铜镁铝三元水滑石的姜-泰勒效应

刘 娇 姚 萍 倪哲明* 李 远 施 炜

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 先进催化材料实验室, 杭州 310032)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT), 用 CASTEP 程序模块, 对类水滑石($\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$, $x=0-3$)周期性模型进行几何全优化, 通过分析各体系的结构参数、电子排布、氢键、Mulliken 电荷布居、结合能, 总结出体系中的姜-泰勒效应和结构稳定性规律. 结果表明, 姜-泰勒效应不仅存在于 d 轨道未排满的 Cu^{2+} 中, 在 p 轨道未排满的 Mg^{2+} 中也可能存在, 且未饱和的 d, p 轨道共同影响着金属离子姜-泰勒畸变的大小. 在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 中, 铝八面体和镁八面体分别以稳定的拉长的八面体形式存在. 而随着 Cu^{2+} 的增加, 铜八面体逐渐从压扁的八面体向稳定的拉长的八面体形式转变, 体系获得了逐渐增多的姜-泰勒稳定化能. 总体上, 随着 Cu^{2+} 的增加, 体系中姜-泰勒效应导致的畸变使主客体间的氢键和静电作用力均有减弱趋势, 且体系的结合能绝对值逐渐减小, 故体系稳定性下降. 这有助于从理论上进一步认识含铜水滑石的姜-泰勒效应.

关键词: 水滑石; 姜-泰勒效应; 密度泛函理论; 结合能; Mulliken 布居
中图分类号: O641

Jahn-Teller Effect of Cu-Mg-Al Layered Double Hydroxides

LIU Jiao YAO Ping NI Zhe-Ming* LI Yuan SHI Wei

(Laboratory of Advanced Catalytic Materials, College of Chemical Engineering and Materials Science,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: We propose a periodic interaction model for the layered double hydroxides, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0-3$). Based on density functional theory, the geometries of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ were optimized using the CASTEP program. The Jahn-Teller effect and the stability were investigated by analyzing the geometric parameters, electronic arrangement, hydrogen-bonding, charge populations, and binding energies. The results show that the Jahn-Teller effect exists in the unfilled Cu^{2+} d orbital and also exists in the unfilled Mg^{2+} p orbital. The two orbitals affect the Jahn-Teller distortion of the metal ions. In $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$, both aluminum and magnesium exist in stabilized octahedral forms. With an increase of Cu^{2+} in the layer the octahedral of copper changes from a flat configuration to a stable elongated configuration and the Jahn-Teller stabilization energy of the system gradually increases. In general, with an increase of Cu^{2+} in the layer the distortion caused by the Jahn-Teller effect weakens hydrogen-bonding and the electrostatic interactions between the host layer and the guest. The absolute value of the binding energy decreases and the chemical stability of the system decreases as well. This allows us to theoretically understand the Jahn-Teller effect better for the synthesis of copper-containing LDHs.

Key Words: Layered double hydroxide; Jahn-Teller effect; Density functional theory; Binding energy; Mulliken population

1 引言

层状双羟基阴离子粘土俗称水滑石(LDHs),它具有特殊的结构和性质。铜是常用的催化活性组分,故含铜LDHs及其衍生物被广泛用在各种催化反应中,¹⁻³如合成安息香异丙醚反应、⁴高氯酸铵的热分解反应、⁵丙炔催化加氢反应、^{6,7}甲烷催化燃烧反应⁸等。但作为独立的二价金属阳离子, Cu^{2+} 很难进入LDHs层板内,会形成扭曲的八面体结构而生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 沉淀。^{9,10} Cu^{2+} 不同于其它二价金属阳离子的特殊性在于 Cu^{2+} 的姜-泰勒效应,为从本质上探究 Cu^{2+} 的姜-泰勒效应,解释不同的铜离子配比对LDHs微观结构及稳定性的影响,有必要利用计算机模拟技术。

密度泛函理论可以用来计算LDHs体系的结构参数、成键状况、作用能、电子密度,以及分子间交互作用的电子性质¹¹⁻¹⁹等。Wei等¹²以簇模型 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$ (M为 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 等金属阳离子)为基础,采用混合密度泛函B3LYP方法^{14,15}讨论了体系中姜-泰勒效应对结构参数的影响;接着,又采用密度泛函理论-赝势平面波法¹⁹对镁铝水滑石周期性模型各体系的阳离子组成、排列方式以及簇模型的堆积方式等进行了分析,探究了体系的结构和性质。本课题组²⁰也曾用密度泛函理论对三元水滑石($\text{Cu}_x\text{Zn}_{3-x}\text{Al-LDHs}$, $x=0-3$)周期性模型各体系的结构参数、氢键、Mulliken电荷布居、结合能等进行分析,研究了体系的畸变结构和稳定性。

基于以上基础,本文采用密度泛函理论探究 Cu^{2+} 的姜-泰勒效应。为缓解 Cu^{2+} 的姜-泰勒效应对层板畸变的影响,我们将 Cu^{2+} 掺杂进典型的镁铝水滑石中,从而形成三元含铜LDHs($\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$,

$x=1-3$)。通过从理论上分析并解释体系的姜-泰勒效应,为进一步设计和制备多种具有姜-泰勒效应的金属氧化物提供理论参考。

2 计算模型和方法

本文选取 $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8^+$ 为主体层板, NO_3^- 为客体阴离子并处于Hcp-Al位且平行地置于两层板的中间(俯视时, NO_3^- 上的三个氧原子所形成的三角形处于层板铝原子上的三个羟基氢所形成的三角形内部),^{21,22}以2H堆积模式²³构建了镁铝水滑石 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2$ 模型,如图1(a, a')所示。采用先前工作中对水滑石体系较适用的计算方法:^{17,18,24}选用CASTEP程序模块,²⁵在LDA-CA-PZ基组水平²⁶对模型进行几何全优化,原子电子采用超软赝势¹⁶进行计算,计算精度为Medium,自洽场计算的误差为 $2 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$,能带结构在布里渊区 k 矢量的选取为 $4 \times 4 \times 1$,截止能量为330.0 eV,基态能量选用Pulay密度混合算法,²⁷整体电荷数为0,同时优化晶胞,优化后的微观结构及氢键作用模型如图2(a)所示。在此基础上,逐步用 Cu^{2+} 取代层板上的 Mg^{2+} ,共构建了5个不同摩尔比或排布方式的 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al}(\text{OH})_8\text{NO}_3$ (记作 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=1-3)$),模型如图1(b, b', c, c', d)所示。通过对其进行几何全优化,优化后(b) $\text{CuMg}_2\text{Al-LDHs-1}$ 体系的能量($-1712399.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)低于(b') $\text{CuMg}_2\text{Al-LDHs-2}$ 体系的能量($-1712398.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), (c) $\text{Cu}_2\text{MgAl-LDHs-1}$ 体系的能量($-1786570.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)低于(c') $\text{Cu}_2\text{MgAl-LDHs-2}$ 体系的能量($-1786562.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),说明在相同 $\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比的情况下,层板上 Cu^{2+} 与 Mg^{2+} 交错排列的构型比较稳定。故我们选择其中最稳定的四种不

图1 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 主客体计算模型

Fig.1 Host-guest calculation models of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$

Mg₃Al-LDHs (system 1) CuMg₂Al-LDHs (system 2) Cu₂MgAl-LDHs (system 3) Cu₃Al-LDHs (system 4)

图2 Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)优化构型和层间氢键分布

Fig.2 Optimized geometrical structures and the distribution of hydrogen-bonding between layers of Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)

Short dashed line denotes the hydrogen-bonding between host and guest.

同Cu²⁺/Mg²⁺摩尔比体系如图1(a, b, c, d)用于计算, 将优化后的(a)记作1号体系(Mg₃Al-LDHs), (b)记作2号体系(CuMg₂Al-LDHs), (c)记作3号体系(Cu₂MgAl-LDHs), (d)记作4号体系(Cu₃Al-LDHs).

3 结果与讨论

3.1 结构参数分析

表1为Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)体系优化后的结构参数. 晶胞参数 c 值(层间距 $d_c=0.5c$)为层板厚度和层间通道大小的加和, 故其值不仅受到层板中金属离子半径的影响, 还受到主客体间作用力大小的影响.²⁸ 表2中列出了Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)体系优化后主要键长的平均值. 由表2可见, 1号体系

的最长键是 l_{Mg-O} , 2-4号体系的最长键是 l_{Cu-O} , 故其在决定体系层板厚度中起一定作用. 从1号到4号体系, 它们最长键的键长逐渐增加, 1-3号体系的 c 值逐渐上升, 到4号体系时却明显下降. 这可能是由于在Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs体系中镁的电荷布居为 $1.680e-2.010e$, 铜的电荷布居为 $0.520e-0.863e$, 即镁的电荷布居大于铜的电荷布居, 故从1号到3号体系, 随着铜取代镁的增加, 层板电荷密度随之减小, 削弱了层板正电荷与层间阴离子间的静电引力, 使层间通道增大, c 值增加; 而在4号体系中随着LDHs体系中Cu²⁺掺杂的增多, 体系的畸变程度变大, 为缓解这种不稳定性, 主客体相互靠近以获得更多的主客体作用力, 从而维持体系的相对稳定性.

表1 Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)

System	Lattice length/nm			Lattice angle/(°)			
	a	b	c	α	β	γ	$\Delta\theta_{\alpha+\beta+\gamma}$
Mg ₃ Al-LDHs (system 1)	0.61301	0.61284	1.51414	90.001	89.993	119.948	0.060
CuMg ₂ Al-LDHs (system 2)	0.60755	0.60610	1.51721	89.997	90.010	118.182	1.831
Cu ₂ MgAl-LDHs (system 3)	0.62136	0.62064	1.52343	90.017	89.992	121.923	1.207
Cu ₃ Al-LDHs (system 4)	0.63762	0.58015	1.50299	90.400	89.585	117.211	3.604

$\Delta\theta_{\alpha+\beta+\gamma}$: the deviation value between the sum of lattice angles α, β, γ and the ideal lattice angles ($\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$)

表2 Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)的优化键长

Table 2 Optimized bond length of Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)

System	l_{Al-O}/nm	l_{Mg-O}/nm	$l_{Cu-O(S)}/nm$	$l_{Cu-O(L)}/nm$	l_{Cu-O}/nm	l_{O-H}/nm	l_{N-O}/nm
Mg ₃ Al-LDHs (system 1)	0.19030	0.20755	—	—	—	0.09866	0.12697
CuMg ₂ Al-LDHs (system 2)	0.18931	0.20721	0.18992	0.21707	0.20802	0.09876	0.12697
Cu ₂ MgAl-LDHs (system 3)	0.18951	0.20684	0.19618	0.23261	0.20833	0.09895	0.12699
Cu ₃ Al-LDHs (system 4)	0.18927	—	0.19360	0.24337	0.21019	0.09921	0.12705

$l_{Cu-O(S)}$: average bond length of short Cu—O bonds, $l_{Cu-O(L)}$: average bond length of long Cu—O bonds,

l_{Cu-O} : average bond length of all the Cu—O bonds

表3 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 的Cu—O键长
Table 3 Cu—O bond length of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$

System	$l_{\text{Cu-O1}}/\text{nm}$	$l_{\text{Cu-O2}}/\text{nm}$	$l_{\text{Cu-O3}}/\text{nm}$	$l_{\text{Cu-O4}}/\text{nm}$	$l_{\text{Cu-O5}}/\text{nm}$	$l_{\text{Cu-O6}}/\text{nm}$
$\text{CuMg}_2\text{Al-LDHs}$ (system 2)	0.18989	0.18995	0.21517	0.21555	0.21871	0.21885
$\text{Cu}_2\text{MgAl-LDHs}$ (system 3)	0.19206	0.19215	0.19945	0.20082	0.23211	0.23301
$\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$ (system 4)	0.18828	0.19190	0.19458	0.19964	0.23975	0.24698

晶胞参数 a 和 b 值的大小主要归因于不同层板金属离子半径对其的影响,²⁸即在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系中,主要是与晶胞棱上的Al—O/Mg—O/Cu—O键长大小相关。

从晶胞角度 α 、 β 、 γ 与理想六方晶胞角度($\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$)的偏离值之和 $\Delta\theta_{\alpha+\beta+\gamma}$ 中可以看出,1号、2号、3号、4号体系的晶胞畸变程度有变大趋势。1号体系并无掺杂 Cu^{2+} ,故其晶型最好;2号体系的晶胞畸变程度反而大于3号体系,这是因为2号体系的 Cu^{2+} 排在晶胞顶点位置,其畸变直接影响晶胞的畸变情况;4号体系的二价阳离子全部是 Cu^{2+} ,姜-泰勒效应最显著,故其畸变最大。

3.2 姜-泰勒效应分析

1937年,姜(Jahn, H. A.)和泰勒(Teller, E.)指出:在对称的非线性分子中,如果一个体系的基态有几个简并能级,则是不稳定的,体系一定要发生畸变,使一个能级降低,以消除简并性,这就是姜-泰勒效应。²⁹若失去的是 d_{z^2} 上的电子,则会变成压扁的八面体构型;若失去的是 $d_{x^2-y^2}$ 上的电子,则会变成拉长的八面体构型。²⁹

表3列出了 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系中铜配位体的键长(以上层板为例)。从表中可看出,2号体系中的六个Cu—O键出现了两短键四长键的分化,为典型的压扁的八面体;3号体系中的Cu—O键出现了四短键两长键的分化形式,相比2号体系,它的其中两个长键变短,而另两个长键变长;4号体系中的六个Cu—O键,相比3号体系,它的四个短键变得更短,两个长键变得更长,最终出现了四短键两长键的分化,为典型的拉长的八面体。实验证明,铜的六配位配合物以拉长的八面体形式稳定存在,这是因

为在无其它能量因素影响时,形成两条长键四条短键比形成两条短键四条长键的总键能要大。²⁹故从2号到4号体系,铜八面体配合物获得了逐渐增多的姜-泰勒稳定化能,有利于缓解畸变导致的不稳定性的影响。另外在铝配位体中,1号体系中各个Al—O键长值相差不大,从2号到4号体系,Al—O键长出现了长短之分,为四个共面的短键和两个与该面垂直的长键。总体上,从1号到4号体系,Al—O长键依次增加(0.19046, 0.19062, 0.19786, 0.19856 nm),其短键依次减小(0.19023, 0.18866, 0.18534, 0.18463 nm),故在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=1-3$)体系中,铝的六配位配合物逐渐向拉长的八面体形式转化并稳定存在于层板中。在镁配位体中,1号体系的Mg—O键长先出现长短之分,为四个共面的短键和两个与该面垂直的长键,即在典型的镁铝水滑石中,镁的六配位配合物是以拉长的八面体形式存在的。从1号到3号体系,Mg—O键长没有明显变化,铜的加入对其影响不大。

对于金属离子的角度畸变程度,可用 $\Delta\theta_{\text{OMO}}(\text{M}$ 为Cu、Mg、Al)来衡量,即层板中每一个金属原子与其相配位的氧原子所形成的共12个角 θ_{OMO} 跟理想六配位角度(90°)的绝对差值的平均值。 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系中的 Cu^{2+} ,3d轨道电子为 $9.423e-9.430e$,为不饱和的 $10e$ 状态,故产生了姜-泰勒畸变。由表4可见,从2号到4号体系, $\Delta\theta_{\text{OCuO}}$ 逐渐变大,是由于 Cu^{2+} 的3d轨道电子依次减小,逐渐远离饱和的 d^{10} 状态,故所获得的姜-泰勒稳定化能逐渐增多。另外,在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系中,无d轨道电子的镁和铝配合物也有一定程度的角度畸变,且 $\Delta\theta_{\text{OMgO}}$ 值仅略低于 $\Delta\theta_{\text{OCuO}}$ 值(2号体系中 $\Delta\theta_{\text{OMgO}}$ 值略高于 $\Delta\theta_{\text{OCuO}}$ 值)。据

表4 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 体系中的金属畸变角及原子的轨道布居
Table 4 Distortion angle and atomic orbital populations of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$

System	$\Delta\theta_{\text{OAlO}}/^\circ$	$\Delta\theta_{\text{OMgO}}/^\circ$	$\Delta\theta_{\text{OCuO}}/^\circ$	Orbital population/e				$\Delta\theta_{\text{OMO}}/^\circ$
				Al 3p	Mg 2p	Cu 4p	Cu 3d	
$\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$ (system 1)	5.337	8.850	—	1.03	5.91	—	—	7.972
$\text{CuMg}_2\text{Al-LDHs}$ (system 2)	4.719	9.141	9.086	0.98	5.79	0.50	9.430	8.022
$\text{Cu}_2\text{MgAl-LDHs}$ (system 3)	4.421	9.926	10.745	0.91	5.68	0.37	9.425	8.889
$\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$ (system 4)	4.889	—	10.971	0.83	—	0.25	9.423	9.451

$\Delta\theta_{\text{OMO}}$: the system's average metal distortion angle

此推测, 不仅只有 d 轨道电子的不均匀排布会发生姜-泰勒畸变, p 轨道电子的不均匀排布也可能发生姜-泰勒畸变. 从理论上来说, p_x 、 p_y 、 p_z 中任一轨道上的电子缺失或者多余, 导致三个轨道的电子排布不相同, 相应轴上的 $M-O$ 键就会由于斥力的改变而缩短或者拉长, 从而导致畸变的产生.

故考虑体系中金属离子 d 轨道的不均匀排布、 p 轨道的不均匀排布及受周围配合物畸变的影响三方面因素, $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs$ 体系中金属配合物的畸变程度大小顺序为 $\Delta\theta_{OCuO} > \Delta\theta_{OMgO} > \Delta\theta_{OAlO}$; 且从 1 号到 4 号, 体系的平均金属畸变角 $\Delta\theta_{OMO}$ 逐渐增大, 说明体系获得了逐渐增多的姜-泰勒稳定化能, 有利于体系的稳定性. 但姜-泰勒稳定化能仅能部分缓解由其畸变带来的结构不稳定的影响,²⁰ 故最终导致体系的稳定性下降.

3.3 作用力分析

3.3.1 氢键网络分析

氢键是氢原子与电负性的原子 X 共价结合时, 共用的电子对强烈地偏向 X 的一边, 使氢原子带有部分正电荷, 能再与另一个电负性高而半径较小的原子 Y 结合, 形成的 $X-H\cdots Y$ 型的键. 不仅同种分子之间可以存在氢键, 某些不同种分子之间也可能形成氢键. 一般情况下氢键具有饱和性和方向性, 且氢键的键长越短, 键角越接近于 180° , 氢键的强度越强.

在 $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs$ 体系中层间阴离子电负性较强的原子并不只与层板上的一个羟基中的氢原子形成氢键, 而是与多个羟基上的氢原子形成多重氢键; 单个羟基氢原子还可与多个电负性原子形成多重氢键, 故 $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs$ 体系中存在复杂的氢键网络. 总体上, $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs$ 体系中的 NO_3^- 与层板形成两类氢键: (1) NO_3^- 上的氧原子与层板上的一 OH 形成的氢键, 记作 $O-H\cdots O$; (2) NO_3^- 上的氮原子与层板上的一 OH 形成的氢键, 记作 $O-H\cdots N$. 由图 3 可知, $O-H\cdots O$ 型氢键比 $O-H\cdots N$ 型氢键的键角更接近 180° , 键长更短, 故其氢键强度更

图3 $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)$ 中氢键的键长和键角的关系

Fig.3 Relationship between bond angle and bond length of hydrogen-bond contained in $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)$

■ $Mg_3Al-LDHs$, ● $Mg_2CuAl-LDHs$, ▲ $MgCu_2Al-LDHs$, ▼ $Cu_3Al-LDHs$

大. 此外, 随着 Cu^{2+} 取代的增加, 两种类型的氢键逐渐分散, 是由于从 1 号到 4 号体系, 金属的平均畸变角逐渐变大, 层板的金属畸变大小影响氢键分散程度, 即金属畸变越严重, 氢键越分散.

从 1 号到 4 号体系, $O-H\cdots O$ 型氢键的 $H\cdots O$ 键的平均键长分别为 0.18350, 0.18348, 0.18518, 0.18282 nm, $O-H\cdots N$ 型氢键的 $H\cdots N$ 键的平均键长分别为 0.24129, 0.24118, 0.23544, 0.24124 nm, 两种类型的氢键键长变化并不明显. 但由图 3 可看出, 这两类氢键均逐渐向图的下端偏移, 即氢键键角明显逐渐远离 180° . 故结合键长和键角的分析可知, 随着 Cu^{2+} 取代的增加, 氢键强度总体上逐渐减弱.

3.3.2 Mulliken 电荷布居分析

Mulliken 布居是 Mulliken³⁰ 提出的表示电荷在各组成原子之间分布情况的方法. 为了进一步分析 $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs$ 体系的作用力, 表 5 和表 6 列出了体系的 Mulliken 电荷布居(对上下的层板、客体阴离子、各原子及键的电荷布居作了平均处理).

$Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs$ 体系中铝的电荷布居为 $1.370e-1.660e$, 镁的电荷布居为 $1.680e-2.010e$, 铜的

表 5 $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)$ 的 Mulliken 电荷布居
Table 5 Mulliken atomic population of $Cu_xMg_{3-x}Al-LDHs(x=0-3)$

System	Charge population/e								
	Al	Mg	Cu	N	O(NO_3^-)	O($-OH$)	H	NO_3^-	layer
$Mg_3Al-LDHs$ (system 1)	1.370	1.680	—	0.550	-0.430	-1.103	0.400	-0.740	0.785
$CuMg_2Al-LDHs$ (system 2)	1.450	1.855	0.520	0.560	-0.433	-1.020	0.402	-0.740	0.755
$Cu_2MgAl-LDHs$ (system 3)	1.550	2.010	0.705	0.560	-0.433	-0.939	0.413	-0.740	0.750
$Cu_3Al-LDHs$ (system 4)	1.660	—	0.863	0.560	-0.433	-0.854	0.417	-0.740	0.750

表6 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 的 Mulliken 成键布居(e)
Table 6 Mulliken bond population of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$

System	Charge population/ e					
	N—O	H—O	Al—O	Mg—O	Cu—O	H $\cdots$ O H $\cdots$ N
Mg ₃ Al-LDHs (system 1)	0.680	0.572	0.420	-0.848	—	0.055 -0.050
CuMg ₂ Al-LDHs (system 2)	0.682	0.578	0.400	-0.913	0.263	0.052 -0.050
Cu ₂ MgAl-LDHs (system 3)	0.680	0.579	0.367	-0.982	0.210	0.057 -0.052
Cu ₃ Al-LDHs (system 4)	0.680	0.590	0.338	—	0.174	0.058 -0.049

电荷布居为 $0.520e-0.863e$, 说明在该体系中, 金属阳离子与其它阴离子的静电作用力大小顺序为: $\text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$; Al—O 间的重叠布居数为 $0.338e-0.420e$, Mg—O 间重叠布居数为 $-0.982e- -0.848e$, Cu—O 间的重叠布居数为 $0.174e-0.263e$, 说明键的强弱顺序为: $\text{Mg—O} > \text{Al—O} > \text{Cu—O}$. 据此可以解释, 天然矿物中存在水镁石和典型的镁铝水滑石, 而含铜水滑石则需人工合成, 含铜水滑石的稳定性较差.^{9,10,23} 故在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系中, Cu^{2+} 掺杂的越多, 体系的稳定性越差.

在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 体系层间引入阴离子 NO_3^- 后, 层板的电荷由 $1.00e$ 分别降为 $0.785e$, $0.755e$, $0.750e$, $0.750e$, 说明电子由层间客体阴离子向主体层板发生了部分转移. 总体上, 从 1 号到 4 号体系, 客体 NO_3^- 电荷均为 $-0.740e$, 而层板电荷有减小趋势, 故主客体间的静电作用力减弱.

3.3.3 结合能分析

$\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系 (包含客体阴离子 NO_3^-) 的结合能定义式如下:

$$\Delta E_{\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}} = E_{\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}} - (16E_{\text{H}} + 2E_{\text{N}} + 22E_{\text{O}} + 2E_{\text{Al}} + n_1E_{\text{Cu}} + n_2E_{\text{Mg}})$$

其中, $\Delta E_{\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}}$ 表示体系总的结合能, 反映了计算的体系的相对稳定性, $E_{\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}}$ 为 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系的能量, $E_{\text{H}} = -1174.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{N}} = -25288.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{O}} = -41376.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{Al}} = -5515.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{Cu}} = -130219.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{Mg}} = -93793.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为各原子的能量, n_1 为单个晶胞中铜原子的数目, n_2 为单个晶胞中镁原子

的数目, 结果列在表 7 中.

从表 7 可看出, 从 1 号到 4 号体系的结合能绝对值逐渐减小, 说明在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系中, 随着原有层板上 Cu^{2+} 的增加, 体系的稳定性逐渐下降, 后续逐步用 Cu^{2+} 取代层板上 Mg^{2+} 的难度增加. 同时随着 Cu^{2+} 取代的增加, 虽然能带来部分姜-泰勒稳定化能, 但 Cu^{2+} 本身具有的姜-泰勒畸变会很大程度地影响层板的稳定性, 从而导致含铜水滑石体系的稳定性降低.

4 结 论

用密度泛函理论-赝势平面波法计算了 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 体系的结构参数和电子性质, 探讨了体系的姜-泰勒效应和结构稳定性规律.

在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 体系中, 由于未饱和的 d 、 p 轨道共同影响着金属离子姜-泰勒畸变的大小, 以及受周围配合物畸变的影响三方面因素, 使得金属镁的畸变角仅略小于铜的畸变角, 且随着 Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的增多, 体系的平均畸变角逐渐变大, 晶胞对称性变差. 其中, 铜八面体逐渐从压扁的八面体向稳定的拉长的八面体形式转变, 金属铝和镁配位体分别以稳定的拉长的八面体形式稳定存在.

在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 体系中有 $\text{O—H}\cdots\text{O}$ 型和 $\text{O—H}\cdots\text{N}$ 型两种氢键, 并随着 Cu^{2+} 的增加, 两种氢键强度逐渐变弱. 另外, 随着体系中 Cu^{2+} 的增加, 主客体间的静电作用力有减弱趋势. 总体上, 体系的结合能绝对值逐渐减小, 体系稳定性下降, 故在合成具有含铜的 LDHs 功能材料时, 应考虑层板金属离子本身存在的姜-泰勒效应, 总体上含铜量不宜过多.

表7 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$ 的结合能

Table 7 Binding energies of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}(x=0-3)$

System	$E_{\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta E_{\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Mg ₃ Al-LDHs (system 1)	-1580886.8	-27446.8
CuMg ₂ Al-LDHs (system 2)	-1652459.4	-26168.2
Cu ₂ MgAl-LDHs (system 3)	-1724034.6	-24892.2
Cu ₃ Al-LDHs (system 4)	-1795373.0	-23379.4

References

- (1) Kovanda, F.; Jiráková, K.; Ryměš, J.; Koloušek, D. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 71.
- (2) Centi, G.; Fornasari, G.; Gobbi, C.; Livi, M.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **2002**, *73*, 287.
- (3) Busca, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.;

- Patrono, P.; Pinzari, F.; Ramis, G. *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, *310*, 70.
- (4) Xie, X. M.; An, X.; Yan, K.; Wu, X.; Song, J. L.; Wang, Z. Z. *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, *19*, 77.
- (5) Liu, H. B.; Jiao, Q. Z.; Zhao, Y.; Li, H. S.; Sun, C. B.; Li, X. F.; Wu, H. Y. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1698.
- (6) Bridier, B.; Lopez, N.; Perez-Ramirez, J. *J. Catal.* **2010**, *269*, 80.
- (7) Bridier, B.; Hevia, M. A. G.; Lopez, N.; Perez-Ramirez, J. *J. Catal.* **2011**, *278*, 167.
- (8) Velu, S.; Swamy, C. S. *Appl. Catal. A-Gen.* **1996**, *145*, 141.
- (9) Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T. *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 159.
- (10) Morpurgo, S.; Jacono, M. L.; Porta, P. J. *Solid State Chem.* **1996**, *122*, 324.
- (11) Lu, R. Q.; Zhang, N. N. *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, *19*, 179.
- (12) Yan, H.; Lu, J.; Wei, M.; Ma, J.; Li, H.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Mol. Struct. -Theochem* **2008**, *866*, 34.
- (13) Becke, A. D. *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (14) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (15) Yan, H.; Wei, M.; Ma, J.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Chem. Phys. A* **2009**, *113*, 6133.
- (16) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- (17) Xu, Q.; Ni, Z. M.; Pan, G. X.; Chen, L. T.; Liu, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 601. [胥 倩, 倪哲明, 潘国祥, 陈丽涛, 刘 婷. 物理化学学报, **2008**, *24*, 601.]
- (18) Xu, Q.; Ni, Z. M.; Mao, J. H. *J. Mol. Struct. -Theochem* **2009**, *915*, 122.
- (19) Yan, H.; Wei, W.; Ma, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7369.
- (20) Ni, Z. M.; Yao, P.; Liu, X. M.; Wang, Q. Q.; Xu, Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, *31*, 2438. [倪哲明, 姚 萍, 刘晓明, 王巧巧, 胥 倩. 高等学校化学学报, **2010**, *31*, 2438.]
- (21) Liu, Y. H.; Guo, Y. H.; Wu, J. Y.; Liu, L. Y.; He, J.; Chen, B. H.; Pu, M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 1171. [刘亚辉, 郭玉华, 吴静怡, 刘灵燕, 何 静, 陈标华, 蒲 敏. 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 1171.]
- (22) Luo, Q. S.; Li, L.; Wang, Z. X.; Duan, X. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, *17*, 835. [罗青松, 李 蕾, 王作新, 段 雪. 无机化学学报, **2001**, *17*, 835.]
- (23) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- (24) Yao, P.; Ni, Z. M.; Xu, Q.; Mao, J. H.; Liu, X. M.; Wang, Q. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 175. [姚 萍, 倪哲明, 胥 倩, 毛江洪, 刘晓明, 王巧巧. 物理化学学报, **2010**, *26*, 175.]
- (25) Segall, M. D.; Linda, P.; Probert, M.; Pickard, C.; Hasnip, P.; Clark, S.; Payne, M. *J. Phys. -Condes. Matter* **2002**, *14*, 2717.
- (26) Ceperley, D. M.; Aider, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
- (27) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- (28) Duan, X.; Zhang, F. Z. *Assembly and Function of Intercalative Materials*; Chemical Industry Press: Beijing, 2007; p 93. [段 雪, 张法智. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007: 93.]
- (29) Pan, D. K.; Zhao, C. D.; Zheng, Z. X. *The Structure of Matter*; Higher Education Press: Beijing, 1989; pp 329–330. [潘道皑, 赵成大, 郑载兴. 物质结构. 北京: 高等教育出版社, 1989: 329–330.]
- (30) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.