 等不同的字母，分別表示基底集合的級別。這些級別通常與 Gaussian 型高斯函數的指數和系數相關聯，指定了計算中所使用的基底組的大小和複雜度。增強型的 aug-cc-pVXZ 基底組用於更高準確性的計算，如計算分子的結合能、反應能量、化學反應路徑等。在這些計算中，aug-cc-pVXZ 基底組提供了一種平衡計算準確性和計算成本的方法，可用於許多不同類型的量子化學計算，還可衍生出許多適合其他系統的基底函數如 d-aug-cc-pVnZ、cc-pwCVnZ [32]。

2-14 Effective Core Potentials (ECP)

亦可稱為 Pseudopotentials (虛擬位勢)，用於對大型原子核周圍的內層電

子進行描述，像是週期表第三列以上等原子序較大的元素，在計算化學中，內層電子（core electrons）對於原子的化學行為往往具有較小的影響，ECP 將內層電子的影響近似為一個有效的電位，減少計算的複雜性，仍保持足夠的準確性，所以將重原子的核電子能量使用近似方法來描述波函數，以縮減計算量。如 Sc-Zn、Y-Cd 和 La-Hg 分別使用 Ne、Ar、Kr 的核。一般常見的 ECP 為 Los Alamos National Laboratory (LANL)，LANL2DZ、LANL2TZ 和 LANL08 等 [33]。

2-15 基態的計算

基態（Ground State）是量子力學中的一個概念，指的是一個系統的最低能量狀態，計算基態能量和基態波函數通常需要解決薛定格方程。基態能量可提供分子穩定性的資訊，有助於預測反應物和生成物的相對穩定性及反應性的可行性，以及設計具有特定性質的新材料，常用的方法來計算基態包含解析方法、變分法、Hartree-Fock 方法、密度泛函理論（DFT）、量子蒙特卡羅（QMC）、緊束縛模型和 Hubbard 模型，而本篇使用的方法是密度泛函理論（DFT），如同 2.2.2 所提到的 [34]。

根據量子理論，一個系統的能量可能是離散的，而非如古典物理所述是連續的。例如著名的氫原子，其外圍繞核運動的電子之能量便是離散的。我們把能量是離散的這個特性稱為能量的量子化(quantization)。能量被限制在一系列離散的值，而非連續的。這意味著一個系統的能量並不是無限可分的，

而是存在著一系列可能的能量值，這些能量值被稱為能階。每個能階都對應著系統可能存在的一個特定能量狀態。

以氫原子為例，其電子在繞核運動時的能量就是離散的，而這些能量值對應了一系列可能的能階。描述這些能階所需的量子數通常包括主量子數、角量子數、磁量子數和自旋量子數等。這些量子數組合在一起能夠完整描述一個能階的特徵。

能量量子化是量子理論中一個關鍵的觀念，它解釋了許多現象，包括原子和分子的穩定結構，以及光譜學中的吸收和發射特性，深入了解基態，可由一個簡單的系統來討論：簡諧振子(simple harmonic oscillator)，根據計算，它的基態能量並不是零換言之，在量子論中，簡諧振子永遠都在振動，而這和古典物理中認為簡諧振子可以處於完全不動的靜止狀態是很不同的。簡諧振子的基態能量有時稱為零點能(zero-point energy)。

在簡諧振子這樣的量子系統中，基態能量並不是零，而是存在一個稱為零點能的能量。這意味著即使在最低能量狀態，簡諧振子仍然會有一些能量，並且會持續地振動。在古典物理中，我們可能會期望簡諧振子在最低能量狀態時完全靜止，其能量為零，然而，在量子力學的框架下，根據不確定性原理，粒子（例如簡諧振子的振動部分）無法同時具有確定的位置和動量。這意味著即使在最低能量狀態，振子仍然具有一定的零點振幅，因此具有非零的零點能，這種零點能的存在對於許多量子系統都是普遍的，並且在理解微觀世界的行為時非常重要。它顯示了量子系統與古典系統之間的重要差異。

考慮一個比較複雜的系統：晶體，晶體是由原子週期性排列而成，而原子我們可以用一個極為簡單的模型來描述它，也就是原子是由原子核及繞其運動的電子所組成，電子帶負電而原子核帶正電，因此總體來說原子為電中性。晶體是由許多的電子及原子核所組成，而原子核在晶體中呈現週期性排列，因此我們可以把它想像成週期性位能井(potential well)，考慮許多電子在一個週期性位能井裡的運動，這是個複雜的物理問題，因此我們把它簡化成一個電子在一維無窮位能井，此時電子的能量為。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

其中 $n=1,2,3\dots$ ， m 為電子的質量， L 為無限位能井的寬度，而 h 為普朗克常數(Plank constant)。

在量子場論和多體物理中，基態被稱為真空態，這是因為它是多粒子系統的最低能量狀態，但並不意味著系統是真空或完全靜止的，真空態實際上包含了零點能，即使在最低能量狀態下，粒子仍然存在著一定程度的運動。對於凝態物理中的多體系統來說，了解系統處於真空態的物理特性是至關重要的，因為在很多應用中，系統在基態下是最穩定的，而系統通常只會在非常低的溫度下偏離基態 [35]。

簡併是另一個重要的概念，指的是在一個系統中有多個不同的量子態具有相同的能量，這樣的情況在某些系統中是常見的，尤其是在多體系統中，

對於研究低溫熱力學性質來說，了解系統基態的簡併性質至關重要，因為根據熱力學，系統的熵與能量簡併態的數目有密切關係。



Chapter 3 實驗結果與討論

3-1 前言

在理論計算化學中，鈀催化劑因其卓越的催化性能和廣泛的應用，成為了研究的熱點。Pd 基底的催化劑在偶聯反應、氫化反應和碳-氫鍵活化反應等方面表現出色，這些反應在藥物合成、材料科學和精細化工中具有重要應用[36]。例如，以鈀錯合物進行 Suzuki-Miyaura 偶聯反應在合成複雜的藥物分子和有機材料時至關重要[37]，而 Heck 反應則廣泛應用於製備功能性材料和高分子化合物[38]。

隨著計算化學技術的發展，利用量子化學計算方法來研究金屬催化劑的機理和性能成為可能，Gaussian package 作為一款強大的計算化學軟體，提供了豐富的功能來模擬和預測化學反應的過程，通過 Gaussian 軟體，我們可以計算反應過程中的電子結構、能量變化和反應路徑，這對於理解催化反應的機理和設計更高效的催化劑具有重要意義。Gaussian 軟體利用密度泛函理論、分子軌道理論 (MO) 和分子動力學 (MD) 等方法，能夠精確模擬催化劑的反應過程。這些理論工具可以幫助我們探究反應中間體的結構和能量，分析反應速率和選擇性，並預測新型催化劑的性能。

本篇將會分為兩個實驗部分進行比較，一個是用 Pd 奈米團簇材料，測試在不同構型下，尋找分子的穩定結構，包括幾何結構優化和頻率計算，探索最穩定的重態與型態，並先後進行氫氣吸附與二氧化碳還原測試反應，得到產物甲酸；另一個是 Pd 與 Co 的合金奈米團簇，同樣在不同構型與重態下測

試合金材料，找出最穩定的構型，透過幾何結構優化進行氫氣吸附與二氧化碳還原反應，比較兩種材料的反應性、能量變化，產物結構與在反應中的氧化態、電子自旋的分布位置，分子軌域。

3-2 計算方法與參數

本文使用到的計算方法為 B3LYP，是一種混成密度泛函理論 (hybrid DFT) 方法，廣泛應用於理論計算中來研究分子結構、反應機制和電子性等。B3LYP 方法在計算分子結構、能量、振動頻率等方面表現出較高的準確性，通常比純泛函或 HF 方法更為精確，其計算效率相比於更複雜的 post Hartree - Fock 方法 (如 MP2、CCSD)，B3LYP 具有更高的計算效率，適合於中等規模分子的計算，已被廣泛驗證和應用於各種化學和材料科學中，包括有機分子、無機分子以及金屬團簇等。

基組方面使用了通過 Gaussian type 的基組組成 triple zeta 的 LANL2TZ 基組描述金屬原子，該基組為包含了 Effective Core Potentials (ECP) 的三重 ζ (Triple Zeta) 基組，適用於許多種過渡金屬，因為它們的價電子對化學反應和電子結構有顯著影響，LANL2TZ 基組能夠有效地簡化重元素的計算，同時保留計算的精度，提供準確的反應機理和能量障礙預測，計算反應路徑中的過渡態和中間體，催化劑的設計以及相對勢能的計算。

非金屬原子使用 6-31g 基組，這是一種分裂價層基組，具有較高的靈活性，能夠準確描述價電子分佈。為了提高描述的精度，我們對非金屬原子使

用擴散函數和極化函數進行修飾。

- a. 擴散函數 (Diffuse Functions)：增加基組的擴展性，特別對於描述離子和分子中較遠距離的電子分佈有幫助。
- b. 極化函數 (Polarization Functions)：增加基組的靈活性，允許電子分佈在外部力場的作用下發生偏移，提高對分子幾何和反應性的描述能力。

通過 Gaussian 軟體的功能進行基組組合能夠同時滿足對金屬原子和非金屬原子的高精度描述需求，使我們能夠更準確地模擬和分析二氧化碳還原反應中的各種化學現象。此外由於反應涉及分子間的作用，也加入了 GD3 方法進行擴散校正。

所有的計算皆在 Gaussian 軟體下進行，通過結構優化分別找到反應物、產物及各個中間體的穩定構性。此外也針對這些結構進行頻率計算，通過是否具有負值的頻率，來確定結構是否穩定。




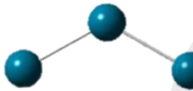
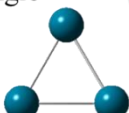

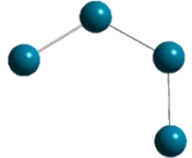
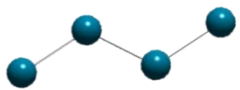
3-3 Pd_n 的構型與能量

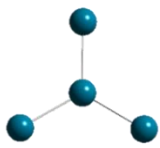
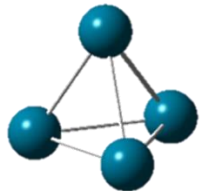
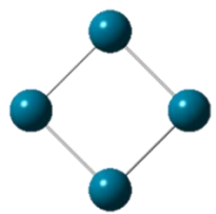

首先測試單顆 Pd 與多顆 Pd 原子組成的團簇 (Pd_n) 在不同重態與結構下的最穩定的狀態，測試的結構包含線型、角形、平面多邊形、四面體等，重態部分分別測試 1、3、5、7、9 重態，計算反應能，綜合以上結果，得到最穩定的重態與構型，下表為不同起始結構與重態整理出的圖表，粗體為該顆數的 Pd 所得到的最低能量態，斜體則為該起始構型所得到的最低能量態：

表 1、Pd_n 起始結構在不同的多重態下進行結構優化所得之能量能量對照。

粗體為該顆數的 Pd 所得到的最低能量態，斜體則為該起始構型所得到的最低能量態。

表格 1 Pd 構型與能量

Pd_n	Initial shape	charge	multiplicity	dE (kcal/mol)
1		0	1	0.00000
		0	3	18.42192
2		0	1	-12.44205
		0	3	-19.05148
		0	5	32.53896
3	linear 	0	1	-23.80564
		<i>0</i>	3	<i>-24.30892</i>
		0	5	-5.99772
		0	7	46.72550
	120 	0	1	-31.18905
		<i>0</i>	3	<i>-36.52808</i>
		0	5	-20.65886
		0	7	41.73178
	regular triangle 	0	1	-41.28687
		0	3	-40.13274
		0	5	-10.96400
		0	7	52.98805
4	linear 	0	1	-34.92167
		<i>0</i>	3	<i>-44.80231</i>
		0	5	-8.63392
		0	7	30.03921
		0	9	77.40681
	cis 	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>-78.02023</i>
		0	3	-56.43562
		0	5	-68.02034
		0	7	-12.76282
		0	9	45.78878
	trans 	0	1	-78.02022
		<i>0</i>	3	<i>-86.01784</i>
		0	5	-68.02179
		0	7	-4.49781
		0	9	45.78880

4	triangle 	0	1	-74.61724
		0	3	-106.46708
		0	5	-46.20477
		0	7	-18.73996
	Td 	0	1	-84.32673
		0	3	-105.90576
		0	5	-66.73586
		0	7	6.43540
		0	9	42.77306
	square 	0	1	-78.02216
		0	3	-76.69750
		0	5	-59.38891
		0	7	-10.69055
		0	9	56.23999
	rhombic 	0	1	-74.61012
		0	3	-106.46731
0		5	-68.02168	
0		7	-20.31345	
0		9	139.69303	

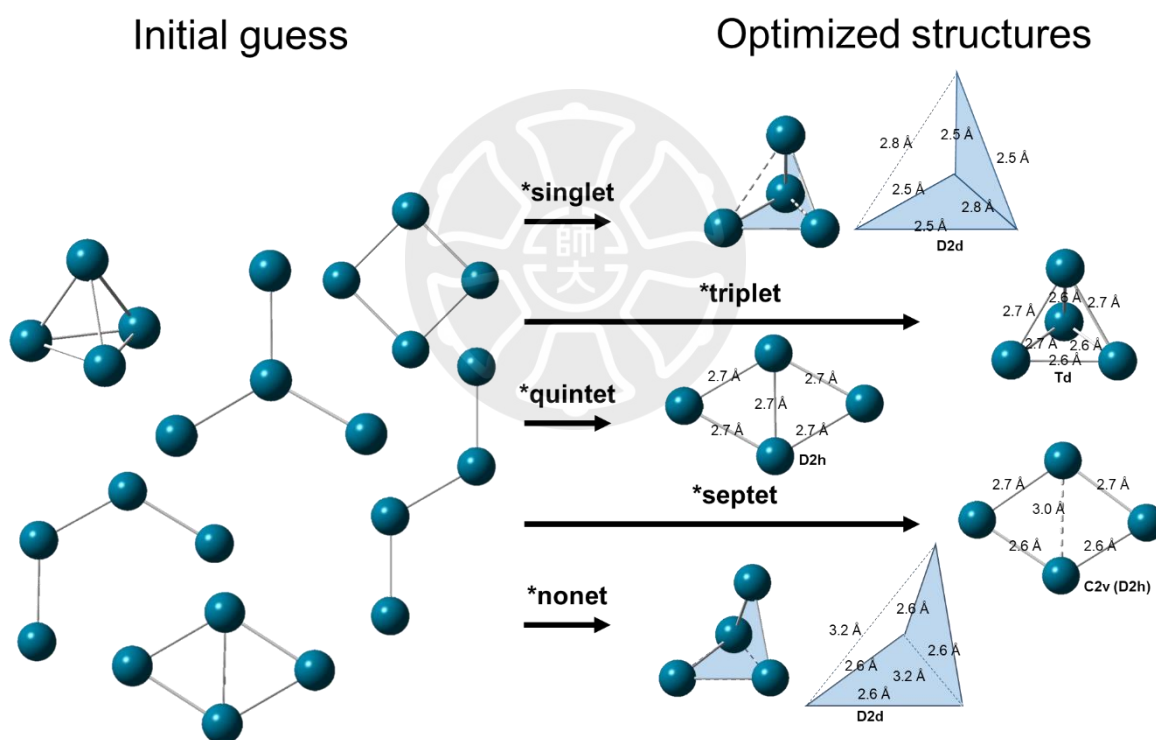
由上表得知，單顆 Pd 原子以單重態最穩定，擁有最低的能量。後續由多顆 Pd 原子所形成的 Pd_n 皆以單重態 Pd^S 作為能量基準下去做能量的數學計算，通過這樣能夠得知相對穩定的反應能與構型。其計算反應能的公式如下： $\Delta E = E(\text{Pd}_n) - nE(\text{Pd}^S)$

上述計算式中，n 為 Pd 原子總數，E 為 Gaussian 軟體計算出的 Pd 原團簇能量，上標的 S 表示單重態，由能量總和與作為基準 E(Pd^S) 倍數相減可得到不同結構下 Pd 團簇的生成位能。

在 Pd₃ 與 Pd₄ 的計算結果中，以直線性的起始構型進行結構優化，最

終仍會得到直線性的結構，但是由於該結構都有虛頻且皆不是該 Pd 數量下 Pd_n 團簇的最低能量結構，因此不做額外討論。

在 Pd₃ 的計算結果中，得出三角平面以三重態的電子組態能夠優化出最穩定的反應能 (-41.3kcal/mol)，結構仍維持三角平面的結構。而在 Pd₄ 的計算結果中，得出以菱形構型搭配三重態計算擁有相對最穩定的能量 (-105.9kcal/mol)，然而該優化的結果實際上為正四面體的構型。下圖圖式各個起始結構在不同重態下進行結構優化所得到的最穩定結構的結構資訊。



圖表 3 統整 Pd₄ 起始結構在不同的多重態下進行結構優化歸納出的最穩定結構。

Pd₃ 三角平面結構以及 Pd₄ 四面體結構分別最穩定的原因涉及幾個關鍵因素，包括對稱性、電子結構、配位數以及總能量的最小化，以下是這些因素的解釋：

- a. 對稱性：正四面體結構具有高度對稱性 (T_d 點群)，這種高對稱性有助於降低團簇的總能量。對稱性可以導致電子密度的均勻分佈，從而減少電子間的排斥力，並優化金屬-金屬鍵； Pd_3 的三角平面結構具有 D_{3h} 對稱性，這種對稱性有助於均勻分佈電子密度，進一步降低系統的總能量，高對稱性還可以減少振動模式中的非對稱分量，使系統更為穩定。
- b. 電子結構： Pd_4 團簇的電子結構在四面體構型下是特別穩定的，鈀原子具有 10 個 d- 軌道電子， Pd_4 團簇的電子在四面體結構中能夠以一種能量最優的方式分佈，從而實現電子穩定性，這種分佈通常會使得鍵能最大化，同時減少反鍵軌道的填充； Pd_3 三角平面構型中的鈀原子具有理想的電子排布，鈀原子的 d- 軌道電子能夠在三角平面構型中以一種穩定的方式分佈，從而最小化系統的總能，減少電子間的排斥力並最大化鍵合能。
- c. 配位數：在四面體結構中，每個 Pd 原子與其他三個 Pd 原子相鄰，配位數為 3，這種配位數在小尺寸的金屬團簇中通常是最優的，因為它能夠最大化每個原子的鍵能。對於小尺寸團簇來說，這種局部配位數和鍵角 (60 度) 相對穩定。在三角平面結構中，每個 Pd 原子都與其他兩個 Pd 原子相鄰，配位數為 2。對於一個小尺寸的團簇來說，這種低配位數和較大的鍵角 (120 度) 使得原子間的排斥力較小，同時能夠較好地共享電子密度。這種配置優化了每個原子的鍵能，進一步穩定了結構。
- d. 總能量最小化：分子動力學模擬和量子化學計算表明， Pd_4 團簇的四面體結構具有最低的總能量。這意味著在這種構型下，團簇的內能最小，因此

是最穩定的，其他可能的構型（如平面結構或線性結構）通常會有較高的能量，因為它們不能有效地最小化金屬-金屬鍵的相互作用能，量子化學計算，如密度泛函理論(DFT)計算，顯示 Pd₃ 的三角平面構型具有最低的總能量，該構型下的團簇內能最小，是熱力學上最穩定的構型。其他可能的構型（如線性結構）通常會有較高的能量，因為它們不能有效地最小化金屬-金屬鍵的相互作用能。

e. 實驗和理論支持：實驗和理論研究一致支持 Pd₄ 四面體結構的穩定性，根據本篇密度泛函理論計算顯示，Pd₄ 四面體是這些團簇的全局能量最低點。

總結來說，Pd₄ 團簇的四面體結構之所以最穩定，是由於其高度對稱性導致的能量最低化以及最佳的配位數，這些因素共同作用，使得四面體構型成為能量最低且最穩定的構型，實驗和理論研究支持 Pd₃ 三角平面構型的穩定性。計算結果和實驗數據（如光電子譜和 X 射線衍射）一致表明 Pd₃ 團簇傾向於形成三角平面結構。理論研究還表明，在這一結構中，Pd 原子的 d- 軌道電子能夠實現最佳的相互作用，從而最大化系統的穩定性；Pd₃ 三角平面構型之所以穩定，是由於其對稱性高、配位數合理，以及總能量最低化等因素共同作用。

值得一提的是儘管優化後的結構都是正四面體的構型，以正四面體作為起始構型進行結構優化所得到的能量 (-106.5kcal/mol) 相對以更穩定的菱形結構進行結構優化有約 0.5kcal/mol 的差異。合理的推測是正四面體有非常

穩定的結構，使得在鍵長變化時，能夠生成許多勢能面上的局部最低點。在這個推測下，儘管能預期高對稱性的 Pd₄ 為最穩定的結構，但通過不同的起始構型來找到最穩定的鍵長作為起始結構是有必要的。可以通過數個不同鍵長的正四面體作為起始構型來做結構優化，應該也能達到相似的結果，對於這類型高對稱性的結構，我們認為應多做更進一步的構型確認以避免受限於局部最低點而無法尋求最低能量態。

上述在 Pd₃ 與 Pd₄ 最穩定的結構當作後續吸附反應測試的催化劑團簇。

3-4 Pd₃ 三角平面構型進行 CO₂RR

3-4-1 Pd₃ 三角平面構型進行氫氣吸附反應

在探討完 Pd₃ 和 Pd₄ 擁有最穩定的結構和其相對穩定的能量後，接下來做 Pd₃ 的氫氣吸附測試，分別從 Pd₃ 的三角平面結構不同位點加入氫氣進行吸附測試，位點包含不同方位的頂點、邊以及面向，如同 1-2-2 所提。析氫反應在分子軌道理論中，Pd 的 d- 軌道與 H₂ 的 σ 和 π^* 軌道發生相互作用，導致 H₂ 分子的解離和氫原子與 Pd 的鍵合，吸附過程中，Pd₃ 的電子分佈重新排列，形成穩定的化學鍵。這種重新分佈可以通過 Mulliken 電荷分析，使用 Gaussian 軟體進行 Pd₃ 三角平面上氫氣吸附反應的計算涉及幾何結構優化、吸附能計算和頻率分析。這些步驟可以幫助理解氫氣在 Pd₃ 上的吸附機制和能量變化，為催化反應的研究提供理論支持，這些計算結果對於開發高效催化劑和理解過渡金屬簇的化學性質具有重要意義。

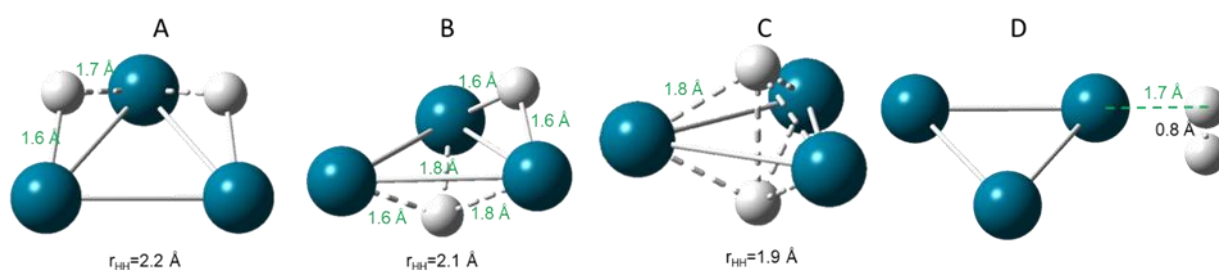
下表為 Pd₃ 三角平面構型吸附氫氣的結果顯示，由三角平面的面上 (圖 4B, C) 以及邊上兩側 (圖 4A) 加入氫氣可以得到兩種相對穩定的相對勢能，相對勢能計算方式如下：

$$\Delta E = E(\text{Pd}_3(\text{H}_2)^S) - [E(\text{Pd}_3^S) + E(\text{H}_2)]$$

由 Gaussian 軟體計算出的 Pd₃H₂ 催化劑總能與 Pd₃ 單重態結構以及氫氣的總和相減，得出 H₂ 在三角平面構型各個位點的吸附能。

表格 2、Pd₃ 加上氫氣的起始結構與結構優化的能量。能量單位為 kcal/mol。

Shape	Type	dE	freq
Planar A	H2 at face	-45.90	75.77
Planar B	H2 at parallel edge	-47.87	109.93
Planar C	H2 at edge	-47.20	132.42
Planar D	H2 at point	-17.60	139.19



圖表 4、不同的 Pd₃ 氫化的優化結構。

從圖 4 的優化結果可得知氫氣發生解離產生化學吸附在 Pd₃ 三角平面結構上，氫氣會從 Pd₃ 三角平面的邊上或面上吸附主要是因為邊緣位點能夠產生 μ²- 或 μ³- 的配位結構，透過數個金屬原子的電子分布來穩定氫離子，

使它們更有利於氫氣的吸附和催化反應。

Pd_3 以邊緣位點吸附氫原子的過程能夠產生穩定的結構的原因包含邊緣位點的高表面能和活性位點、高反應性和獨特的電子結構、較低能障和動力學優勢，使得邊緣位點成為高效的吸附和催化活性位點，有助於提高氫氣吸附和催化反應的效率。

- a. 高表面能和活性位點：邊緣位點的高表面能使得它們更容易吸附氫氣。邊緣原子具有未配位的電子，這些電子能夠與氫氣分子更強烈地相互作用，形成更強的化學鍵。
- b. 電子結構特性：邊緣原子通常具有更多的 d 軌道電子，這些電子可以與氫氣分子的 σ 軌道重疊，更有效地吸附和解離氫氣分子。這種重疊能夠降低吸附能，使氫氣更容易吸附在邊緣位點上。
- c. 幾何結構的優勢： Pd_3 三角平面的邊緣原子及面上在空間上更加開放，提供了更多的可用表面位點，這種幾何結構使得氫氣分子更容易接近和吸附在邊緣位點上，有助於提高吸附效率。
- d. 吸附能和解離能：DFT 計算和其他理論模型顯示，邊緣位點的吸附能通常低，這意味著氫氣分子在邊緣位點的吸附過程更加穩定。此外，氫氣分子在邊緣位點的解離能也較低，使得氫氣分子更容易在這些位點解離成氫原子。
- e. 催化活性：邊緣位點具有較高的催化活性，這是因為這些位點的原子排列和電子結構能夠更有效地參與催化反應。氫氣在邊緣位點的解離和重組過程更加順利，有助於提高整體的催化反應速率。

除此之外，D 的優化結構則另外說明了以單一金屬位點吸附氫氣的模式，透過原子的電子供應能夠使 H-H 的鍵長伸長，產生 $\text{Pd}_3(\eta^2\text{-H}_2)$ 的結構。這個結構預期是最初的吸附結構。由於 A、B、C 三者能量相對而言更為穩定，當 D 結構的氫原子獲得更多電子生成 hydride 時，將發生結構重排以生成 A、B、C 這些更穩定的 $\text{Pd}_3(\text{H})_2$ 結構。

3-4-2 Pd_3 三角平面構型進行二氧化碳吸附與還原反應

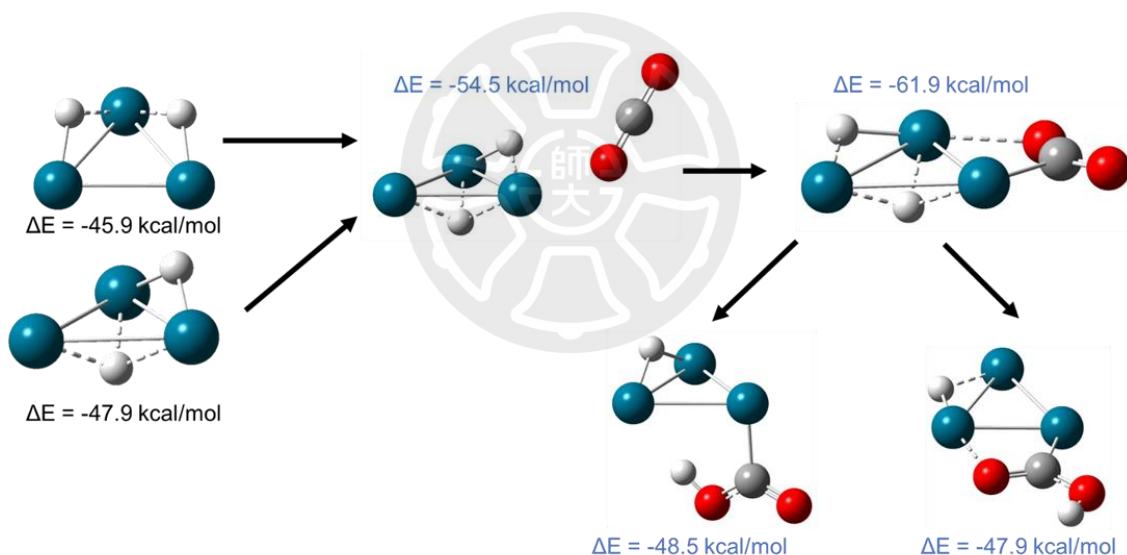
在計算完氫氣吸附後，下一步進行二氧化碳吸附測試，在吸附的過程中，二氧化碳分子接近 Pd_3 或氫化的 Pd_3 表面，並通過物理吸附或化學吸附與表面相互作用。在化學吸附過程中， CO_2 可能會形成一個碳氧基 (carboxyl, HCO_2^-) 物種，或形成其他的中間產物，接下來發生電子轉移， Pd_3 表面提供電子給 CO_2 ，使其變得更具反應性。這個過程通常會涉及到 CO_2 分子中的 C=O 鍵的活化和弱化，以及緊接著的氫離子轉移，根據不同的反應條件和表面特性， CO_2 可能會形成不同的反應中間體，如碳酸鹽 (CO_3^{2-}) 或碳酸根 (HCO_3^-)。

3-4-3 $\text{Pd}_3(\text{H})_2(\text{CO}_2)$ 優化結構和能量分析

從不同位向及角度去接近 $\text{Pd}_3(\text{H})_2$ ，分別從 CO_2 的氧原子端及碳原子端，觀察吸附結果，得到的結果如下圖所示，由 3-3-1 提到的 A, B 兩種結構進行 CO_2 的吸附測試，初步吸附 CO_2 分子先接近 $\text{Pd}_3(\text{H})_2$ 表面，受到表面原

子電場的影響，分子中的 C=O 鍵被弱化，在氫原子轉移後，可能形成碳氧基 (HCO₂⁻) 或其他中間物種，由於 Pd₃ 表面提供電子給 CO₂，使其變得更具反應性，電子轉移的程度取決於 Pd₃ 簇的電子結構和表面態，CO₂ 在 Pd₃ 表面可以採用多種構型吸附，如平行於表面的平面吸附或垂直於表面的端吸附，不同構型對吸附能和反應路徑有顯著影響，計算的公式如下：由 Pd₃(H)₂(CO₂) 計算優化後的總能量與作為能量基準的 Pd₃^S、H₂、CO₂ 的能量相減，得出 CO₂ 吸附後的相對勢能。

$$\Delta E = E(\text{Pd}_3(\text{H})_2(\text{CO}_2)) - [E(\text{Pd}_3) + E(\text{H}_2) + E(\text{CO}_2)]$$



圖表 5、Pd₃(H)₂ 上的 CO₂RR 優化結構。

結果顯示 CO₂ 靠近 Pd₃(H)₂ 團簇後，A 構形在優化過程經過氫原子的重排並得到與 B 相同的結構，而 CO₂ 最終會形成以碳原子及氧原子分別與兩個 Pd 原子生成四環的結構。之後，經過其中一個吸附於 Pd₃ 上的氫原子移動至 CO₂ 的氧原子上，得到兩種能量與結構接相似的中間體構型，反應

步驟如圖 5 所示。氫原子吸附在 CO₂ 的氧原子上所生成 *HCOO⁻ 的構型與結構上的另一個氫原子有較長的距離，因此需通過再加入第二組氫氣作為另一個氫原子載體以進行下一步的吸附反應。

3-4-4 Pd₃(CO₂) 優化結構和能量分析

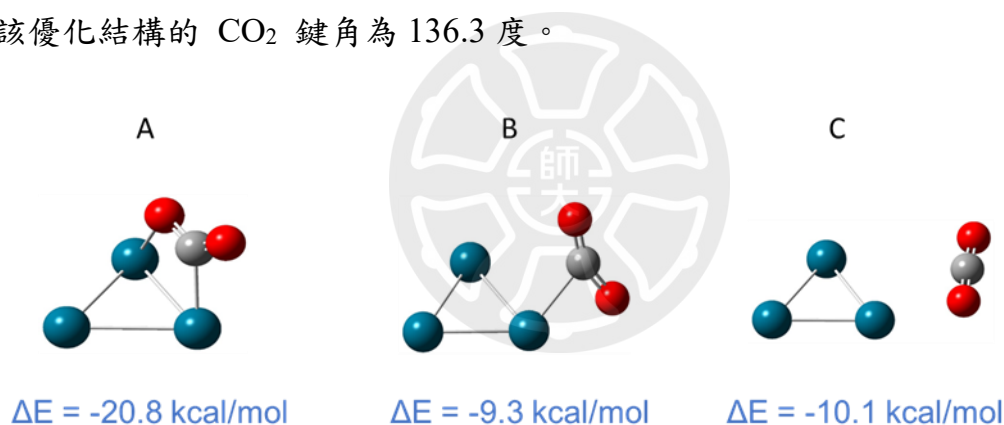
測試完 Pd₃ 先吸附氫氣後，再測試 Pd₃ 先吸附二氧化碳的反應，探討 Pd₃ 先吸附氫氣以及先吸附二氧化碳造成的產物與吸附能的差別，Pd₃ 團簇由三個鈀原子組成，呈三角形排列，具有獨特的電子結構，能夠提供適合的電子態與 CO₂ 分子相互作用，鈀原子的 d 軌道和 CO₂ 分子的軌道能夠形成 π 反鍵和 σ 鍵相互作用，有利於 CO₂ 分子的活化，這種結構形成了多個活性位點，可以與二氧化碳分子進行相互作用，其吸附位點包含頂位吸附、橋位吸附與空隙位吸附。

- a. 頂位吸附：二氧化碳分子與單個鈀原子直接相互作用。
- b. 橋位吸附：二氧化碳分子橋接在兩個鈀原子之間。
- c. 空隙位吸附：二氧化碳分子吸附在三個鈀原子形成的空隙中心。

初步吸附 CO₂ 分子通過碳原子與 Pd₃ 三角平面的其中一個 Pd 原子通過弱凡德瓦力和偶極相互作用進行初步的接觸；隨著相互作用的增強，Pd₃ 三角平面的幾何結構可能會發生輕微的扭曲，以適應 CO₂ 分子的吸附位置產生化學吸附，CO₂ 分子的碳原子與 Pd₃ 三角平面的鈀原子形成更強的共價鍵，此時，CO₂ 分子的 C=O 鍵被拉長甚至部分斷裂，與 Pd₃ 團簇之間形成

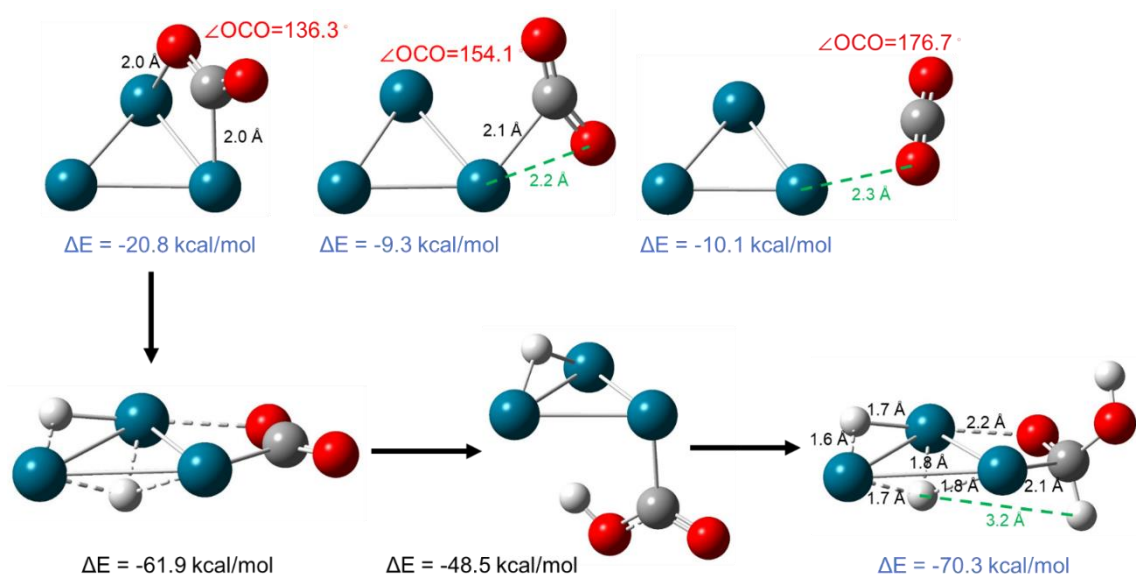
較強的化學鍵，這可能導致二氧化碳的活化，進而促進下一步的化學反應。
Pd₃(三角平面)團簇具有獨特的結構和電子性質，能夠有效地吸附二氧化碳，
這種吸附行為不僅在催化領域有潛在應用價值，還可以用於氣體傳感器的開發，
透過計算和實驗研究，可以進一步理解和優化 Pd₃ 團簇吸附二氧化碳的
性能和應用。

下圖為反應結構，二氧化碳分別以不同角度(180 度、120 度)，透過不同
位向吸附在 Pd₃ 三角平面上，得到三種不同構型，其中以二氧化碳呈現 120
度並且用碳原子端去接近 Pd₃ 三角平面所得到的構型最穩定，吸附能最小，
該優化結構的 CO₂ 鍵角為 136.3 度。



圖表 6、不同 Pd₃(CO₂) 的優化結構。

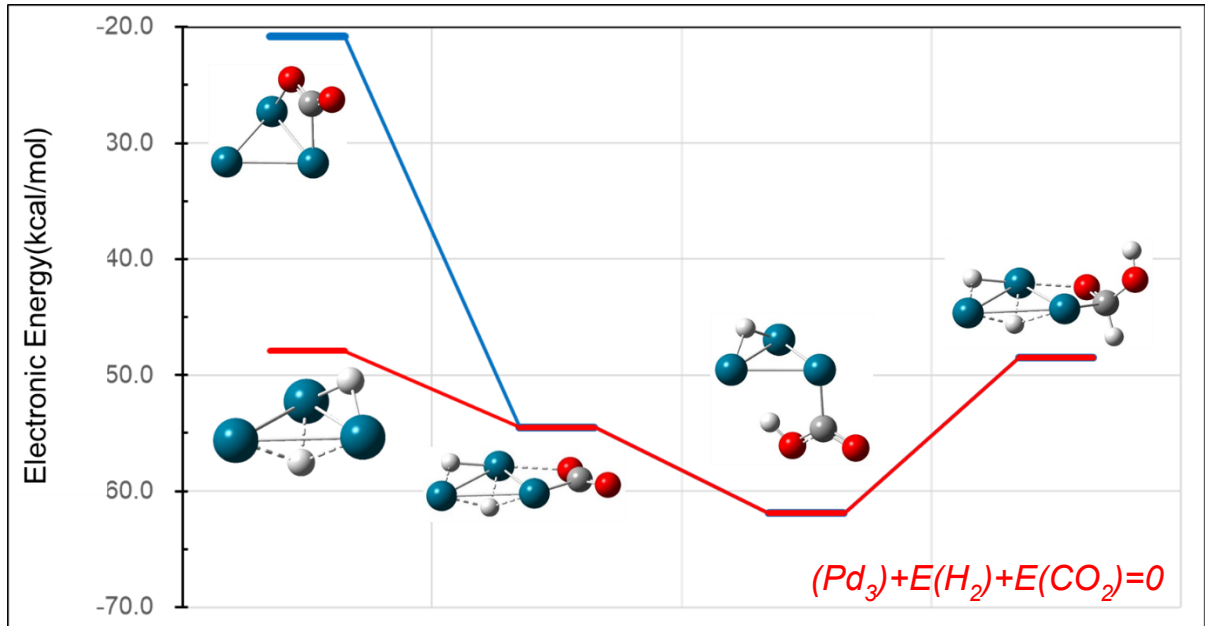
以上圖的 A 結構，進行與 3-2-2 類似的氫氣吸附測試，再進行移動氫
原子到二氧化碳的氧原子上，形成 HCOO⁻，後續再加入第二組氫氣，待氫氣
解離成氫原子吸附到結構上後，再移動第二個氫原子至 CO₂ 的碳原子端上，
目的是為了要讓產物甲酸(HCOOH)形成，以下為反應步驟：



圖表 7、Pd₃(CO)₂ 與氫氣作用的 CO₂RR 優化結構。

根據圖 5 與圖 7 的結果得知，Pd₃ 不論先吸附氫氣或先吸附二氧化碳，得到的結果都相同，其結果歸納於圖 8。反應中間體的部分，氫氣解離變成氫原子吸附在 Pd₃ 的兩側邊上，二氧化碳以碳原子端吸附在結構上，隨後加入的氫氣解離後分別吸附在 Pd₃ 三角平面和二氧化碳的碳原子上，經過一系列化學轉化步驟最後形成甲酸產物。這個過程不但證明了 Pd₃ 結構不論先吸附氫氣或是二氧化碳都會形成產物甲酸，甲酸脫附後，Pd₃ 團簇作為催化劑，能恢復到初始狀態，可以再次吸附氫氣或二氧化碳，進入下一輪反應循環，呈現出一種高效的催化循環過程，這種循環過程使得催化劑能夠被反復利用，大大提高了反應的效率和經濟性。此外，這種機制對於溫室氣體（如二氧化碳）的轉化和利用有重要意義，能夠有效減少環境污染並將其轉化為有價值的化學品，這種催化循環不僅提高了反應的效率，而且對資源的可持

續利用和環境保護具有積極意義。



圖表 8、Pd₃(CO)₂ 加氫與 Pd₃(H)₂ 加二氧化碳的路徑比較。

3-5 Pd₄ 四面體構型進行 CO₂RR

3-5-1 Pd₄ 四面體構型進行氫氣吸附反應

討論氫氣吸附到四面體結構的 Pd₄ 團簇上時，考慮到奈米結構的獨特物理和化學特性，Pd₄ 結構是由四個鈀原子組成的四面體，不同於平面的 Pd₃ 結構所具有的電子和幾何特性，影響氫氣的吸附和催化反應。主要影響吸附結果的原因包含四面體的幾何結構和其電子結構，Pd₄ 四面體由四個 Pd 原子所組成，每個原子位於四面體的頂點，彼此間形成等邊三角形，這種三維結構使的每個 Pd 原子都具有高度的表面暴露度，提供多個潛在的活性位點，且由於四面體的構型，電子分布相對均勻，影響吸附能量和化學反

應的進行，Pd 原子的 d- 軌道電子在這種結構中起重要作用，這些電子能夠與氫氣分子的 σ 軌道進行有效的相互作用。氫氣吸附過程如同 1-1-2 所提到的，首先發生物理吸附，氫氣分子通過凡德瓦力吸附到 Pd₄ 的表面上，這種屬於較弱的吸附，吸附能較低，再來發生化學吸附，氫氣分子產生解離，形成兩個氫原子，並與 Pd 原子形成較強的化學鍵，這一步反應會涉及較高的能量變化，解離後的氫原子傾向於 Pd₄ 表面上 Pd 原子形成 Pd-H 鍵，催化的反應機理是 H₂ 分子在 Pd₄ 表面解離成兩個 H 原子。這是反應的第一步，四面體結構的高表面暴露度和電子分佈有助於降低解離能障，解離後的氫原子可以在 Pd₄ 表面遷移，氫原子的遷移和重組過程中涉及的過渡態和活化能的變化，在反應過程中，Pd₄ 結構可能會發生表面結構重建，以適應反應物和中間體。

3-5-2 Pd₄(H₂) 與 Pd₄(H)₂ 的優化結構和能量分析

下表為 Pd₄ 四面體構型吸附氫氣的優化結果顯示，分別在四面體結構的頂點、邊以及面上加上氫氣分子可使氫氣解離產生化學吸附在 Pd₄ 四面體結構上，由 Gaussian 軟體計算出的 Pd₄(H₂) 團簇的總能與作為能量基準的三重態 Pd₄ 團簇與氫氣的總和相減，得出 Pd₄H₂ 的相對勢能，其計算公式如下：

$$\Delta E = E(\text{Pd}_4(\text{H}_2)) - [E(\text{Pd}_4) + E(\text{H}_2)]$$

Pd₄ 四面體結構邊上吸附氫氣的原因可以從幾何結構、電子結構、化學性質和催化特性等多個角度進行分析，邊緣位置的可及性，在 Pd₄ 四面體結

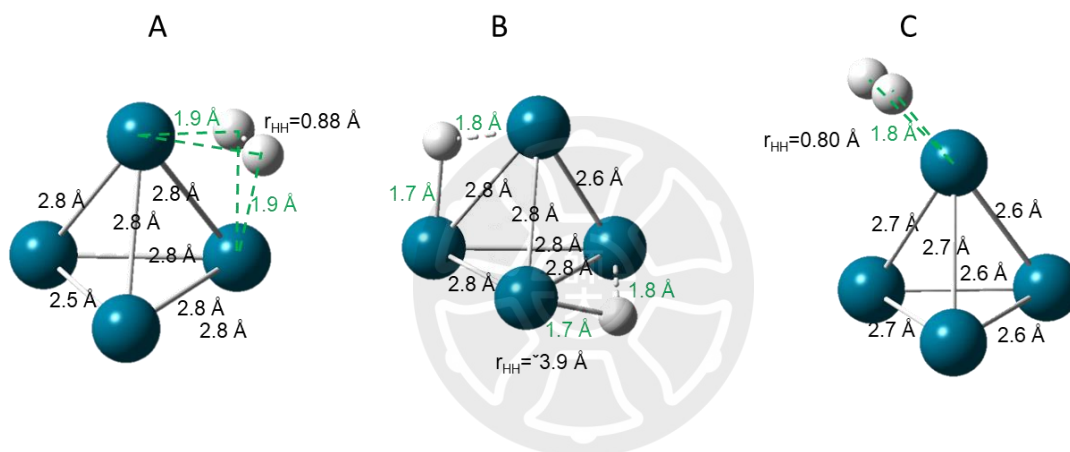
構中，邊緣位置相對於頂點位置具有更高的可及性，因為氫分子可以更容易地接近並與兩個鈀原子同時相互作用，這種雙重相互作用使得氫氣分子更穩定地吸附在邊緣位置，空間位阻較小，邊緣位置相對於四面體內部具有較小的空間位阻，有利於氫氣分子的吸附，氫氣分子在邊緣位置不會受到其他鈀原子的嚴重阻礙，從而更容易找到穩定的吸附位置，電子結構的分布也是影響的關鍵因素，邊緣位置的電子密度分布有利於氫氣分子的吸附。

邊緣上的鈀原子之間的電子雲重疊區域較大，可以提供更多的電子來穩定氫氣分子，且 Pd 原子的 d 電子軌道在邊緣位置可以與氫分子的 σ 軌道和 π^* 軌道產生更強的相互作用，這種相互作用可以形成穩定的化學鍵，氫分子在邊緣位置容易被鈀原子吸附並解離成氫原子，形成穩定的 Pd-H 鍵，使氫氣分子更容易吸附在邊緣位置，另一部分是因為協同效應，邊緣位置的 Pd 原子可以協同作用，捕獲並活化氫氣分子，使得氫氣分子在邊緣位置更容易被吸附和解離。

表格 3、Pd₄ 加上氫氣的起始結構與結構優化的能量。能量單位為 kcal/mol

Shape	Type	dE	freq
Td	H ₂ at point	-8.49	-13.46
Td (A)	H ₂ at point(HH)	-9.02	28.88

Td	H ₂ at edge	-7.57	-60.96
Td	H ₂ at edge(H ₂ 1A)	-7.57	-59.28
Td (B)	H₂ at face	-12.4	64.69
Td	H₂ at face(H₂ 1A)	-12.4	64.82
Td (C)	H ₂ at parallel edge	-9.02	31.31



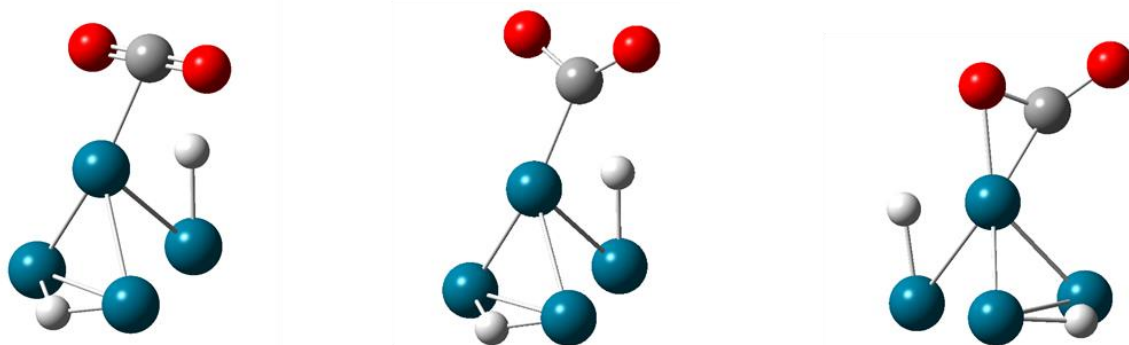
圖表 9、不同的 Pd₄ 氫化的優化結構

3-5-2 Pd₄H₂(四面體)二氧化碳吸附反應

Pd₄H₂ 簇是由四個鈀原子和兩個氫原子組成的四面體結構，在吸附和活化氣體分子（如 H₂ 和 CO₂）方面有良好的催化性質，CO₂ 分子通過其 C 端（碳端）或 O 端(氧端)與 Pd₄H₂ 簇的鈀原子發生相互作用，吸附會導致 CO₂ 分子的 C=O 鍵發生弱化，從而使 CO₂ 更容易被進一步反應(如加氫或還原)。

3-5-3 Pd₄(H₂)(CO₂)優化結構和能量分析

由 3-5-1 提到的 B 結構(-12.4KJ/mol)進行 CO₂ 的吸附測試，透過不同的位向吸附在四面體結構的 Pd₄H₂ 簇合物（四鈀氫）上，這些位向的吸附方式可以影響 CO₂ 的活化和後續的反應，吸附位向包含端基吸附（End-on adsorption）、側基吸附（Side-on adsorption）、橋式吸附（Bridging adsorption）、多位點吸附（Multisite adsorption）。本篇主要用的是端基吸附，CO₂ 分子的碳原子與 Pd₄H₂ 團簇中的一個鈀原子直接相互作用，CO₂ 的 C=O 雙鍵與鈀原子之間形成配位鍵，導致 C=O 鍵長度增大，從而使 CO₂ 活化，這種吸附方式常見於單核或雙核金屬催化劑中，另一種是側基吸附，CO₂ 可以以其 O-C-O 平面平行於 Pd₄H₂ 團簇的表面進行吸附，與兩個鈀原子形成相互作用，在這種配置中，兩個氧原子都可以與鈀原子形成配位鍵，進一步削弱 CO₂ 的 C=O 鍵，側基吸附方式通常能夠更有效地活化 CO₂，有助於後續的反應，吸附方式如下圖所示：



圖表 10、不同的 Pd₄H₂ 二氧化碳吸附的優化結構

二氧化碳透過上述三種不同位點吸附後，經優化結果顯示，二氧化碳會用氧原子端且以平行的方式吸附在 Pd₄H₂ 團簇上，並且得到最穩定的吸附能 (-17.4 kcal/mol)，其計算方式如下：

$$\Delta E = E(\text{Pd}_4(\text{H})_2(\text{CO}_2)) - [4E(\text{Pd}) + E(\text{H}_2) + E(\text{CO}_2)]$$

分子的氧原子與 Pd₄H₂ 簇中的鈀原子發生相互作用，CO₂ 的其中一個氧原子直接與鈀原子配位，這會導致 CO₂ 發生一定程度的變形，C=O 鍵長度可能會增加，而另一個氧原子的電子密度會發生改變，吸附後，CO₂ 的氧原子與 Pd 原子之間形成配位鍵。這種配位作用會改變 CO₂ 的電子結構，從而可能影響其反應性，為在氧端吸附模式下，CO₂ 可能更容易發生解離或其他化學反應，如還原或加氫反應，計算反應能障可以幫助預測吸附後的 CO₂ 在不同反應路徑上的可能性和速率。

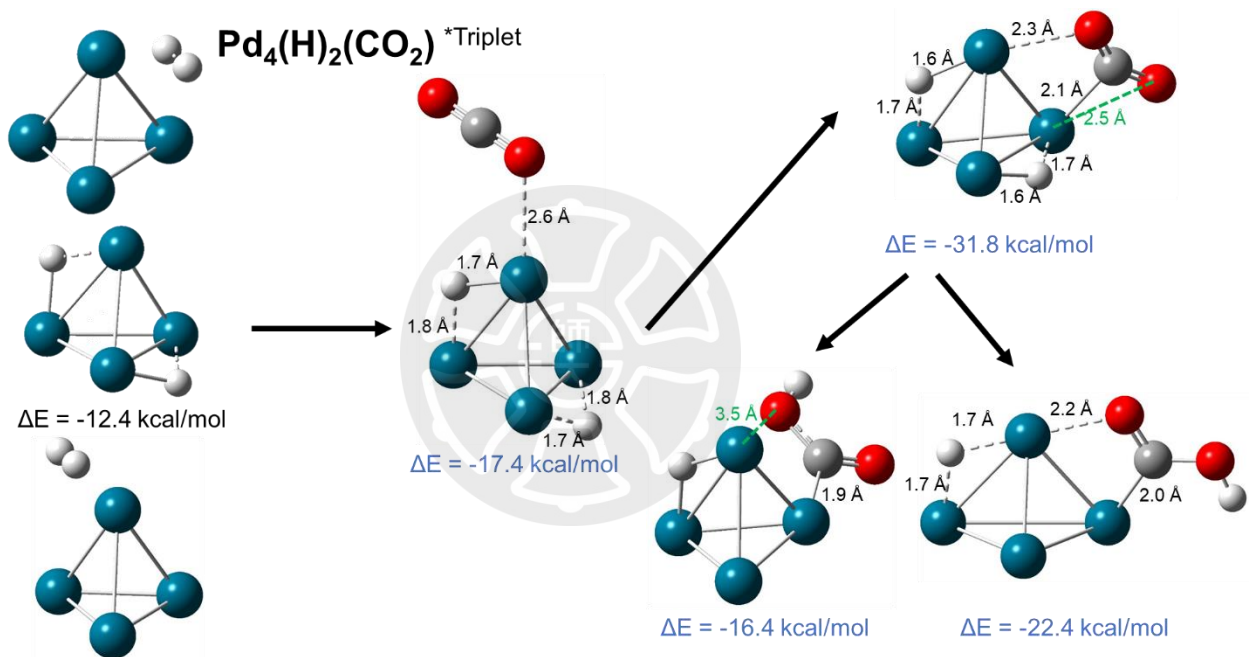
下一步反應為移動其中一個吸附 Pd₄ 上的氫原子至 CO₂ 的氧原子上，進行氫原子轉移，氫原子首先在鈀原子表面遷移，靠近吸附的 CO₂，氫原子與 CO₂ 的氧原子形成新的 O-H 鍵，在此過程中，氫原子的電子從原來的 Pd-H 鍵中轉移到 O-H 鍵中，導致 Pd 原子和 O 原子的電子分布發生變化，最終得到兩種不同的吸附構型與吸附能，轉移過程中會形成中間體，氫原子吸附在 CO₂ 的氧原子上變成 HCOO[·]，羧酸根 (HCOO) 中間體中的電子分布會集中在 C-OH 和 C=O 鍵上，導致 CO₂ 分子從線性變為帶有羥基 (-OH) 和羧基 (-COOH) 的結構，準備再加第二組氫氣進行下一步的吸附反應。

反應步驟為：

1. 初始吸附狀態： $\text{Pd}_4\text{H}_2+\text{CO}_2$ (O 端吸附)
2. 氫轉移過程： $\text{Pd}_4\text{H}+\text{H}\cdots\text{CO}_2\rightarrow\text{Pd}_4\text{H}+\text{HCOO}^-$ (中間體)

這種氫轉移反應可以應用於 CO_2 的催化轉化過程，例如將 CO_2 轉化為甲酸、甲醇或其他有機化合物。

反應步驟如下圖所示：



圖表 11、 Pd_4H_2 二氧化碳吸附的反應度驟

3-5-4 Pd_4 (四面體)二氧化碳吸附反應

經過一系列 Pd_4 四面體吸附氫氣再吸附二氧化碳完成 CO_2RR 反應後，再進行 Pd_4 四面體先吸附二氧化碳的測試，觀察其最後產物的能量以及結構的變化。二氧化碳吸附常見的還原反應，尤其是像 Pd_4 這樣穩定的材料，二氧化碳 (CO_2) 在不同位向上的吸附會對 Pd_4 (四面體) 結構的吸附性能產生

顯著影響，不同的位向包括頂位 (top site)、橋位 (bridge site) 和面心位 (face-centered site) 等。以下是針對這些不同位向進行吸附研究的一般方法，

CO₂ 吸附位向：

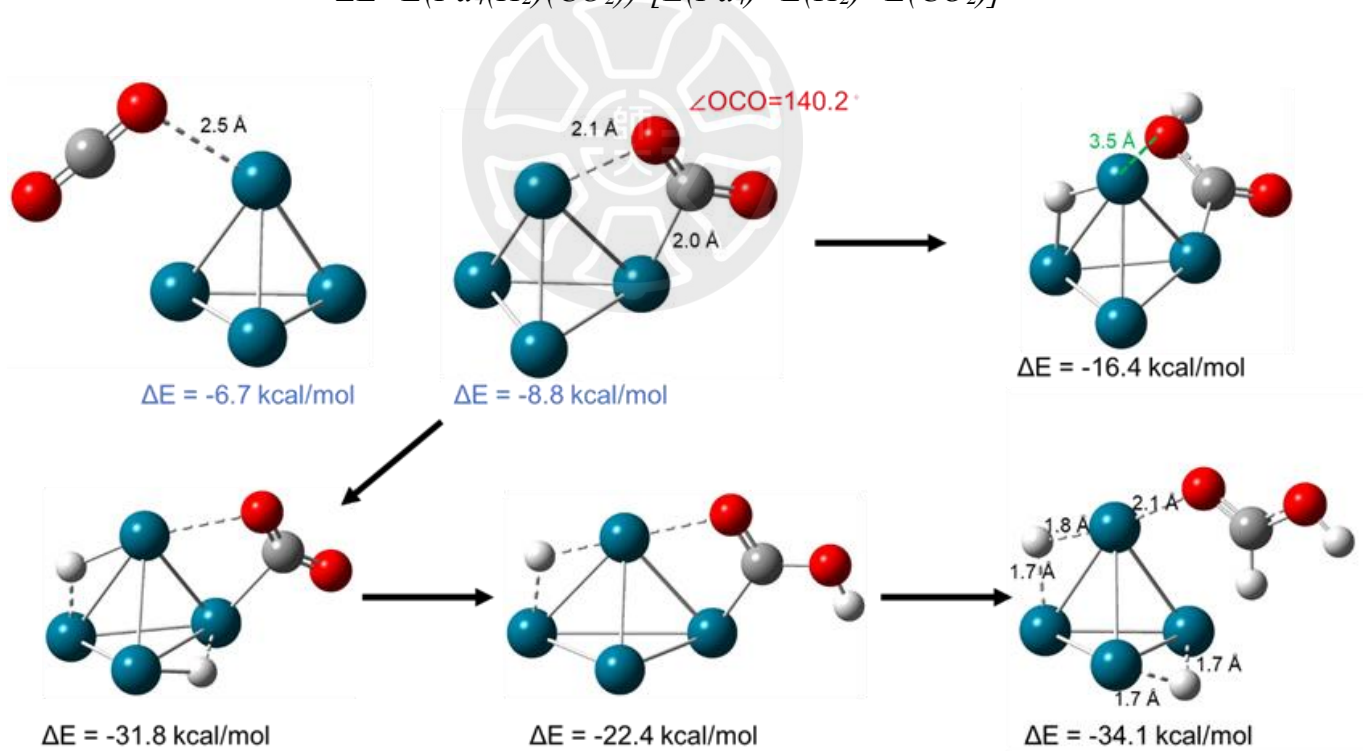
- a. 頂位 (Top Site) : CO₂分子吸附在單個鈀原子上，主要涉及 CO₂中的碳原子與 Pd 原子之間的相互作用。
- b. 橋位 (Bridge Site) : CO₂分子吸附在兩個相鄰的鈀原子之間，導致 CO₂分子中的碳原子和兩個氧原子分別與兩個 Pd 原子相互作用。
- c. 面心位 (Face-Centered Site) : CO₂分子吸附在三個或更多個鈀原子之間的面心位置，CO₂分子與多個 Pd 原子相互作用，涉及更複雜的表面化學反應。

本篇使用的是頂位吸附和橋位吸附，利用二氧化碳不同角度及位向靠近 Pd₄，頂位吸附是二氧化碳呈現 180 度，利用碳原子或氧原子直接朝向 Pd 原子，由碳原子靠近所產生的吸附能較低，因為碳原子和 Pd 原子間的相互作用力較強，CO₂的碳氧鍵可能被極化，導致鍵長和鍵強度的變化，較容易形成化學鍵，橋位吸附則二氧化碳呈現彎曲型，讓碳原子朝向兩個相鄰的 Pd 原子，涉及物理吸附和化學吸附的混合，導致分子形變，雖然吸附能較頂位吸附來得高，但相對起來還是較為穩定，取決於幾何構型和電子結構的變化，是因為碳原子和氧原子分別與兩個 Pd 原子相互作用，涉及多個鍵的形成和斷裂，增加了吸附穩定性，下圖為二氧化碳吸附 Pd₄ 四面體的構型與吸附能結果。

以下列左邊較穩定的構型(-8.8kcal/mol)進行氫氣吸附測試，分別以兩種

不同方式進行，一種先加入一組氫氣，待氫氣解離成氫原子吸附在 Pd₄ 表面後，移動氫原子到二氧化碳的氧原子上，形成 HCOO⁻，後續再加入第二組氫氣，氫氣解離成氫原子吸附到結構上後，再移動第二個氫原子至 CO₂ 的碳原子端上，氫氣分子在 Pd₄ 團簇表面可能會解離成氫原子，這些氫原子可以進一步與二氧化碳發生反應，目的是為了要讓產物甲酸(HCOOH)，計算出的吸附能為 -34.1kcal/mol，相對較穩定；另一種為加入氫氣讓氫原子解離直接吸附在二氧化碳的氧原子以及 Pd 原子之間，得到的吸附能相對較高(-16.4kcal/mol)，以下為反應步驟，計算方法如下：

$$\Delta E = E(\text{Pd}_4(\text{H}_2)(\text{CO}_2)) - [E(\text{Pd}_4) + E(\text{H}_2) + E(\text{CO}_2)]$$

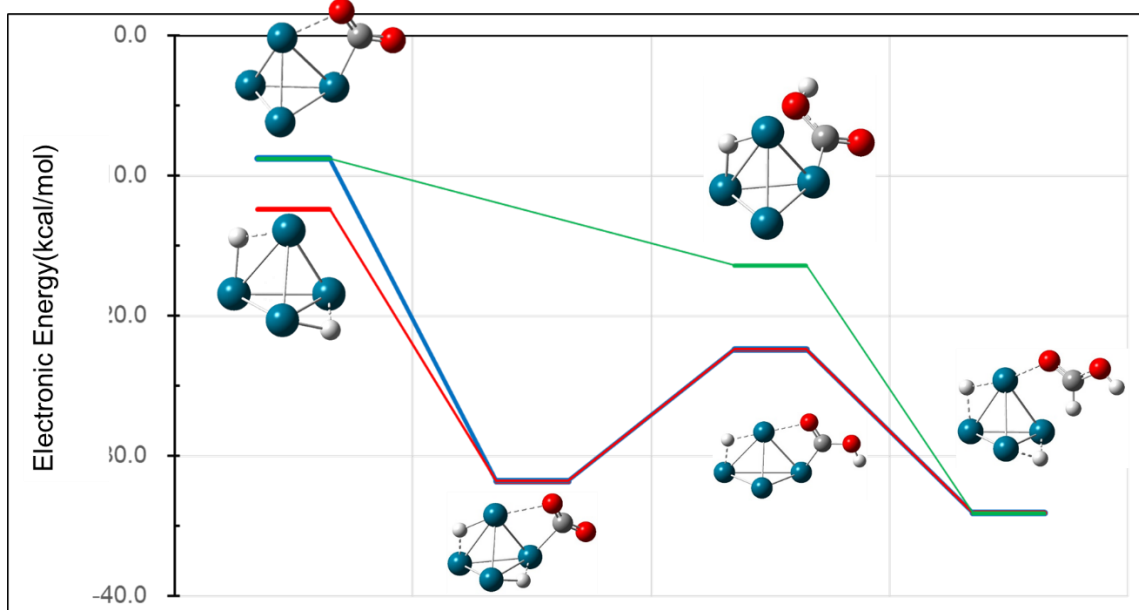


圖表 12、Pd₄CO₂ 氫化的反應度驟

3-5-5 Pd₄(四面體) 吸附反應小結論

根據反應結果得知，Pd₄ 四面體結構和 Pd₃ 三角平面構型一樣，不論先吸

附氫氣還是二氧化碳，最終的到的產物皆相同。加入氫氣及二氧化碳的先後順序，造成中間產物的不同，先吸附氫氣，氫氣分子首先在 Pd 四面體表面解離成兩個氫原子，這些氫原子會均勻分佈在 Pd 原子上，準備與後續吸附的 CO₂ 反應，當二氧化碳分子隨後吸附時，這些活性氫原子可能會直接與 CO₂ 反應，形成碳氫化合物的中間體，如 HCO。CO₂ 首先在 Pd₄ 四面體表面吸附並活化，可能會形成各種可能的中間體，如甲酸根 (HCOO)，當氫氣分子隨後吸附並解離時，氫原子會與已吸附的 CO₂ 中間體反應，形成類似的碳氫化合物中間體。但無論是先吸附 H₂ 還是 CO₂，都可能形成相似的中間體，例如含有 HCO 或 HCOO 基團，這些中間體可能通過不同的途徑最終形成相同的產物，如甲酸 (HCOOH)。從吸附機制、反應路徑、計算化學模擬和實驗驗證這幾個方面來看，Pd₄ 四面體結構在吸附氫氣和 CO₂ 時，最終產物相同的原因可能是由於存在共同的中間體和穩定的反應途徑，這表明無論吸附順序如何，反應系統最終會達到相同的化學平衡狀態，生成相同的產物。



圖表 13、Pd₄ 四面體 CO₂RR 反應路徑

3-6 Pd₃Co 合金團簇催化反應

Pd₃Co 合金團簇在催化反應中具有卓越的性能，特別是在氫化和氧化反應中。這些團簇因其獨特的結構和高活性，Pd₃Co 合金團簇以其高催化活性、穩定性和選擇性著稱。在氫化反應中，這些團簇能夠有效地將烯烴轉化為烷烴，表現出顯著的催化效果，在氫化反應中，Pd₃Co 團簇能夠高選擇性地將烯烴轉化為烷烴，並且具有 Pd₃Co 合金團簇在氧化反應中也表現出色，例如 CO 氧化。鈷的存在能夠增強鈰的氧化態，從而提高催化活性和穩定性較低的活化能。這是因為鈰和鈷原子之間的協同效應提高了催化性能，這些合金團簇具有獨特的結構特性，鈰和鈷原子的幾何排列提供了較大的表面積和大量的活性位點，從而增強了催化性能，Pd₃Co 團簇在反應條件下具有顯著的穩定性，這對於需要長期催化性能的工業應用非常重要。

3-6-1 Pd₃Co 合金團簇結構分析與能量比較

經過一連串 Pd₄ 的吸附反應後，接下來進行 Pd₃Co 合金的吸附測試，比較兩者在吸附方面造成吸附能的差異以及產生的結構變化，在比較 Pd₄ 和 Pd₃Co 合金團簇的氫氣吸附性能時，主要是結構特性以及吸附性能造成兩者吸附結果的不同，首先，Pd₄ 團簇具有對稱結構，提供良好且均勻的吸附位點，其高表面能和電子密度能有效吸附氫氣分子，促進其解離成氫原子；Pd₃Co 合金團簇因為鈷原子的加入，提供了異質的吸附位點，鈷的引入改變了團簇的電子結構，提升了吸附位點的活性，Pd₃Co 合金團簇在吸附氫氣方面表現出更強的協同效應。鈰和鈷的結合提高了氫氣分子的分解效率，並增強了對氫原子的吸附能力，與純鈰團簇相比，Pd₃Co 團簇在吸附過程中展現出更高的穩定性和活性。

根據 3-2-1 所提到的，Pd₄ 四面體體構型是最穩定的，所以本章節的 Pd₃Co 合金團簇同樣以四面體構型，分別在 2、4、6 重態下進行測試，由實驗結果得知，4 重態結構得到的結果相對穩定，其計算出的吸附能最低，計算公式如下，由計算出的總能量與零點位能 Pd 與 Co 相減得出吸附能，再進行後續的吸附反應。

$$\Delta E = \{E(\text{Pd}_3\text{Co}) - (E(\text{Pd}_3)) - E(\text{Co})\}$$

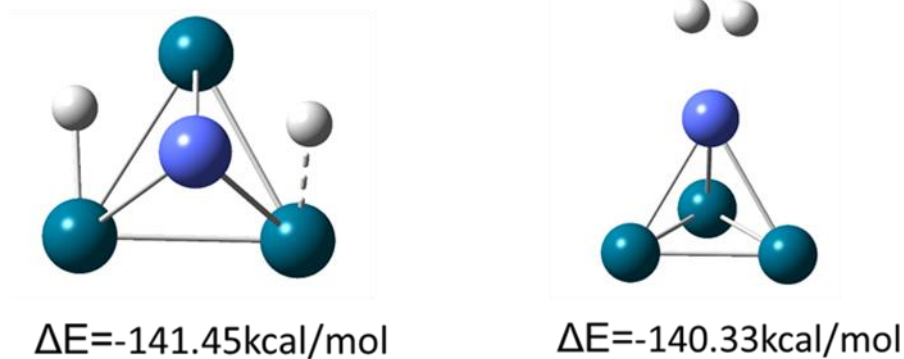
3-6-2 Pd₃Co 四面體先氫氣吸附反應

Pd₃Co 合金在四面體結構中對氫氣的吸附能力是由其表面特性和晶

格結構所決定的，一般來說，Pd₃Co 具有較高的氫氣吸附能力，這使得它在氫氣存儲和儲能技術中具有潛在的應用價值，其中 Pd₃Co 四面體結構的特點包括表面活性中心，Pd 和 Co 原子的排列方式在表面形成了活性吸附位點，有利於氫氣分子的吸附，以及這種合金表面能有效地與氫氣分子進行物理或化學吸附，吸附能力高，在四面體結構下，Pd₃Co 合金表面可能形成特定的吸附位點，有助於氫氣分子的物理吸附或化學吸附，吸附位點的選擇和吸附機制直接影響吸附能力和吸附熱。

氫氣透過不同位向去靠近 Pd₃Co 四面體，氫氣分子可以吸附在 Pd₃Co 合金表面的不同原子位置，如 Pd 原子和 Co 原子的位點。這些位點會影響吸附能力和吸附能，根據吸附位點的不同，氫氣分子可能會進行物理吸附（弱吸附）或化學吸附（強吸附），化學吸附通常伴隨著更高的吸附能和更穩定的吸附態，某些位點可能比其他位點更具吸附能力，這取決於合金表面的結構和電子結構。測試結果發現氫氣產生化學吸附，解離成氫原子吸附在 Pd 原子，以及發生物理吸附在 Co 原子上，兩種結構所得出的結果最穩定，其吸附能分別為 -141.45kcal/mol 和 -140.33kcal/mol，後續會以這兩種構型進行下一步的吸附反應，其計算公式如下：

$$\Delta E = \{E(Pd_3Co_1) - (E(Pd_3) + E(Co) + E(H_2))\}$$



圖表 14、Pd₃Co 合金團簇氫氣吸附

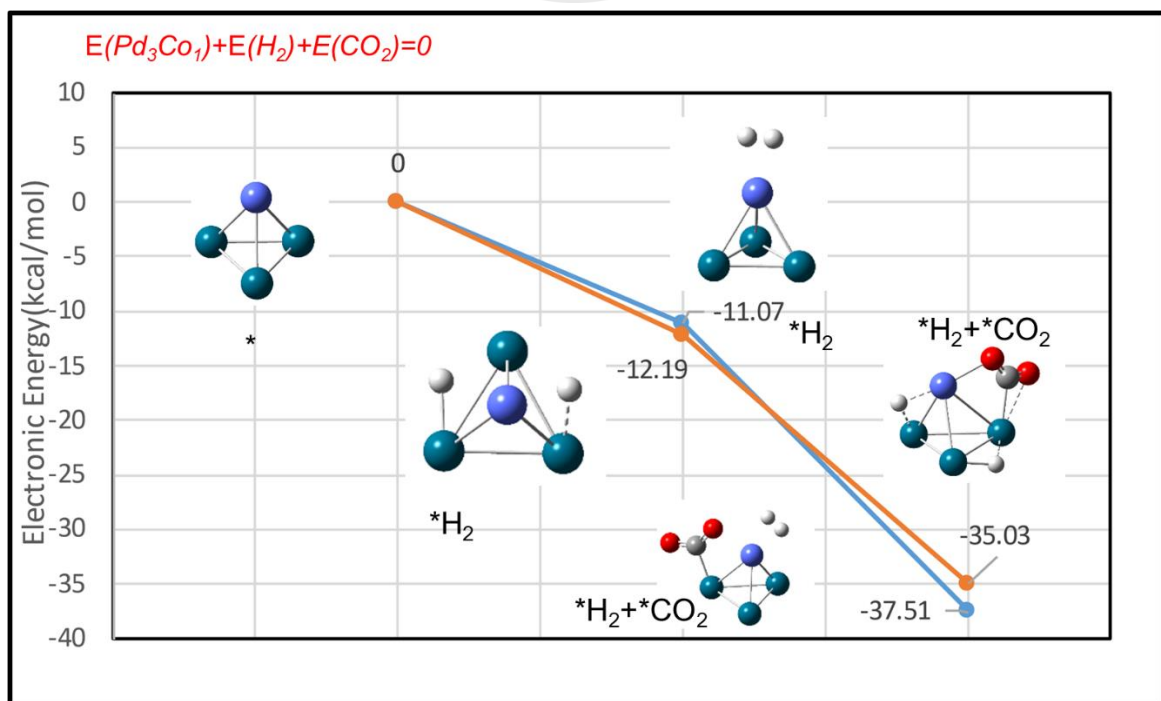
3-6-3 Pd₃CoH₂ 合金四面體二氧化碳吸附

Pd₃CoH₂ 合金具有四面體結構，這意味著鈰和鈷原子排列成一個四面體，其中每個頂點可能由不同的元素佔據，這種排列方式可以創建出獨特的表面位點，有利於 CO₂ 的吸附，因為特定的原子排列可以提供有利的吸附位點和活性中心。CO₂ 可以通過物理吸附或化學吸附與合金表面發生作用，物理吸附主要依賴於范德華力，而化學吸附則涉及到 CO₂ 與合金表面原子的化學鍵結。鈰通常具有較好的催化性能，這可能會增強其與 CO₂ 的相互作用，鈷的存在可能會改變鈰的電子密度和表面能，鈰原子的 d 軌道電子與 CO₂ 分子中的 π* 軌道相互作用，形成配位鍵，改變合金的電子密度，從而影響 CO₂ 的吸附行為。

二氧化碳在 Pd₃Co 合金四面體結構上的吸附行為可以因不同位向而有所不同，吸附位向包含平行位向（Parallel Orientation）、垂直位向（Perpendicular Orientation）以及傾斜位向（Tilted Orientation），本篇主要用

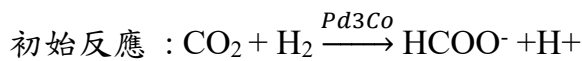
的是傾斜位向 (Tilted Orientation)，CO₂ 以某個角度傾斜於表面，碳原子和一個氧原子靠近表面，這種位向會平衡平行和垂直位向的優勢，提供適中的吸附能，下圖是吸附的反應路徑，實驗結果發現，兩種吸附完氫氣的結構再吸附二氧化碳，二氧化碳皆以彎曲構型並以碳原子的位點吸附在 Pd₃Co 合金團簇上，這種吸附位向可能會使 CO₂ 分子形成一個彎曲結構，更好地與表面原子鍵合，在化學吸附中較為常見，CO₂ 分子的碳原子與 Pd₃Co 合金團簇表面的原子形成化學鍵，鍵長較短 (2.0 Å)。吸附後，碳原子周圍的電子密度會增加，表明化學鍵合的形成，CO₂ 在吸附過程中可能會從表面獲得一定的電荷(例如，0.20 e)，這進一步證明了化學吸附的存在。圖 16 為 Pd₃Co(H₂)(CO₂) 合金團簇優化結果，其計算公式如下：

$$\Delta E = \{E(\text{Pd}_3\text{CoH}_2\text{CO}_2) - (E(\text{Pd}_3) - E(\text{Co}) - E(\text{H}_2) - E(\text{CO}_2))\}$$

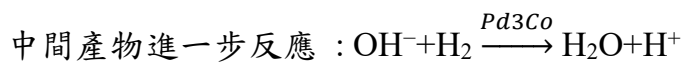
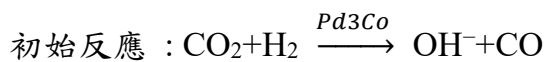


圖表 15、Pd₃Co₁(H₂)(CO₂)合金團簇優化結果

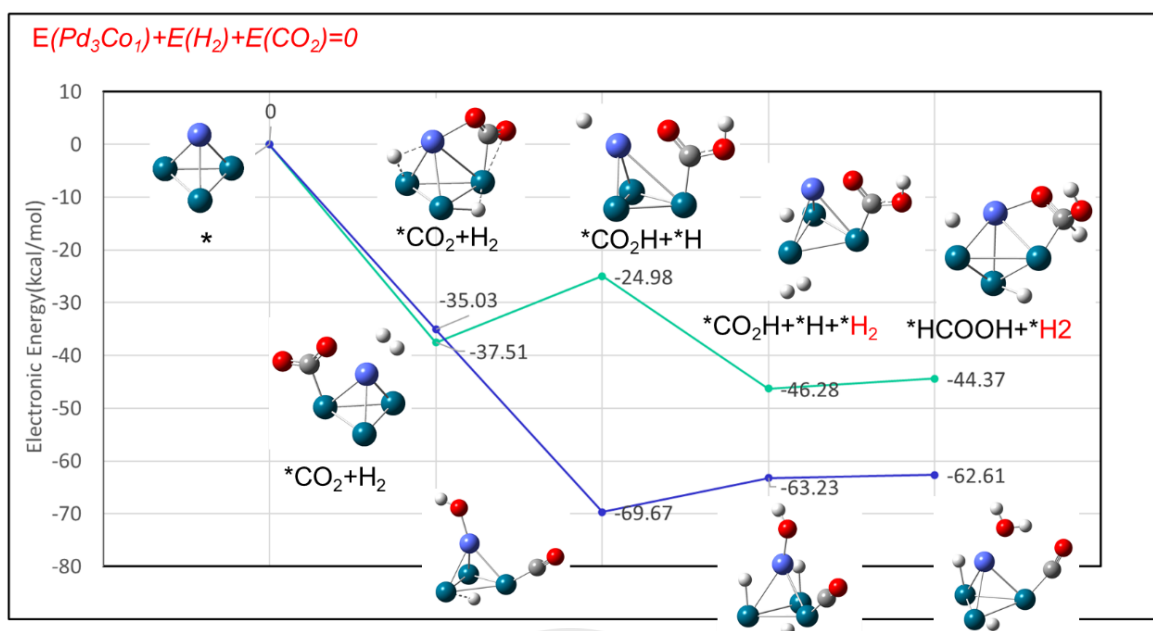
CO₂ 和 H₂ 分子先在 Pd₃Co 催化劑表面吸附，吸附的 CO₂ 和 H₂ 分子會在 Pd₃Co 催化劑表面活化，破壞 C=O 和 H-H 鍵，接下來反應為進一步的氫氣加成，活化的 CO₂ 和 H₂ 分子在催化劑表面進行加成反應，生成中間產物，先移動一個氫原子至二氧化碳的氧原子上，再加入第二組氫氣，待氫氣解離吸附在 Pd₃Co 合金團簇上後，第二組 H₂ 分子在催化劑表面吸附，再移動氫原子至 CO₂ 的碳原子上，與中間產物進一步反應，最終會形成甲酸(HCOOH)、一氧化碳(CO)以及水分子(H₂O)等產物，生成的穩定產物從催化劑表面解吸離開。在 Pd₃Co 催化劑表面，CO₂ 和 H₂ 分子經過兩步吸附和反應過程，最終生成甲酸、水和一氧化碳，顯示了 Pd₃Co 催化劑在多步反應中的作用，通過不同階段的氫氣加成反應最終將二氧化碳轉化為其他產物，這類催化過程有助於實現 CO₂ 的有效利用和轉化，下圖為反應路徑。藍色路徑的反應步驟為：



橘色路徑的反應步驟為：



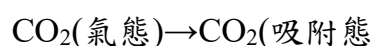
綜合上述兩步反應，可以得到總反應： $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}_3\text{Co}} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$



圖表 16 Pd₃Co(H₂)(CO₂) 二氧化碳還原反應路徑

3-6-4 Pd₃Co 合金四面體先二氧化碳吸附

計算完合金材料先吸附氫氣在吸附二氧化碳的反應後，接下來計算合金材料先吸附二氧化碳再吸附氫氣的反應，比較兩者的產物以及吸附能的差異，CO₂ 分子首先在 Pd₃Co 催化劑表面吸附，吸附的 CO₂ 分子在催化劑表面被活化，這可能涉及 CO₂ 分子的部分解離或重新排列，使其更容易與氫氣反應，CO₂ 分子在 Pd₃Co 催化劑表面的活性位點上吸附，這些活性位點可能是由 Pd 和 Co 原子組成的表面結構提供的。



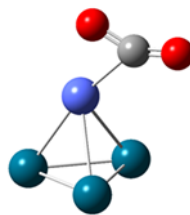
在催化劑表面，電子從催化劑轉移到 CO₂ 分子，使其變得更加活化，這種活化過程可能會導致 CO₂ 分子發生結構上的變化，例如變形或弱化

C=O 鍵，使其更容易進行後續的反應。

CO₂(吸附態)活化 CO₂*

本篇主要用到的是角度吸附（斜角吸附），CO₂ 以彎曲構型，碳原子端首先靠近 Pd₃Co 催化劑表面，碳原子與催化劑表面上的活性位點相互作用，氧原子以 120 度角度相對於碳原子排列靠近 Pd₃Co 表面，吸附態的 CO₂ 分子由於 120 度角的配置，使得 C=O 鍵更容易與催化劑表面發生相互作用，導致鍵長和鍵角的改變，使其更容易進行後續反應。這種吸附方式可能會導致分子的一部分更接近表面，而另一部分更遠，從而產生不同的活化效果，角度吸附的活化能可能介於平行和垂直吸附之間，具體取決於角度和分子與表面的相互作用，不同角度和方位的吸附對 CO₂ 在 Pd₃Co 表面的活化和後續反應有顯著影響，具體吸附方式會影響到吸附能和活化能，中間體的穩定性和類型以及羧基產物的選擇性和反應速率，通過控制 CO₂ 分子的吸附角度和方位，可以優化 Pd₃Co 催化劑的性能，實現更高效的 CO₂RR 和轉化反應。以下是 Pd₃Co 合金吸附完二氧化碳的優化結果，吸附能為 -140.60 kcal/mol，計算方式材料總能量與 Pd、Co 以及 CO₂ 的零點位能相減，其計算公式如下：

$$\Delta E = \{E(\text{Pd}_3\text{Co}) - (E(\text{Pd}_3)) - E(\text{Co}) - E(\text{CO}_2)\}$$



圖表 17、Pd₃Co 吸附二氧化碳結構

3-6-5 Pd₃CoCO₂ 合金四面體氫氣吸附

吸附完二氧化碳後，下一步進行氫氣的吸附測試，目的是讓產甲酸形成，H₂ 分子靠近並吸附在 Pd₃Co 表面，吸附位置可能在 Pd 原子和 Co 原子的表面，吸附的 H₂ 分子在催化劑表面解離成兩個氫原子 (H)，CO₂ 與 H 反應，活化的 CO₂ 分子與吸附的氫原子反應，生成氫氧根 (OH⁻) 和一氧化碳 (CO)，當氫氣分子靠近合金表面時，先產生物理吸附，通過范德華力進行物理吸附。這是一個可逆的過程，吸附能較低，再來發生化學吸附，隨著氫氣分子靠近表面，它們可能會解離成氫原子，並與金屬原子形成化學鍵，這是一個較為穩定的過程，化學吸附通常會釋放更多的能量，並且比物理吸附更難逆轉。

吸附的位置主要是四面體的間隙或是表面吸附，在 Pd₃CoCO₂ 合金的四面體結構中，氫原子通常會優先吸附在四面體的間隙位置，這些位置提供了足夠的空間和適合的電子環境，氫氣可透過不同位向吸附在合金團簇上，常見的有頂點位向、邊緣位向以及面中心位向，頂點位向氫原子與頂點金屬原子的鍵長約為 1.75 Å，四面體結構基本保持不變，氫原子的 1s 態與頂點金屬原子的 d 態有較強的重疊，頂點金屬原子失去了一部分電子，電子轉移到氫原子上；邊緣位向；氫原子與邊緣金屬原子的鍵長約為 1.80 Å，邊緣處的金屬原子輕微移動，氫原子的 1s 態與邊緣金屬原子的 d 態有明顯重疊，邊緣金屬原子失去更多電子，電子轉移較為顯著；面中心位向氫原子與面中心

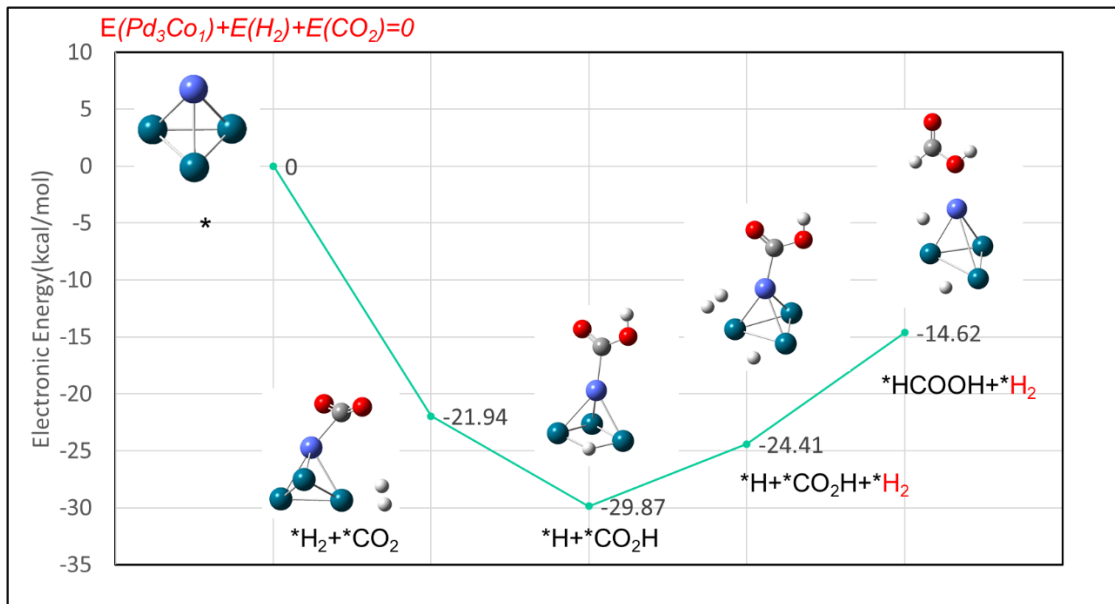
金屬原子的鍵長約為 1.85 Å，四面體面輕微變形，氫原子的 1s 態與面中心金屬原子的 d 態重疊較少，面中心金屬原子失去較少電子，電子轉移較弱。從理論計算結果可以看出，不同位向下的氫氣吸附行為存在顯著差異，邊緣位向顯示出最高的穩定性和最大量的電子轉移，這是由於該位置提供了更適合氫氣吸附的電子環境和幾何結構。

根據計算結果顯示，當氫氣以頂點吸附在 Pd₃Co 合金團簇上時，有最低的吸附能，可得到最穩定的構型，吸附能和電子轉移量則相對較低，其計算出吸附能為 -151.19 kcal/mol，優化完的合金團簇總能量與零點位能 Pd、Co、CO₂、H₂ 等分子的相減，得出吸附能，計算公式為如下：

$$\Delta E = \{E(\text{Pd}_3\text{CoH}_2\text{CO}_2) - (E(\text{Pd}_3)) - E(\text{Co}) - E(\text{H}_2) - E(\text{CO}_2)\}$$

吸附完氫氣後，接下來同樣是讓其中一個氫原子吸附在二氧化碳的氧原子上，形成 HCOO⁻，再加入第二組氫氣，第二組氫氣分子 (H₂) 在 Pd₃Co 合金團簇的表面上解離成兩個氫原子 (H)，解離出的氫原子中的一個吸附在二氧化碳分子的碳原子上，甲酸 (HCOOH) 形成並從 Pd₃Co 合金催化劑的表面脫附，釋放出來作為反應產物，其吸附能為 -143.88，計算方式為整體的總能量與零點位能 Pd、Co、H₂、CO₂ 相減，其公式如下，脫附後的 Pd₃Co 合金催化劑可以重新吸附二氧化碳和氫氣分子，實現催化劑的回收和再利用，下圖為 Pd₃Co(CO₂)(H)₂ 二氧化碳還原反應結果：

$$\Delta E = \{E(\text{Pd}_3\text{CoH}_2\text{CO}_2) - (E(\text{Pd}_3) - E(\text{Co}) - 2E(\text{H}_2) - E(\text{CO}_2))\}$$



圖表 18、Pd₃Co(CO₂)(H)₂ 二氧化碳還原反應結果

3-6-6 Pd₃Co 合金團簇吸附結論

根據計算結果得知，Pd₃Co 合金團簇進行兩種不同的反應路徑測試，路徑一為先吸附氫氣再吸附二氧化碳，Pd₃Co 合金團簇首先吸附氫氣 (H₂)，得到兩種吸附能差不多的構型，表示氫原子可以在兩種不同的位置或形式上穩定地吸附在催化劑表面，在這兩種氫氣吸附構型下，進一步吸附 CO₂，並進行還原反應，得到的反應產物包括甲酸 (HCOOH)、一氧化碳 (CO) 和水分子 (H₂O)。這表明不同的氫氣吸附構型可能導致不同的反應途徑和產物選擇性；路徑二為先吸附二氧化碳再吸附氫氣，Pd₃Co 合金團簇首先吸附 CO₂，形成穩定的吸附構型，在二氧化碳吸附的基礎上，吸附氫氣，進行還原反應，最終得到的主要產物是甲酸 (HCOOH)，這表明在二氧化碳先吸附的情況下，還原反應可能更有利於甲酸的生成。

通過這兩種不同的反應路徑和測試，可以深入了解 Pd₃Co 合金團簇在二氧化碳還原反應中的催化行為，這不僅有助於優化催化劑的設計和反應條件，還可以為實現二氧化碳資源化利用提供新的思路和技術支持。



Chapter 4 結論

我們透過理論計算的方法來進行二氧化碳還原反應的測試，測試不同反應路徑對產物選擇性的影響。在本研究中，使用 Gaussian 軟體，深入探討了鈀基催化劑和合金團簇在二氧化碳還原反應中的應用和性能，我們將研究分為兩個實驗部分，分別針對純 Pd 奈米團簇材料以及 Pd-Co 合金奈米團簇材料進行了詳細的計算和分析。

針對純 Pd 團簇和 Pd₃Co 合金團簇的穩定性與反應性能進行比較，對鈀奈米團簇材料進行了幾何結構優化，確定了其在不同構型下的最穩定結構，在氫氣吸附和二氧化碳還原反應的測試中，純 Pd 奈米團簇展示了優異的催化性能，成功生成了目標產物甲酸，結構優化顯示，純 Pd 奈米團簇在進行氫氣吸附和二氧化碳還原反應時，能量變化和產物選擇性良好，證明了其作為催化劑的潛力。

下一步進行 Pd₃Co 合金奈米團簇的穩定性與反應性能的測試，對 Pd₃Co 合金奈米團簇材料進行了結構優化，找出了在不同構型和重態下的最穩定結構，在氫氣吸附和二氧化碳還原反應中，Pd₃Co 合金團簇表現出更高的反應性，其能量變化也比純 Pd 團簇更有利。結果顯示，Pd₃Co 合金奈米有助於提升催化性能。

經過兩種結果分析比較後，Pd₃Co 合金奈米團簇在穩定性和反應性能方面均優於純 Pd 奈米團簇，合金化引入的協同效應顯著改善了催化活性和選擇性，在反應機理上，Pd₃Co 合金提供了更多的活性位點，這使得二氧化碳

還原反應的能量障礙降低。

總結來說，本研究通過理論計算和模擬，系統地探討了純 Pd 團簇和 Pd₃Co 合金奈米團簇材料在催化反應中的表現，為開發更高效的催化劑奠定了基礎。為了進一步推進這一研究領域，未來可以考慮拓展催化反應範圍，除了氫氣吸附和二氧化碳還原反應外，可以測試純 Pd 團簇和 Pd-Co 合金奈米團簇在其他重要工業反應中的性能，如乙烯氫化反應、甲烷氧化反應等，以及進行共催化劑研究，在純 Pd 團簇或 Pd-Co 合金奈米團簇的催化劑體系中添加其他金屬或非金屬共催化劑進行研究，除此之外，也可以改變 Pd-Co 合金的組成比例，研究不同金屬組成比例對催化性能的影響。另外，不同尺寸和形貌的純 Pd 團簇和 Pd-Co 合金奈米團簇的催化性能，探討奈米尺寸效應對催化反應的影響。

通過這些後續研究，將進一步深入理解純 Pd 團簇和 Pd - Co 合金奈米團簇催化劑在不同反應中的機理和性能，從而為新型催化劑的設計和優化提供更加全面的理論依據和實驗數據支持。

参考文献

1. Duan X, Xu J, Wei Z, Ma J, Guo S, Wang S, Liu H, Dou S. Metal-Free Carbon Materials for CO₂ Electrochemical Reduction. *Adv Mater.* 2017
2. Gasteiger, H. A., et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005.
3. Liu, J., et al. Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction on Two-Dimensional Materials. *ACS Nano*, 2019.
4. Fang, X., et al. Electrochemical reduction of nitro compounds: Recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2015.
5. Jiang, H., et al. Electrochemical Hydrogenation of Olefins over Transition Metal Catalysts: From Fundamentals to Applications. *Accounts of Chemical Research*, 2021.
6. Turner, J. A. A Realizable Renewable Energy Future. *Science*, 1999.
7. Katsutoshi Sato et al. Trends in Electrocatalytic CO₂ Reduction (*Advanced Materials*, 2020)
8. Saha P, Amanullah S, Dey A. Selectivity in Electrochemical CO₂ Reduction. *Acc Chem Res.* 2022 Jan 18;55(2):134-144.
9. Electrocatalytic CO₂ and HCOOH interconversion on Pd-based catalyst. *ASEM*, 2022, 1, 100007.
10. Pisarev, Alexander A. Hydrogen adsorption on the surface of metals. (2012).
11. Hudlický, Miloš. *Reductions in Organic Chemistry*. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1996: 429.
12. Wang, Q., Zhang, L., et al. Palladium-Copper Bimetallic Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction to Ethanol. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021.
13. Zhang, X., et al. Palladium-based catalysts for CO₂ reduction: A review. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16).
14. Liu, S., et al. Mechanical Properties and Thermal Stability of Palladium-

- Based Catalysts. *Advanced Materials*, 2021, 33(11).
15. Wang, J., et al. Comparative study of cobalt and palladium catalysts for the hydrogenation of CO₂. *Journal of Catalysis*, 2020, 389, pp. 300-309.
 16. D. Home, et al. Quantum Superposition: Counterintuitive Consequences of Coherence, Entanglement, and Interference. *Physics Reports*, 1997, 225(5), pp. 287-385.
 17. R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki, and K. Horodecki. Entanglement: The Interplay of Quantum Mechanics and Information Theory. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(2), pp. 865-942.
 18. R. Shankar. et al. *Principles of Quantum Mechanics*. Springer, 2013.
 19. E. Schrödinger. et al. Quantentheorie der Naturwissenschaften. *Annalen der Physik*, 1926, 79, pp. 361-376.
 20. D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson, 2016.
 21. N. Mardirossian, M. Head-Gordon, and M. Marques. Understanding Density Functional Theory *Annual Review of Physical Chemistry*, 2014, 65, 37.
 22. Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley.
 23. Mulliken, R. S. et al. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833-1840.
 24. Warshel, A., & Levitt, M. (1976). Theoretical Studies of Enzymatic Reactions: Dielectric, Electrostatic and Steric Stabilization of the Carbonium Ion in the Reaction of Lysozyme. *Journal of Molecular Biology*, 103(2), 227-249.
 25. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104.
 26. M. J. Frisch et al., *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
 27. Martin, Jan M.L. , *Thermochemistry of molecules: enthalpies, entropies, and heat capacities of polyatomic species*. *Journal of Physical Chemistry A*

Parthiban.

28. A. C. Dillon, T. R. Cundari., Theoretical study of transition states and reaction pathways *Chemical Reviews*.
29. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus. Accurate and efficient Gaussian basis sets for atoms Rb to Xe. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, 47, 1045-1052
30. P. J. Hay, W. R. Wadt. A New Basis Set for Molecular Quantum Mechanics. *Journal of Chemical Physics*, 1985, 82, 299-310
31. P. J. Hay, W. R. Wadt. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 1985, 82, 270-283
32. Schuchardt KL, Didier BT, Elsethagen T, Sun L, Gurumoorthi V, Chase J, Li J, Windus TL. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *J Chem Inf Model*. 2007 May-Jun;47(3):1045-52.
33. Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270-283.
34. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045-1097.
35. Feynman, R. P., Hibbs, A. R., & Styer, D. F. (2010). Quantum Mechanics and Path Integrals. *Physics Today*, 63(11), 57-59.
36. Nishimura, S. (2001). Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. *Wiley-Interscience*.
37. Suzuki, A. (1999). Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998. *Journal of Organometallic Chemistry*, 576(1-2), 147-168.
38. Heck, R. F. (1968). The addition of alkyl- and arylpalladium chlorides to olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 90(20), 5518-5526.

>