

1003-7713/2005/03-336-5

苯与铂化学吸附作用及其溶剂效应的量子化学研究*

俞 英^a, 黄东枫^{a,b}, 王大喜^{c**}

(石油大学(北京) a. 化工学院, 北京 102200; b. 安阳师范学院, 安阳 455000;
c. 石油大学(北京)重质油加工国家重点实验室, 北京 102200)

摘 要: 采用 Gaussian 98 程序密度泛函方法全优化计算了考虑水溶剂效应下苯与铂化学吸附作用的位能曲线, 得到的位能曲线呈单调下降, 苯与铂的吸附是自发过程. 计算得到无水和有水溶剂作用时的吸附作用能分别为 -149.6535 和 -202.1635 kJ/mol; 有水溶剂作用时吸附作用能被降低, 展示出明显的水溶剂效应. 计算还发现, 铂可在苯环上发生吸附转移, 在无水和有水溶剂效应下, 铂转移的活化能分别为 61.2537 和 70.8356 kJ/mol.

关键词: 苯; 铂; 化学吸附; 溶剂效应

中图分类号: O641.1 文献标识码: A

Quantum Chemistry Study of the Adsorption of Benzene on Platinum and its Solvent Effect*

Yu Ying^a, Huang Dongfeng^{a,b}, Wang Daxi^{c**}

(a. Faculty of Chemical Engineering, Petroleum University, Beijing 102200; b. Anyang Teacher college, Anyang 455000;
c. The State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Petroleum University, Beijing 102200)

Abstract The chemical adsorption of Benzene on Pt under the effect of water has been full-optimally computed with density functional B3LYP/LanL2DZ from Gaussian 98 (A. 9 version). The result showed the adsorption of benzene on Pt is a spontaneous process. The adsorption energies are -149.6535 and -202.1635 kJ/mol respectively in two cases, without water and in water. The adsorption energy is decreased in water solvent and the effect of water solvent is shown. The transition state of the transfer Pt on benzene was found by QST2 computation, and corresponding transfer active energies are 61.2537 and 70.8356 kJ/mol without water and in water respectively.

Key words Benzene, Pt, Chemical adsorption, Solvent effect

1 引 言

芳香烃如苯和甲苯作为液态有机储氢介质, 具有储量大, 易于输运及加氢-脱氢可逆性好的特点, 是一类具有潜在应用前景的新型储氢材料. 完成加氢-脱氢过程有两种方法: 电化学催化加氢和热催

化加氢. 苯和甲苯与在电极或过渡金属表面催化加氢有许多实验研究^[1-10], 发现苯在洁净的Pt(111)晶面上发生化学吸附, 并通过表面扩散形成有序排列. 然而, 苯分子在铂电极上究竟以何种方式吸附, 吸附过程是如何进行的是很值得探讨的问题. 另外, 电催化加氢是在电解质存在下进行的, 不同的电解

* Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (G2000026407).

** Corresponding author, Tel: 010-89733733, Email: daxiw@163bj.com

Received 19 March 2004; in final form 30 June 2004.

液导电率有异,对电催化加氢速度乃至加氢机理都有很大的影响.深入研究这些影响因素,为寻找较好的电催化加氢电极和电解液具有十分重要的意义.

电催化苯加氢已有一些实验研究^[1-10],但理论研究较少^[11-15],作为电催化加氢的第一步:苯与在电极表面的化学吸附过程及其溶剂效应的量子化学研究尚未见报道.本工作是采用量子化学方法计算苯与铂的吸附作用能及其溶剂的影响,拟为寻找较好的电极材料和电解液提供有用的信息.

2 计算模型和方法

电催化加氢反应从宏观上看是用电极作为催化

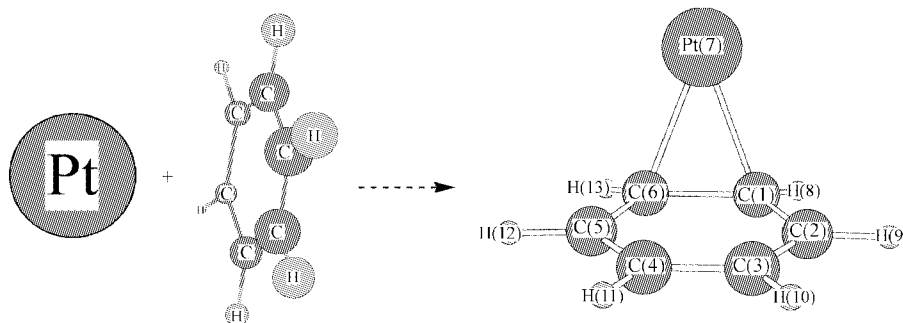


图1 化学吸附模型

Fig. 1 Model of chemical adsorption

3 计算结果

对上述拟定的初始模型按第一种方案计算得到了无水 and 有水溶剂效应下的吸附位能曲线(见图2,图中以各单点能量的尾数绘图,体系总能量为 $E - 9.2237 \times 10^5$ kJ)和相应吸附末态(AFS)的构型(见图3)、分子总能量、分子轨道系数、前线分子轨道能量等结果.

4 讨论

4.1 始态的电子结构性质

计算结果表明考虑水溶剂效应对反应物苯和铂的平衡几何构型、电荷分布等均无影响.如苯环的C-C和C-H键长在两种情况下均为0.1390和0.1080 nm.苯环的C原子上都是带有 -3.5068×10^{-20} C的净电荷,H原子都带有 3.5068×10^{-20} C正电荷.前线分子轨道(FMO)系数及能量均相同.这可能是因为苯的高度对称性(偶极矩为零),在苯周围的溶剂作用可看成是一种平均势场作用,溶剂效应因苯环的对称性而相互抵消,最终显示出无影响.

剂经通电来完成.从微观角度上分析是苯分子在电极表面与电极材料的某个金属原子进行电化学反应,进而发生催化加氢反应.铂是电化学中常用的电极材料,故我们选用铂原子为电催化材料.作为一种理论模拟探索,我们拟定铂与苯环平面碳原子间的距离(R_{Pt-C})为化学吸附反应坐标,以逐减其值来模拟吸附过程计算吸附位能曲线(见图1).计算中考虑无水 and 有水溶剂效应的两种模式,后者采用“PCM”方案计算.对铂原子取 $5d^{10}6s^0$ 的电子态.

采用从头算 GAUSSIAN 98 程序中的 B3LYP/LanL2DZ 方法对该模型进行全优化计算.

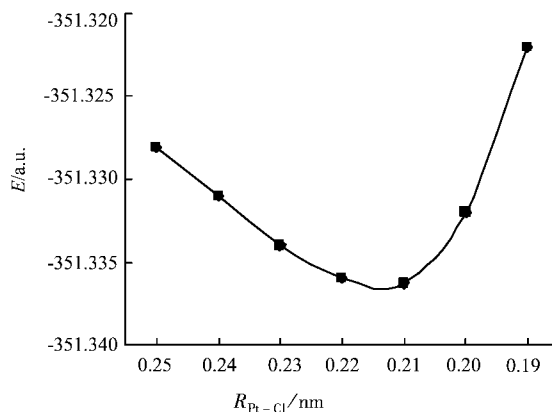


图2 化学吸附作用位能曲线

Fig. 2 Potential curve of chemical adsorption on Pt and benzene

仔细分析苯和铂的FMO性质发现,苯的HOMO和LUMO分别是 π -MO和 π^* -MO,主要由C原子的 $2p_z$ 轨道构成;Pt原子的HOMO主要由d轨道构成,LUMO则主要由它的s轨道组成.Pt的LUMO和 C_6H_6 的HOMO能量差为0.105 a. u..Pt的HOMO和 C_6H_6 的LUMO能量差则为0.188 a. u.,根据前线分子轨道作用原则,预示 C_6H_6 的HOMO将和Pt的LUMO作用形成吸附态.

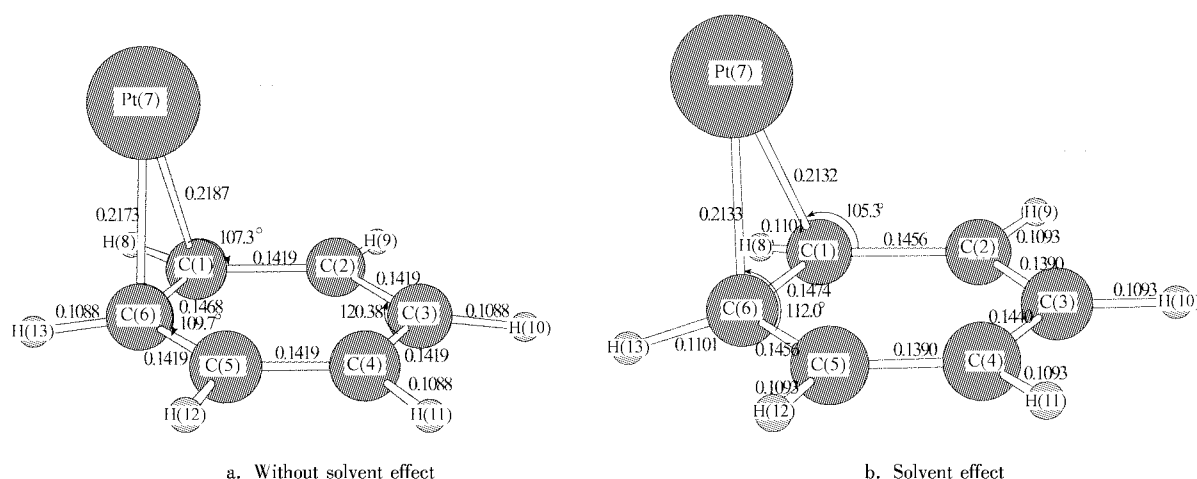


图 3 化学吸附态的构型 (nm)

Fig. 3 The geometries of adsorption state (nm)

4.2 吸附态的结构性质和作用能

4.2.1 平衡几何构型. 由图 3 可见, 对无溶剂效应的吸附态经全优化计算后, Pt 原子自动与 C₁ 和 C₆ 两个原子结合, 形成的键长分别为 0.2187 和 0.2173 nm, 比 Pt 和 C 原子共价半径之和 (0.130 + 0.077) nm 稍长, Pt₇ 与 C₁ 和 C₆ 形成了等腰三角形的络合物 (见图 3a), 并具有一定的对称性. Pt 的键角 $\angle C5C6Pt7$ 和二面角 $\theta_{C4-C5-C6-P7}$ 分别为 109.7° 和 -76.1°. Pt₇ 实际上与苯形成了 η^2 型 π 键络合物, 苯环仍为闭合的共轭体系. 当有水溶剂效应时, 全优化计算后 Pt 原子也自动与 C₁ 和 C₆ 两个原子相连, 两个 C-Pt 键键长几乎相等, 分别为 0.2132 和 0.2133 nm, 也是 η^2 型 π 键络合物. 但与无水溶剂效应相比, 键长和键角均有些不同. C-Pt 键稍短, 苯环的 C-C 和 C-H 键都有所增长 (见图 4). 键角和二面角都比无溶剂作用时有所增加, 例如, 键角

$\angle C5C6Pt7$ 和二面角 $\theta_{C4-C5-C6-P7}$ 分别为 112.0° 和 -77.3°. 显示出一定的水溶剂效应.

4.2.2 电子结构性质. 在无溶剂作用时, 末态碳原子上的净电荷分布因分子结构的对称性而使电荷分布具有对称性, Pt 原子上的净电荷为 $-0.3733 \times 10^{-20} C$, C₁/C₆、C₂/C₅、C₃/C₄ 原子对上的净电荷大致相同 (详见表 1). 其中, 与铂相连的 C₁/C₆ 原子电荷最多 ($-5.2129 \times 10^{-20} C$). 这可认为是因铂原子的 d 轨道反馈给 C₁/C₆ 碳原子的结果. 在有溶剂作用时, 分子结构仍具有较好的对称性, 苯环上的原子净电荷也呈对称性分布, C₁/C₆ 原子所带电荷分别为 $-6.4176 \times 10^{-20} C$ 和 $-6.4208 \times 10^{-20} C$, C₃/C₄ 所带电荷分别为 $-4.7003 \times 10^{-20} C$ 和 $-4.7019 \times 10^{-20} C$. 电荷量比无水溶剂的情况大, 这表明水溶剂效应使 Pt 原子的 d 轨道与苯环的 π 轨道有更强的反馈作用.

表 1 吸附态的原子净电荷 $Q(10^{20}/C)^a$ Table 1 The net charge $Q(10^{20}/C)$ of transition state and final state^a

| C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | Pt7 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------------------|---------|
| -6.4176 | -4.0434 | -4.7003 | -4.7019 | -4.0370 | -6.4208 | -0.0128 |
| -5.2129 | -2.6737 | -3.4491 | -3.4059 | -2.8227 | -5.3731 | -0.3733 |
| H8 | H9 | H10 | H11 | H12 | H13 | |
| 5.7848 | 4.6009 | 4.7772 | 4.7788 | 4.6009 | 5.7912 | |
| 4.7195 | 3.4876 | 3.4699 | 3.4635 | 3.5260 | 4.6474 ^b | |

a. The atom sequence is same as in Fig. 1 in initial state, the charge on all C atom is $-3.5068 \times 10^{-20} C$ and on all H atom is $3.5068 \times 10^{-20} C$. the charge on Pt is zero. AS represent chemical state.

b. The results without solvent effect in brackets.

仔细分析分子轨道系数发现, HOMO 轨道系数主要由铂的 5d 轨道所贡献, LUMO 主要由 Pt 的 2s 和 3s 轨道所贡献. 由于 s 轨道是内层, 能量比较低, 因此 LUMO 反应活性较 HOMO 低. 这意味着在铂电极催化加氢过程中, 由铂原子的 HOMO 上的电子迁移发生反应, 起到催化加氢作用.

4.2.3 吸附作用能. 通过计算得到无水 and 有水溶剂效应下的吸附作用能分别为 -149.6535 kJ/mol 和 -202.1635 kJ/mol. 末态的总能量变得更小 (9.2248×10^5 kJ), 比无水溶剂作用下的总能下降了 -52.15 kJ/mol (见表 2), 从吸附作用能的方面也显示出一定的溶剂效应. 计算得到溶剂效应为 -31.52 kJ/mol.

表 2 化学吸附末态 (AFS) 的有关能量^a

Table 2 The relational energy of chemical adsorption final state^a

| Total energy /(10^5 kJ) | Adsorption energy /(kJ/mol) | solvation energy /(kJ/mol) | Dipol moment /Debye |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| -9.2248 | -202.1635 | -31.5200 | 0.6512 |
| -9.2241 | -149.6535 | — | 1.1495 ^b |

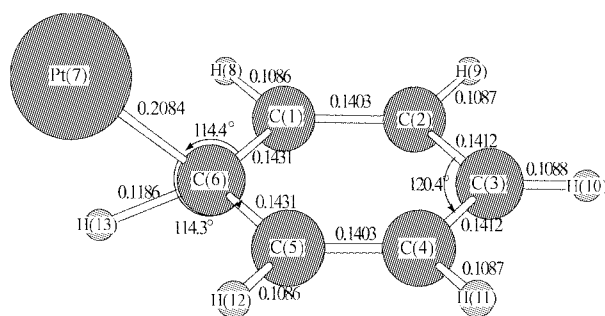
a. Adsorption energy were found out by difference between the energy of chemical adsorption state and the energy of initial state.

AFS represent chemical adsorption final state.

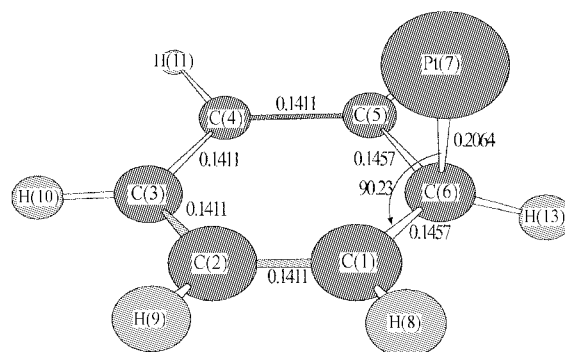
b. The results without solvent effect in brackets.

4.3 铂在苯环上转移过渡态的结构性质和活化能

4.3.1 铂在苯环上转移过渡态的计算. 由全优化计算的吸附末态可见, 铂与苯环的 C1 和 C6 形成了 $\eta^2-\pi$ 络合物. 计算发现铂也可与苯环的 C5 和 C6 形成 $\eta^2-\pi$ 络合物. 这可能是铂处于苯环的 π 轨道上可发生迁移, 这也反映出铂在苯环上吸附的另一种性质. 为考察铂由 C1 和 C6 原子作用转移到与 C6 和 C5 原子作用的难易, 我们拟定这两种吸附态分别为始态和末态, 采用 QST2 方法自动搜寻得到了无水 and 有水溶剂效应下铂在苯环上转移的过渡态 (TS, 见图 4). 此时, Pt 只与 C6 形成 Pt-C6 单键, 对这个过渡态作振动分析发现这两种模式下 Pt 转移的过渡态有且仅有一个负本征值, 它们分别为 -87.18 和 -170.23 cm^{-1} , 表明确实是 Pt 转移过渡态. 对有水溶剂效应的过渡态采用内禀坐标 (IRC) 方法, 并以程序默认的质量加权内坐标计算沿反应路径的正负方向各单点结构的能量, 得到铂迁移过程的位能曲线 (见图 5).



a. Without solvent effect (Imaginary frequencies -87.18 cm^{-1})



b. Solvent effect (Imaginary frequencies -170.23 cm^{-1})

图 4 过渡态的构型 (nm)

Fig. 4 The geometries of transition state (nm)

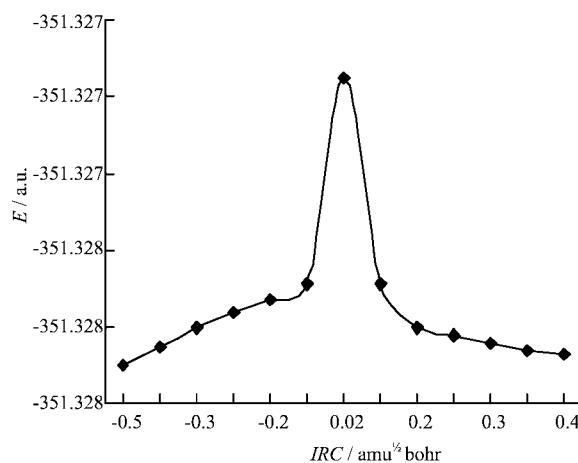


图 5 铂在苯上转移的位能曲线

Fig. 5 Potential curve of the transfer Pt on benzene

4.3.2 构型性质和活化能. 由过渡态结构图 4a 可见, 形成过渡态后, 与 C1 和 C6 两个原子相连的 Pt 原子只与 C6 原子结合形成 Pt-C 单键, 键长和键角相对于苯分子有较小的变化. 如 C1-C6 键和 C5-C6 键均为 0.1431 nm, C6-H13 为 0.1187 nm. 键角 $\angle C5-C6-Pt7$ 为 114.3° . 二面角 $\theta_{C4-C5-C6-Pt7}$ 为 -137.0° . 表明此时的 C6 原子趋向于以 sp^3 杂化价

态存在,苯环的 π 共轭体系有一定程度的破坏,这似乎有些不太合理. 当考虑水溶剂效应后情形有些变化,过渡态的 C6-Pt 键长为 0.2064 nm,比无水溶剂时略短,而苯环的 C-C 键和 C-H 键长都略有伸长(见图 4b). 优化的键角 $\angle C5-C6-Pt7$ 为 90.2° ,二面角 $\theta_{C4-C5-C6-Pt7}$ 为 -95.9° . C-Pt 键几乎垂直于苯环平面上,表明此时 C6 原子大体以 sp^2 杂化价态存在, Pt 与苯的 π 轨道作用,苯环仍为闭合共轭体系,表明考虑水溶剂效应后得到吸附态更合理.

由过渡态的能量与始态的能量差求得无水溶剂作用下铂转移的活化能为 61.25 kJ/mol. 由同样的方法计算得到有水溶剂作用下铂转移的活化能和程序自动计算的溶剂化能,它们分别为 70.84 和 -34.82 kJ/mol,表明水溶剂参与作用使铂转移难度略有增加,显示出一定的溶剂效应.

4.3.3 电子结构性质. 比较表 1 电荷数据可发现,无溶剂作用下过渡态的苯环碳原子上的电荷比苯的电荷有所减小,而铂原子上和与铂原子相连的 C6 原子的净电荷略有增加,分别为 -1.8231×10^{-20} C 和 -5.2610×10^{-20} C. C6 原子带有 -5.2610×10^{-20} C 的净电荷. 这似乎也是归因于 Pt 原子的 d_{xy} 轨道与苯环的 π 轨道作用, Pt 原子 5d 轨道上的电子反馈于苯环的 π 轨道,致使与 Pt 直接相连的 C6 原子的净电荷略有增加. 考虑溶剂效应后,各原子上的净电荷量都有所下降. Pt 原子上的净电荷更少 (-0.7513×10^{-20} C,见表 1),这也应理解为水溶剂对吸附过渡态结构作用的结果.

5 结论

苯在铂上的化学吸附作用是自发过程;计算得到在无水溶剂和有水溶剂下的吸附作用能分别为 -149.6535 和 -202.1635 kJ/mol,在水溶剂作用下的溶剂化能为 -31.52 kJ/mol;考虑水溶剂影响后吸附作用能降低,展示出明显的溶剂效应. 由 QST2

方法得到了无水溶剂和有水溶剂下铂在苯环上转移的过渡态,并被振动分析得到的负本征值所证实. 计算无水溶剂和有水溶剂下铂转移的活化能分别为 61.25 和 70.84 kJ/mol,水溶剂参与作用使铂转移难度略有增加,计算的溶剂化能为 -34.82 kJ/mol.

参考文献

- [1] Fischer T E, Kelemen S R, Bonzel H P. *Sur. Sci.*, 1977, **64**: 157
- [2] Lehwald S, Ibach H, Demuch J E. *Sur. Sci.*, 1978, **78**: 577
- [3] Somers J, Bridge M E, Lloyd D R, McCabe T. *Sur. Sci. Lett.*, 1987, **L167**:
- [4] Johnson K, Erhammer S B, Titmuss S, King D A. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**: 9539
- [5] Gland J L, Somoraji G A. *Surf. Sci.*, 1974, **41**: 387
- [6] Campell J M, Seimanides S, Campell C T. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 815
- [7] Kryachko E S, Arbuznikov A V, Hendrickx M F A. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 3557
- [8] Ogletree D G, Van Hove M A, Somoraji G A. *Surf. Sci.*, 1987, **183**: 1
- [9] Zebisch P, Stichler M, Trischberger P, Weineck M, *et. al.* *Sur. Sci.*, 1998, **396**: 61
- [10] Xu C, Tsai Y L, Koel B E. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 585
- [11] Majumdar D, Roszak S, Alsubramanian K B. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**: 23
- [12] Ddedieu A. *Chem. Rev.*, 2000, **100**: 543
- [13] Saeys M, Franc M, Reyniers O, Neurock M, Marin G B. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 3844
- [14] Saeys M, Franc M, Reyniers O, Marin G B. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 7489
- [15] Roszak S, Balasubramanian K. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **234**: 101