

丙烯腈在 Cu(111) 面上化学吸附的密度泛函研究及 NBO 分析

夏树伟¹, 徐 香^{1,2}, 于 红¹, 张慧玲¹

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266003;
2. 青岛农业大学理学院, 青岛 266109)

摘要 利用密度泛函方法对丙烯腈在 Cu(111) 面上不同吸附位的吸附状态进行了理论研究. 计算结果表明, 丙烯腈分子通过端位 N 原子立式吸附在金属铜表面为弱化学吸附, 其中桥位为较佳吸附位, 结合能为 -40.16 kJ/mol; 丙烯腈分子和金属铜之间发生了电荷转移, N 原子的孤对电子与金属形成 σ 共价键; 对丙烯腈分子结构变化进行了 NBO 分析, 解释了丙烯腈分子吸附后被活化的原因.

关键词 密度泛函; 丙烯腈; Cu(111); 化学吸附; 自然键轨道

中图分类号 O647.3; O485

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)04-0751-04

丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$, AN)通过电聚合可在金属铜、铁、镍等表面形成强附着的聚合膜层^[1~3], 能有效地防止金属的腐蚀^[4,5]. 金属胶体铜是催化丙烯腈水合制丙烯酰胺反应中活性最高的催化剂^[6], 吸附于铜表面的丙烯腈分子中的 CN 基团受到水分子的进攻, 发生水合反应, 而 C=C 双键不受影响. 在丙烯腈分子二聚制备六乙烯二胺的电化学反应中, 丙烯腈分子在金属表面的吸附方式对合成反应非常重要^[7]. Loo 等^[8]利用表面增强的拉曼散射光谱(SERS)研究了吸附于金属铜表面的丙烯腈分子, 发现存在通过端位 N 原子的立式吸附和分子平面平行于金属表面的卧式吸附两种吸附方式. Crispin 等^[9,10]用 X 射线衍射、紫外光电子能谱(UPS)研究了丙烯腈在 Cu 表面的吸附, 发现当丙烯腈单分子层吸附时, 直立与平卧吸附分子数之比约为 2:1, 由于卧式吸附能远大于立式的, 仅对丙烯腈卧式吸附于铜表面的电子转移进行了理论研究. 但吸附能过强不利于催化反应^[11], 因此不能忽略丙烯腈分子直立吸附于金属铜表面的状态. 本文采用密度泛函(DFT)方法对 AN 分子以 N 原子端立式在金属铜(111)面的吸附状态进行理论研究. 分析了 AN 在 Cu(111)面上不同吸附位的结合能、稳定性、电荷分布及转移, 比较了振动频率与光谱实验数据, 并通过 NBO 分析解释了吸附前后分子化学键的变化.

1 计算模型与方法

采用 Cu_{16} 原子簇模型模拟 Cu(111) 面, 第一层 10 个原子, 第二层 6 个 Cu 原子(图 1). 在该原子簇模型表面存在顶位(Top)、桥位(Bridge)、hcp 和 fcc 三度穴位吸附位. 该模型中不考虑表面弛豫和重构效应, 底物原子间距和键角与体相取值一致, 即 Cu—Cu 距离为 0.2556 nm, 对 AN 分子及其与 Cu(111) 面间的距离进行了全优化. 采用同一个簇模型直接比较不同吸附位的计算结果, 可消除因模型不同所造成的误

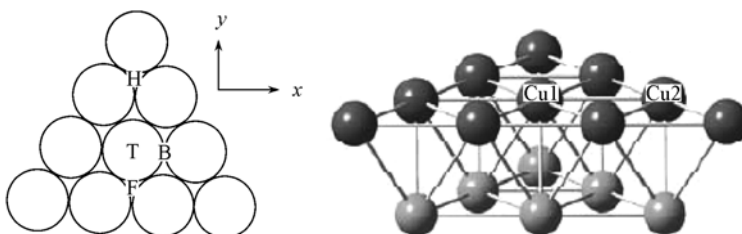


Fig. 1 Structure and adsorption sites of cluster Cu_{16}

T, B, H and F referring to the top, bridge, hcp three-fold and fcc three-fold hole sites respectively.

收稿日期: 2006-05-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20203011)资助.

联系人简介: 夏树伟(1969 年出生), 女, 副教授, 主要从事量子化学和胶体催化研究. E-mail: shuwei Xia@hotmail.com

差. 由于边界效应带来的影响很小^[12,13], 故本文忽略边界效应. AN 分子的键长和振动频率由密度泛函 B3LYP^[14,15]方法计算. 对金属 Cu 采用 LANL2DZ 赝势基组^[16]; 对于 C, N 和 H 原子采用 6-31G (*d,p*)基组, 所用计算程序为 Gaussian 03 软件包.

2 结果与讨论

2.1 吸附构型和能量

研究了 AN 以 N 原子端立式在 Cu(111)面上 4 种不同吸附位上的吸附构型, 获得 AN 分子在不同吸附位的结合能、吸附高度及结构参数(表 1). AN 分子的结构及原子编号见图 2. Cu₁₆ 与 AN 分子之间的结合能 $E_{\text{ads}} = E(\text{Cu}_{16} + \text{AN}) - E(\text{Cu}_{16}) - E(\text{AN})$, 式中, $E(\text{Cu}_{16})$ 和 $E(\text{AN})$ 分别表示孤立簇、自由 AN 分子的能量; $E(\text{Cu}_{16} + \text{AN})$ 为 AN 吸附在 Cu(111)面上达到平衡态时体系的能量. AN 分子在桥位的结合能(-40.16 kJ/mol)较顶位(-34.75 kJ/mol)、三度穴位 *fcc*(-23.47 kJ/mol)高, **Fig. 2 Adsorption of AN on Cu(111) surface** 但与三度穴位 *hcp*(-39.86 kJ/mol)相近, 说明桥位和 *hcp* 为较稳定吸附位.

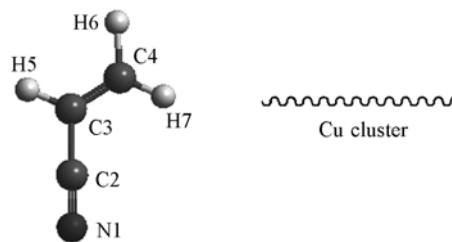


Table 1 Data for CH₂=CHCN adsorbed on Cu(111) surface

Adsorption sites	Free AN	Top	Bridge	<i>fcc</i> 3-fold	<i>hcp</i> 3-fold
$E_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	—	-34.75	-40.16	-23.47	-39.86
$R_{\text{N-surface}}/\text{nm}$	—	0.2017	0.1191	0.1161	0.0928
$R_{\text{C2=N1}}/\text{nm}$	0.1164	0.1163	0.1181	0.1182	0.1190
$R_{\text{C2-C3}}/\text{nm}$	0.1431	0.1426	0.1409	0.1411	0.1404
$R_{\text{C3=C4}}/\text{nm}$	0.1338	0.1341	0.1350	0.1349	0.1354
$R_{\text{C4-H5}}/\text{nm}$	0.1085	0.1085	0.1084	0.1084	0.1084
$R_{\text{C4-H6}}/\text{nm}$	0.1085	0.1085	0.1085	0.1085	0.1085
$R_{\text{C3-H7}}/\text{nm}$	0.1087	0.1087	0.1087	0.1089	0.1088
$\angle \text{N1C2C3}/(^{\circ})$	178.8	179.0	179.0	177.4	179.8
$\angle \text{C2C3C4}/(^{\circ})$	123.0	122.3	122.1	123.0	121.9
$\angle \text{N1C2C3H5}/(^{\circ})$	0.0	40.1	12.3	-29.2	-5.9
$\angle \text{N1C2C3C4}/(^{\circ})$	180.0	-139.4	-167.3	150.7	173.4

由表 1 可见, 吸附后桥位、穴位 *fcc* 和 *hcp* 构型中的 C2≡N1 键由自由 AN 的 0.1164 nm 分别增加到 0.1181, 0.1182 和 0.1190 nm, 仅顶位的 C2≡N1 键略有缩短; 4 种吸附构型中的 C2—C3 键均缩短, C3=C4 双键均伸长. 由二面角 $\angle \text{N1C2C3H5}$, $\angle \text{N1C2C3C4}$ 的变化可看出, 吸附后 AN 分子中各原子不再共面, 与 C4 相连的氢原子翘起, 表明骨架 C 原子的杂化状况发生变化.

2.2 振动频率分析

自由 AN 分子及其在铜簇桥位吸附 Cu₁₆-AN 的振动频率计算结果见图 3. 由图 3(A) 可见,

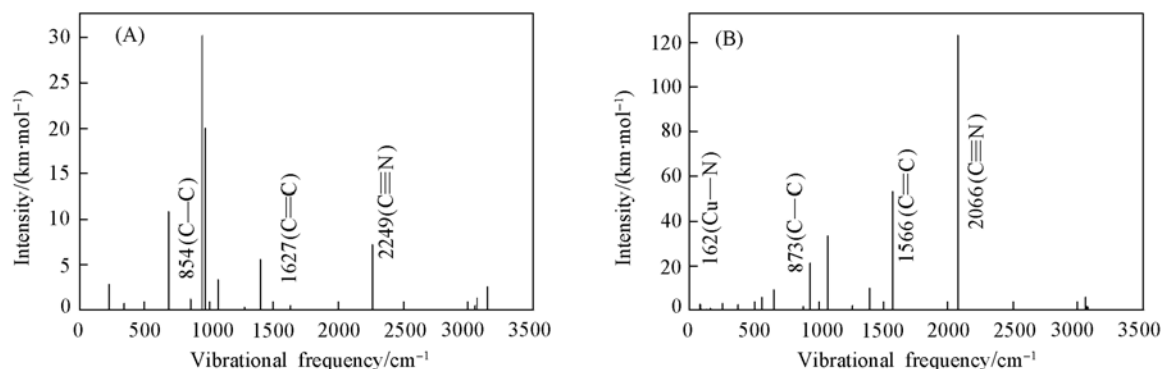


Fig. 3 Comparison between calculated infrared vibrational frequencies of free acrylonitrile(A) and adsorbed acrylonitrile(B) at bridge site in the [Cu₁₆-AN] complex

Calculated frequency error factor is 0.9613.

AN 分子的红外光谱存在 14 种活性振动方式. 吸附体系 Cu_{16} —AN 的振动频率 [图 3(B)] 中低频区 ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) 是铜簇的振动吸收, 这与 Cu_3 的振动频率实验值 ($149 \sim 252 \text{ cm}^{-1}$) 一致^[17]. AN 分子的振动频率在化学吸附后, C≡N 键振动频率明显红移, 从 2249 cm^{-1} (2239 cm^{-1} , Exp.^[17]) 变为 2066 cm^{-1} , 主要是 N 原子与 Cu 形成了 σ 键, 减弱了 C≡N 键的强度; C=C 键振动频率从 1627 cm^{-1} (1615 cm^{-1} Exp.^[17]) 降至 1566 cm^{-1} , 与该键吸附后伸长一致 (表 1). C2—C3 的振动频率发生蓝移, 由自由 AN 的 854 cm^{-1} (869 cm^{-1} Exp.^[17]) 变为 873 cm^{-1} . 这与 C2—C3 键长缩短一致.

2.3 自然布居分析

由吸附前后 AN 分子的自然布居分析 (表 2) 可见, AN 在顶位吸附后带部分正电荷, 铜簇带相应量的负电荷, 由 AN 分子向铜簇转移的电荷为 0.1439 e ; 其余各吸附位的 AN 分子均带有部分负电荷, 铜簇分别向桥位、穴位 *fcc* 和 *hcp* 构型的 AN 分子转移 0.1627 e , 0.1529 e 和 0.2013 e . AN 与铜簇之间的电荷转移及吸附后 AN 分子结构的变化表明 AN 与铜簇间形成了较弱的化学键, 生成 Cu_{16} —AN 复合物.

Table 2 Natural population analysis of free and adsorbed AN molecule

Atom	Free AN	Top	Bridge	<i>fcc</i> 3-fold	<i>hcp</i> 3-fold
N1	-0.4611	-0.2730	-0.6512	-0.6355	-0.6978
C2	0.3054	0.2252	0.4228	0.4243	0.4302
C3	-0.0666	-0.0936	-0.3931	-0.3858	-0.4078
C4	-0.1910	-0.0053	-0.3112	-0.3231	-0.3084
H5	0.1302	0.0898	0.2430	0.2428	0.2451
H6	0.1368	0.0872	0.2420	0.2389	0.2479
H7	0.1463	0.1137	0.2850	0.2855	0.2895
Total charge	0.0000	0.1439	-0.1627	-0.1529	-0.2013

自由 AN 及其在桥位吸附后的 NBO 布居数及杂化情况列于表 3. 由表 3 可见, AN 分子在金属铜表面吸附后化学键发生了变化, N1≡C2 由 σ 键和 π 键构成, 自由 AN 分子中 σ 轨道为 $\varphi = 0.76h_{\text{N1}}(1.19) + 0.65h_{\text{C2}}(1.12)$, 吸附体系 [$\text{Cu}_{16}(10,6)$ —AN] 中 σ 轨道为 $\varphi = 0.77h_{\text{N1}}(1.02) + 0.64h_{\text{C2}}(1.20)$, 可见 σ 轨道杂化指数变化较大. 同样其它化学键也发生变化.

Table 3 Occupancies and hybridization of natural bond orbitals(NBOs) of free AN and adsorbed AN on bridge site

Adsorption site	BD*	Occupancy	$\varphi = c_A h_A(n)_A + c_B h_B(n)_B$			
			c_A	c_B	n_A	n_B
Free AN	BD1N1—C2	1.996	0.76	0.65	1.19	1.12
	BD2N1—C2	1.987	0.74	0.68	1.00	1.00
	BD3N1—C2	1.956	0.74	0.68	1.00	1.00
	BD1C2—C3	1.986	0.71	0.71	0.89	2.31
	BD1C3—C4	1.985	0.71	0.69	1.53	1.60
	BD2C3—C4	1.928	0.73	0.68	1.00	1.00
[$\text{Cu}_{16}(10,6)$ —AN] bridge	BD1N1—C2	1.993	0.77	0.64	1.02	1.20
	BD2N1—C2	1.983	0.77	0.63	1.00	1.00
	BD3N1—C2	1.951	0.80	0.61	1.00	1.00
	BD1C2—C3	1.980	0.71	0.70	0.84	2.29
	BD1C3—C4	1.981	0.72	0.69	1.57	1.64
	BD2C3—C4	1.873	0.75	0.66	1.00	1.00

BD*: bonding orbital; 1 and 2, 3: σ orbital and π orbital respectively.

表 4 列出 AN 桥位吸附复合物中部分电子供体轨道 i 和受体轨道 j 之间的相互作用稳定化能 E . 桥位吸附的 Cu_{16} —AN 复合物中 C3=C4 的 π 成键轨道和 N1≡C2 的 π^* 反键轨道的二阶稳定化相互作用能 (115.3 kJ/mol) 最大, 说明电子从 C3=C4 的 π 成键轨道向 N1≡C2 的 π^* 反键轨道转移的倾向较大, 活化了 N1≡C2 键. N1 的孤对电子和桥位两端的 Cu1 和 Cu2 的 $4s$ 轨道的稳定化能分别为 52.6 , 51.2 kJ/mol , 说明丙烯腈在桥位发生吸附时 N 的孤对电子向铜原子的 $4s$ 轨道转移, 形成 σ -共价键. 此外, C2—C3 和 C3=C4 的 σ 电子向 N1≡C2 的 σ^* 反键轨道转移, 都活化了 C≡N, 而 C=C 键受到的影响不大. 因此金属铜催化丙烯腈水合制丙烯酰胺过程中, 只有 C≡N 基团受到水分子的进攻, 而

C=C 双键不参与反应, 因此该催化反应的选择性为 100%. 同时也说明丙烯腈分子只有立式吸附于金属铜表面, 才能生成单一的产物. 而 Crispin 等^[10]对 AN 卧式吸附于铜表面的研究表明 C=C 和 C≡N 键均被活化, 这利于 AN 分子聚合.

Table 4 Electronic donor/acceptor of NBO and the corresponding stable energy of bridge adsorption

Donor NBO(<i>i</i>)	Acceptor NBO(<i>j</i>)	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	Donor NBO(<i>i</i>)	Acceptor NBO(<i>j</i>)	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)
BD2 C3—C4	BD* 3 N1—C2	115.3	LP1 N1	BD* 1 C2—C3	35.7
LP1 N1	LP* 6 Cu1	52.6	BD1 C2—C3	BD* 1 N1—C2	33.8
LP1 N1	LP* 6 Cu2	51.2	CR1 N1	RY* 1 C2	31.5
LP1 N1	RY* 1 C2	50.4	BD1 C3—H7	BD* 2 N1—C2	28.6

BD* : Bonding orbital; LP* : lone-pair electrons; RY* : empty atomic orbital out of valence orbital.

参 考 文 献

- [1] Tanguy J., Deniau G., Augé C., *et al.*. J. Electroanal. Chem. [J], 1994, **377**: 115—123
- [2] Mertens M., Calberg C., Martinot L., *et al.*. Macromolecules. [J], 1996, **29**(14): 4910—4918
- [3] Jerome R., Mertens M., Martinot L. Adv. Mater. [J], 1995, **7**: 807—809
- [4] Deniau G., Lécaillon G., Bureau C., *et al.*. Protective Coatings and Thin Films[M], Dordrecht: Kluwer Academic, 1997: 265
- [5] Jonnard P., Vergand F., Staub P. F., *et al.*. Surf. Interface Anal. [J], 1996, **24**: 339—344
- [6] LIU Xin-Peng(刘新鹏), XIA Shao-Wu(夏少武), CUI Bo(崔波). J. Chem. Eng. Chin. Univ. (高校化学工程学报)[J], 1996, **10**(3): 279—284
- [7] Baizer M. M. J. Electrochem. Soc. [J], 1964, **111**: 215—222
- [8] Loo B. H., Lee Y. G. Anal. Sci. [J], 2001, **17**(Suppl.): 185—186
- [9] Crispin X., Lazzaroni R., Crispin A., *et al.*. J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom. [J], 2001, **121**: 57—74
- [10] Crispin X., Geskin V., Lazzaroni R., *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1999, **111**: 3237—3251
- [11] JIANG Ling(江凌), WANG Gui-Chang(王贵昌), GUAN Nai-Jia(关乃佳), *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2003, **19**: 393—397
- [12] HU Jian-Ming(胡建明), LI Yi(李奕), LI Jun-Qian(李俊钱), *et al.*. Acta Chim. Sin. (化学学报)[J], 2003, **61**: 476—480
- [13] Hu J. M., Li Y., Li J. Q., *et al.*. Solid State Chem. [J], 2004, **117**: 2763—2771
- [14] Becker A. D. J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**: 5648—5652
- [15] Lee C., Yang W., Parr R. G. Phys. Rev. B[J], 1988, **B37**: 785—792
- [16] Hay P. J., Wadt W. R. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 270—283
- [17] Halverson F., Stamm R. F., Whalen J. J. J. Chem. Phys. [J], 1948, **16**: 808—816

DFT Study and NBO Analysis of Chemisorption of Acrylonitrile on Cu(111)

XIA Shu-Wei^{1*}, XU Xiang^{1,2}, YU Hong¹, ZHANG Hui-Ling¹

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. College of Science, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract Adsorption of acrylonitrile(AN) on different sites of Cu(111) surface was studied by using model copper cluster Cu₁₆ with density functional theory (DFT). AN adsorbed perpendicularly to the surface and bonded to the metal sites *via* a nitrogen-metal interaction, *i. e.*, a weak chemisorption. Such chemisorption led to electron transfer between the AN molecule and the cluster. In complexes Cu₁₆—AN, the σ -binding *via* the lone-pair electrons of N atom and Cu atom was observed. Adsorption on bridge site was preferred with binding energy of 40.16 kJ/mol. The backbone of AN changes a lot due to adsorption, which can be indicated by the variety of bond lengths, bond orders, bond angles, IR spectroscopy and hybridization of chemical bonds. NBO analysis was used to explain these changes and why AN was activated by the chemisorption.

Keywords Density functional theory; Acrylonitrile; Cu(111) surface; Chemisorption; NBO

(Ed.: D, I)