

CN 在 Pt(100) 表面吸附的密度泛函研究*

胡建明^{1,2} 李俊箴¹ 李奕¹ 章永凡¹ 林伟¹¹ 福州大学化学化工学院, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002;² 中国人民武装警察部队福州指挥学校科技教研室, 福州 350002)

摘要 采用密度泛函方法, 以原子簇 Pt_{14} 为模拟表面, 对 CN 自由基分子在 Pt(100) 表面上不同吸附位的吸附情况进行了研究. 结果表明, CN 分子吸附在 Pt(100) 面上时, 通过原子 C 垂直吸附在表面顶位是其最佳吸附方式, CN 键振动频率明显发生蓝移, 与实验事实相吻合; 而在桥位及四方穴位吸附时 CN 键振动频率均发生红移. 吸附前后, CN 分子的 σ 、 π 电子与底物间的电荷转移的差异决定了 CN 键振动频率的不同变化.

关键词: 密度泛函, Pt(100) 表面, CN, 吸附
中图分类号: O641

CN 自由基分子, 是有机化学、一碳化学和宇宙化学中的一个战略小分子. 它及其离子与金属表面的相互作用在催化、腐蚀、电化学和军事防化学领域都有极其重要的意义. 探讨这类吸附现象的机理, 是人们在实验和理论研究中关注的热点^[1-20].

Huerta 等^[2]认为, CN 能够吸附在 Pt(100) 面上, 但对 CN 是采用什么吸附方式以及吸附在表面什么位置上并未作出明确的解释. 由于 CN 既能通过 C 或 N 垂直吸附在金属表面^[1, 4-5], 又能平行吸附在金属表面上^[7-9]. 因此, 对 CN 在金属表面吸附情况, 特别是对 CN 在 Pt(100) 面的吸附进行理论研究, 是十分必要的.

本文在 DFT 框架下, 采用簇模型方法, 通过较高水平上的理论计算, 对包括吸附键在内的所有键长进行优化, 研究了 CN 在 Pt(100) 面的吸附解离状况, 着重探讨 CN 在 Pt 催化剂表面上不同吸附位的稳定性、吸附能、振动频率以及成键情况.

1 计算模型和方法

本文采用密度泛函方法研究 CN 在 Pt(100) 表面的吸附态, 分别讨论 CN 在 Pt(100) 表面顶位、桥位和穴位上的吸附情况, 如图 1 所示. 其中, Pt(100) 表面用 $Pt_{14}(9, 4, 1)$ 原子簇 (分别表示表层为 9 个 Pt 原子, 次表层为 4 个 Pt, 第三层为 1 个 Pt, 下同) 来模拟. 采用同一个簇模型直接比较不同吸附

位的计算结果, 可不考虑因模型不同而造成的误差. 金属固体一般结构稳定, 故在模型中不考虑表面弛豫及重构效应, 底物原子间距和键角与体相中的取值一样, Pt-Pt 距离为 0.277 5 nm^[21].

计算时, 采用 B3LYP 方法^[22], 对 Pt 采用 LANL2DZ 赝势基组^[23], 而 C、N 均采用 6-31G* 基组. 在 B3LYP/6-31G* 水平上, 计算得到气相 CN 的键长 R_{C-N} 和振动频率 ν_{C-N} 分别为 0.117 4 nm 和 2 077. 6 cm^{-1} (频率校正因子为 0.961 3), 相应的实验值^[24]为 0.117 2 nm 和 2 042. 2 cm^{-1} . 由此可知在现行计算水平下所得结果与实验值符合得较好, 说明采用该计算方法和基组基本合理.

表 1 列出了气相 CN 的分子轨道能级. 从表 1 可看出, CN 作为一个自由基分子, 只在 $5\sigma(\alpha)$ 轨道

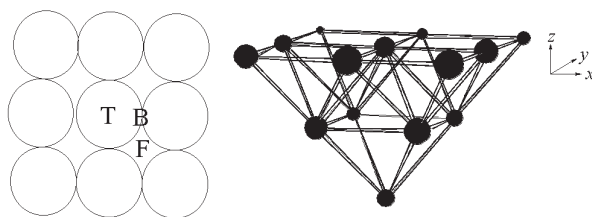


图 1 Pt_{14} 原子簇的结构和吸附位

Fig. 1 The structure and adsorption site of cluster Pt_{14}

The notations T, B, and F refer to top, bridge and fourfold sites, respectively.

表 1 气相 CN 分子的分子轨道能级 (eV)

Table 1 The energy (eV) of valence MOs of free CN

MOs	3σ	4σ	5σ	1π	2π	6σ
α	-26.01	-13.59	-10.95	-10.46	0.21	7.76
β	-25.40	-11.75	-6.57 ^a	-10.20 ^b	-2.05	18.28

^aLUMO, ^bHOMO

上占据了一个未成对电子, 它的最高占据轨道 (HOMO) 是 1π 轨道, 最低空轨道 (LUMO) 则是 5σ (β) 轨道, 与实验事实^[24]及其它理论方法的研究结果^[13]相吻合. 根据 CN 轨道的组成可知, 3σ 和 1π 轨道是较强的成键, 4σ 轨道 (主要是 N 的成分) 是相对较弱的反键, 5σ 轨道 (主要是 C 的成分) 是相对较弱的成键. 当 6σ 和 2π 轨道被电子占据时, 则是较强的反键.

Pt₁₄ 与 CN 的吸附能 E_{ads} 按下式计算:

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

吸附能计算中采用完全均衡校正法 (counterpoise 方法), 对体系的吸附能进行基函数重叠误差 (BBSE) 校正^[25]. 本文均采用 Gaussian 03 程序包^[26]完成计算.

2 结果与讨论

由于 CN 在 Pt(100) 面上吸附的确切构型没有实验信息, 在构型优化时, 本文除研究了 CN 分别通过 C 和 N 沿分子轴线垂直吸附在 Pt(100) 面上不同位置外, 还考虑了 CN 平行吸附在 Pt(100) 面不同位置上的吸附方式 (以下分别简称为 M1、M2 和 M3 吸附方式).

2.1 M1 吸附方式

CN 通过 M1 吸附方式吸附在 Pt(100) 面不同位置上的吸附能 (E_{ads})、吸附高度、C-N 键和 Pt-C 键键长及振动频率计算值见表 2. CN 在 Pt(100) 表面上顶位、桥位和穴位吸附时计算所得的 E_{ads} 相差大约 13 ~ 96 kJ · mol⁻¹, 均为化学吸附, 顶位是其相对有利的吸附位.

在顶位吸附时, Pt-C 键键长 $R_{\text{Pt-C}}$ 的计算值与化合物 [Pt(CN)₄]²⁻、[Pt(CN)₆]²⁻ 中的 $R_{\text{Pt-C}}$ 的值^[27-28] 0.199 4 ~ 0.202 5 nm 很接近, 也与双核铂配合物 [Pt(CN)₂(CNC₄H₉)₂]₂ 中 $R_{\text{Pt-C}}$ 的值 0.196 6 ~ 0.203 9 nm 相近^[29]. 这些化合物的键角 ∠Pt-C-N 均为 180°. 桥位和穴位吸附时, $R_{\text{Pt-C}}$ 的计算值明显比顶位吸附时的长, 意味着 CN 在桥位和穴位吸附时没有顶位吸附稳定. 这与从 E_{ads} 得出的结论一致. Flament 等^[15] 曾用多组态自洽场 (MCSCF) 方法计算了 PtCN⁻, 得到了 $R_{\text{Pt-C}}$ 的计算值为 0.195 6 nm, 与我们的顶位吸附计算值相近, CN 也明显带负电荷 (见表 3).

在端位和桥位连接的金属有机化合物中观察到 $\nu_{\text{C-N}}$ 约为 1 900 ~ 2 200 cm⁻¹^[30-31]. 从表 2 可看出, 我们的计算结果与之相符, 意味着吸附后的 C-N 键仍然保持三重键. 顶位吸附时, 吸附后 $\nu_{\text{C-N}}$ 值与气相时 $\nu_{\text{C-N}}$ 计算值相比蓝移了 72.8 cm⁻¹. 在 FTIRS 实验^[2] 中测得吸附后 $\nu_{\text{C-N}}$ 值为 2 107 cm⁻¹, 与气相 $\nu_{\text{C-N}}$ 实验值^[22] 相比蓝移了 64.8 cm⁻¹, 我们的计算结果与之很接近. 桥位和穴位吸附时, 吸附后的 $\nu_{\text{C-N}}$ 计算值与气相时计算值相比均发生红移. 根据 $\nu_{\text{C-N}}$ 计算值在不同吸附位的蓝移和红移可以推测, CN 分子在 Pt(100) 面上的吸附应当是 CN 通过 C 原子沿分子轴线垂直吸附在 Pt(100) 面的顶位

表 2 CN 分子分别以 M1、M2、M3 方式吸附在 Pt(100) 面上的计算结果

Table 2 The results of CN adsorption on Pt(100) via the M1, M2 and M3 mode, respectively

	Site	$E_{\text{ads}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R_{\text{ads-surface}}/\text{nm}$	$R_{\text{Pt-X}}/\text{nm}$	$\nu_{\text{Pt-X}}/\text{cm}^{-1}$	$R_{\text{C-N}}/\text{nm}$	$\nu_{\text{C-N}}/\text{cm}^{-1}$
M1	Top	374.7	0.1937	0.1937	336.4	0.1169	2 150.4
	Bridge	361.8	0.1540	0.2073	358.7	0.1184	1 987.6
	Fourfold	278.7	0.1243	0.2322	245.4	0.1197	1 875.6
M2	Top	268.9	0.1955	0.1955	437.3	0.1182	2 061.4
	Bridge	239.3	0.1619	0.2132	289.3	0.1195	1 934.1
	Fourfold	146.1	0.1670	0.2576	278.6	0.1196	1 933.0
M3	Top	269.3	0.1977			0.1196	1 876.1
	Bridge	194.1	0.2252			0.1199	1 874.9
	Fourfold	181.1	0.2045			0.1201	1 758.6

E_{ads} is relative to CN at infinite separation. Results are corrected for basis superposition effects (10.1 ~ 19.4 kJ · mol⁻¹). $R_{\text{ads-surface}}$ are the perpendicular distances from carbon, nitrogen to the Pt surface at M1, M2 mode, respectively. $R_{\text{Pt-X}}$ are the corresponding distances from carbon, nitrogen nucleus to the nearest Pt nucleus at M1, M2 mode, respectively. Frequency error factor is 0.9613.

表 3 以 M1、M2 方式吸附前后的 CN 的净电荷(单位: e) 和轨道布居数(单位: e)

Table 3 The Atomic charge Q (in e) and orbital populations (in e) of CN molecule *via* the M1 and M2 mode

	Species	Q_C	Q_N	Q_{CN}	σ	π
Before adsorption	CN	0.226	-0.226	0.000	5	4
	CN ⁻	-0.416	-0.584	-1.000	6	4
M1	Top	0.048	-0.402	-0.354	5.418	3.936
	Bridge	0.091	-0.341	-0.250	5.340	3.910
	Fourfold	0.062	-0.202	-0.140	5.212	3.928
M2	Top	-0.008	-0.414	-0.422	5.525	3.897
	Bridge	0.108	-0.405	-0.297	5.495	3.802
	Fourfold	0.123	-0.290	-0.167	5.462	3.705

位置.

顶位吸附时 R_{C-N} 的计算值与气相 CN 的 R_{C-N} 计算值相比略为缩短,也预示了吸附后的 ν_{C-N} 应该发生蓝移,与 FTIRS 实验^[2]和我们的计算结果一致.桥位和穴位吸附时,吸附后的 R_{C-N} 的计算值均比气相 R_{C-N} 计算值长,意味着吸附后的 ν_{C-N} 应该发生红移,这也可从频率的计算结果得到证实.

Pt-C 键的振动频率计算值为 $240 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$.这与许多洁净金属 M 表面上曾观察到 M-C 吸附键的振动频率在 $250 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 之间相近.如 Tian 等^[10]研究了 Pt(111)面吸附 CN 分子时,Pt-C 键的振动频率为 400 cm^{-1} ,Yang 等^[11]计算了 Ni(111)面吸附 CN 分子时,所得的 Ni-C 键的振动频率为 $250 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

一系列 NEXAFS 方法研究^[19]曾指出,CN 吸附在金属表面上时可能在金属和 CN 中存在着离子键.不少理论研究也表明^[1,5,13-18],CN 吸附在金属表面上时在金属和 CN 之间存在比较强的离子键.我们也发现,吸附后,Pt-C 键的离子性增强,使得 CN 能够较稳定地吸附在 Pt(100)面上.由表 3 可以看出吸附前 C 和 N 所带电荷量相等;而吸附后,C 所带正电荷量均远远小于 N 所带负电荷量.这是因为自由 CN 分子具有很强的电子亲和力(3.8 eV),使得金属表面的电子向 CN 转移.特别是顶位和桥位吸附,导致 CN 中的 N 原子的负电荷明显增大.由于电荷从 Pt 表面转移到了 CN 上,导致 Pt 的功函增大.根据 Koopmans 定理和 Pt₁₄ HOMO 的能级,可以计算出 Pt₁₄ 清洁表面的功函约为 5.74 eV .顶位吸附 CN 后计算结果约为 6.02 eV ,增大值为

0.28 eV .在 Pt(100)面吸附 CN 的实验中,虽没有功函的实验数据,但在 Pt(111)面上吸附 HCN 的实验中^[32]发现,HCN 分解后的 CN 吸附在 Pt(111)面上导致了其功函的增大.Outka 等^[33]曾报导了在覆盖度为 0.5 时,Cu(110)面吸附了 CN 后导致其功函增大了 0.25 eV .在桥位和穴位吸附 CN 后的功函分别为 $5.97, 5.90 \text{ eV}$,分别增大了 $0.23, 0.16 \text{ eV}$.

表 3 还列出了气相 CN 以及不同吸附位置吸附后的 CN 的价电子的 σ 和 π 轨道的布居.表中将体系中 C、N 的所有价电子的 σ 和 π 轨道的 Mülliken 布居叠加在一起,其中 σ 轨道由 C、N 的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道组成,而 π 轨道则由 C、N 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道组成.在所有的吸附位置,吸附后的 CN 的 σ 轨道布居均比自由 CN 的大,而 π 轨道的布居则都比自由 CN 小.由此可见,与气相 CN 相比,吸附后的 CN 可以看作是弱的 π 施体和强的 σ 受体,即净结果是一个较强的 σ 电子受体.与 CO 分子不同的是,CO 通常是一个很强的 π 受体.另外,由表 3 还可看出,桥位和穴位吸附时, π 轨道的布居比顶位吸附时的更小,意味着在桥位和穴位吸附时比在顶位吸附时 CN 是更好的 π 施体.顶位吸附时,主要是 CN 的 5σ 轨道与表面发生反应,此时 Pt 上的电子转移到 CN 的 5σ 空轨道上的电子比向 Pt 反馈的 π 电子更多,故表现为蓝移.而在桥位和穴位吸附时,表面 Pt 原子上的电子相对较少地转移到 CN 的 5σ 空轨道上,而 CN 中的 π 电子则相对较多地反馈到 Pt 原子上,使得 CN 所带负电荷量明显比顶位吸附时的小.由于 Pt 的电子转移作用和 CN 的 π 电子反馈发生协同作用,导致在桥位和穴位吸附时 CN 的振动频率发生红移.

为了说明在顶位吸附时的成键情况,本文计算了 Pt(100)面吸附前后的能带结构.采用紧束缚晶体轨道方法^[34]和周期边界法计算了吸附前后的 Pt 表面和 CN 的能带结构,所取模型为 3 层结构.图 2 绘出了 Fermi 能级 (E_F) 附近参与反应主要轨道成分的态密度图(DOS),即 Pt 的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道以及 C 的 p_z 轨道.C 的 p_z 与 Pt 的 $d_{x^2-y^2}$ 反应时形成非键,可从 Pt 原子的 DOS 图得到证实,吸附前后 Pt 的 $d_{x^2-y^2}$ DOS 只略有变化;而与 Pt 的 d_{z^2} 轨道反应形成 σ 键,吸附前后的 d_{z^2} DOS 发生了明显的变化,部分 d_{z^2} DOS 移到导带.C 的 p_z 轨道吸附前后变化就更大了,其 DOS 主峰明显向价带移动.由于在 E_F 能级附近形成的 $d-p\sigma$ 键起主导作用,导致

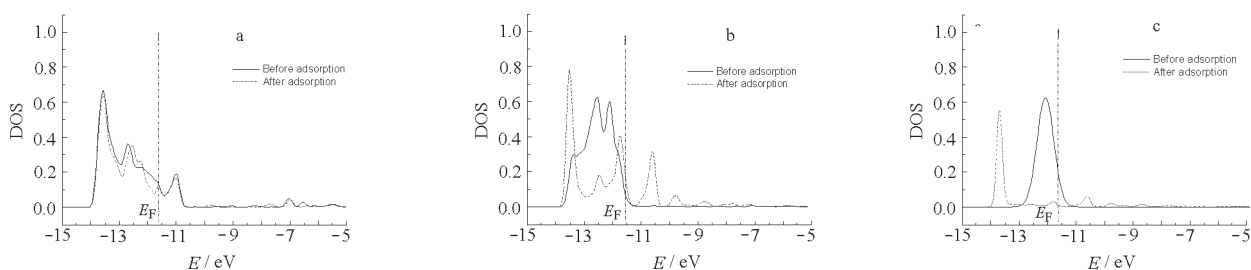


图2 CN以M1方式吸附时Pt和C原子的态密度图

Fig. 2 DOS of the Pt and C atom via the M1 mode

a) $d_{x^2-y^2}$ orbital of Pt atom; b) d_{z^2} orbital of Pt atom; c) p_z orbital of C atom

CN分子的振动频率表现为蓝移。

2.2 M2 吸附方式

CN通过M2吸附方式吸附在Pt(100)面不同位置上的计算结果亦列入表2。在不同位置上计算所得的 E_{ads} 相差约30~125 kJ·mol⁻¹，顶位同样是其较为有利的吸附位置。

在相同的吸附位时，M2吸附方式的 E_{ads} 明显比M1方式的 E_{ads} 小，如顶位吸附时，M2吸附方式的 E_{ads} 比M1方式约小106 kJ·mol⁻¹。在M2方式中 E_{ads} 最大的是顶位吸附，但是仍比M1方式中 E_{ads} 最小的穴位吸附还小。由此可见，CN以M1方式吸附在Pt(100)面上比M2方式吸附明显有利。这也进一步验证了我们前面提到的“CN在Pt(100)面上的吸附应当是CN通过C沿分子轴线垂直吸附在Pt(100)面的顶位位置”的推测。

吸附后，计算所得的C-N键在顶位、桥位和穴位吸附时的振动频率与气相时 $\nu_{\text{C-N}}$ 计算值相比均发生红移。说明吸附后 $R_{\text{C-N}}$ 应该比吸附前的更长，这同样可从我们的计算结果得到证实。

从表3我们可看到，对于M2吸附方式，在所有的吸附位置，吸附后的CN分子的 σ 轨道布居均比自由CN分子的大，而比CN⁻离子的小，但 π 轨道的布居则都比自由CN和CN⁻的小。吸附后的CN也可以看作为弱的 π 施体和强的 σ 受体，但在所

有吸附位上的 π 轨道布居均比在M1吸附方式时的更小。这意味着在M2吸附方式时比在M1吸附方式时CN是更好的 π 施体。从M2的数据还可知，顶位吸附时，C、N均带负电荷，与CN⁻中C、N所带电荷相似。因此，吸附后的CN似乎可视作是自由CN分子和自由CN⁻离子的过渡状态。在这三种吸附位，因为吸附后的CN是更好的 π 施体，虽得到较多的 σ 电子，但给出的 π 电子能级更低，两者协同作用的结果导致了顶位、桥位和穴位吸附时的C-N振动频率均发生红移。

从表3中同样可看出，M2吸附方式在三种吸附位，吸附后的CN电荷均比吸附前增大，电荷也从Pt表面转移到了CN分子上，导致了Pt功函增大。在顶位、桥位和穴位吸附时，它们的功函值分别比吸附前的增大了0.33, 0.30和0.22 eV。

2.3 M3 吸附方式

CN通过M3吸附方式吸附在Pt(100)面不同位置上的计算结果一并列入表2中。同样，以M3方式吸附时，也是顶位是其相对有利的吸附位。但是在顶位吸附时，其 E_{ads} 与M1吸附方式相比，小了很多，意味着M1吸附方式比M3吸附方式更有利。

从表2还可以看出，在M3吸附方式中，无论在什么吸附位，CN振动频率计算值与气相CN振动频率计算值相比均发生较大红移。这是由于CN分子

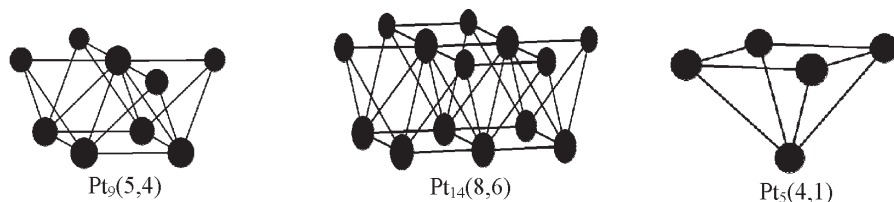


图3 不同Pt簇模型

Fig. 3 The various cluster models of Pt

表 4 CN 分子吸附在 Pt(100)面上的计算结果

Table 4 CN adsorption on Pt(100)

	Pt ₉ (5, 4)		Pt ₁₄ (8, 6)		Pt ₅ (4, 1)	
	Via C atom	Via N atom	Via C atom	Via N atom	Via C atom	Via N atom
$E_{\text{ads}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	430.7	315.0	379.8	264.1	291.3	166.4
$R_{\text{C-surface}}/\text{nm}$	0.1942		0.1589		0.1281	
$R_{\text{N-surface}}/\text{nm}$		0.1978		0.1618		0.1892
$R_{\text{C-N}}/\text{nm}$	0.1170	0.1182	0.1183	0.1197	0.1193	0.1192

E_{ads} is relative to CN at infinite separation. Results are corrected for basis superposition effects, which are 12.0, 14.1, and 6.2 kJ · mol⁻¹ at the top, bridge and fourfold sites via C atom, respectively, and 12.6, 10.4, and 4.5 kJ · mol⁻¹ at the top, bridge and fourfold sites via N atom, respectively. Results are for the equilibrium geometry of CN.

平行吸附时, CN 分子 π 轨道的给电子效应更为有效, 故在这三种吸附方式时, CN 键的振动频率均表现为红移.

2.4 底物模型对吸附的影响

在前面的研究中, 我们采用原子簇 Pt₁₄(9, 4, 1) 来模拟 Pt(100)面. 为了考虑底物模型的不同对计算结果的影响, 下面我们将采用不同的 Pt 簇模型来研究前面所取模型的合理性.

前面的研究已表明, 在 Pt(100)面上, CN 采用垂直吸附方式比采用平行吸附方式相对更有些. 因此, 在下面的研究中只考虑 CN 采用垂直吸附方式吸附在 Pt(100)面上.

表 4 列出了采用不同 Pt 簇模型的计算结果. 其中原子簇 Pt₉(5, 4)、Pt₁₄(8, 6)和 Pt₅(4, 1)分别用来模拟 CN 分子通过 C 或 N 垂直吸附在顶位、桥位和穴位上的吸附情况, 见图 3. 从表 2、表 4 可看出, 当 CN 通过 C 吸附在原子簇 Pt₁₄(9, 4, 1)面上顶位、桥位和穴位时, 与分别吸附在原子簇 Pt₉(5, 4)、Pt₁₄(8, 6)及 Pt₅(4, 1)面上的计算结果相比较, 影响比较大的只是 E_{ads} , 而 $R_{\text{Pt-C}}$ 和 $R_{\text{C-N}}$ 的值则相差不大; CN 通过 N 吸附时的结果也一样. 虽然 E_{ads} 的值有差别, 但从表 4 可看出, 在同一吸附模型, 通过 C 吸附时仍然比通过 N 吸附来得更有利; 也是通过 C 吸附在表面顶位时的 E_{ads} 最大. 这充分说明吸附模型的大小, 对吸附高度和 C-N 键键长, 以及 E_{ads} 的变化趋势影响不大. 采用较小的模型时, E_{ads} 的值相对来说没有较大模型的可靠. 但是, 若取太大的模型, 在实际的计算过程中也是存在现实困难. 另外采用不同的吸附模型来比较不同吸附位的 E_{ads} 的大小, 相对来说存在一定的误差, 而采用同一吸附模型时, 则可以避免这种误差, 因此我们取 Pt₁₄(9, 4, 1)来模拟 Pt(100)面, 其结果比较合理.

3 结论

CN 吸附在 Pt(100)面上时, 通过 C 垂直吸附在表面的顶位是其最佳吸附方式, CN 键振动频率明显发生蓝移, 这与实验事实相吻合. 桥位及四方穴位吸附时 CN 键振动频率均发生红移. 吸附前后, CN 分子的 σ 、 π 电子与底物间的电荷转移的差异决定了 CN 键振动频率的不同变化.

References

- 1 Yang, H.; Caves, T. C.; Whitten J. L. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 8756 and refs. therein
- 2 Huerta, F. J.; Morallón, E.; Vazquez, J. L.; Aldaz, A. *Surf. Sci.*, **1998**, **396**: 400
- 3 Ceilo, H.; Mills, P.; Jentz, D.; Trenary, M. *Surf. Sci.*, **1997**, **381**: 65
- 4 Lennartz, M.; Arenz, M.; Stuhlmann, C.; Wandelt, K. *Surf. Sci.*, **2000**, **461**: 98
- 5 (a) Daum, W.; Dederichs, F.; Müller, J. E. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, **80**: 766
(b) Daum, W.; Dederichs, F.; Müller, J. E. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **85**: 2655
- 6 Ramsey, M. G.; Steinmüller, D.; Netzer, F. P.; Köstlmeier, S.; Lauber, J.; Rösch, N. *Surf. Sci.*, **1994**, **307-309**: 82
- 7 Booth, N. A.; Davis, R.; Woodruff, D. P.; Chrysostomou, D.; McCabe, T.; Lloyd, D. R.; Schaff, D.; Fernandez, V.; Bau, S.; Schindler, K. M.; Lindsay, R.; Hoefl, J. T.; Terborg, R.; Baumgärtel, P.; Bradshaw, A. M. *Surf. Sci.*, **1998**, **416**: 448
- 8 Bondino, F.; Baraldi, A.; Comelli, G.; Netzer, F. P. *Surf. Sci.*, **2000**, **461**: 31
- 9 Kardinal, I.; Netzer, F. P.; Ramsey, M. G. *Surf. Sci.*, **2001**, **476**: 85
- 10 Sun, Y. H.; Cao, W. D.; Yao, J. L.; Ren, B.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **322**: 326
- 11 Dederichs, F.; Petukhova, A.; Daum, W. *J. Phys. Chem.*, **2001**, **105**: 5210
- 12 Philpott, M. R.; Bagus, P. S.; Nelin, C. J.; Scki, II. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1987**, **45**: 169

- 13 Rodriguez, J. A. ; Campbell, C. T. *Surf. Sci.*, **1987**, **185**: 299
- 14 Zhou, X. Y. ; Shi, D. H. ; Cao P. L. *Surf. Sci.*, **1989**, **223**: 393
- 15 Flament, J. P. ; Tadjeddine, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, **238**: 193
- 16 Liao, M. S. ; Lü, X. ; Zhang, Q. E. *Electroc.*, **1995**, **1**: 327
- 17 Sellers, H. *Surf. Sci.*, **2000**, **459**: 33
- 18 Ample, F. ; Curulla, D. ; Fuster, F. ; Clotet, A. ; Ricart, J. M. *Surf. Sci.*, **2002**, **497**: 139
- 19 Netzer, F. P. ; Ramsey, M. G. *Critical Rev. Solid State Mat. Sci.*, **1992**, **17**: 397
- 20 Hu, J. M. ; Li, Y. ; Li, J. Q. ; Zhang, Y. F. ; Zhou, L. X. *Acta Chimica Sinica*, **2003**, **61**: 476 [胡建明, 李 奕, 李俊钱, 章永凡, 周立新. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2003**, **61**: 476]
- 21 Yin, Y. J. ed. Handbook of the physical chemistry. Beijing: Higher Education Press, 1988: 597 [印永嘉编, 物理化学手册, 北京: 高等教育出版社, 1988: 597]
- 22 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 23 Hay, P. J. ; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**: 270
- 24 Herzberg, G. Spectra of diatomic molecules. New York: van Nostrand Reinfourfold, 1950
- 25 Boys, F. ; Bernardi F. *Mol. Phys.*, **1970**, **19**: 553
- 26 Frisch, M. J. ; Trucks, G. W. ; Pople, J. A. *et al.* Gaussian 03, Revision B. 01, Pittsburgh PA : Gaussian, Inc., 2003
- 27 Richardson, G. N. ; Brand, U. ; Vahrenkamp, H. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**: 3070
- 28 Zhang, H. ; Cai, J. W. ; Feng, X. L. ; Sang, H. Y. ; Liu, J. Z. ; Li, X. Y. ; Ji, L. N. *Polyhedron*, **2002**, **21**: 721
- 29 Yang, G. H. ; Zhang, H. X. ; Wang, Y. ; Tang, A. Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2000**, **21**: 1908 [杨光辉, 张红星, 王 悦, 唐敖庆. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, **21**: 1908]
- 30 Careirido, G. A. ; Crespo, M. C. ; Riera, V. ; Valin, M. L. ; Moreiras, D. ; Solans, X. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, **121**: 191
- 31 Dawes, H. M. ; Hursthouse, M. B. ; Del Paggio, A. A. ; Muetterties, E. L. ; Parkins, A. W. *Polyhedron*, **1985**, **4**: 379
- 32 Jentz, D. ; Celio, H. ; Mills, P. ; Trenary, M. *Surf. Sci.*, **1995**, **341**: 1
- 33 Oukta, D. A. ; Jorgensen, S. W. ; Friend, C. M. ; Madix, R. J. *J. Mol. Catalysis*, **1983**, **21**: 375
- 34 Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.*, **1963**, **39**: 1397

Study of CN Adsorbed on Pt(100) by Density Functional Theory*

Hu Jian-Ming^{1,2} Li Jun-Qian¹ Li Yi¹ Zhang Yong-Fan¹ Lin Wei¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002; ² Scientific and Technical Section, Command Academy of Fuzhou, the Chinese People's Police Army, Fuzhou 350002)

Abstract The interaction of cyanide (CN) with different sites of Pt(100) surface is studied by using density functional theory (DFT). Pt₁₄ cluster is used to simulate the surface. The present calculations show that the top site is more favorable than other adsorption sites when CN is bonded to the surface *via* the carbon, and the calculated C – N stretching frequency is blue shift in agreement with the experimental results. For other adsorption sites on the Pt(100) surface, the calculated C – N stretching frequencies are red shift. When CN molecule adsorbed on Pt(100), the charge transfer between the σ and π electron of CN molecule and the substrate led to the variation of CN vibrational frequency.

Keywords: Density function, Pt(100) surface, Cyanide, Adsorption