

УДК 546.56:541.621:541.141.7

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, Д. М. ПАЛАГИН,
А. С. МОЖЕЙКО, О. А. ИВАШКЕВИЧ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ NO НА НЕЙТРАЛЬНЫХ, АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ КЛАСТЕРАХ Ag₈

В последние годы кластеры металлов привлекают пристальное внимание исследователей. Активно изучаются каталитические свойства кластерных систем. Кроме того, кластерная модель является эффективной при моделировании процессов адсорбции и гетерогенного катализа [1, 2].

Адсорбция молекулы NO с последующим ее восстановлением представляет собой интересную и актуальную научную проблему. Оксид азота (II) является одним из главных источников загрязнения атмосферы, выделяемым в больших количествах, в том числе и двигателями внутреннего сгорания. Было показано, что частицы серебра способны катализировать процесс восстановления оксидов азота [3—6]. Этой проблеме посвящен ряд теоретических работ. В частности, взаимодействие молекулы NO с малыми кластерами серебра изучалось в работах [7—9].

Ранее [9] нами было проведено исследование взаимодействия молекулы NO с тетрамерами серебра и меди. Показано, что наибольшим значением энергии характеризуется взаимодействие NO с кластерными анионами. В работе [10] нами проведено исследование адсорбции малых кластеров серебра на поверхности рутила. Следует отметить, что частицы серебра, нанесенные на поверхность некоторых оксидов металлов, являются эффективными катализаторами процессов восстановления оксидов азота [3—6]. В работе [10] нами установлены участки поверхности TiO₂, предпочтительные для адсорбции кластеров серебра, а также определена структура наиболее стабильного кластера Ag₈ на поверхности TiO₂.

В настоящей работе нами исследовались энергетические и геометрические характеристики различных структур, отвечающих взаимодействию NO с нейтральными, анионными и катионными кластерами Ag₈. Целью исследования являлось определение геометрических параметров наиболее стабильных структур Ag₈—NO, изучение механизма связывания, а также выявление факторов, способствующих фрагментации молекулы NO при взаимодействии с кластерами серебра.

Нами рассмотрены две различные структуры кластера Ag₈: наиболее стабильный кластер в газовой фазе, характеризующийся группой симметрии

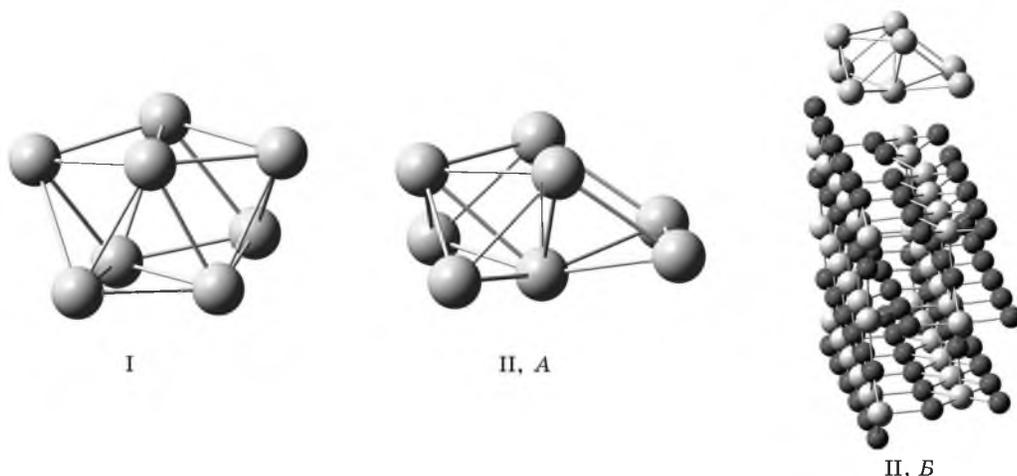


Рис. 1. Исходные структуры кластера Ag_8 :

I — наиболее стабильный кластер в газовой фазе; II — наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности TiO_2 , фрагмент периодической структуры (II, B) и индивидуальный кластер (II, A)

D_{2d} [11] — структура I, и наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности TiO_2 [10], характеризующийся группой симметрии C_1 — структура II. Обе структуры изображены на рис. 1.

ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT). Для расчетов применялся разработанный нами ранее функционал S2LYP [12]. Для атомов серебра использовался базисный набор LANL2DZ с эффективным потенциалом остова, включающим 28 электронов [13], для атомов азота и кислорода был использован базисный набор D95V(d) [14].

В случае структуры I проводилась полная оптимизация геометрических параметров комплекса Ag_8-NO , в то время как для структуры II координаты атомов серебра в процессе оптимизации были «заморожены» для сохранения исходной геометрии кластера, соответствующего структуре, адсорбированной на поверхности рутила.

СТРУКТУРА I: НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫЙ КЛАСТЕР В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Молекула оксида азота (II) может выступать как в качестве донора, так и акцептора электронов. Свойства π -акцептора для NO более характерны [15], однако тип электронного эффекта зависит от природы частиц, взаимодействующих с молекулой NO. При взаимодействии с частицами, легко отдающими электроны (например, металлами), NO проявляет свойства π -акцептора. В этом случае частичный перенос электронной плотности с орбиталей металла на π -разрыхляющую орбиталь NO приводит к удлинению связи N—O и умень-

шению соответствующей колебательной частоты по сравнению с молекулой NO в газовой фазе. Следует отметить, что удлинение связи N—O в результате такого взаимодействия должно способствовать фрагментации.

С другой стороны, в случае взаимодействия молекулы NO с частицами, характеризующимися высоким сродством к электрону (например, с катионами), NO проявляет свойства донора электронов [16]. В этом случае частичный перенос заряда с разрыхляющей молекулярной орбитали NO на орбиталь катиона приводит к укорочению связи N—O и возрастанию соответствующей колебательной частоты по сравнению с молекулой NO в газовой фазе. Очевидно, что такой процесс затрудняет фрагментацию.

Ранее нами было показано [9], что эффективным способом установления положения адсорбции молекулы NO на кластерах серебра и меди является анализ формы соответствующих орбиталей кластера и молекулы NO. Мы предполагаем, что в процессе взаимодействия молекулы NO с нейтральным кластером Ag₈ происходит частичный перенос заряда с ВЗМО кластера на π -разрыхляющую орбиталь NO. Таким образом, взаимодействие происходит в основном между ВЗМО нейтрального кластера и спин-занятой молекулярной орбиталью (СЗМО) молекулы NO.

В случае взаимодействия с катионом перенос заряда осуществляется с π -разрыхляющей МО молекулы NO на СЗМО катиона Ag₈⁺, обладающей той же формой, что и ВЗМО нейтрального кластера. Таким образом, анализ формы ВЗМО кластера Ag₈ может дать нам информацию о возможных направлениях адсорбции.

В случае взаимодействия молекулы NO с анионным кластером Ag₈⁻ частичный перенос заряда осуществляется с СЗМО анионного кластера, обладающей той же формой, что и НСМО нейтрального кластера, на π -разрыхляющую орбиталь NO. Таким образом, предсказание возможных направлений адсорбции может базироваться на анализе формы НСМО кластера Ag₈.

ВЗМО и НСМО кластера Ag₈ (структура I), а также спин-занятая молекулярная орбиталь молекулы NO показаны на рис. 2.

В случае нейтральных и катионных комплексов Ag₈—NO можно предложить два направления адсорбции: молекула NO может связываться с двумя различными атомами — положения над атомом — кластера Ag₈ (стрелки А и Б над ВЗМО на рис. 2). В случае анионного комплекса также существует два варианта: положение над атомом — молекула NO связывается с одним атомом серебра (стрелка Б над НСМО на рис. 2.); мостиковое положение — молекула NO располагается между двумя атомами серебра (стрелка А над НСМО на рис. 2).

Были проведены расчеты для всех описанных выше структур. Полученные структуры и соответствующие им ВЗМО показаны на рис. 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что наши предположения относительно возможных направлений адсорбции молекулы NO подтвердились. Расчетные значения энергий адсорбции, длин связи N—O и соответствующих им колебательных частот приведены в табл. 1. Энергия адсорбции рассчитывалась согласно следующему уравнению:

$$E_{\text{адс}} = (E_{\text{Ag}_8} + E_{\text{NO}}) - E_{\text{Ag}_8\text{NO}},$$

где E — полная энергия.

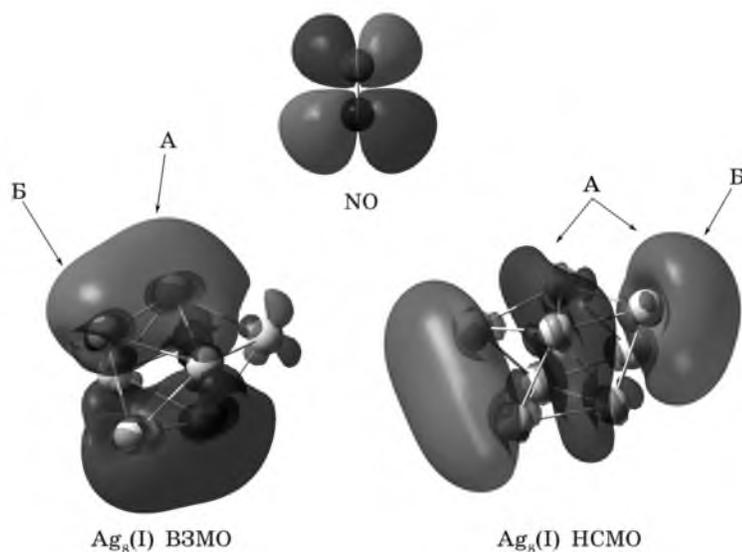


Рис. 2. Расчетные формы ВЗМО (слева) и НСМО (справа) кластера Ag₈ (структура I), а также СЗМО молекулы NO (сверху). Возможные направления адсорбции молекулы NO показаны стрелками (пояснения в тексте)

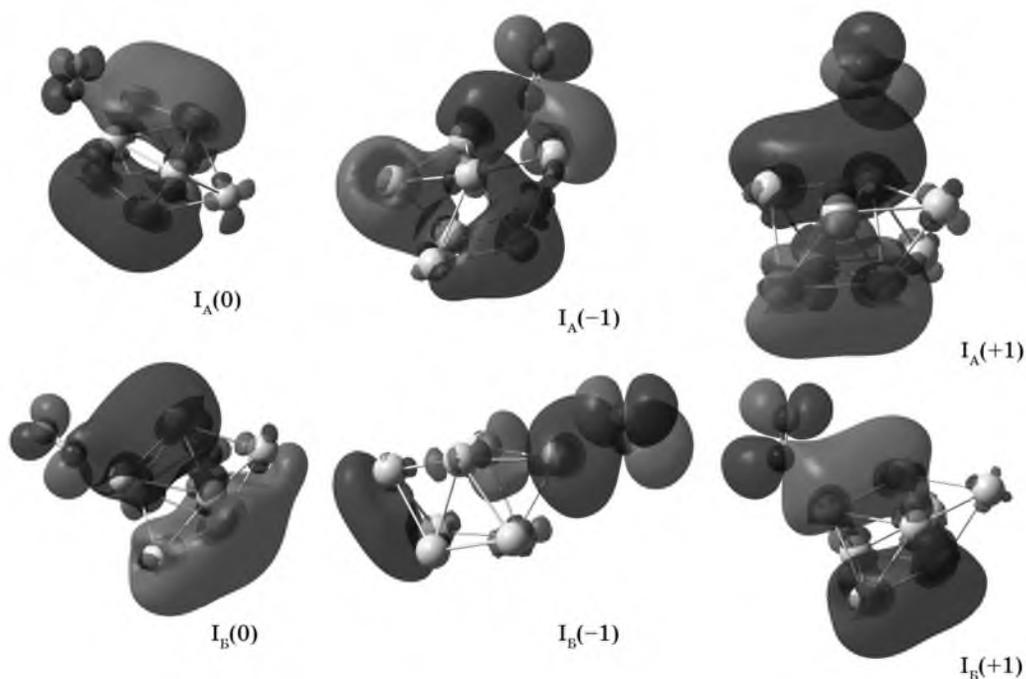


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов NO—Ag₈ (структура I) и соответствующие им ВЗМО. I_A(0) и I_B(0) — нейтральные комплексы; I_A(-1) и I_B(-1) — анионы; I_A(+1) и I_B(+1) — катионы

Таблица 1

Рассчитанные с использованием функционала S2LYP свойства комплексов Ag₈ (структура I) с молекулой NO*

Свойства	Структура IA			Структура IB		
	нейтральный	анион	катион	нейтральный	анион	катион
Энергия адсорбции, эВ	0,44	0,79	0,37	0,52	0,62	0,32
Длина связи N—O, Å	1,159	1,195	1,146	1,160	1,199	1,146
Колебательная частота N—O, см ⁻¹	1925,3	1709,4	1935,2	1912,8	1691,2	1947,5

* Рассчитанное S2LYP/D95V(d) значение длины связи для свободной молекулы NO составляет 1,151 Å.

Из данных табл. 1 видно, что значения энергии адсорбции увеличиваются в следующем ряду: E_{адс} (катион) < E_{адс} (нейтральный) < E_{адс} (анион). Аналогичная зависимость наблюдается для длины связи N—O: R_{N—O} (катион) < R_{N—O} (нейтральный) < R_{N—O} (анион). Эти результаты согласуются с данными наших предыдущих исследований взаимодействия молекулы NO с кластерами Ag₄ [9]. Рост значения длины связи сопровождается уменьшением соответствующей колебательной частоты: ν_{N—O} (анион) < ν_{N—O} (нейтральный) < ν_{N—O} (катион), что также согласуется с предположениями, описанными в начале раздела. Таким образом, в случае структуры I в наибольшей степени способствовать фрагментации будет взаимодействие NO с анионным кластером серебра.

СТРУКТУРА II: НАИБОЛЕЕ СТАБИЛЬНЫЙ КЛАСТЕР, АДсорБИРОВАННЫЙ НА ПОВЕРХНОСТИ TiO₂

Структура II представляет собой наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности стехиометрического рутила TiO₂ (110) [10]. Изображенная слева на рис. 1 (II, Б) система является фрагментом расчетной периодической структуры Ag₈/TiO₂. Очевидно, что в данном случае расположение молекулы NO сверху над поверхностью кластера Ag₈ представляет наибольший практический интерес. На рис. 4 приведены формы рассчитанных для структуры II ВЗМО и НСМО.

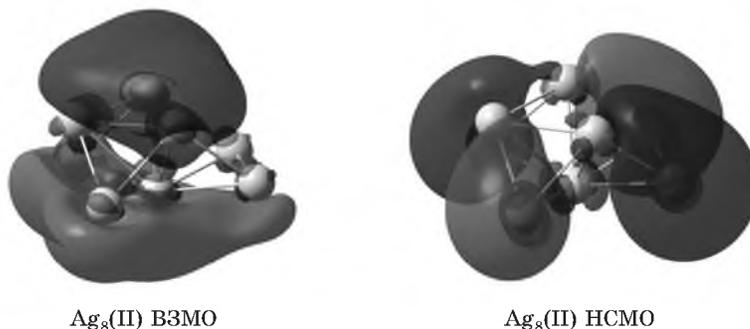
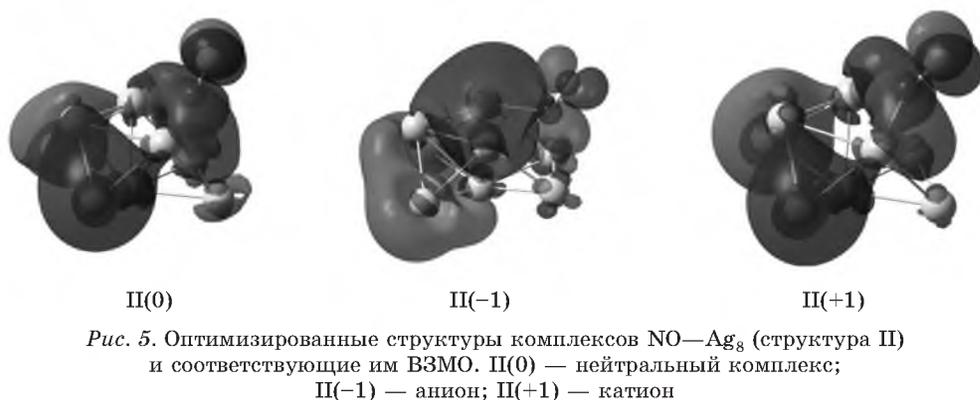


Рис. 4. Расчетные формы ВЗМО (слева) и НСМО (справа) кластера Ag₈ (структура II)



Как видно из рис. 4, ВЗМО характеризуется большой областью повышенной электронной плотности над поверхностью кластера, что обеспечивает выгодные условия для адсорбции молекулы NO над поверхностью кластера в случае с нейтральными и катионными комплексами. В случае анионной структуры, молекула NO может связываться с двумя атомами серебра одновременно (мостиковый тип адсорбции).

Нами были проведены расчеты трех структур с расположением молекулы NO над поверхностью кластера: нейтральный, анионный и катионный комплексы Ag₈—NO. Полученные структуры комплексов Ag₈—NO и соответствующие им ВЗМО показаны на рис. 5.

Следует отметить, что рассчитанные формы орбиталей отличаются от представленных на рис. 4. Анализ форм орбиталей комплексов (рис. 5) позволяет предположить, что ВЗМО и НСМО поменялись местами в результате взаимодействия кластера с молекулой NO. Для проверки этого предположения был проведен расчет энергии возбуждения электрона с МО 76 (ВЗМО) на МО 77 (НСМО) в рамках метода Time-Dependent DFT для обеих структур I и II (рис. 6). Расчеты

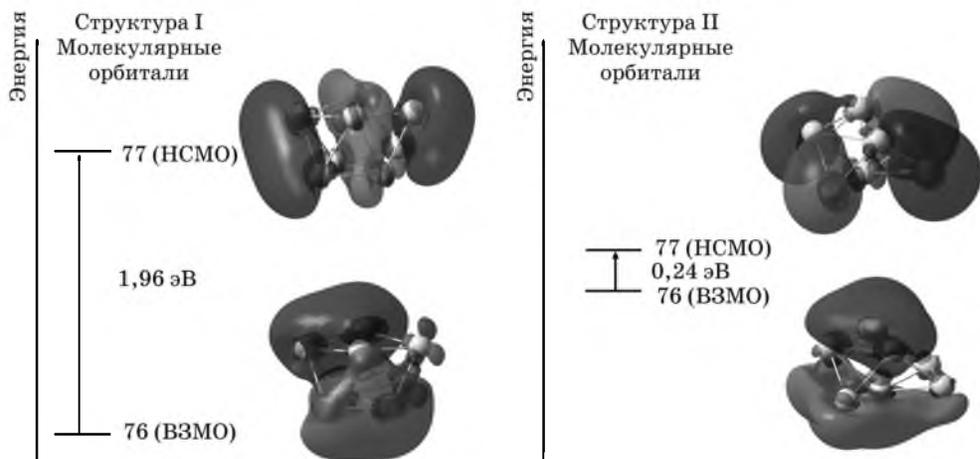


Рис. 6. Расчетные формы ВЗМО и НСМО структуры I (слева) и структуры II (справа) и соответствующие им энергии перехода ВЗМО→НСМО, рассчитанные методом TD-S2LYP/LANL2DZ

показали, что в случае структуры II ВЗМО и НСМО имеют довольно близкие энергии (0,24 эВ необходимо для соответствующего возбуждения), в то время как для структуры I аналогичная разница в энергии более чем в восемь раз больше (1,96 эВ). Этот факт объясняет наблюдаемую возможность замены ВЗМО на НСМО в случае структуры II.

Рассчитанные значения энергий адсорбции, длин связи N—O и соответствующих им колебательных частот приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные с использованием функционала S2LYP свойства комплексов Ag₈ (структура II) с молекулой NO

Свойства	Структура II		
	нейтральный	анион	катион
Энергия адсорбции, эВ	0,84	0,47	0,60
Длина связи N—O, Å	1,217	1,183	1,178
Колебательная частота N—O, см ⁻¹	1665,4	1667,8	1777,0

Из табл. 2 видно, что зависимость энергии адсорбции и длины связи N—O от заряда кластера отличается от таковой для структуры I. В данном случае наблюдается следующая зависимость: $E_{\text{адс}}(\text{нейтральный}) > E_{\text{адс}}(\text{катион}) > E_{\text{адс}}(\text{анион})$. Наиболее значительное увеличение длины связи N—O и наименьшая соответствующая колебательная частота также соответствуют комплексу с нейтральным кластером серебра. Таким образом, в случае структуры II (в отличие от структуры I) процессу фрагментации будет в наибольшей мере способствовать взаимодействие NO с нейтральным кластером серебра. Следует также отметить, что взаимодействие молекулы NO даже с катионным кластером для структуры II приводит к удлинению связи N—O, т. е. способствует фрагментации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках теории функционала плотности проведено квантово-химическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag₈ двух типов: самом устойчивом в газовой фазе (структура I) и наиболее устойчивом кластере на поверхности TiO₂ (структура II). Было показано, что в случае структуры I энергия адсорбции изменяется следующим образом: $E_{\text{адс}}(\text{катион}) < E_{\text{адс}}(\text{нейтральный}) < E_{\text{адс}}(\text{анион})$, что согласуется с результатами нашего предыдущего исследования для меньших кластеров серебра [9]. В случае структуры II наблюдается иная зависимость: $E_{\text{адс}}(\text{анион}) < E_{\text{адс}}(\text{катион}) < E_{\text{адс}}(\text{нейтральный})$. Данные по длинам связи N—O и соответствующим колебательным частотам также свидетельствуют о том, что для структуры II нейтральный кластер обеспечивает условия, наиболее способствующие дальнейшей фрагментации NO. Установлено, что в отличие от структуры I для структуры II, взаимодействие даже с катионным октамером серебра приводит к удлинению связи N—O, т. е. способствует фрагментации. Это важное заключение, если учесть результаты наших исследований распределения электронной плотности в системах Ag₈/TiO₂ [10]. Нами установлено [10], что в

результате адсорбции на поверхности TiO_2 кластер серебра приобретает положительный заряд. Более того, собственное состояние, вклад в которое ВЗМО кластера серебра большой, расположено для систем Ag_8/TiO_2 выше уровня Ферми. Таким образом, облучение может способствовать переносу электронной плотности с ВЗМО Ag_8 на π -разрыхляющую орбиталь молекулы NO , что будет способствовать фрагментации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clotet A., Richart J. M., Illas F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. P. 7573—7578.
2. Dominguez-Ariza D., Sousa C., Harrison N.M. et al. // Surf. Sci. 2003. P. 185—197.
3. Sazama P., Capek L., Drobna H. et al. // J. Catal. 2005. Vol. 232. P. 302—317.
4. Breen J. P., Burch R., Hardacre C., Hill C. J. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 4805—4807.
5. Brown W. A., King D. A. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 2578—2595.
6. Meunier F. C., Breen J. P., Zuzaniuk V. et al. // J. Catal. 1999. Vol. 187. P. 493.
7. Zhou J., Xiao F., Wang W.-N., Fan K.-N. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2007. Vol. 818. P. 51—55.
8. Grönbeck H., Hellman A., Gavrin A. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 6062—6067.
9. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A. // Comput. Mater. Sci. 2006. Vol. 35. P. 268—271.
10. Mazheika A. S., Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2010. Vol. 942. P. 47—54.
11. Handschuh H., Cha C.-Y., Bechthold P. S. et al. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 6406—6422.
12. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. Vol. 291. P. 664—665.
13. Hay P. J., Wadt W. R. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 299—310.
14. Dunning T. H. Jr., Hay P. J. // Modern Theoretical Chemistry, Ed. H. F. Schaefer III. New York: Plenum, 1976. Vol. 3. P. 1—28.
15. Treesukol P., Limtrakul J., Truong T. N. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 2421—2428.
16. Zhough M., Andrews L. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 2618—2625.

УДК 546.667'185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ТУЛИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

В настоящей работе продолжены систематические исследования взаимодействия в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ (M — трехвалентный металл) с применением метода тонкого слоя (МТС) [1] в интервале температур, охватывающем поля кристаллизации фосфатов различной степени гидратированности и конденсации аниона: от кристаллогидратов кислых монофосфатов до полифосфатов и ультрафосфатов. К настоящему времени с применением МТС детально исследована кристаллизация фосфатов в системах для $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Yb}$,