

УДК 544.15:544.723.3

ВАДИМ Э. МАТУЛИС, ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, О.А. ИВАШКЕВИЧ

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ СО С ПОВЕРХНОСТИ УГЛЯ**

CO molecule desorption from zigzag edge of graphitic plane has been investigated by means of quantum-chemical DFT calculations. Total energies of stationary points on potential energy surface were calculated using broken symmetry approach. It has been shown that this method allows calculating correctly the singlet states energy of reactants and products with weakly interacting unpaired electrons on different carbon centers. The three-stage pathway of CO desorption was found to be preferred, the calculated barrier height for the rate-determining step being 277 kJ/mol.

Газификация угля имеет важное промышленное значение, поэтому изучению ее механизма посвящено значительное количество работ [1–6]. Считается, что для процессов с участием кислорода и кислородсодержащих веществ (O_2 , CO_2 , H_2O) во многих случаях лимитирующей является стадия десорбции молекулы СО с поверхности угля. Полагают, что газификация в основном протекает на краях графитовых плоскостей, поскольку базальные грани значительно менее активные [1–6].

В настоящей работе выполнено квантовохимическое исследование механизма процесса удаления молекулы СО с зигзагообразного края графитовой плоскости.

Методика проведения расчетов

Квантовохимические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian-03 [7] в рамках теории DFT (функционал B3LYP [8]). Для расчета геометрических характеристик и полных энергий использовали базисный набор 6-31G*. Ранее [9] был использован этот уровень теории для моделирования процесса десорбции молекулы СО с зигзагообразного края графитовой плоскости, однако не был рассмотрен трехстадийный путь реакции, протекающий через переходное состояние TS2 (рис. 1).

Для моделирования зигзагообразного края поверхности графита с адсорбированным атомом кислорода была использована структура **1** (см. рис. 1). Можно предположить два механизма удаления СО из данной стартовой структуры [10]: путем одновременного увеличения длин связей r_1 и r_2 (одностадийный) и через промежуточное образование «комплекса» **2**, в котором молекула СО связана с краем плоскости графита (трехстадийный).

Для исследования возможности осуществления этих механизмов путем варьирования длин связей r_1 и r_2 (см. рис. 1) были выполнены квантовохимические расчеты трехмерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для синглетного состояния (использовали метод RB3LYP). При расчетах каждой точки ППЭ длины связей r_1 и r_2 фиксировали и проводили оптимизацию всех остальных внутренних координат. Структуры, соответствующие стационарным точкам на ППЭ, были установлены путем полной оптимизации геометрии и охарактеризованы расчетом колебательного спектра.

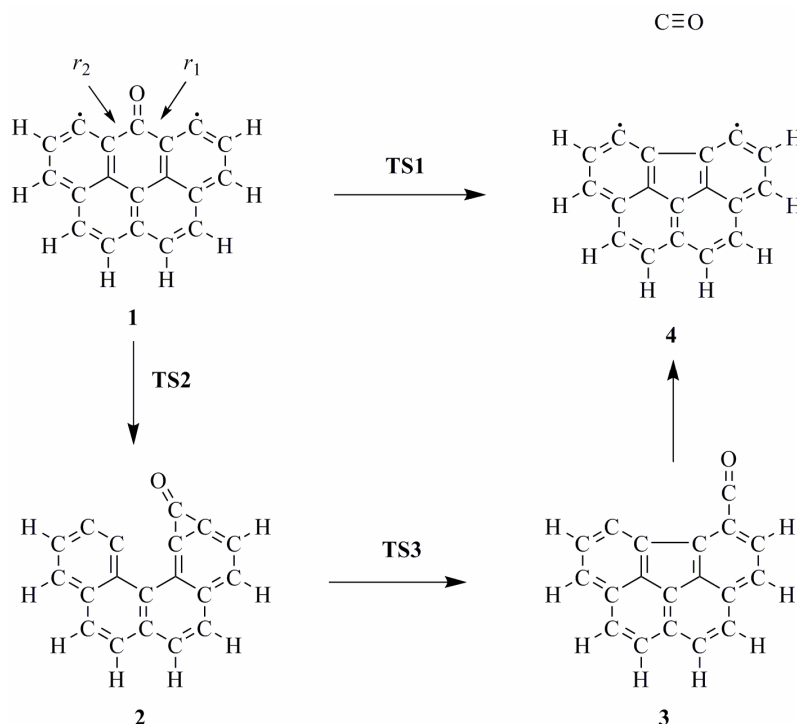


Рис. 1. Возможные пути удаления молекулы CO с зигзагообразного края графитовой плоскости

Очевидно, что структуры **1** и **4** (см. рис. 1) представляют собой бирадикалы, содержащие два практически невзаимодействующих неспаренных электрона. В работе [6] показано, что однопериодические методы дают неправильные результаты при расчетах волновых функций и энергий таких структур. К примеру, рассчитанные в рамках метода DFT с использованием функционала B3LYP энергии синглетного и триплетного состояний структуры **1** различаются на 189 кДж/моль [10]. Поэтому в настоящей работе для расчета полных энергий E синглетных состояний стационарных точек на ППЭ мы использовали метод нарушенной симметрии (broken symmetry).

Результаты и их обсуждение

Стационарные точки на ППЭ

На рассчитанной ППЭ (рис. 2) отчетливо видны два пути реакции, показанные на рис. 1. Прямому удалению молекулы CO из структуры **1** (одностадийный путь) соответствует заметно больший потенциальный барьер по сравнению с процессом превращения структуры **1** в **2** (см. рис. 2).

Согласно расчетам, выполненным в работе [10], молекула CO напрямую удаляется из структуры **2**, в то время как наши расчеты свидетельствуют о том, что удаление молекулы CO происходит через промежуточное образование структуры **3** (см. рис. 1).

Термодинамические и кинетические характеристики процесса

Результаты расчетов термодинамических и кинетических характеристик процесса десорбции представлены в таблице. Для сравнения здесь же приведены энергии триплетных состояний структур, соответствующих стационарным точкам на ППЭ, рассчитанные с использованием геометрий, полученных для синглетных состояний.

Полученные энергии синглетного и триплетного состояний структуры **1** практически одинаковы (различаются на 0,1 кДж/моль), что хорошо согласуется с результатами CASSCF-расчетов [6]. Таким образом,

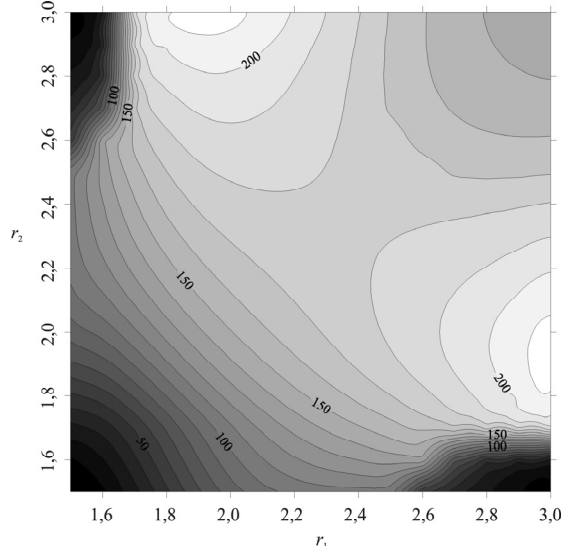


Рис. 2. Рассчитанная ППЭ для процесса удаления молекулы CO с зигзагообразного края графитовой плоскости (расчеты выполнены для синглетного состояния, значения энергии приведены в кДж/моль, а длин связей – в Å)

использованный нами метод нарушенной симметрии позволяет правильно описывать энергии синглетных состояний структур **1** и **4** и при этом требует значительно меньших затрат компьютерного времени по сравнению с методами CASSCF, использованными в работе [6].

Расчетные значения энергий стационарных точек на ППЭ процесса удаления молекулы СО с зигзагообразного края графитовой плоскости

Структура	ΔE , кДж/моль	
	Синглетное состояние	Триплетное состояние
1	0*	0
TS1	361	543
TS2	277	317
2	172	469
TS3	229	393
3	64	90
4	149	149

Примечание. Значение энергии синглетного состояния структуры **1** принято за ноль.

Энергии триплетных состояний других стационарных точек на ППЭ значительно выше энергий синглетных состояний, что указывает на малую вероятность пересечения ППЭ этих состояний. В связи с этим далее анализируется только ППЭ синглетного состояния.

Для одностадийного пути переходное состояние имеет энергию на 361 кДж/моль больше энергии структуры **1** (см. таблицу). Эта величина согласуется с экспериментально определенным диапазоном значений аррениусовской энергии активации процесса газификации угля, составляющим 330÷385 кДж/моль [3, 11]. Отметим, что рассчитанная в [10] энергия синглетного состояния структуры TS1 всего лишь на 177 кДж/моль больше энергии синглетного состояния реагентов (структура **1**).

Для трехстадийного пути лимитирующей является стадия миграции молекулы СО с образованием структуры **2** (см. таблицу). Рассчитанная величина энергетического барьера для этой стадии составляет 277 кДж/моль, что на 84 кДж/моль меньше соответствующего значения для одностадийного пути. Далее СО мигрирует, образуя структуру **3**, при этом происходит замыкание пятичленного цикла (см. рис. 1). Формирование связи С–С при замыкании цикла сопровождается выделением энергии, поэтому рассчитанное значение энергии соответствующего переходного состояния (TS3) меньше величины, вычисленной для структуры TS2.

* * *

Таким образом, в настоящей работе для расчета энергий структур, соответствующих стационарным точкам на ППЭ процесса удаления молекулы СО с зигзагообразного края графитовой плоскости, впервые был использован метод нарушенной симметрии. Показано, что данный метод позволяет правильно описывать энергии синглетных состояний структур реагентов и продуктов реакции, содержащих два практически не взаимодействующих неспаренных электрона. Результаты расчетов показывают, что предпочтительным является трехстадийный путь удаления молекулы СО (потенциальный барьер для скорость-лимитирующей стадии составляет 277 кДж/моль). Развитием выполненной работы будет использование предложенной модели для систем, состоящих из большего по сравнению со структурой **1** числа шестичленных циклов, что позволит определить, насколько близки полученные в настоящей работе результаты к графитовому пределу.

1. Su J.L., Perlmuter D.D. // AICHe J. 1985. Vol. 31. P. 1725.
2. Laine N.R., Vastola F.J., Walker Jr. P.L. // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67. P. 2030.
3. Huttinger K.J., Nill J.S. // Carbon. 1990. Vol. 28. P. 457.
4. Espinal J.F., Mondragon F., Truong T.N. // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 3010.
5. Zhu Z., Lu G.Q., Finnerty J., Yang R.T. // Ibid. 2003. Vol. 41. P. 635.
6. Frankcombe T.J. // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113. P. 3299.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648.
9. Montoya A., Mondragon F., Truong T.N. // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. P. 4236.
10. Frankcombe T.J., Smith S.C. // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2921.
11. Ma M.C., Brown T.C., Haynes B.S. // Surf. Sci. 1993. Vol. 297. P. 312.

Поступила в редакцию 12.04.11.

Вадим Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

Виталий Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе.