

中国科学院大连化学物理研究所 优秀博士后奖励基金申请表

申 请 人: 刘天辉

研 究 组: 1102

学科专业: 物理化学

合作导师: 张东辉

填表日期: 2016 年 5 月 4 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓 名	刘天辉	性 别	男
出生日期	1987. 10. 25	民 族	汉
学历/学位	博士	专业技术职务	
毕业院校	中科院大连化物所	专 业	物理化学
(拟) 进站时间	2016. 7	进站性质	☒ 统招统分 ☐ 在职人员
E-Mail	qinghui@dicp.ac.cn	联系电话	
学 习 简 历	起止年月	所在单位/专业	所获学位
	2004. 09-2008. 07	中国科学技术大学/物理化学	理学学士
	2008. 09-2014. 07	中科院大连化物所/物理化学	理学博士
工 作 经 历	起止年月	所在单位	职务
	2014. 07 至今	中国科学技术大学	博士后
博 士 学 位 论 文 摘 要	博士论文题目	HCl 在 Au (111) 面解离：势能面构建和量子动力学研究	
	指导教师姓名	张东辉	
	HCl 在 Au (111) 解离在气体—表面科学中起着非常重要的作用。实验方面，科学家们已经对此开展了很多研究工作，但是在理论方面由于缺乏可靠的势能面，限制了对开展有关的动力学研究。本论文构建了该体系首个全维（六维）势能面，并对 H/DCI 在 Au (111) 面上的解离动力学进行了深入的量子动力学研究。利用 VASP 软件包计算了七万多个能量点，并利用神经网络方法构建了这个体系的全维势能面，获得了非常小的拟合误差（均方根偏差为 4.5meV）。动力学测试表明该势能面无论在能量点数目还是在拟合过程方面都得到了充分的收敛，为对该体系的动力学研究提供了基础。在该势能面上，bridge 位的解离势垒最低（0.64eV）、hollow 位次之（0.78eV），而 top 位的势垒最高（0.83eV），和 DFT 的计算结果（bridge 位 0.65eV、hollow 位 0.79eV、top 位 0.83eV）吻合得很好。利用含时波包法对 HCl/DCI 在 Au (111) 面上的解离动力学进行了研究。四维量子动力学计算研究，发现不同解离位上动力学存在极大差异，说明了全维量子动力学研究的必要性。特别有意思的是，我们发现尽管 top 位的势垒只比 bridge 位和 hollow 位高了 0.19eV 和 0.05eV，但 top 位的解离几率远远小于其它两个位置，并对此现象给出了清晰的解释。研究还发现无论在 top，bridge，还是在 hollow 位，HCl/DCI 振动激发能极大地促进反应的发生。对于转动激发，在 bridge 位上“直升机”模型方向的反应几率比“车轮”模型方向的大，top 位置则完全相反，hollow 位则很混乱，没有一定的规律。由于 HCl/DCI 质量远大于 H₂/D₂，其六维量子动力学问题是一个很有挑战性的问题。我们的研究发现对于振动激发效应，六维的结果与四维是一致的，即振动激发能极大地促进反应的发生，但在转动的方向性效应方面，六维的结果与 bridge 位上的类似，即“直升机”模型方向的反应几率比“车轮”模型方向的大。通过研究我们还发展完善了由 Dai 和 Light 提出的一个通过四维反应几率加权平均来估计六维反应几率的方法，发现可以通过对 25 个位置的四维反应几率做加权平均来得到和六维结果基本一样的解离几率。		

入 站 前 期 科 研 情 况 简 介	1、主持或参与项目情况：					
	序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
	1	分子单量子态的制备与相互作用研究	国家自然科学基金	300万	2011.01-2013.12	参与者
	2	振动激发态分子的反应动力学研究	国家自然科学基金	450万	2013.01-2015.12	参与者
	3	振动激发态分子的表面散射动力学研究	国家自然科学基金	300万	2015.01-2017.12	参与者
	2、论文发表情况：					
	序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
	1	First-principles quantum dynamical theory for the dissociative chemisorption of H ₂ O on rigid Cu(111)	Nat. Comm.	11.47	Accepted, to be published.	2(共同一作)
	2	A seven-dimensional quantum dynamics study of the dissociative chemisorption of H ₂ O on Cu(111): effects of azimuthal angles and azimuthal angle-averaging	Chem. Sci.	9.221	2016/7/1840-1845.	1(共同一作)
	3	Mode specificity for the dissociative chemisorption of H ₂ O on Cu(111): a quantum dynamics study on an accurately fitted potential energy surface	Phys. Chem. Chem. Phys.	4.493	2016/18/8537-8544.	1
	4	Validity of the site-averaging approximation for modeling the dissociative chemisorption of H ₂ on Cu(111) surface: A quantum dynamics study on two potential energy surfaces	J. Chem. Phys.	2.952	2014/141/194302.	1

5	Six-dimensional quantum dynamics study for the dissociative adsorption of DCl on Au(111) surface	J. Chem. Phys.	2.952	2014/140/144701.	1
6	Six-dimensional quantum dynamics study for the dissociative adsorption of HCl on Au(111) surface	J. Chem. Phys.	2.952	2013/139/184705	1
7	Six-dimensional potential energy surface of the dissociative chemisorption of HCl on Au(111) using neural networks	Sci. China Chem.	1.695	2014/57/147-155.	1
3、专利情况：					
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序
4、获奖情况：					
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序
1	中科院三好学生		中科院	2014	1
2	2014 年度优秀论文		中国科学：化学杂志	2016	1

博士 后 工 作 的 研 究 计 划	博士后研究题目：水在 Ni 金属表面解离吸附的全维量子动力学研究
	(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义) 一. 研究计划的可行性分析及研究内容 1.研究计划的可行性 申请人博士期间从事气相双原子分子在过渡态金属表面的吸附分解的量子动力学研究，能够熟练运用从头算方法计算构型能量点。以 HCl/Au(111)为研究对象，申请人利用神经网络方法拟合出非常高精度的全维势能面（均方根偏差 RMSE< 5meV）并基于该势能面基础进行了全维含时量子散射计算，需要特别指出的是计算所使用的全维（六维）程序是申请人自己编写并调试成功的，申请人对神经网络方法也非常的熟悉。在接下来的两年博士后生涯中，申请人对多原子分子如 H₂O 的解离吸附过程进行了探究，利用神经网络方法构建了 H₂O/Cu(111)反应的全维势能面，它是目前多原子分子解离吸附体系最为精确的全维势能面（RMSE<10 meV），并和张东辉课题组合作在国际上首次对该体系进行了全维量子动力学计算，这也是目前多原子分子解离吸附体系的第一个全维量子动力学研究，相关结果发表在 Nat. Comm.上。 1102 组有丰富的计算资源：除了包含大量的 CPU 计算节点外，还有最新的 GPU 计算资源。张东辉研究员是多原子分子碰撞反应体系量子计算方面的权威，其气相分子碰撞理论计算在精确描述及预测分子束动力学实验结果方面取得了许多非常杰出的成果，目前组内也在积极开展气相分子在过渡态金属表面解离吸附的动力学研究，如 H₂O 和 CH₄ 等，并取得了一系列重要的结果。 2.研究计划内容 水(H₂O)在金属表面的吸附分解反应在很多工业异相催化反应（如水煤气变换（WGS）和甲烷水蒸气重整反应等）中都起着非常重要的作用，而且在这些重要的化工反应中，H₂O 在金属表面的吸附分解往往是一个决速控制步骤。为了调控整个反应过程并控制最终产物，必须对相关基元反应的动力学机制有着深入的探索和理解。由于 H₂O 分子零点能很大加上相关反应具有很高的反应势垒，这意味着在低碰撞能区域会有很明显的零点能以及量子隧穿效应，也即是说需要采用量子动力学方法来进行计算研究。本项目是以水在过渡态金属 Ni(100)表面的分解吸附反应为研究对象，通过为其构建高精度的全维度势能面，并利用含时量子散射动力学方法，从量子动力学角度来探索其反应特征和反应机制，并进一步为实验利用分子束方法基础性探索其反应机制提供有意义的理论指导和动力学解释。具体研究计划拟通过一下两方面展开： （1）构建 H₂O/Ni(100)体系的九维势能面。首先我们基于 VASP 软件包得到大量重算能量点，采用神经网络方法拟合得到该反应体系的九维势能面并对其收敛相关性进行测试，得到一个收敛的高精度全域势能面。 （2）利用量子方法计算 H₂O 在 Ni(100)表面分解概率及分析反应机理。利用含时波包法计算 H₂O 分子质心固定在金属表面不同位置（top、bridge、hollow）时的七维分解概率以及全维（九维）概率，研究它们的模式选择效应，以及转动方向性效应等，探究它们的反应机理。 二. 该项目的理论现实意义和主要创新点： H₂O 在 Ni 催化剂表面解离是甲烷重整制氢反应很重要的步骤，最近 H₂O 解离吸附的第一个分子束动力学实验研究就是在 Ni 金属表面(D₂O/Ni(111)体系)，美国新墨西哥大学的 Guo 课题组采用减维的六维量子动力学计算并结合一系列近似半定量的重复了该实验结果，相关结果发表在 Science 上。最近密度泛函理论（DFT）研究表面 Ni 金属表面的不同结构对 H₂O 的解离反应有很大的影响，如 Ni(100)面的反应活性要大于

	Ni(111)面。目前尚无 H₂O/Ni(100)体系相关量子动力学研究的报道。另外杨学明老师课题组正在搭建分子-表面动力学实验装置，希望我们的理论计算能对实验有一定的促进作用并最终可以与实验结果相比对。 项目的创新点：1.首次尝试构建 H₂O/Ni(100)反应体系的基于 DFT 从头算能量点的高精度全维势能面，精度误差控制在 10meV 以内。2，利用高效并行非线性方法拟合大量 DFT 数据点（预计 10 万左右），为此将计划采用 GPU（Graphic Processing Unit）来进行神经网络拟合以加快拟合速度。3，基于该高精度全维势能面，进行系统性量子散射动力学研究，从而探索这个体系的反应特征和反应机理，重点在表面特性和分子的振动激发模式选择效应等。4，为了能更好的定量的预测实验结果，我们将在 DFT 精度方向上做改进，众所周知，DFT 计算误差是很大的，以我们构建势能面常用的 PW91 泛函为例，研究表明它所得到的反应势垒通常要低于实验所测的结果（误差大概有零点几个电子伏特），这种情况下基于该势能面的动力学结果往往要比实验值大很多，有时甚至会高一个或几个数量级，因此申请人拟采用特殊碰撞参数（specific reaction parameter）方法来拟合势能面，该方法被成功的用来半定量描述 H₂/Cu(111),以及以及我们上面提到的 D₂O/Ni(111)的实验结果。
本人承诺	本人承诺：申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。 本人签字：_____ 年 月 日

博士后合作导师考核推荐表

对申请人学术水平、科研能力等方面的考核意见：

刘天辉在博士及博后期间一直从事气相分子在过渡态金属表面解离吸附反应体系的量子动力学研究，特别是其最近的 H_2O 在 $\text{Cu}(111)$ 表面解离的研究工作，包括构建基于大量 DFT 从头算点的目前为止最为精确的多原子分子解离吸附反应的九维势能面，以及和我们组合作对该体系首次进行了全维量子动力学计算，相关研究结果发表在 *Nat.Comm.*, *Chem.Sci.*, 以及 *Phys.Chem.Chem.Phys.* 等杂志上。其在 DFT 计算、采用神经网络方法构建高精度势能面以及含时波包动力学计算方面有很深的造诣，具有独立设计并最终解决问题的能力。

对申请人提出的研究计划的评价（如可行性、先进性、创新之处、理论和实用意义）：

金属表面分子反应动力学是当前化学领域的前沿课题之一，其中 H_2O 在金属表面解离作为典型的多原子分子+过渡态金属表面反应体系，在工业异相催化和基础研究领域起着很重要的作用。目前相关反应体系的量子动力学研究也很少（仅 $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ 及 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(111)$ 两个体系）。该申报项目预计基于大量的 DFT 能量点，采用神经网络首次拟合 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(100)$ 反应体系的高精度全维势能面，并在此势能面上进行量子动力学计算。1102 组目前也正在对多原子分子如 H_2O 和 CH_4 的解离吸附过程开展一系列的研究，该研究计划契合我组的研究方向，对研究清楚 H_2O 在 Ni 金属表面的解离机理和反应特征起着很重大的作用，同时也将对多原子分子+过渡态金属反应体系的研究有很大的促进作用。

推荐意见（是否同意推荐申请优秀博士后奖励基金）：

同意推荐

合作导师签字

年 月 日