

Protocol

基于从头算分子动力学的金属/氧化物-水界面能带排列

庄永斌, 程俊*

固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学能源材料化学协同创新中心,
厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要

金属/氧化物的界面能带排列对于理解电化学界面有至关重要的作用。本文介绍了如何基于从头算分子动力学模拟得到金属/氧化物-水界面的能带排列。计算能带排列可与实验能带排列直接进行比较, 以获得该电位下分子层面上的理解。金属界面的能带排列可与实验测定的零电荷电位对比, 半导体氧化物界面的能带排列可与实验上零电荷点下测定的平带电势相比较。

关键词: 能带排列; 金属-水界面; 氧化物-水界面; 从头算分子动力学

1. 背景介绍

电化学反应通常发生在带电的固体-液体界面。常见的界面有金属-水电解液界面和氧化物-水电解液界面。金属-水电解液界面的一个基本性质是零电荷电位 [1] (potential of zero charge, U_{PZC} , U 表示电位)。当金属电极处于该电位时, 金属-水界面不带净电荷。当电位偏离 U_{PZC} 时, 界面开始带电, 形成双电层 [2-6], 因此 U_{PZC} 是一个重要的参考电位。此外, 了解 U_{PZC} 有助于理解电催化的 pH 效应。施加电位与 U_{PZC} 的差值决定了界面电场的强度, 从而显著地影响了水分子的重排动力学以及质子转移的速率, 最终影响电催化活性 [7]。理论上, U_{PZC} 是金属表面不带电时, 其费米能级相对于标准氢电极的值 [3]。

对于氧化物, 电位和电解液 pH 均会影响界面的电荷量, 因此有两个基本性质影响界面带电量。当 pH 处在零电荷点 (point of zero charge, pH_{PZC}), 并且电势处在平带电位 (flat-band potential, FBP) 时, 氧化物界面不带电 [8]。此时, 氧化物界面的能带排列是导带底 (conduction band minimum, CBM) 和价带顶 (valence band maximum, VBM) 相对于标准氢电极的位置 [9]。VBM 和 CBM 经由实验可测的 FBP 转化而来 [8]。了解 pH_{PZC} 和 FBP 可以理解界面的光 (电) 催化反应

活性。当氧化物电位偏离 FBP 时, 氧化物固体一侧会形成空间电荷层, 有助于电子-空穴分离 [8]。当电解液 pH 偏离 pH_{PZC} 时, 界面会形成双电层, 影响水分子的重排动力学和质子转移速率 [10, 11]。此外光 (电) 催化反应是否能发生取决于 VBM/CBM 与该反应氧化还原电位的相对位置。理论上, 氧化物能带排列是, 在不带电的氧化物界面中, CBM 和 VBM 相对于标准氢电极的值。

综上, 所谓的能带排列, 是求得能级相对于标准氢电极 (参考电极) 的位置。例如, 金属为费米能级, 而半导体氧化物则为导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM)。计算这些基本性质有助于理解电化学界面上的各种催化反应。

2. 计算方法和设置

2.1. 界面能级排列理论方法

计算上, 能带排列需要结合计算标准氢电极 [9] (computational standard hydrogen electrode, cSHE) 和能级计算, 篇幅有限, 我们直接给出金属的能带排列公式, 具体推导可参考文献 [3]:

$$e_0 U_{PZC}(\text{she}) = -E_{\text{Fermi}}^{(i)} + (\Delta_{\text{dp}} A_{\text{H}_3\text{O}^+}^{(w)} - e_0 \phi_{\text{wat}}^{(i)}) - \mu_{\text{H}^+}^{\text{S},0} - \Delta E_{\text{ZP}} \quad (1)$$

其中, $U_{PZC}(\text{she})$ 为相对于标准氢电极的 U_{PZC} 。

收稿日期: 2022-06-30; 修订日期: 2022-07-11; 录用日期: 2022-09-02; 网络出版日期: 2022-12-02

* 通讯作者, Tel: (86)15711503716, E-mail: chengjun@xmu.edu.cn
国家自然科学基金项目 (No. 22021001, No. 21991151, No. 21991150) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2216001>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license. (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

$\Delta dpA_{\text{H}_3\text{O}^+}^{(w)}$, $\mu_{\text{H}^+}^{\text{g},o}$ 和 ΔE_{ZP} 分别为水在水相模型的去质子自由能 [12](15.35 eV), 质子在气相的生成能 [13](15.81 eV, 实验值) 和水合氢离子中 O-H 键的零点能 [14](0.35 eV)。 $-e_0\phi_{\text{wat}}^{(i)}$ 和 $E_{\text{Fermi}}^{(i)}$ 分别为界面模型的水相部分的静电势能和金属部分的费米能级, 需要根据具体模型的头算分子动力学计算得出。 需要注意 $\Delta dpA_{\text{H}_3\text{O}^+}^{(w)}$ 的值可能会受到赝势的类型影响, 因此需要保证公式中的其他项均由相同软件计算得到。 例如, 15.35 eV 由 CP2K 软件计算得到, 因此 $-e_0\phi_{\text{wat}}^{(i)}$ 和 $-E_{\text{Fermi}}^{(i)}$ 也由 CP2K 计算得到。 如使用其他软件, 例如 VASP, 读者需先用 VASP 计算 $\Delta dpA_{\text{H}_3\text{O}^+}^{(w)}$ 验证。

对于半导体氧化物, 能带排列的公式为 [9, 15-17]:

$$e_0U_{\text{BE}}(\text{she}) = -(E_{\text{BE}}^{(b)} - e_0\phi_{\text{solid}}^{(i)}) + (\Delta dpA_{\text{H}_3\text{O}^+}^{(w)} - e_0\phi_{\text{wat}}^{(i)}) - \mu_{\text{H}^+}^{\text{g},o} - \Delta E_{\text{ZP}} \quad (2)$$

其中, $U_{\text{BE}}(\text{she})$ 为 VBM 或 CBM 相对于标准氢电极的位置。 $E_{\text{BE}}^{(b)}$ 是从氧化物体相模型里得到的价带顶或导带底。 $-e_0\phi_{\text{solid}}^{(i)}$ 是从界面模型中得到的固体相的静电势能。 $E_{\text{BE}}^{(b)}$ 、 $e_0\phi_{\text{solid}}^{(i)}$ 和 $-e_0\phi_{\text{wat}}^{(i)}$ 均根据具体体系计算得到。 剩余项的数值与金属能带排列公式一致。

2.2. 计算设置

在从头算计算化学中, 常用的长度单位为埃 (angstrom), 能量单位为电子伏特 (eV), 如无特别说明, 默认长度和能量为此单位。 本文所有计算均使用开源软件 CP2K 计算 [18]。 DFT 计算使用 Quickstep 模块的高斯与平面波复合 (GPW) 方法。 其中, 所有元素的轨道由 DZVP 高斯基组 [19] 描述, 平面波的截断能为 400 Ry, 相对截断能为 60 Ry。 Cu (3d, 4s), Sn (5s, 5p), O (2s, 2p), H (1s) 的价电子显式处理, 其余核电子由 Goedecker-Teter-Hutter (GTH) 赝势 [20, 21] 描述。 电子结构由广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函 [22] 描述, 由 Grimme D3 色散修正 [23] 描述范德华相互作用。 经典力学计算使用 CP2K/Fist 模块, 力场参数使用 SCP/E 水模型。 在原子模型中, 单独的氧原子仅保留非键相互作用, 并设置电荷为 0。

基础的数值收敛, 例如截断能 (cutoff energy) 收敛等, 可在 CP2K 官网参考, 此文不再赘述。 此外, 金属和氧化物的体相晶胞可从晶体学数据库下载。 体相晶胞均需进行晶胞优化, 后续计算均基于优化后的晶胞建模。 相关步骤可参考此 Wiki (<https://wiki.cheng-group.net>)。

真空平板模型的结构优化均采用 Broyden-

Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法。 经典力学场分子动力学模拟, 动力学模拟的温度为 330 K 并由 NVT 系综控制, 时间步长为 2 fs。 从头算分子动力学的时间步长设置为 0.5 fs, 温度由 NVT 系综控制在 330 K。 所有分子动力学模拟的温度均由 Nose-Hoover 热浴控制 [24, 25]。 由于 PBE 描述的水会过度结构化, 因此使用比室温 (298 K) 略高的 330 K 来降低结构化 [26]。

为方便大家练习, 可从 github 仓库 (<https://github.com/robinzyb/BandAlignmentTutorial>) 参考相关输入文件。

3. 金属界面电极电势计算

3.1. 金属平板模型厚度测试

真实电极的厚度通常在纳米至厘米的范围。 通常, 为还原真实条件, 金属电极模型的形貌应尽可能与对应的真实电极一致。 然而, 周期性 DFT 模型所能模拟的原子数通常在 1000 原子以下, 对应的模型尺寸一般不超过 20-40 埃 (2-4 纳米)。 通常采取简化的平板原子模型来表示固体, 如图 1(a) 为 Cu(100) 的平板模型。

其中, L_x 和 L_y 代表与表面平行的两个向量。 由于 CP2K 软件采用 Gamma 点进行计算, 因此通常需 10-15 埃左右。 L_z 为真空的厚度, 经验上, 当上下表面距离为 15-20 埃时, 认为他们之间不存在相互作用。 L_t 为金属平板模型的厚度。 原子模型中, 厚度通常以层数来定义。 例如, 金属通常以 z 方向坐标相近的原子为一层。 图中所展示的便是 4 层 Cu(100) 模型。 非平整表面的层数定义更为复杂, 这里不再展开。 为使固体部分的性质尽可能接近真实电极, 读者可选择感兴趣的性质, 对其测定层数/厚度的收敛。 在固液界面中, 水与固体的相互作用尤为重要, 同时界面的功函也是关心的对象。 因此通常会测定水的吸附能和电子功函相对于层数的收敛。

计算化学的功函 (workfunction) 可由费米能级参考到真空的静电势能得到, 即, 将费米能级扣除真空静电势能, 可由下式表示:

$$E_{\text{Fermi}}^s(\text{vac}) = E_{\text{Fermi}}^s - (-e\phi_{\text{vac}}) \quad (3)$$

$$E_{\text{workfunction}} = -E_{\text{Fermi}}^s(\text{vac}) \quad (4)$$

其中, $-e\phi_{\text{vac}}$ 为表面模型中真空部分的静电势能, E_{Fermi}^s 为计算得到的费米能级, $E_{\text{Fermi}}^s(\text{vac})$ 为参考到真空的费米能级。 上标 s 表明数值都从真空平板模型得到。 功函 $E_{\text{workfunction}}$ 为 $E_{\text{Fermi}}^s(\text{vac})$ 的负数。 因此, 功函的测试步骤可分为四步: (i) 利用建模软件建立平板模型; (ii) 对平板模型进行从头算结构优化; (iii) 输出最优结构的静电势能

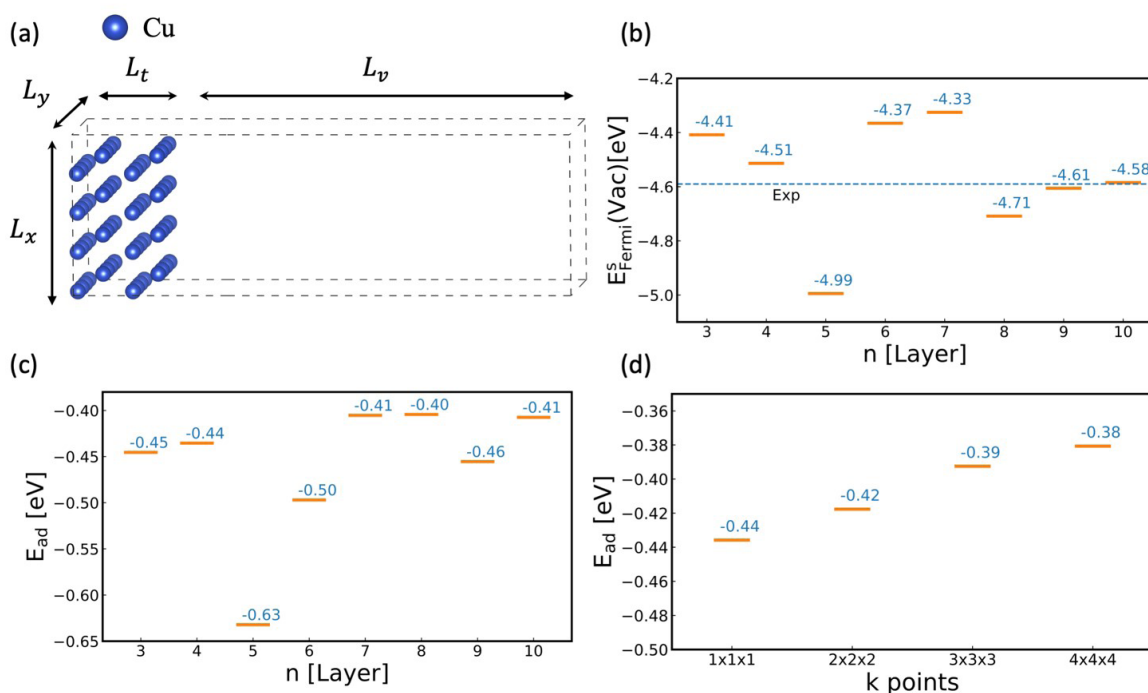


图 1 (a) Cu(100) 平板模型示例, (b) 功函 (费米能级) 相对于层数的收敛测试, (c) 水吸附能相对于层数的收敛测试, (d) 水吸附能相对于 k 点的收敛测试。

Fig. 1 (A) A slab model of Cu(100), (b) convergence test of slab thickness using workfunctions (Fermi Levels), (c) convergence test of slab thickness using adsorption energy of water, and (d) convergence test of k points using adsorption energy of water.

和费米能级; (iv) 计算功函。另外一个关注的性质是水在金属上的吸附能。水的吸附能 (E_{ad}) 定义为水吸附在金属前后的反应能量差:



$$E_{\text{ad}} = E(\text{H}_2\text{O}^*) - E(\text{H}_2\text{O}) - E(^*) \quad (6)$$

其中 $E(\text{H}_2\text{O}^*)$ 、 $E(\text{H}_2\text{O})$ 、 $E(^*)$ 分别为水 + 金属平板模型、水分子、金属平板模型的势能。这些数值也是都从真空平板模型得到的。因此, 吸附能的测试步骤可分为六步: (i) 利用建模软件建立金属平板模型; (ii) 利用建模软件建立金属平板模型, 并在金属上方放置一个水分子; (iii) 利用建模软件建立一个水分子模型; (iv) 对金属平板模型, 加水的金属平板模型以及单独的水分子模型都进行结构优化; (v) 输出这些最优模型的势能; (vi) 按照公式 (6) 计算吸附能。

图 1(a) 和 (c) 展示了不同厚度 Cu (100) 平板模型计算的结果。从图中看来, $E_{\text{Fermi}}^s(\text{vac})$ 和 E_{ad} 随层数都有较大振荡。 $E_{\text{Fermi}}^s(\text{vac})$ 在 9 层之后才收敛并接近于实验值。然而, 由于从头算计算昂贵, 可选择与收敛值较为接近的 4 层模型。4 层模型无论是 $E_{\text{Fermi}}^s(\text{vac})$ 还是 E_{ad} 都接近 9 层以后的模型。因此最终可选择 4 层模型作为合适的厚度。测试完 z 方向层数的厚度后, 我们还需检验 xy 平面是否适用 gamma 点近似。

为验证 gamma 点近似的合理性, 我们取 4 层模型, 计算不同 k 点下的吸附能。如图 1(d) 所示, 我们选取 (1, 1, 1)、(2, 2, 2)、(3, 3, 3) 和 (4, 4, 4) 的 k 点网格进行测试, 发现随着 k 点网格变密, 吸附能逐渐收敛, 但变化均在 0.1 eV 以内, 已经满足测试要求。这表明 gamma 点 (即 (1, 1, 1) k 点网格) 足够近似该体系。

3.2. 金属-水界面模型的初步平衡

确定好平板模型的厚度及平面大小后, 可使用 packmol 软件生成含有多个水分子的水盒子。将水盒子直接与平板模型拼接可得到图 2 (a) 中的初步界面模型。该模型中, 水分子结构并非处于平衡状态, 即, 水分子应与其他水分子形成恰当的溶剂化结构。因此, 可利用经典分子动力学对水盒子进行 200–400 ps 的平衡。注意, 进行分子动力学模拟时, 应固定表面的金属原子。其作用类似一堵墙, 挡住水分子, 不让其移动到金属内部。此时, 金属原子与其他原子的作用设置为 O–O 非键相互作用 (non-bonded)。图 2 (d) 为平衡后的水分子结构。可以清晰地看出水分子与周围的水都形成了氢键, 是一种恰当的溶剂化结构。最后, 还需确认水分子的密度是否正常。如图 2(c) 通过统计方法可做出水

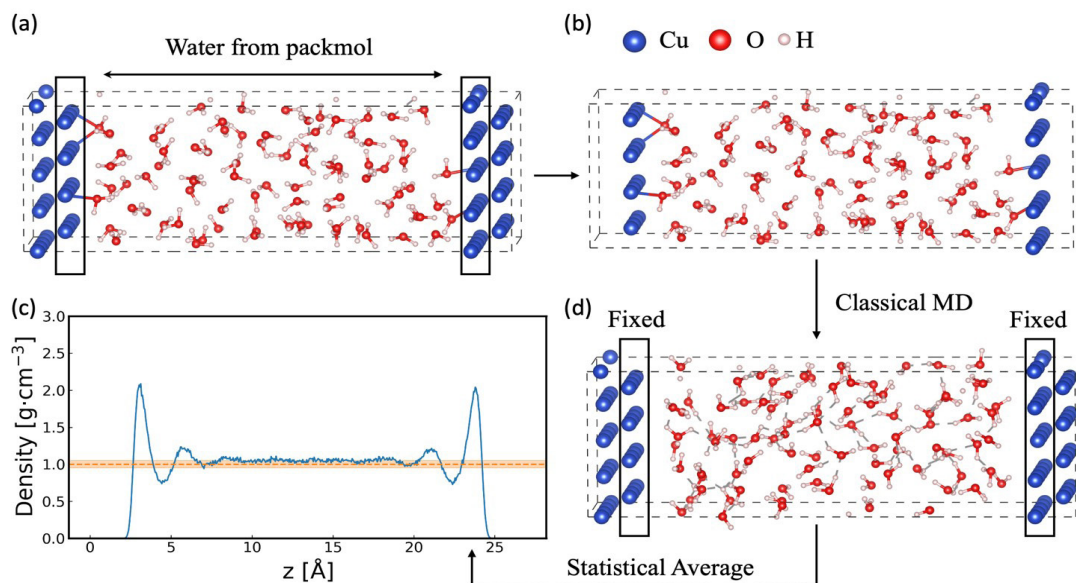


图 2 初步构建金属 - 水界面 (a) 使用 packmol 生成的水分子盒子与金属平板模型的拼接模型, (b) 删除金属平板模型体相区域后的模型, (c) 界面模型对应的水分子密度, (d) 使用经典分子动力学平衡后的模型。

Fig. 2 Procedures to build metal-water interfaces (a) generate a water box using packmol code, (b) an interface model without bulk metal area, (c) a water density profile after equilibrium using classical molecular dynamics, and (d) a snapshot of the interface model from classical molecular dynamics.

分子沿 z 方向的密度图。从图上可以看出中间有一段平整的区域, 是体相水。该区域的水密度应该为 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 误差不超过 5%, 如图 2 (c) 的橘色部分。如果水分子密度未达标, 需自行增删水分子, 而后再次进行分子动力学模拟并确认水密度直至达标。

3.3. 金属-水界面的 AIMD 模拟

取经典分子动力学平衡后的结构作为初始结构进行从头算分子动力学 (ab initio thermodynamics, AIMD) 模拟。设定模拟时间步长为 0.5 fs, 进行 NVT 系综模拟。由于界面水在经典分子动力学中模拟是不准确的, 所以在 AIMD 模拟时, 会使界面水的结构发生改变, 从而影响体相水的密度。因此, 需确定 AIMD 模拟后体相水的密度仍保持在误差范围内, 如超出则需要进一步的增减水分子并重新开始模拟。

根据公式, 需要从 AIMD 得到平衡的费米能级 (E_F) 和体相水的静电势能 ($-e\phi_{\text{wat}}$)。体相水的区域定义为水盒子部分的中心对称长方体区间, 其中, 长方体的 xy 平面与盒子的 xy 平面等同, z 方向的宽度 (bulk water width) 需测定, 如图 3 (a) 的蓝色阴影区域。将该区域的静电势能平均即可得到该时刻的 $-e\phi_{\text{wat}}$ 。当 E_F 和 $-e\phi_{\text{wat}}$ 的累积平均随时间的波动在 0.1–0.2 eV 以内时, AIMD 模拟方可停止, 如图 3 (b) 所示的 8–16 ps 的区域和 (c) 所

示的 20–27 ps 的区域, 已经较为平缓, 波动不超过 0.1 eV, 可视为平衡。最后取时间平均的 E_F 和 $-e\phi_{\text{wat}}$ 即可带入公式计算能带排列。体相水区域的宽度不能够太短, 否则会使 $-e\phi_{\text{wat}}$ 的空间统计不足。同时, 由于界面处水与体相水的性质不同, 该区域的宽度也不可太长, 否则将会包含界面处水的静电势能。为了挑选合适的宽度, 一般作 $-e\phi_{\text{wat}}$ 与体相水宽度的关系图, 如图 3 (d)。合适的判断标准是, 当宽度增加时, $-e\phi_{\text{wat}}$ 不再有变化。

从图 3 (d) 可以看出, 当宽度在 8–11 埃之间时, $-e\phi_{\text{wat}}$ 随宽度增大, 表明此时体相水静电势能的空间统计是不足的, 增大宽度同时也增大了统计。而在 11–12 埃时, $-e\phi_{\text{wat}}$ 趋于平缓, 证明空间统计已经足够, 可以代表体相水的静电势能。当宽度大于 12 埃时, $-e\phi_{\text{wat}}$ 却开始下降, 表明静电势能已经被界面水的静电势能所污染。因此以 11–12 埃时的 $-e\phi_{\text{wat}}$ 为准。最终确定 E_F 为 1.394 eV, $-e\phi_{\text{wat}}$ 为 1.478 eV。带入公式计算可得 Cu(100) 的 U_{PZC} 为 -0.726 V [27]。与实验值 -0.73 V [28] 比较, 计算 UPZC 是比较接近的。

4. 氧化物界面能级排列计算

4.1. 氧化物平板模型厚度测试

与金属平板模型类似, 氧化物也采取简化的平

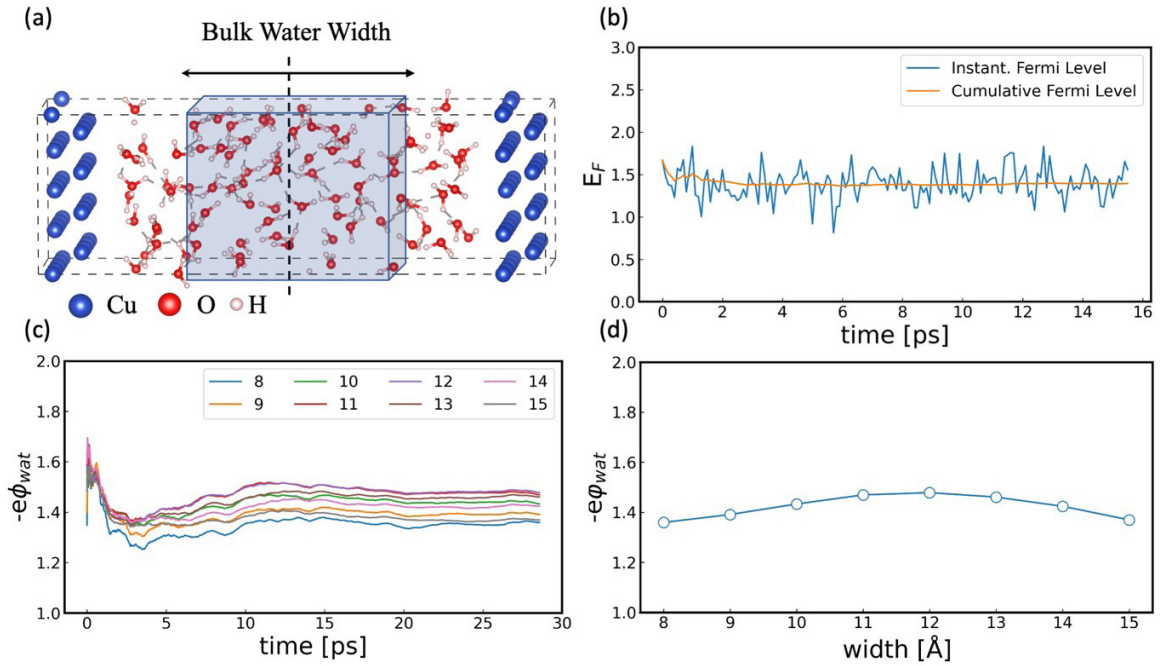


图 3 (a) AIMD 的初始结构，其中已标出体相水的区域。(b) 界面模型的费米能级随时间变化的曲线。(c) 体相水的累积静电势能随时间变化的曲线，图例的数字表示不同宽度的体相水。(d) 体相水的平均静电势能与体相水宽度的关系曲线。
Fig. 3 (a) An initial structure to launch AIMD simulation, and the bulk water region is shaded by blue cuboid, (b) time cumulative Fermi levels from the Cu(100)-water interface model, (c) time cumulative electrostatic energies of bulk water region for the interface model, and (d) the ensemble averaged electrostatic energies vs. bulk water width.

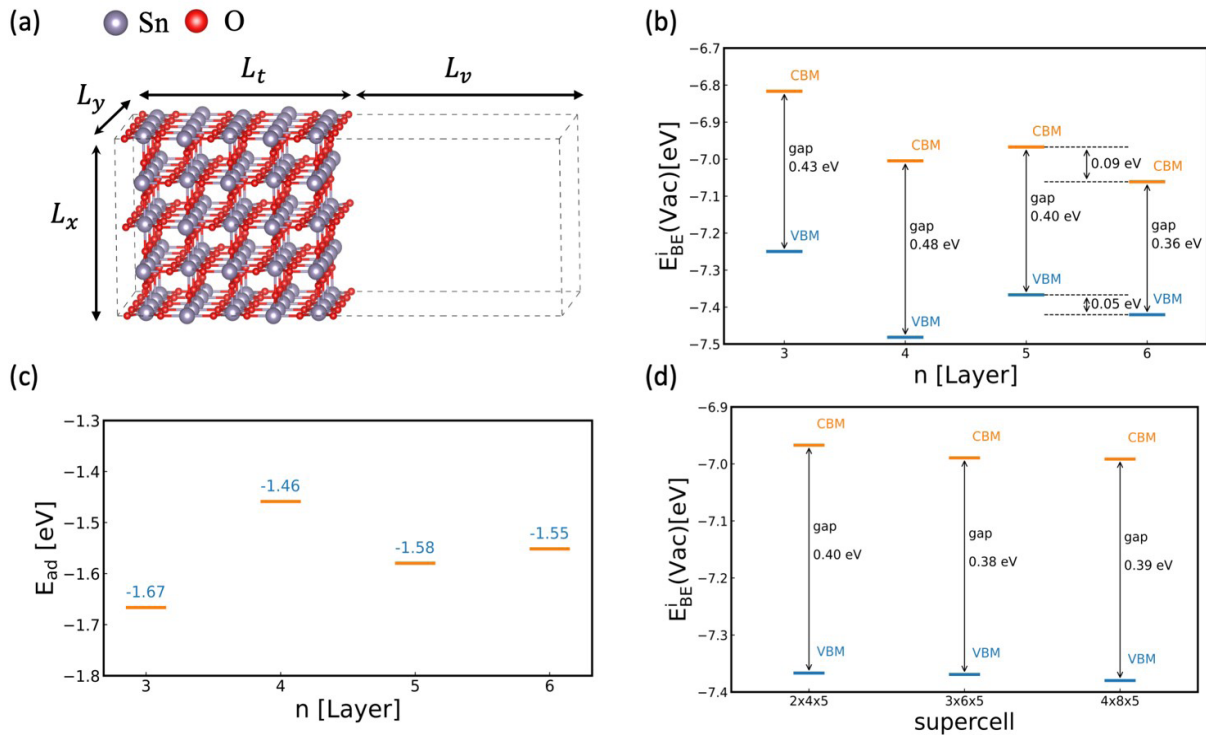


图 4 (a) SnO₂ (110) 平板模型示例，(b) 真空能带排列相对于层数的收敛测试，(c) 水吸附能相对于层数的收敛测试，(d) 真空能带排列相对于超胞的收敛测试。
Fig. 4 (a) A slab model of SnO₂(110), (b) convergence test of slab thickness using band alignments of CBM and VBM, (c) convergence test of slab thickness using adsorption energy of water, and (d) convergence test of supercell using adsorption energy of water.

板原子模型来表示固体，如图 4 (a) 为 $\text{SnO}_2(110)$ 的平板模型。

与金属体系类似，其中 L_x 和 L_y 通常需 10–15 Å 左右。 L_z 需 15–20 Å。原子模型中，氧化物的厚度通常以层数来定义。例如， SnO_2 以 Sn 原子及邻近 O 原子为 1 层。由于氧化物结构复杂，层数定义随体系而变，通常以领域约定俗成的方式来定义。图中所展示的便是 5 层 SnO_2 模型。与金属体系类似，需测定水的吸附能和能带位置相对于层数的收敛。

氧化物体系相对于真空的能带位置可由带边能级参考真空的静电势能得到，即，将带边能级扣除真空静电势。带边指的是半导体氧化物的价带顶 (valence band maximum, VBM) 和导带底 (conduction band minimum, CBM)。通常情况下，VBM 和 CBM 分别为最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。因此，真空表面的能带排列可由下式表示：

$$E_{\text{BE}}^i(\text{vac}) = E_{\text{BE}}^i - (-e\phi_{\text{vac}}) \quad (7)$$

其中， $-e\phi_{\text{vac}}$ 为表面模型真空部分的静电势能， E_{BE}^i 为表面模型得到的 HOMO 或者 LUMO， $E_{\text{BE}}^i(\text{vac})$ 为参考到真空的能级。因此，真空能带排列的测试步骤可分为四步：(i) 利用建模软件建立平板模型，(ii) 对平板模型进行从头算结构优化，(iii) 输出最优结构的静电势能，HOMO 和 LUMO，(iv) 计算真空能带排列。图 4 (a) 是不同厚度 SnO_2 平板模型的真空下的能带排列结果。可见，能带间隙 (gap) 随层数增加变化不大，浮动在 0.1 eV 以内。然而，带边位置却随层数有较大波动。到 5 层和 6 层时，CBM 和 VBM 才分别相差 0.09 和 0.05 eV。因此，5 层模型对于 SnO_2 体系是足够的。

同时，该体系也需测定水的吸附能收敛。吸附能测定方法与金属一致。不同的是，通常需在平板模型的上下表面各放一个水分子，以保持模型对称。这时水的吸附能计算公式为：

$$E_{\text{ad}} = \frac{E(2\text{H}_2\text{O}^*) - 2E(\text{H}_2\text{O}) - E(*)}{2} \quad (8)$$

其中， $E(2\text{H}_2\text{O}^*)$ 、 $E(\text{H}_2\text{O})$ 、 $E(*)$ 分别为两个水分子 + 氧化物平板模型、水分子、氧化物平板模型的势能。这些数值均从真空平板模型得到。因此，吸附能的测试步骤可分为六步：(i) 利用建模软件建立氧化物平板模型；(ii) 利用建模软件建立氧化物平板模型，并在氧化物上表面和下表面放置一个水分子；(iii) 利用建模软件建立一个水分子模型；(iv) 对氧化物平板模型，加水后的氧化物平板模型以及单独的水分子模型都进行结构优化；(v) 输出这些最优模型的势能；(vi) 按照公式计算吸

附能。水吸附能的测定结果展示在图 4 (c)。与带边测试类似，3、4 层的吸附能都有较大波动，而 5 层之后吸附能开始收敛，因此选用 5 层模型是合适的。

最后是 xy 平面大小的测试。该测试与金属的 k 点测试类似。CP2K 计算半导体通常使用快速可靠的 OT 算法来收敛波函数，而 OT 算法无法进行 k 点计算。因而通常采取扩大 xy 平面的方法来确认性质的收敛。回到图 4 (b) 的模型，其中 xy 平面为 2×4 超胞，厚度为 5 层，因而命名为 $2 \times 4 \times 5$ 模型。我们分别对 $2 \times 4 \times 5$ 、 $3 \times 6 \times 5$ 、 $4 \times 8 \times 5$ 模型进行真空能带排列的计算，结果如图 4 (d) 所示。从图中可看出，三个模型无论是带隙 (band gap) 还是能带位置 (VBM, CBM) 都相差无几。因此， $2 \times 4 \times 5$ 模型已经足够进行后续计算。

4.2. 氧化物-水界面模型的初步平衡

确定好平板模型的厚度及平面大小后，在氧化物吸附位点吸附上一层水。而后，可使用 packmol 软件生成含有多个水分子的水盒子。将水盒子直接与平板模型拼接可得到图 5(a) 中的初步界面模型。该模型中，水分子结构并非处于平衡状态，即，水分子应与其他水分子形成恰当的溶剂化结构。在此，可利用经典分子动力学对水盒子进行 200–400 ps 的平衡。注意，进行分子动力学模拟时，应固定氧化物表面的氧原子和吸附水，如图 5(a) 的黑色框部分。其作用类似一堵墙，挡住水分子，不让其移动到氧化物内部。吸附水的力场参数与其他水一致，而单独的氧原子的力场参数仅考虑非键 (Nonbonded) 相互作用，且不带电荷。

图 5(d) 为平衡后的水分子结构。可以清晰地看出水分子与周围的水都形成了氢键，是一种恰当的溶剂化结构。最后，还需确认水分子的密度是否正常。如图 5(c) 通过统计方法可做出水分子沿 z 方向的密度图。图上可以看出中间有一段平整的区域，是体相水。该区域的水密度应该为 $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，误差不超过 5%，如图 5(c) 的橘色部分。如果水分子密度未达标，需自行增删水分子，而后再次进行分子动力学模拟并确认水密度直至达标。

4.3. 氧化物-水界面的 AIMD 模拟

取经典分子动力学平衡后的结构作为初始结构进行 AIMD 模拟。设定模拟时间步长为 0.5 fs，进行 NVT 系综模拟。由于界面水在经典分子动力学中模拟是不准确的，所以在 AIMD 模拟时，会使界面水的结构发生改变，从而影响体相水的密度。因此需确定 AIMD 模拟后体相水的密度仍保持在

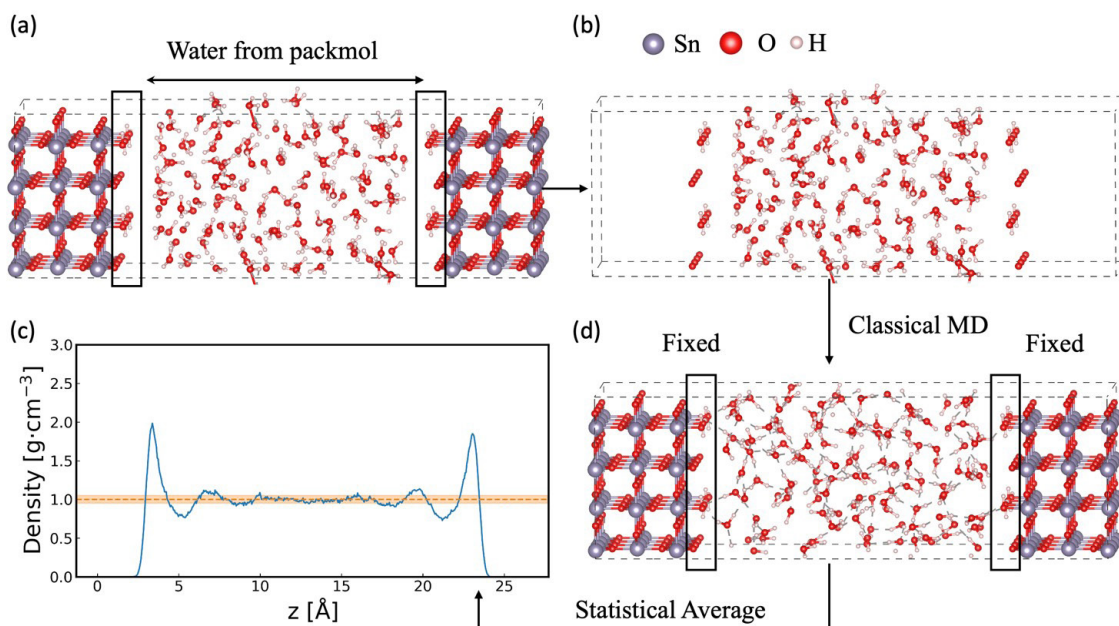


图 5 初步构建氧化物-水界面 (a) 使用 packmol 生成的水分子盒子与氧化物平板模型的拼接模型, (b) 删除氧化物平板模型体相区域后的模型, (c) 界面模型对应的水分子密度, (d) 使用经典分子动力学平衡后的模型。

Fig. 5 Procedures to build metal-water interfaces (a) generate a water box using packmol code, (b) an interface model without bulk SnO₂ area, (c) a water density profile after equilibrium using classical molecular dynamics, and (d) a snapshot of the interface model from classical molecular dynamics.

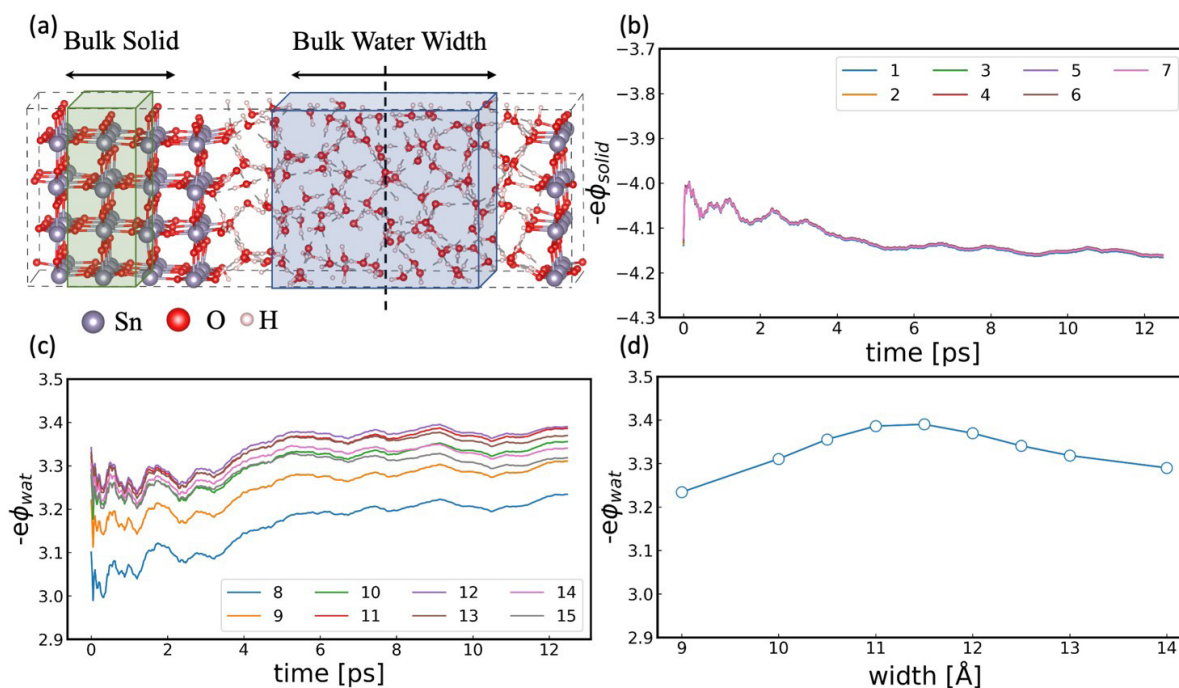


图 6 (a) AIMD 的初始结构, 其中已标出体相水和体相固体的区域。(b) 体相固体的累积静电势能随时间变化的曲线, 图例的数字表示不同宽度的体相固体, (c) 体相水的累积静电势能随时间变化的曲线, 图例的数字表示不同宽度的体相水。(d) 体相水的平均静电势能与体相水宽度的关系曲线。

Fig. 6 (a) An initial structure to launch AIMD simulation, the bulk water region and bulk SnO₂ region are shaded by blue and green cuboid, respectively, (b) time cumulative electrostatic energies of bulk SnO₂ region from the SnO₂(110)-water interface model, (c) time cumulative electrostatic energies of bulk water region for the interface model, and (d) the ensemble averaged electrostatic energies vs. bulk water width.

误差范围内，如超出则需要进一步地增减水分子并重新开始模拟。

根据公式，需要从 AIMD 得到体相固体 ($-e\phi_{\text{solid}}$) 和体相水的静电势能 ($-e\phi_{\text{vac}}$)。体相水的区域定义为水盒子部分的中心对称长方体区间，其中，长方体的 xy 平面与盒子的 xy 平面等同， z 方向的宽度 (bulk water width) 需测定，如图 6 (a) 的蓝色阴影区域。将该区域的静电势能平均即可得到该时刻的 $-e\phi_{\text{vac}}$ 。体相固体是固体部分的中心对称长方体区间，如图 6 (a) 的绿色阴影区域，其静电势能求法与体相水类似。不同的是，需先用纳米平滑 (nanosmoothing) 的方法来平滑固体区域巨大的静电势能波动，然后再求平均 [29]。

当 $-e\phi_{\text{solid}}$ 和 $-e\phi_{\text{vac}}$ 的累积平均随时间的波动在 0.1–0.2 eV 以内时，AIMD 模拟方可停止，如图 6 (b) 所示的 8–12 ps 的区域和 (c) 所示的 9–12 ps 的区域，已经较为平缓，波动不超过 0.1 eV，可视为平衡。最后取时间平均的 $-e\phi_{\text{solid}}$ 和 $-e\phi_{\text{vac}}$ 可带入公式计算能带排列。体相水区域的宽度测试与金属界面体系类似，不再赘述。从图 6(d) 看出合适的宽度为 11–11.5 Å。最终确定 $-e\phi_{\text{solid}}$ 为 -4.161 eV， $-e\phi_{\text{vac}}$ 为 3.385 eV，HOMO 和 LUMO 的 E_{BE}^b 分别为 4.973 和 6.056 eV，带入公式 (2) 计算可得 $\text{SnO}_2(110)$ VBM 和 CBM 的能带排列分别为 1.76 V 和 0.68 V。与实验值 VBM (3.747 V) 和 CBM (0.147 V) 比较 [30, 31]，发现带隙和 VBM 的差距都比较大，只有 CBM 比较接近。这个现象在众多半导体氧化物体系都发现了 [15]。众所周知，GGA 下的泛函存在离域误差 (delocalization error)。该误差会导致两个后果。首先，用 GGA 计算会低估带隙。其次，对于金属电子结构体系的描述会比半导体氧化物好。所以金属的计算 U_{PZC} 要比氧化物的能带排列更接近实验值。

5. 总结

本文介绍了如何利用从头算分子动力学进行金属-水界面体系和氧化物-水界面体系的能带排列。为得到可靠的固液界面，需要进行平板模型厚度测试，经典分子动力学的水盒子平衡，以及从头算分子动力学平衡的固液界面模型。通过界面模型的静电势能，以及体相部分的能级信息，可以得到计算的能带排列。本文计算了两个例子，分别是 $\text{Cu}(100)$ -水界面的零电荷电位 (-0.726 V)，以及 $\text{SnO}_2(110)$ -水界面的价带顶 (1.76 V) 和导带底 (0.68 V)。由于 DFT 泛函的离域误差，相比于氧化物，金属体系的计算 U_{PZC} 与实验结果更加吻合。

参考文献 (References):

- [1] Sato N. Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes[M]. America: Elsevier Science, 1998: 119–199.
- [2] Le J, Cuesta A, Cheng J. The structure of metal-water interface at the potential of zero charge from density functional theory-based molecular dynamics[J]. J. Electroanal. Chem., 2018, 819: 87–94.
- [3] Le J, Iannuzzi M, Cuesta A, Cheng J. Determining potentials of zero charge of metal electrodes versus the standard hydrogen electrode from density-functional-theory-based molecular dynamics[J]. Phys. Rev. Lett., 2017, 119(1): 016801.
- [4] Le J B, Chen A, Li L, Xiong J F, Lan J, Liu Y P, Iannuzzi M, Cheng J. Modeling electrified Pt(111)-had/water interfaces from ab initio molecular dynamics[J]. JACS Au, 2021, 1(5): 569–577.
- [5] Le J B, Fan Q Y, Li J Q, Cheng J. Molecular origin of negative component of helmholtz capacitance at electrified Pt(111)/water interface[J]. Sci. Adv., 2020, 6(41): eabb1219.
- [6] Li C Y, Le J B, Wang Y H, Chen S, Yang Z L, Li J F, Cheng J, Tian Z Q. In situ probing electrified interfacial water structures at atomically flat surfaces[J]. Nat. Mater., 2019, 18(7): 697–701.
- [7] Ledezma-Yanez I, Wallace W D Z, Sebastián-Pascual P, Climent V, Feliu J M, Koper M T M. Interfacial water reorganization as a pH-dependent descriptor of the hydrogen evolution rate on platinum electrodes[J]. Nat. Energy, 2017, 2(4): 17031.
- [8] Memming R. Semiconductor electrochemistry, 2nd edition[M]. America: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2018.
- [9] Cheng J, Sprik M. Alignment of electronic energy levels at electrochemical interfaces[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14(32): 11245–11267.
- [10] Jia M, Zhang C, Cheng J. Origin of asymmetric electric double layers at electrified oxide/electrolyte interfaces[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12(19): 4616–4622.
- [11] Zhang C, Hutter J, Sprik M. Coupling of surface chemistry and electric double layer at TiO_2 electrochemical interfaces[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019, 10(14): 3871–3876.
- [12] Cheng J, Liu X D, VandeVondele J, Sulpizi M, Sprik M. Redox potentials and acidity constants from density functional theory based molecular dynamics[J]. Accounts Chem. Res., 2014, 47(12): 3522–3529.
- [13] Cheng J, Sulpizi M, Sprik M. Redox potentials and pKa for benzoquinone from density functional theory based molecular dynamics[J]. J. Chem. Phys., 2009, 131(15): 154504.
- [14] Costanzo F, Sulpizi M, Valle R G D, Sprik M. The oxidation of tyrosine and tryptophan studied by a molecular dynamics normal hydrogen electrode[J]. J. Chem. Phys., 2011, 134(24): 244508.
- [15] Guo Z, Ambrosio F, Chen W, Gono P, Pasquarello A. Alignment of redox levels at semiconductor-water interfaces[J]. Chem. Mater., 2018, 30(1): 94–111.
- [16] Pham T A, Lee D, Schwegler E, Galli G. Interfacial effects on the band edges of functionalized Si surfaces in liquid water[J]. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(49): 17071–17077.
- [17] Cheng J, Sprik M. Aligning electronic energy levels at the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ interface[J]. Phys. Rev. B, 2010, 82(8): 081406.
- [18] Kühne T D, Iannuzzi M, Ben M D, Rybkin V V, Seewald P, Stein F, Laino T, Khaliullin R Z, Schütt O, Schiffmann F, Golze D, Wilhelm J, Chulkov S, Bani-Hashemian M H, Weber V, Borštnik U, Taillefumier M, Jakobovits A S, Lazzaro A, Pabst H, Müller T, Schade R, Guidon M, Andermatt S, Holmberg N, Schenter G K, Hehn A, Bussy A, Belleflamme F, Tabacchi G, Glöß A, Lass M, Bethune I, Mundy CJ, Plessl C, Watkins M, VandeVondele J, Krack M, Hutter J. Cp2k: An electronic structure and molecular dynamics software package-quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations[J]. J. Chem. Phys., 2020, 152(19): 194103.
- [19] VandeVondele J, Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases[J]. J. Chem. Phys., 2007, 127(11): 114105.
- [20] Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space

- gaussian pseudopotentials[J]. Phys. Rev. B, 1995, 54(3): 1703–1710.
- [21] Krack M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals[J]. Theor. Chem. Acc., 2005, 114(1-3): 145–152.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 77(18): 3865–3868.
- [23] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. J. Comput. Chem., 2011, 32(7): 1456–1465.
- [24] Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. Mol. Phys., 1984, 52(2): 255–268.
- [25] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. J. Chem. Phys., 1984, 81(1): 511–519.
- [26] VandeVondele J, Mohamed F, Krack M, Hutter J, Sprik M, Parrinello M. The influence of temperature and density functional models in ab initio molecular dynamics simulation of liquid water[J]. J. Chem. Phys., 2005, 122(1): 014515.
- [27] Li X Y, Chen A, Yang X H, Zhu J X, Le J B, Cheng J. Linear correlation between water adsorption energies and volta potential differences for metal/water interfaces[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12(30): 7299–7304.
- [28] Łukomska A, Sobkowski J. Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions[J]. J. Electroanal. Chem., 2004, 567(1): 95–102.
- [29] Cheng J, Sprik M. The electric double layer at a rutile TiO₂ water interface modelled using density functional theory based molecular dynamics simulation[J]. J. Phys. Condens. Matter., 2014, 26(24): 244108.
- [30] Bogdanova N F, Klebanov A V, Ermakova L E, Sidorova M P, Aleksandrov D A. Adsorption of ions on the surface of tin dioxide and its electrokinetic characteristics in 1 : 1 electrolyte solutions[J]. Colloid. Journal., 2004, 66(4): 409–417.
- [31] Bandara J, Pradeep U W. Tuning of the flat-band potentials of nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ particles with an outer-shell mgo layer[J]. Thin Solid Films, 2008, 517(2): 952–956.

Band Alignments of Metal/Oxides-Water Interfaces Using Ab Initio Molecular Dynamics

Yong-Bin Zhuang, Jun Cheng*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract

Band alignments of electrode-water interfaces are of crucial importance for understanding electrochemical interfaces. In the scenario of electrocatalysis, applied potentials are equivalent to the Fermi levels of metals in the electrochemical cells; in the scenario of photo(electro)catalysis, semiconducting oxides under illumination have chemical reactivities toward redox reactions if the redox potentials of the reactions straddle the conduction band minimums (CBMs) or valence band maximums (VBMs) of the oxides. Computational band alignments allow us to obtain the Fermi level of metals, as well as the CBM and VBM of semiconducting oxides with respect to reference electrodes. In this tutorial, we describe how to obtain the band alignments using ab initio molecular dynamics simulations. To be simple, we introduce the protocol of computational band alignments through two selected charge-neutral interfaces, i.e., Cu(100)- and SnO₂(110)-water interfaces. It should be bear in mind that one can also apply this protocol to electrified interfaces. The band alignments at charge-neutral interfaces have different meanings for metals and semiconducting oxides. For metals, the alignments amount to Potentials of Zero Charge of metals, under which the metal-water interfaces possess zero net charge. For semiconducting oxides, the alignments show the positions of CBMs and VBMs under a special pH and potential. The special pH is named as Point of Zero Charge and the special potential is called Flat-Band Potential. The oxides-water interfaces have zero net charge if they are at the special pH and potential. It is worth noting that neither the positions of CBMs nor VBMs are directly interpreted as applied potentials. In the protocol, we refer computed levels to standard hydrogen electrode (SHE), and thus directly compare the levels with those from electrochemical experiments. With PBE functional, the computed Fermi level of Cu(100) is -0.726 V with respect to SHE and matches the experimental determination of -0.73 V (SHE). The CBM and VBM of SnO₂(110), however, are computed as 1.76 V and 0.6 V (SHE), respectively, which fails to match the experimental values of 3.747 V and 0.147 V (SHE), respectively. We attribute the failure to the delocalization error of density functional theory. Because of the error, DFT tends to spatially delocalize one-electron orbitals, which occasionally has negligible influences on the Fermi level of metal, but significantly underestimates the band gaps of semiconducting oxides.

Key words: Scanning tunneling microscopy; Electrochemistry; Copper electrodeposition; Underpotential deposition