

**ВИТАЛИЙ Э. МАГУЛИС, 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].

Механизм адсорбции 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. 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 D_{2d} [11] – структура I, и наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности TiO₂ [10], характеризующийся группой симметрии C₁ – структура II. Обе структуры изображены на рис. 1.

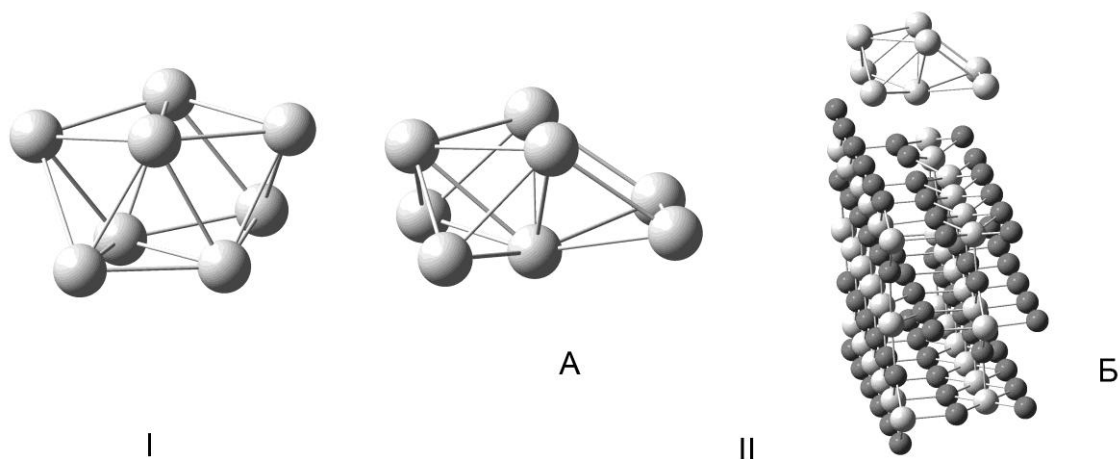


Рис. 1. Исходные структуры кластера Ag_8 : I – наиболее стабильный кластер в газовой фазе, II – наиболее стабильный кластер, адсорбированный на поверхности TiO_2 , фрагмент периодической структуры (II, Б) и индивидуальный кластер (II, А).

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 уменьшению 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. Можно предположить, что в процессе взаимодействия молекулы NO с нейтральным кластером Ag_8 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 Ag_8^+ , обладающей той же формой, что и ВЗМО нейтрального кластера. Таким образом, анализ формы ВЗМО кластера Ag_8 может дать нам информацию о возможных направлениях адсорбции.

В случае взаимодействия молекулы NO с анионным кластером Ag_8^- 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 Ag_8 .

ВЗМО и НСМО кластера Ag_8 (структура I), а также спин-занятая молекулярная орбиталь (СЗМО) молекулы NO показаны на рис. 2.

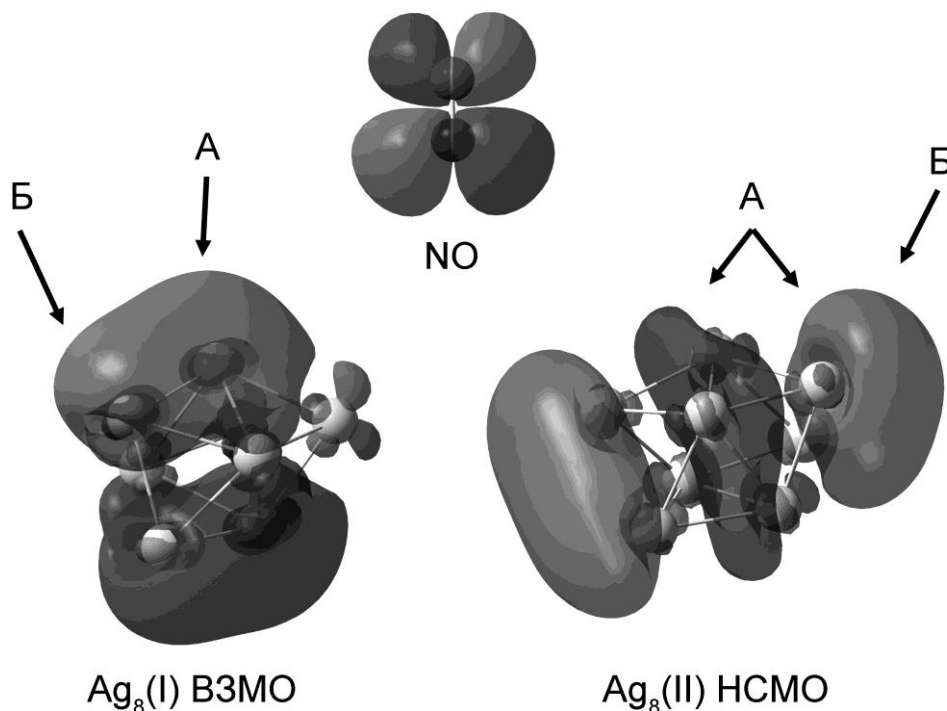


Рис. 2. Расчетные формы ВЗМО (слева) и НСМО (справа) кластера Ag_8 (структура I), а также СЗМО молекулы NO (сверху). Возможные направления адсорбции молекулы NO показаны стрелками (пояснения в тексте).

В случае нейтральных и катионных комплексов $\text{Ag}_8\text{-NO}$ можно предложить два направления адсорбции: молекула NO может связываться с двумя различными атомами – положения над атомом – кластера Ag_8 (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.

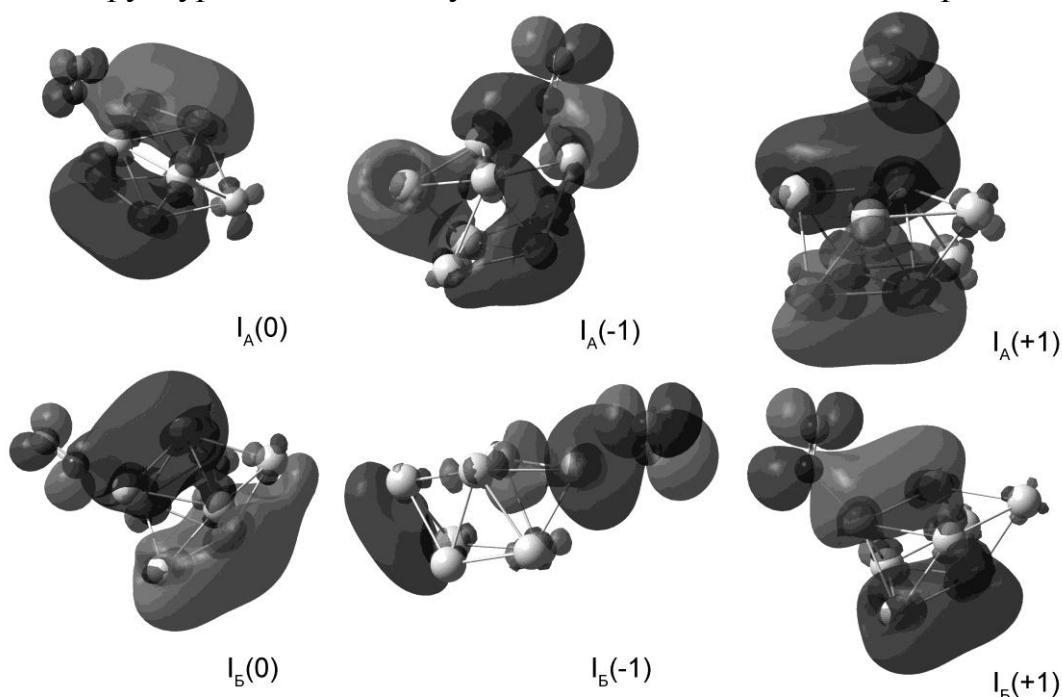


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов NO-Ag_8 (структура I) и соответствующие им ВЗМО. $I_A(0)$ и $I_B(0)$ – нейтральные комплексы; $I_A(-1)$ и $I_B(-1)$ – анионы; $I_A(+1)$ и $I_B(+1)$ – катионы.

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.

Таблица 1.

Рассчитанные с использованием функционала S2LYP свойства комплексов Ag_8 (структура I) с молекулой NO .*

	Структура I_A			Структура I_B		
	нейтральный	анион	катион	нейтральный	анион	катион

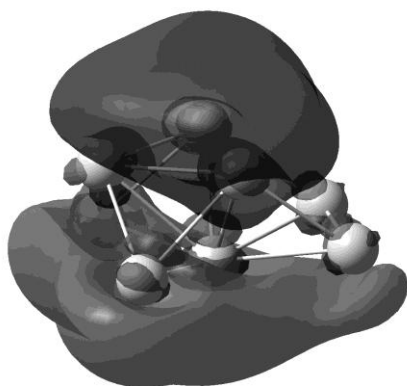
Энергия адсорбции, эВ	0,44	0,79	0,37	0,52	0,62	0,32
Длина связи N-O, Å	1,159	1,195	1,146	1,160	1,199	1,146
Колебательная частота N-O, см ⁻¹	1925,3	1709,4	1935,2	1912,8	1691,2	1947,5

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

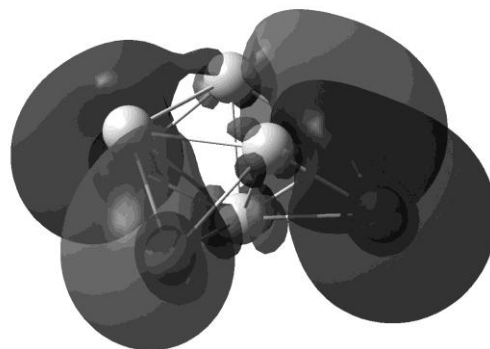
Из данных табл. 1 видно, что значения энергии адсорбции увеличиваются в следующем ряду: $E_{\text{адс}}(\text{катион}) < E_{\text{адс}}(\text{нейтральный}) < E_{\text{адс}}(\text{анион})$. Аналогичная зависимость наблюдается для длины связи N-O: $R_{\text{N-O}}(\text{катион}) < R_{\text{N-O}}(\text{нейтральный}) < R_{\text{N-O}}(\text{анион})$. Эти результаты согласуются с данными наших предыдущих исследований взаимодействия молекулы NO с кластерами Ag₄ [9]. Рост значения длины связи сопровождается уменьшением соответствующей колебательной частоты: $\nu_{\text{N-O}}(\text{анион}) < \nu_{\text{N-O}}(\text{нейтральный}) < \nu_{\text{N-O}}(\text{катион})$, 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.



Ag₈(II) ВЗМО



Ag₈(II) НСМО

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

Как видно на 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.

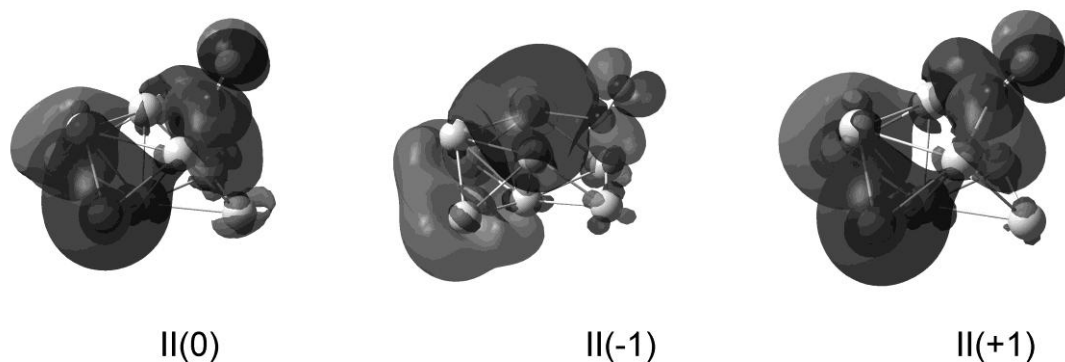


Рис. 5. Оптимизированные структуры комплексов NO-Ag₈ (структура II) и соответствующие им ВЗМО. II(0) – нейтральный комплекс; II(-1) – анион; II(+1) – катион.

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 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.

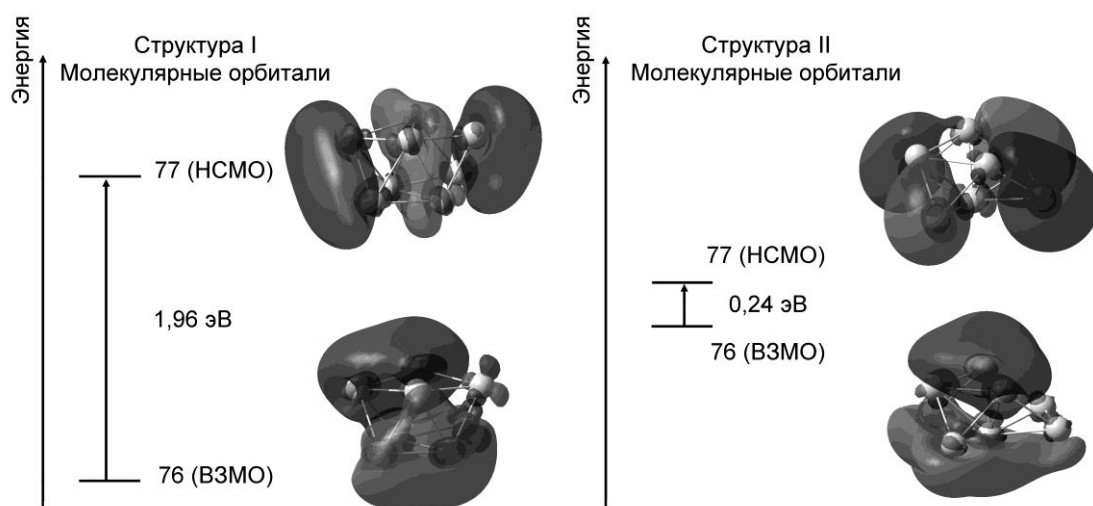


Рис. 6. Расчетные формы ВЗМО и НСМО структуры I (слева) и структуры II (справа) и соответствующие им энергии перехода ВЗМО→НСМО, рассчитанные методом TD-S2LYP/LANL2DZ.

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

Таблица 2.

Расчитанные с использованием функционала S2LYP свойства комплексов Ag_8 (структура II) с молекулой NO.

	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, cm^{-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: $E_{адс}(нейтральный) > E_{адс}(катион) > E_{адс}(анион)$. 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 квантовохимическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag_8 двух типов: самом устойчивом в газовой фазе (структура I) и наиболее устойчивом кластере на поверхности TiO_2 (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 Ag_8/TiO_2 [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 большей, 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., Pacchioni G., Lambert R. M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. – P. 7573–7578.
2. Domínguez-Ariza D., Sousa C., Harrison N.M., Ganduglia-Pirovano M.V., Illas F. // *Surf. Sci.* – 2003. – Vol. – P. 185-197.
3. Sazama P., Capek L., Drobna H., Sobalik Z., Dedeczek J., Arve K., Wichterlova B. // *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., Olsson M., Ross J.R.H. // *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., Ganteför G., Eberhardt W. // *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.

РЕФЕРАТ

УДК 546.56:541.621:541.141.7

Матулис Виталий Э., Палагин Денис М., Можейко Алексей С., Ивашкевич Олег А.
Теоретическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag₈ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. Минск, 2010. С.

В рамках теории функционала плотности (DFT) проведено квантовохимическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катионных кластерах Ag₈. Рассмотрено взаимодействие NO с кластерами двух типов: наиболее стабильный кластер в газовой фазе (структура I), и структура, соответствующая наиболее стабильному кластеру (структура II), адсорбированному на поверхности рутила TiO₂ (110). Было предложено девять начальных структур комплекса Ag₈-NO, построенных на основании анализа формы молекулярных орбиталей. Для всех структур рассчитана энергия адсорбции, длина связи N-O и соответствующие колебательные частоты. Показано, что в случае взаимодействия молекулы NO со структурой I соответствующие значения энергий взаимодействия увеличиваются в следующем ряду: E_{адс}(катион) < E_{адс}(нейтральный) < E_{адс}(анион). В то же время, в случае структуры II обнаружена иная зависимость: E_{адс}(анион) < E_{адс}(катион) < E_{адс}(нейтральный). Кроме того, взаимодействие NO с нейтральной структурой II, характеризуется наибольшим увеличением длины связи N-O и уменьшением соответствующей частоты колебания. Следовательно, данный тип взаимодействия является наиболее перспективным, если рассматривать возможность последующей фрагментации NO.

Библиогр. 16 назв., ил. 6.

ABSTRACT

Matulis Vitaly E., Palagin Dennis M., Mazheika Aliaksei S., Ivashkevich Oleg A. **DFT study of interaction of nitric oxide with neutral and charged Ag₈ clusters**

Density functional theory has been used to study process of NO adsorption on neutral, anionic and cationic Ag₈ clusters. Two cluster types were investigated: structure I is the most stable cluster in gas phase and structure II has the geometry of the most stable cluster adsorbed on rutile TiO₂ (110) surface. Nine initial Ag₈-NO structures were suggested based on orbital shape analysis. Adsorption energies, N-O bond lengths and vibrational frequencies have been calculated for all structures. It has been shown that in case of NO interaction with structure I the corresponding adsorption energies grow in the following row: $E_{\text{ads}}(\text{cation}) < E_{\text{ads}}(\text{neutral}) < E_{\text{ads}}(\text{anion})$. However for structure II other dependence is found: $E_{\text{ads}}(\text{anion}) < E_{\text{ads}}(\text{cation}) < E_{\text{ads}}(\text{neutral})$. The most pronounced N-O bond elongation and the least N-O vibration frequency are also observed for neutral Ag₈-NO complex. Thus, in case of structure II (unlike the structure I) interaction with neutral cluster is the most favorable for NO fragmentation.