

Zn(II) / γ -MnOOH 体系化学吸附的 密度泛函理论研究

夏树伟¹, 马骁楠^{1,2}, 于良民¹, 潘 纲²

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266003;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 采用密度泛函 B3LYP 方法对 Zn(II) 在水锰矿 (MnOOH)₂(H₂O)₆ 簇模型表面的水合、一级和二级水解三类共 11 种吸附构型进行了理论研究. 计算结果表明, 水合吸附构型的稳定性顺序为 DC(双角) > SE-B(单边-B) > SE-A(单边-A) > DE(双边), 水解吸附构型的稳定性顺序为 DC > SE-A > SE-B > DE, 均符合鲍林第三规则; 热化学分析结果说明, 其吸附和水解是相互制约的两个过程, 这一结论通过前线轨道理论分析得到了证明; 自然布居分析结果表明, 吸附过程中电子由簇模型向吸附质迁移; 结合电子供体-受体相互作用和前线轨道组成分析了吸附产物的稳定性.

关键词 密度泛函理论; Zn(II); 水锰矿; 吸附构型

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)09-1804-06

在天然水体中, 重金属污染物在沉积物界面上的吸附-解吸行为是其大尺度迁移转化过程中的重要环节^[1]. 因而从微观角度研究重金属离子在沉积物表面的吸附行为, 揭示这一过程的微观机制和影响因素对于认识污染物的迁移、转化、生物可利用性和环境毒性至关重要, 已成为国际界面化学领域中的研究热点. 作为地壳中最为丰富的元素之一, 锰常以氧化物或水化物形式存在于各种环境界面体系中. 而水锰矿(γ -MnOOH)由于其在水环境中对多种污染物尤其是重金属离子浓度、活性和毒性的调控作用而备受关注^[2]. γ -MnOOH/金属离子体系界面行为的微观机制研究近年来呈上升趋势, Laurence 等^[3,4]利用基于同步辐射的 XAFS 技术, 研究了不同 pH(6.17 ~ 9.87) 下 γ -MnOOH 对 Zn²⁺ 的吸附, 发现高层配位距离不随 pH 变化而改变, 0.308 nm 归于 Zn 与水锰矿表面单边连接方式, 0.333 nm 对应的是表面形成的 Zn 多核羟基络合物的 Zn—Zn 作用. 而 Pan 等^[5]和 Li 等^[6]研究了 pH 7.5 时 Zn²⁺ 在 γ -MnOOH 上的吸附, Zn—Mn 距离为 0.307 和 0.352 nm, 分别对应边连接方式和角连接方式. 作为分子水平研究界面过程最有效的手段之一, 量子化学计算被应用于计算金属^[7,8]、非金属^[9,10]、有机物^[11-13] 等各种界面上的吸附行为. 但对 γ -MnOOH 体系的量子化学计算研究较少, 朱孟强等^[14,15] 计算了 Zn(II) 在水锰矿表面吸附的四种水合、水解构型和吸附能, 给出了各构型的稳定性顺序, 但没有深入研究该体系的吸附-水解热化学规律, 亦没有对其电子结构特征进行研究.

本文对 Zn(II) / γ -MnOOH 体系的水合、一级水解和二级水解物种进行了研究, 除了几何结构外, 特别对其吸附-水解过程的热化学特征和吸附产物的电子结构(自然布居、电子授受关系和前线分子轨道组成等)进行了研究.

1 计算模型和方法

采用 (MnOOH)₂(H₂O)₆ 原子簇模型模拟水锰矿 (γ -MnOOH) 晶体, 该模型 [图 1(A)] 由两个共边的 Mn—O 八面体组成, 忽略了表面弛豫和重构效应. 模型的晶体结构参数均取自实验结果^[16]. 为降低边界效应, 簇表面所有悬空键均由氢原子饱和, 整个模型呈电中性. 此类模型已广泛用于多种环境

收稿日期: 2007-11-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20677053)和新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-07-0783)资助.

联系人简介: 夏树伟, 女, 教授, 主要从事量子化学和胶体催化研究. E-mail: shuweixia@ouc.edu.cn

界面体系的理论化学研究^[7-12], 其计算结果与多种实验结果吻合良好, 说明其用于此类研究的可靠性. 锌离子主要与金属氧化物表面共用氧原子生成稳定四面体型吸附物种^[3-6], 因此计算中主要考虑 4 种四配位吸附模型. 图 1(B)~(E) 为其连接方式示意图, 均以水合物种为例分别为双角(DC)、双边(DE)和单边(SE-A, SE-B). 由于单角(SC)构型不稳定^[7], 计算中不予考虑. 为考察不同酸度对吸附行为的影响, 分别计算 4 种构型的水合(吸附后 Zn 的剩余配体为两个水分子)、一级水解(一个水分子去质子变成羟基)和二级水解(两个水分子均去质子变成羟基)物种, 其中 DE 构型无二级水解物种. 所有原始和吸附物种均进行构型全优化, 并对优化构型进行频率分析确认(均无虚频)和 NBO 分析.

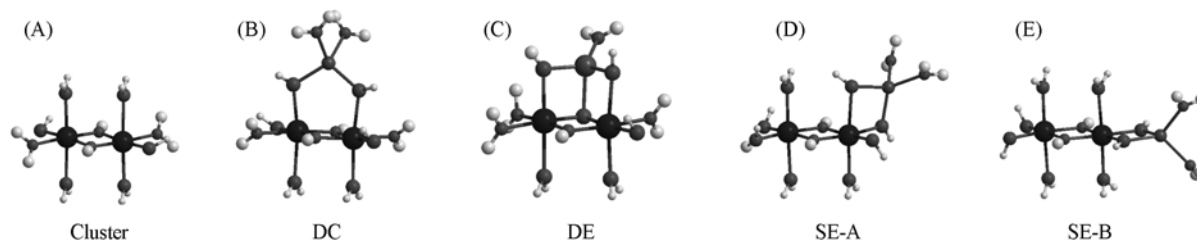


Fig. 1 Cluster and different adsorption modes of Zn(II) on $(\text{MnOOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$

所有计算均采用 Gaussian 03 软件提供的密度泛函 B3LYP 方法进行, 对 Zn 和 Mn 原子采用双- ζ LanL2dz 赝势基组及有效核势近似, 其它原子使用 6-31G(d,p)基组. 计算中收敛标准均为程序默认值, 所有计算均在曙光 i200-w 工作组级服务器上进行.

2 结果与讨论

2.1 吸附构型与能量

Zn(II) 在水锰矿簇模型表面通过共用氧原子发生化学吸附, 可能生成的水合、一级和二级水解状态在不同吸附模式下的共 11 个吸附物种, 其吸附能和几何结构数据列于表 1. 吸附能按下式计算:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Zn-cluster}) + E(\text{small}) - E(\text{cluster}) - E(\text{Zn})$$

式中, $E(\text{cluster})$, $E(\text{Zn})$ 和 $E(\text{small})$ 分别表示自由状态下簇模型、游离态锌物种和吸附过程产生的小分子能量; $E(\text{Zn-cluster})$ 为各稳定吸附构型的能量.

Table 1 Data for Zn(II) adsorbed on $(\text{MnOOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ cluster

Reaction type	Adsorbing species	$E_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$d_{\text{Zn-Mn}}/\text{nm}$	Aver. $d_{\text{Zn-O}}/\text{nm}$	$d_{\text{Zn-O}_b}/\text{nm}$
Hydrated	Free $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	—	—	0.2022	—
	DC	-268.42	0.3042	0.2062	0.1996
	DE	-111.51	0.2903	0.2024	0.2014
	SE-A	-194.32	0.2912	0.2016	0.1964
	SE-B	-201.12	0.2981	0.2014	0.1963
1st Hydrolysis	Free $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$	—	—	0.2023	—
	DC	-146.11	0.3099	0.2080	0.2093
	DE	-13.96	0.2845	0.2026	0.2013
	SE-A	-56.37	0.2963	0.2032	0.2037
	SE-B	-43.94	0.2930	0.2059	0.1985
2nd Hydrolysis	Free $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	—	—	0.2050	—
	DC	-61.86	0.3346	0.2033	0.2109
	SE-A	-45.74	0.2934	0.2024	0.2055
	SE-B	-33.32	0.2774	0.2016	0.2031

由各吸附构型的吸附能可知, 对于水合物种, 吸附构型的稳定性顺序为 $\text{DC} > \text{SE-B} > \text{SE-A} > \text{DE}$, 水解物种稳定性顺序为 $\text{DC} > \text{SE-A} > \text{SE-B} > \text{DE}$. 据鲍林第三规则^[17], 配位多面体之间不倾向于共边, 特别不倾向于共面, 因为两个配位多面体中心离子间的静电排斥会随它们之间共用顶点数的增加而激增. 按此规则, Zn—Mn 距离越大的构型越稳定, 水合物种的 Zn—Mn 距离顺序是 $\text{DC} > \text{SE-B} > \text{SE-A} > \text{DE}$, 水解物种顺序为 $\text{DC} > \text{SE-A} > \text{SE-B} > \text{DE}$, 这与计算结果相符. 朱孟强等^[14,15]用固定簇模型方法计算了该体系四种水合、水解构型的几何结构和相应吸附能, 但结果不能很好地符合鲍林第三规则.

2.2 吸附与水解热化学

通过对各物种进行热化学分析, 获得吸附和水解反应的焓变和 Gibbs 自由能变. 体系中涉及的 11 个吸附物种的转化关系见图 2, 其中, A0, A1 和 A2 分别为游离态水合锌、一级水解和二级水解锌在簇表面的吸附反应; H1 和 H2 为一级水解反应和二级水解反应, Free 表示游离态物种, Free-H1 和 Free-H2 为游离态物种的一级和二级水解; Ads. 表示吸附态物种, Ads.-H1 和 Ads.-H2 为吸附态物种的一级和二级水解; (A + H)1 和 (A + H)2 为水解和吸附的总反应. 所有反应的热化学数据计算值见表 2. 从表 2 可知, 三类单纯吸附反应 A0, A1 和 A2 均为

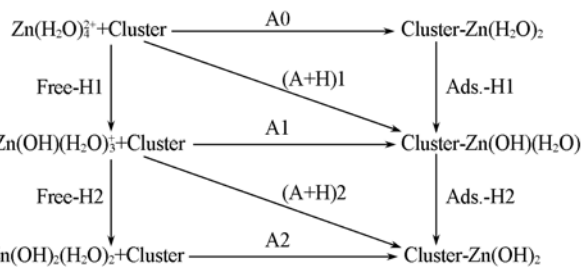


Fig. 2 Transforming relationship of adsorption and hydrolysis in this system

Table 2 Thermochemical data of adsorption and hydrolysis in this system

Reaction	Adsorption species	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Reaction	Adsorption species	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
A0	DC	-275.27	-291.80	Ads.-H1	DC	11.23	9.77
	DE	-126.24	-192.81		DE	-11.49	-2.34
	SE-A	-202.84	-231.65		SE-A	29.35	38.46
	SE-B	-207.25	-229.86		(A + H) 1	SE-B	44.26
A1	DC	-154.04	-174.08	DC	-264.04	-282.03	
	DE	-27.73	-87.20	DE	-137.73	-195.15	
	SE-A	-63.49	-85.24	SE-A	-173.49	-193.19	
	SE-B	-52.98	-68.41	SE-B	-162.98	-176.36	
A2	DC	-70.88	-91.34	Ads.-H2	DC	352.41	359.39
	SE-A	-52.86	-76.94	SE-A	279.88	284.95	
	SE-B	-40.68	-60.12	(A + H) 2	SE-B	281.56	284.94
Free-H1		-110.00	-107.95	DC	198.37	185.31	
Free-H2		269.25	276.65	SE-A	216.39	199.71	
				SE-B	228.57	216.53	

热力学自发反应, A0 反应发生的热力学趋势为 $\text{DC} > \text{SE-A} > \text{SE-B} > \text{DE}$, A1 反应为 $\text{DC} > \text{DE} > \text{SE-A} > \text{SE-B}$, A2 反应为 $\text{DC} > \text{SE-A} > \text{SE-B}$; 游离物种的水解反应中一级水解为热力学自发过程, 二级水解不能自发进行; 吸附物种的水解反应中仅 DE 模式的一级水解反应为热力学自发过程, 其它均不能自发进行. 同时, 发现 $\text{Zn}(\text{II})$ 在簇表面的吸附和水解过程存在相互制约关系(图 3). 图 3(A) 为游离态物种和吸附态物种发生水解反应时 ΔG 对比情况, 图 3(B) 为水合态、一级水解态和二级水解态游离物种在簇表面发生吸附反应的 ΔG 对比情况. 由图 3(A) 可见, 水合或一级水解物种, 其水解反应的 ΔG 均为吸附物种 $>$ 游离物种, 说明吸附物种更难以发生水解, 即吸附过程阻碍了水解的发生. 这可能是因为吸附态物种受水锰矿簇配位作用的影响, 其化学反应活性降低, 尤其是锌原子及其水分子配体对前线轨道的贡献大大降低, 使水解不易发生. 同时由图 3(B) 可见, 随着游离物种水解程度的加深, 其在簇表面发生吸附反应的 ΔG 也明显向正值方向移动, 反应的热力学趋势降低, 即水解过程阻碍了吸附

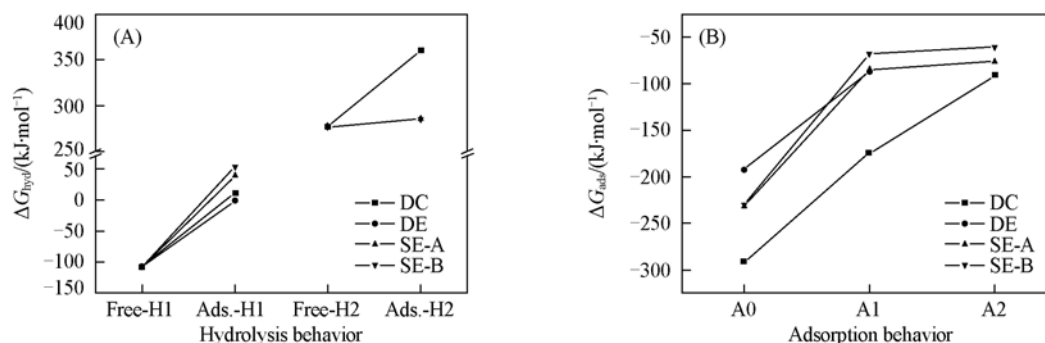


Fig. 3 Coupling effect between adsorption and hydrolysis in this system

的发生. 这可能是因为游离物种的羟基破坏了分子原有的电荷分布, 进而降低了其与水锰矿簇间电子结构的匹配程度, 使吸附更难发生.

2.3 自然布居分析

由吸附前后体系的自然布居分析结果(表3)可见, 吸附产物中 Zn 原子的电荷值均明显下降, 说明 Zn 得电子, 随着水解程度加深 Zn 原子电荷下降程度减小. 在吸附过程中电子由簇向 Zn 迁移, 这些电子的一部分用于生成吸附桥键, 另一部分在吸附产物形成后离域化, 分布在 Cluster-Zn-H₂O 沿线用于降低体系能量, 稳定吸附产物.

Table 3 Natural population analysis of free and adsorbed species

Reaction	Species	Zn(II)	DC	DE	SE-A	SE-B
Hydrated	Aver. Mn	—	1.1240	1.1376	1.1627	1.1382
	Zn	1.7499	1.6844	1.6533	1.6819	1.6797
	Aver. Bridge O	-0.8445*	-1.0857	-1.0276	-1.1148	-1.1152
	Aver. Free O	-1.0872	-1.0861	-1.0898	-1.0912	-1.0827
1st Hydrolysis	Aver. Mn	—	1.1115	1.0831	1.1350	1.1287
	Zn	1.6295	1.6269	1.6272	1.6046	1.5936
	Aver. Bridge O	-0.8445*	-0.9805	-1.0487	-1.0756	-1.0964
	Aver. Free O(OH)	-1.2627	-1.2654	-1.0737	-1.2548	-1.2606
	Aver. Free O(H ₂ O)	-1.0531	-1.0523	—	-1.0550	-0.9904
2nd Hydrolysis	Aver. Mn	—	1.1176	—	1.1224	1.1040
	Zn	1.6066	1.5905	—	1.5956	1.6045
	Aver. Bridge O	-0.8445*	-1.0640	—	-1.0546	-1.0805
	Aver. Free O(OH)	-1.2407	-1.2449	—	-1.1980	-1.1924
	Aver. Free O(H ₂ O)	-1.0390	—	—	—	—

* Atoms from original cluster.

表4列出了由二级微扰理论得到的水合、一级水解和二级水解双角模式吸附物种中的部分电子供体轨道*i*和受体轨道*j*及其之间的作用稳定化能*E*. 稳定化能越大, 表示*i*和*j*的相互作用越强, 即*i*提供电子给*j*的倾向越大. 对于水合态 DC 物种, 其稳定化能最高的前六对电子供体-受体相互作用均显示为锌附近氧原子所带孤对电子向锌转移, 这有利于降低 Zn 的活性. 对于一级水解态 DC 物种, 簇表面 Mn2—O8 的 π^* 反键轨道和 Mn1—O11 的 π 成键轨道对 Zn—O 的 σ^* 反键轨道具有较强的供电子倾向, 稳定化能分别为 80.75 和 57.00 kJ/mol, 由于该物种中 O8 和 O11 为吸附桥键氧原子, 这两对作用促进了吸附过程中的电子转移, 对吸附产物的稳定产生了重要的作用. 同时氧原子孤对电子对 Zn—O 的 σ^* 反键轨道的电子供给也起到了类似的作用. 二级水解物种的分析结果与一级水解物种类似, Mn2—O8 和 Mn1—O11 的 σ 成键轨道均对 Zn 原子外层空轨道有明显的电子给予倾向, 稳定化能分别为 48.80 和 66.87 kJ/mol, 同时氧原子孤对电子对 Zn—O 的 σ^* 反键轨道也有较强的供给电子能力.

Table 4 Electronic donor/acceptor of NBO and the corresponding stable energies of DC species

Species	Donor(<i>i</i>)	Acceptor(<i>j</i>)	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	Donor(<i>i</i>)	Acceptor(<i>j</i>)	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)
Hydrated DC	LP(2) O12	LP*(6) Zn	145.99	LP(2) O28	LP*(6) Zn	78.96
	LP(2) O30	LP*(6) Zn	94.97	LP(1) O4	LP*(6) Zn	66.45
	LP(1) O11	LP*(6) Zn	81.84	LP(2) O11	LP*(6) Zn	62.06
1st Hydrolysis DC	BD*(2) Mn2—O8	BD*(1) Zn—O30	80.75	BD(2) Mn1—O11	BD*(1) Zn—O30	57.00
	LP(1) O12	BD*(1) Zn—O30	70.68	LP(1) O11	BD*(1) Zn—O30	52.15
	LP(1) O4	BD*(1) Zn—O30	68.63	LP(2) O28	BD*(1) Zn—O30	46.80
2nd Hydrolysis DC	LP(2) O30	BD*(1) Zn—O28	118.89	BD*(1) Mn1—O11	RY*(1) Zn	66.87
	LP(2) O12	BD*(1) Zn—O28	98.32	BD*(1) Mn2—O8	RY*(1) Zn	48.80
	LP(2) O11	BD*(1) Zn—O28	78.58	LP(1) O11	BD*(1) Zn—O28	24.84

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

2.4 前线轨道分析

根据分子轨道理论, 吸附产物的稳定性与前线分子轨道能级及组成密切相关. 从氧化还原或电荷转移的角度分析, HOMO 能级低则难氧化或难供给电子, LUMO 能级低则易还原或易接受电子. 同时,

前线轨道是反应过程中反应物间提供和接受电子的通道, HOMO 具有优先提供电子作用, LUMO 则具有优先接受电子作用. 初始簇模型、水合、一级和二级水解态 DC 物种的 HOMO 和 LUMO 如图 4 所示, 其清晰展现了前线轨道分布的定域性: HOMO 在初始簇模型中主要分布在表面氧原子上, 水合物种中主要分布在簇模型上, 但在水解物种中主要分布在锌原子的配体羟基上, 说明其具有较高的反应活性; LUMO 则均主要分布在簇模型的一个八面体上, 锌原子上分布极少, 说明其具有较高的稳定性.

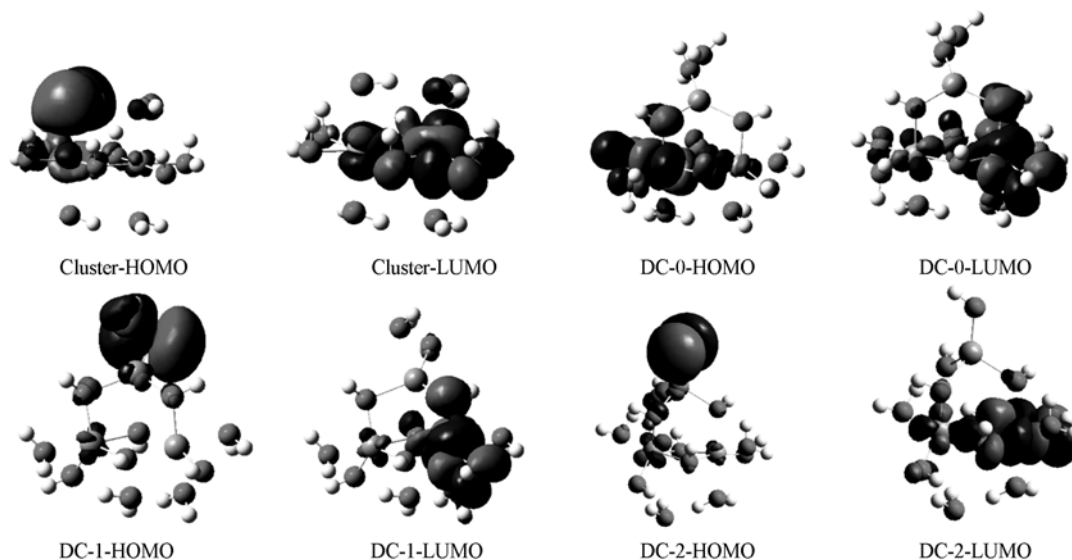


Fig. 4 HOMO and LUMO of three adsorption DC species

定量计算了上述物种前线分子轨道的组成成分(表 5), 结果表明, Mn 对吸附物种 LUMO 普遍具有较高的贡献(大部分可达 70% 以上), 说明了其较强的接受电子能力, 在表面配位模式形成过程中具有重要作用; 水解物种中羟基对 HOMO 具有很大的贡献(可达 80% 以上), 说明其具有强供电子作用和较高的反应活性. 同时水合物种中锌原子对 LUMO 的贡献(4.02%)和配体水分子中氧原子对 HOMO 的贡献(0.01% 左右)都很低, 也说明了吸附态物种较游离态物种难发生水解的原因.

Table 5 Some frontier molecular orbital components(%) of three adsorption DC species

Species	Atom	HOMO	LUMO	Species	Atom	HOMO	LUMO
Cluster	O1 (Bridge)	74.97	0.04	1st Hydrolysis DC	O1 (Bridge)	0.57	6.20
	O2 (Bridge)	10.96	1.31		O2 (Bridge)	0.86	0.26
	Mn1	10.20	6.86		O (H ₂ O)	4.13	0.01
	Mn2	2.56	78.16		O (OH)	80.66	0.30
Hydrated DC	O1 (Bridge)	0.01	3.95	Mn1	2.62	77.28	
	O2 (Bridge)	2.37	0.19	Mn2	3.33	1.04	
	O1 (H ₂ O)	0.01	0.01	Zn	6.76	1.10	
	O2 (H ₂ O)	0.00	0.19	2nd Hydrolysis DC	O1 (Bridge)	1.37	0.41
	Mn1	3.20	76.15		O2 (Bridge)	0.20	0.27
	Mn2	80.96	4.02		O1 (OH)	82.70	0.04
	Zn	0.13	1.18		O2 (OH)	1.11	0.03
			Mn1		5.33	8.36	
			Mn2	1.17	74.79		
			Zn	6.53	0.29		

未发生吸附的簇模型表面氧原子对 HOMO 的贡献(74.97%, 10.96%)极高, 说明其与电子受体(金属离子)的配位能力较强; 但发生吸附后此类氧原子对 HOMO 的贡献大部分降到 1% 以下, 表明簇表面原子失去了原有供电子能力, 活性降低; 而其水合物种的 HOMO 主要来自簇模型内部 Mn 原子的贡献, 水解物种则主要来自暴露在外的 Zn 原子配位羟基, 说明水合物种稳定性高于水解物种的原因.

3 结 论

Zn(II) 在水锰矿表面发生吸附时, 水合吸附构型的稳定性顺序为 DC > SE-B > SE-A > DE, 水解物

种稳定顺序为 DC > SE-A > SE-B > DE, 均符合鲍林第三规则; 热化学分析说明其吸附过程和水解过程的相互制约关系, 这一结论通过前线分子轨道分析得到了证明. 自然布居分析说明了吸附过程中电子由簇模型向吸附质的迁移, 并结合电子供体-受体相互作用和前线轨道组成分析了稳定性.

参 考 文 献

- [1] Pretorius P. J. , Linder P. W. . Appl. Geochem. [J], 2001, **16**(9): 1067—1082
- [2] Xia S. W. , Pan G. , Cai Z. L. , *et al.* . J. Phys. Chem. C [J], 2007, **111**(28): 10427—10437
- [3] Laurence Bochatay, Per Persson, Staffan Sjöberg. J. Colloid Interface Sci. [J], 2000, **229**(2): 584—592
- [4] Laurence Bochatay, Per Persson. J. Colloid Interface Sci. [J], 2000, **229**(2): 593—599
- [5] Pan G. , Qin Y. W. , Li X. L. , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J], 2004, **271**(1): 28—34
- [6] Li X. L. , Pan G. , Qin Y. W. , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J], 2004, **271**(1): 35—40
- [7] Randall S. R. , Sherman D. M. , Ragnarsdottir K. V. , *et al.* . Geochim. Cosmochim. Acta [J], 1999, **63**(19): 2971—2978
- [8] Caroline L. P. , Sherman D. M. . Geochim. Cosmochim. Acta [J], 2004, **68**(12): 2623—2637
- [9] Kristian W. P. , James D. K. , Donald L. S. . Environ. Sci. Technol. [J], 2006, **40**(24): 7717—7742
- [10] Kristian W. P. , Michael J. B. , James D. K. , *et al.* . Langmuir [J], 2005, **21**(24): 11071—11078
- [11] Lorena T. , Kideok D. K. , Chad C. T. , *et al.* . Environ. Sci. Technol. [J], 2006, **40**(12): 3836—3841
- [12] Julia Sheals, Staffan Sjöberg, Per Persson. Environ. Sci. Technol. [J], 2002, **36**(14): 3090—3095
- [13] XIA Shu-Wei(夏树伟), XU Xiang(徐香), YU Hong(于红), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(4): 751—754
- [14] ZHU Meng-Qiang(朱孟强), PAN Gang(潘纲), HU Tian-Dou(胡天斗), *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J], 2005, **21**(12): 1378—1383
- [15] ZHU Meng-Qiang(朱孟强), PAN Gang(潘纲), LI Xian-Liang(李贤良), *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J], 2005, **21**(10): 1169—1173
- [16] Dachs H. Z. . Kristallogr. [J], 1963, **118**: 303
- [17] QIAN Yi-Tai(钱逸泰). Introduction of Crystal Chemistry, 2nd ed. (结晶化学导论, 第2版) [M], Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2002: 237

DFT Study of Chemisorption of Zn(II)/ γ -MnOOH System

XIA Shu-Wei^{1*}, MA Xiao-Nan^{1,2}, YU Liang-Min¹, PAN Gang²

- (1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Chemistry and Chemical Engineering College, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Three kinds of adsorption species (hydrated, 1st hydrolysis and 2nd hydrolysis) in Zn(II)/ γ -MnOOH system were calculated with DFT-B3LYP method. The thermochemistry analysis indicate that the stability order of the adsorption species was DC > SE-B > SE-A > DE for the hydrated species, and DC > SE-A > SE-B > DE for hydrolysis species, which obeyed the 3rd law of Pauling. The adsorptive process and hydrolytic process always show an inter-antagonistic relationship in this system, which is also consistent with the frontier molecular orbital analysis. Natural population analysis indicate that electronic transfer from cluster model to Zn—O unit was occurred clearly during adsorptive process, which give a reasonable explanation for the stabilization of adsorption species combining with electronic donor-acceptor and frontier molecular orbital analysis.

Keywords Density functional theory; Zn(II); γ -MnOOH; Adsorption configuration

(Ed. : Y, I)