

И. А. ШЛЫГИНА, И. С. ЧАНЫШЕВА., Б. К. МУСАЕВ, А. Р. БРОДСКИЙ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛЫ – ЗОНДА СО НА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ МОНОКРИСТАЛЛА α - Al_2O_3

I. A. Shlygina, I. S. Chanysheva, B.K.Musaev, A.R.Brodsii

(“D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, AS)

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF CO ADSORPTION ON THE FACES OF α - Al_2O_3 MONO-CRYSTAL

Key words: Quantum-chemical modeling of CO adsorption on the faces of α - Al_2O_3 mono-crystal.

Abstract: The models of CO adsorption on $(00\bar{1})\text{O}$ and $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ faces of α - Al_2O_3 mono-crystal were designed using the method of digital modeling (Material Studio, Accelrys software). Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with CO. The geometry of CO on the fragments of the faces was optimized using ONIOM software (MP2/6-31G(d',p'):PM6).

The forms of CO adsorption on fragments of $(00\bar{1})\text{O}$ and $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ faces of α - Al_2O_3 , were determined, the frequencies of stretching vibrations of CO were calculated. It was shown that in the framework of the adsorption models the frequencies in the IR spectra of adsorbed CO depends on the face. The results were compared with known experimental data.

Аннотация. Построены модели адсорбции СО на гранях $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ монокристалла α - Al_2O_3 с применением методов численного моделирования (программный пакет Material Studio, Accelrys) Для фрагментов поверхности соответствующих граней с адсорбатом проведены квантово-химические расчеты

(программный пакет Gaussian-09). Геометрия адсорбата на фрагментах граней оптимизирована методом ONIOM (MP2/6-31G(d',p'):PM6).

Определены формы адсорбции CO на фрагментах граней $(0\ 0\ \bar{1})O$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$, рассчитаны частоты валентных колебаний CO. Показано, что в рамках полученных моделей адсорбции частоты полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированного монооксида углерода зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция. Проведено сравнение результатов с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы – зонда CO.

Тірек сөздер: CO молекула-зондының адсорбциясын квант-механикалық модельдеу.

Квантово-химическое моделирование процессов адсорбции – один из важнейших методов их исследования [1]. Наиболее распространены модели в приближении супер-молекулы, которая представляет собой комплекс адсорбента, представленного небольшим количеством атомов, и молекулы-адсорбата. Расчеты периодических структур использовались для исследования адсорбции значительно реже, поскольку в этих процессах наиболее существенны локальные изменения, которые плохо описываются периодическими волновыми функциями. В последнее время использование атомных базисов в расчетах периодических структур привело к появлению работ по исследованию адсорбции на периодических структурах [2]. Ранее зависимость адсорбции CO от типа грани рассматривалась теоретически только для поверхности граней монокристаллических металлов [3], а для монокристаллов оксидов алюминия не принималась во внимание. В то же время она может иметь существенное значение при исследовании активных центров катализаторов, нанесенных на оксиды алюминия, так как свойства активных центров определяются по адсорбции молекул-зондов. Кроме того, адсорбция и активация CO может иметь самостоятельное значение, в виду того, что CO является одним из реагентов в процессе Фишера-Тропша.

Экспериментально адсорбция CO на $\alpha-Al_2O_3$ исследовалась методом ИК-спектроскопии. В [4] приводятся следующие значения частот полос поглощения валентных колебаний CO в молекулах, адсорбированных на различных центрах. Молекулярная адсорбция дает полосы поглощения с частотой $\nu(CO) = 2203, 2230\text{ см}^{-1}$, при этом экспериментальное значение частоты валентного колебания CO свободной молекулы составляет 2127 см^{-1} . В работе [4] отмечается, что адсорбированный кислород способствует образованию карбонатных структур. При этом полосы поглощения в области 1415-1470 относят к поверхностному карбонатному иону, моодентатной карбонатной структуре приписаны полосы 1560 и 1345 см^{-1} , бидентатной – полосы поглощения в области 1650-1640, 1230-1215 и 1100-1000 см^{-1} .

В настоящей работе для исследования адсорбции CO на разных гранях монокристалла $\alpha-Al_2O_3$ использовался смешанный подход. Расчет преимущественных центров адсорбции на поверхности различных граней монокристалла оксида алюминия проводился для периодических структур с использованием методов молекулярной механики (MMM) и Монте-Карло (модули Forcite и Adsorption Locator, лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). Фрагменты поверхностного слоя, включающие активный центр с адсорбированной молекулой CO, содержащие в целом до 120 атомов, рассматривались как стартовая структура для оптимизации геометрии адсорбированной молекулы с помощью квантово-химических расчетов (лицензионный пакет GAUSSIAN 09). Большой размер фрагмента позволял учесть структуру грани кристалла. Квантово-химические расчеты проводились методом ONIOM на двух уровнях. Высокий уровень описания (HF/6-31G(d',p')), с учетом электронной корреляции во втором порядке по Мёллеру-Плессету, использовался для молекулы-зонда CO, геометрия и ориентация которой по отношению к подложке оптимизировались. Низкий уровень (полуэмпирический квантово-химический метод PM6) применялся для подложки – фрагмента поверхности с фиксированными («замороженными») координатами атомов одной из выбранных граней кристалла $\alpha-Al_2O_3$.

Пакет Material Studio, Accelrys дает возможность построить трехмерную периодическую структуру. В построенной периодической структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ элементарная ячейка обладает симметрией R-3C, её параметры: $a=b=4.759$, $c=12.991\text{\AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Для построения модели поверхности были выбраны грани $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$. Эти грани соответствуют основанию и боковой поверхности правильной шестигранной призмы - одной из форм, которые характерны для природных кристаллов корунда [5]. Для учета периодических условий в модели с выбранной поверхностью в пакете Material Studio используется чередование поверхностного слоя выбранной грани монокристалла и слоя вакуума с заданными толщинами. В расчете толщина поверхностного слоя для обеих граней составляла величину ~ 15 ангстрем, толщина слоя вакуума ~ 25 ангстрем, таким образом, период по нормали к исследуемой поверхности составил величину ~ 40 ангстрем.

При моделировании поверхности выбранной грани необходимо определять, через какие атомы будут проведены плоскости $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$. В направлении $(00\bar{1})\text{O}$ лежат плотноупакованные слои атомов кислорода. Их разделяют два слоя атомов алюминия, условно Al1 и Al2, которые занимают октаэдрические пустоты. Таким образом, поверхность грани $(00\bar{1})$ может быть покрыта атомами кислорода, а также одним или двумя слоями атомов алюминия. Предполагалось, что в обычной среде, которая имеет окислительный характер, поверхность $(00\bar{1})\text{O}$ покрыта атомами кислорода. Плоскости $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ в кристалле идентичны и проходят через атомы алюминия и кислорода.

Атомы поверхности испытывают воздействие от других атомов только «снизу», поэтому их положение может меняться по сравнению с положением на аналогичной плоскости внутри кристалла. Для учета этого эффекта оптимизировалось положение атомов в верхнем слое поверхности толщиной $\sim 5.6\text{\AA}$ $(00\bar{1})$, что составляет 9 слоев атомов, и $\sim 6.9\text{\AA}$ $(\bar{1}00)$, соответственно 6 слоев атомов. Оптимизация проводилась в рамках модуля Forcite с применением ММ и силового поля Universal. Для корректного использования силового поля учитывались заряды на атомах решетки. Формально степень окисления атомов в химическом соединении Al_2O_3 соответствует $+3(\text{Al})$ и $-2(\text{O})$, но электростатические заряды на атомах могут отличаться от этих величин. Оценка зарядов на атомах осуществлялась, с помощью квантово-химических расчетов. Для фрагмента Al_6O_9 проводилась полная оптимизация геометрии полуэмпирическим квантовохимическим методом PM6, и затем делался простой расчет методом HF/6-31G(d,p) для полученного фрагмента. Заряды на атомах алюминия и кислорода выбирались как среднеарифметические значения, они составляют для атомов Al $+1.3875$ и для атомов O -0.925 от единицы заряда электрона (e).

Оптимизация положения атомов в верхней части слоя (Forcite, ММ) показала, что на поверхности грани $(00\bar{1})\text{O}$ уменьшаются расстояния между слоями (это явление известно, как релаксация поверхности [6]), и изменяется симметрия элементарных ячеек поверхности (реконструкция поверхности). Модели поверхности приведены на рисунке 1. При оптимизации поверхности $(\bar{1}00)$ в верхней части слоя также наблюдаются релаксация и реконструкция. При этом на поверхности формируются «валы» и «канавы», которые хорошо видны на рисунке 1(г).

Вид сверху соответствует площадке, на которую осуществляется адсорбция одной молекулы CO. Для поверхности $(00\bar{1})\text{O}$ это 9 поверхностных элементарных ячеек с площадью $176.6\text{\AA}^2$, для поверхности $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3 поверхностных элементарных ячейки с площадью $185.5\text{\AA}^2$.

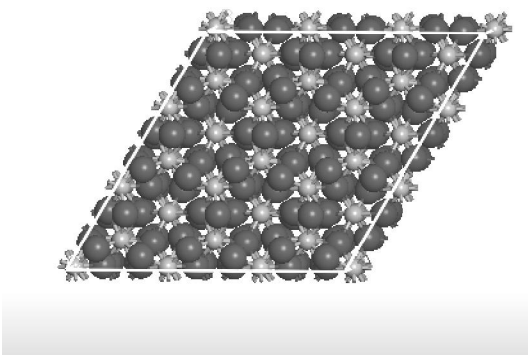
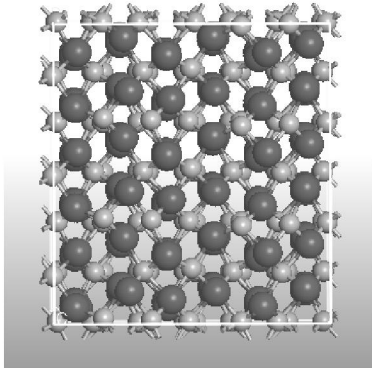
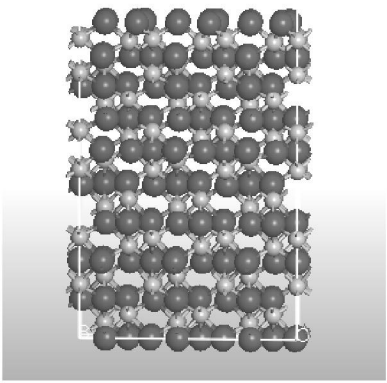
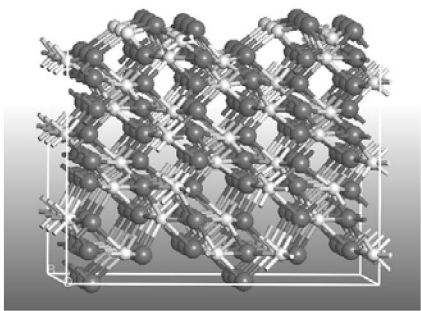
Грань	$(00\bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$
Вид сверху, опт. МММ	 (a)	 (b)
Вид сбоку,	 (б)	 (г)

Рисунок-1 – Грани $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ оксида алюминия

В результате оптимизации в приближении метода молекулярной механики происходит релаксация и реконструкция поверхности. (Темные кружки – атомы кислорода, светлые – атомы алюминия).

Центры адсорбции молекулы-зонда CO из слоя вакуума на поверхностный слой выбранной грани определялись с помощью модуля Adsorption Locator, в котором применяются методы молекулярной механики (МММ) и Монте-Карло. При этом в силовое поле Universal включены заряды на атомах в молекуле CO, полученные из квантовохимического расчета методом (MP2/6-31G(d',p')). Они составляют +0.268 (C) и -0.268 (O).

На рисунке 2 приведено распределение плотности вероятности энергий адсорбции CO на кристаллографических гранях $(00\bar{1})\text{O}$ (a) $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ (б). В обоих случаях наблюдается основной пик, интенсивность которого существенно превосходит интенсивность второго пика, соответствующего центру адсорбции с меньшей энергией. Максимум в распределении для плоскости $(00\bar{1})\text{O}$ (a) соответствует центрам с энергией адсорбции, составляющей 54.85 ккал/моль. Для центров на плоскости $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) энергия адсорбции значительно меньше, она составляет величину около 12.45 ккал/моль. Таким образом, в приближении МММ энергия адсорбции CO на разных гранях имеет существенно разную величину.

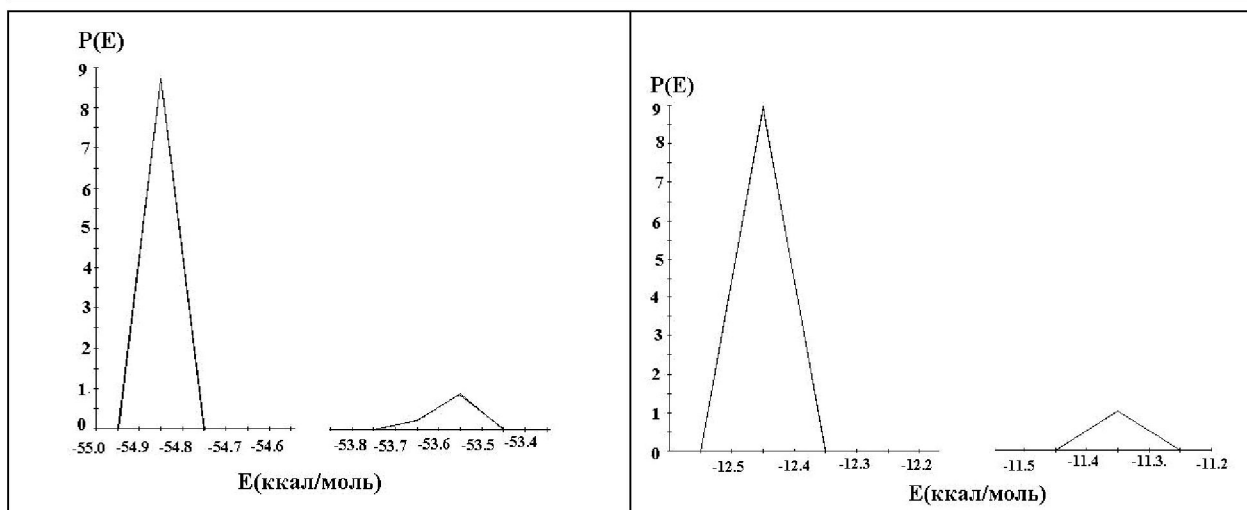


Рисунок-2 – Распределение плотности вероятности энергий адсорбции молекулы-зонда CO по кристаллографическим поверхностям (00 $\bar{1}$)O – (а), ($\bar{1}$ 0 0)Al₂O – (б) α -Al₂O₃ (расчеты с помощью программного модуля Adsorption Locator)

Положение атомов, которые можно рассматривать как активный центр, на поверхности также существенно различается для двух рассматриваемых граней (рисунок 3). На грани (00 $\bar{1}$)O молекула CO обращена атомом углерода вниз. Ближайшими к атому углерода являются 6 атомов кислорода поверхности, «внизу», под атомом углерода, находится атом алюминия. Таким образом, на грани (00 $\bar{1}$)O молекула CO занимает место над октаэдрической пустотой. На грани ($\bar{1}$ 0 0)Al₂O молекула CO обращена атомом кислорода «вниз». Ближайшими к этому атому оказываются атомы алюминия, лежащие на «валах» поверхности. Формально эту ситуацию можно рассматривать как адсорбцию на катионах решетки, а активные центры адсорбции – как люисовские кислотные. Однако даже при учете только электростатических и вандерваальсовых взаимодействий, который осуществляется в расчетах методом MMM, взаимодействия CO с поверхностью оказываются более сложными.

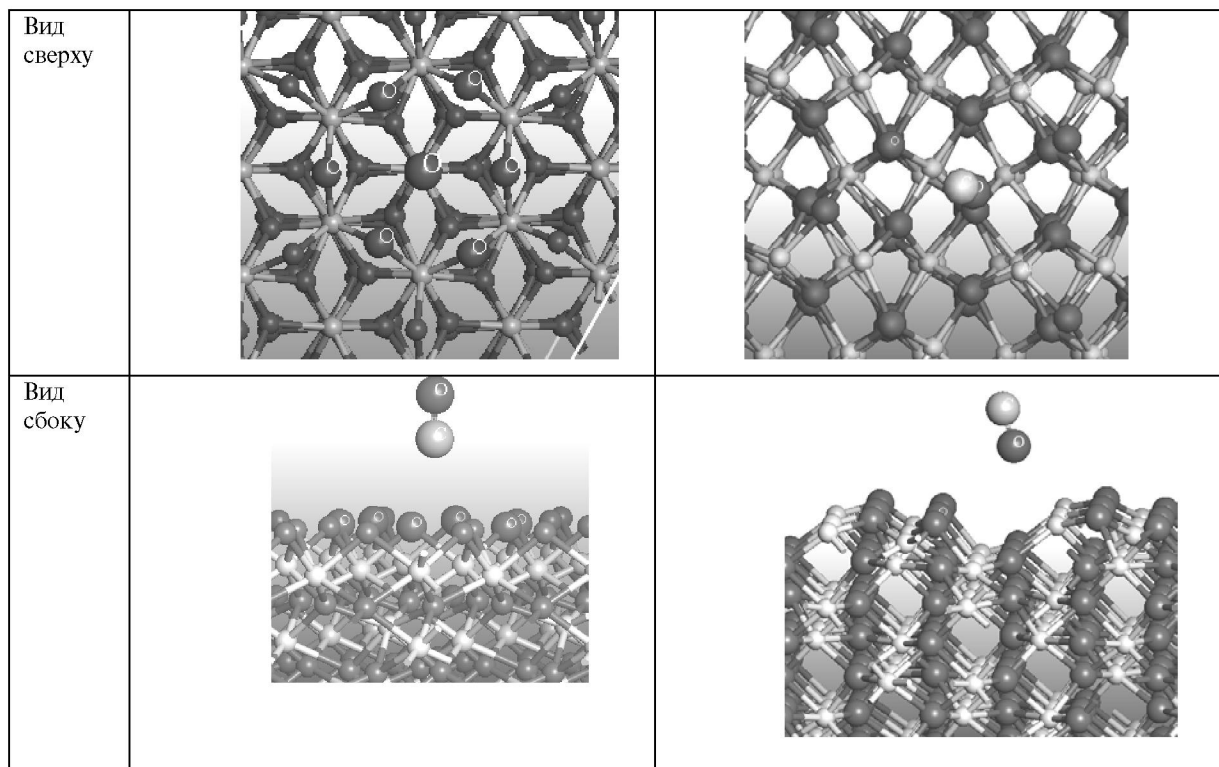


Рисунок-3 – Адсорбция Adsorption Locator (молекулярная механика) CO на гранях оксида алюминия, расчет с помощью модуля

Маленькие кружки в решетке Al_2O_3 : темные – атомы кислорода, светлые – атомы алюминия.
 Большие кружки в молекуле CO: светлый – атом углерода, большой – атом кислорода.

Квантово-химические расчеты проведены для фрагментов поверхности, имеющих формулы $\text{Al}_{16}\text{O}_{22}\text{CO}$ и $\text{Al}_{44}\text{O}_{60}\text{CO}$, в которых соотношение числа атомов алюминия и кислорода в решетке близко к стехиометрическому для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Различие в размерах фрагмента связано с тем, что площадь элементарной ячейки поверхности $(00\bar{1})\text{O}$ существенно меньше соответствующей площади поверхности $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$.

На рисунке 4 приведены результаты оптимизации положения молекулы CO над фрагментами граней $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$. Квантово-химический расчет проведен в приближении ONIOM (MP2/6-31G(d',p') : PM6). Положение атомов Al и O во фрагментах решетки фиксировалось.

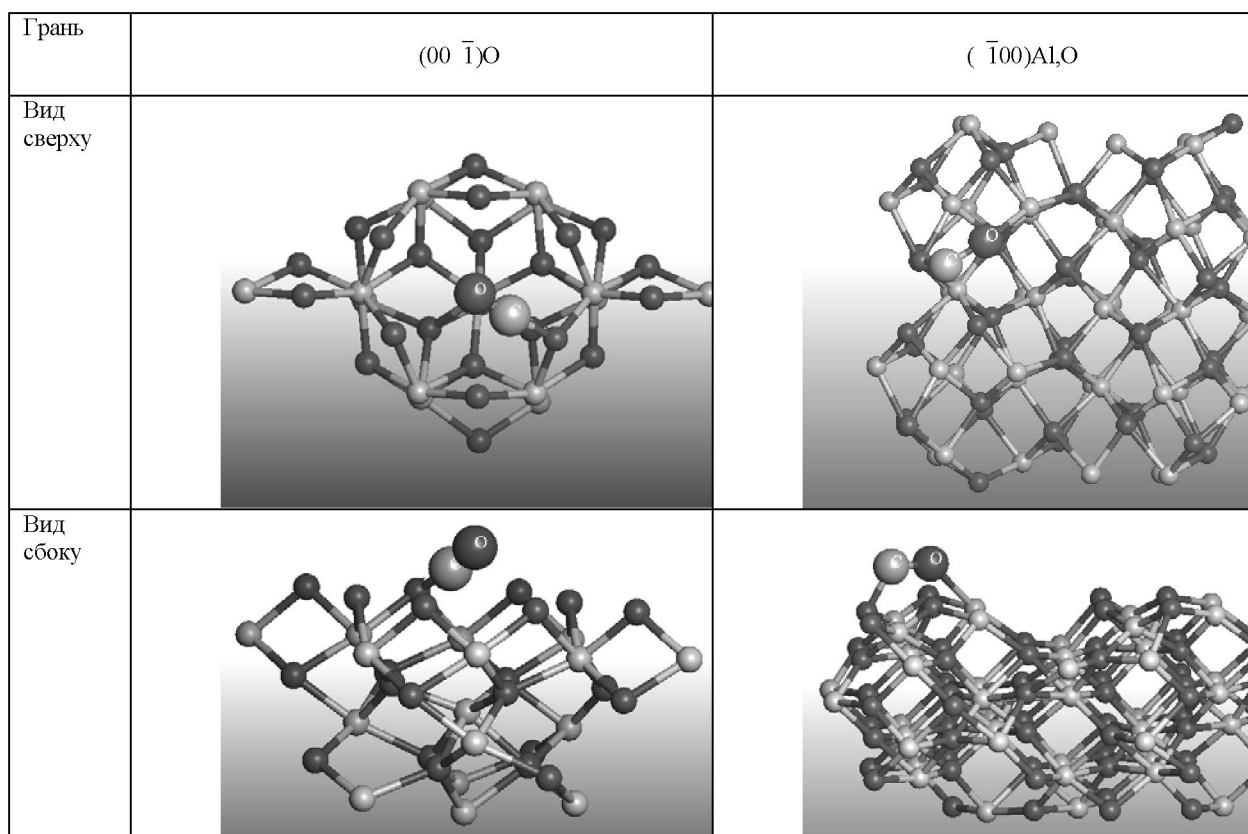


Рисунок-4 – Квантово-химический расчет. Оптимизация геометрии и положения молекулы CO над поверхностью граней $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$

Маленькие кружки в решетке Al_2O_3 : темные – атомы кислорода, светлые – атомы алюминия.
 Большие кружки в молекуле CO: светлый – атом углерода, темный – атом кислорода.

Полученные в квантово-химических расчетах фрагментов с адсорбатом длины связей C-O, заряды на атомах в молекуле CO и частоты валентных колебаний CO приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Длины связей $R(\text{C-O})$, заряды на атомах в адсорбате $Q(\text{C,O})$ и частоты валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$

Грань	$(00\bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$
$R(\text{CO}), \text{\AA}$	1.106	1.352
$Q(\text{C}), e$	+0.802	+0.342
$Q(\text{O}), e$	-0.017	-0.885
$Q(\text{CO}), e$	+0.785	-0.543
$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	2254.4	1012.7

Адсорбция CO на поверхности $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ сопровождается образованием мостиковой структуры $\text{Al} - \text{O} = \text{C} - \text{O}_{\text{решетки}}$. При этом, возникает существенный перенос электронной плотности на молекулу CO. Длина связи CO увеличивается до 1.352 Å, а частота валентных колебаний CO составляет величину 1012.7 cm^{-1} . Для сравнения $R(\text{CO})$ свободной молекулы в расчете MP2/6-31G(d',p') составляет 1.145 Å, а $\nu(\text{CO})=132.8 \text{ cm}^{-1}$. На поверхности грани $(00\bar{1})\text{O}$ длина связи CO адсорбированной молекулы уменьшается до 1.106 Å, а частота увеличивается до 2254 cm^{-1} . Полученное расчетное значение частоты для грани $(00\bar{1})\text{O}$ и форма адсорбционного комплекса соответствуют экспериментальному значению частот, которые относят к молекулярной адсорбции [4]. Для грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ частота колебания CO и форма адсорбционного комплекса близки к экспериментальным данным ИК-спектроскопии для карбонатно-карбоксилатных структур.

Проведенное моделирование адсорбции CO показало, что для разных гранях монокристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерны разные формы адсорбции, разная степень активации молекулы CO, и, соответственно, разные частоты валентного колебания CO. Таким образом, из полученных результатов следует, что для корректной интерпретации полос поглощения в ИК-спектрах необходимо учитывать различия адсорбционных комплексов и соответствующих колебательных частот, обусловленные возможным наличием кристаллической огранки у частиц с размерами порядка нескольких нанометров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980, 288 с.
- 2 Хоффман Р. Строение твердых тел и поверхности. М.: Мир, 1990, 436 с.
- 3 Bleakley K. and Hu P. A density functional theory study of the interaction between CO and O on Pt surface. / J.Am.Chem.Soc, 1999, № 121. P.7644 -7651.
- 4 Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений М.: Наука, 1972, 459 с.
- 5 Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госиздат геологической литературы, 1950, 956 с.
- 6 Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе. / Успехи химии. – 2001. – Т.70, № 2. С.167-181.
- 7 Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов обессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010, 288 с.

REFERENCES

- 1 Dunken H., Lygin V. I. Kvantovaya khimija adsorbicii na poverhnosti tverdyh tel. M.: Mir, 1980, 288 (in Russ.).
- 2 Hofman R. Stroenie tverdyhtel i poverhnosti. M.: Mir, 1990, 436 (in Russ.).
- 3 Bleakley K. and Hu P. A density functional theory study of the interaction between CO and O on Pt surface. / J.Am.Chem.Soc, 1999, №121, 7644 -7651 (in Eng.).
- 4 Kiselev A. V., Lygin V. I. Infkrasnye spektry poverhnostnyh soedinenij. M.: Nauka, 1972, 459 (in Russ.).
- 5 Betehtin F. G. Mineralogija. M.: Gosizdat geologicheskoy literatury, 1950, 956 (in Russ.).
- 6 Buhtijarov V. L., Slinko M. G. Uspehi himii. 2001, T.70, № 2. 167-181 (in Russ.).
- 7 Chukin G. L. Stroenie oksida aluminija i katalizatorov obesserivanija. Mehanizmi reakcii. M.: Tipografija Paladin, ООО "Printa", 2010, 288 (in Russ.).

Резюме

И. А. Шлыгина, И. С. Чанышева Б. К., Мусаев, А.Р. Бродский

("Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты" АҚ)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ МОНОКРИСТАЛЫНЫҢ ТҮРЛІ КРИСТАЛЛОГРАФИЯЛЫҚ БЕТІНДЕ СО МОЛЕКУЛА –ЗОНДЫНЫҢ АДСОРБЦИЯСЫН КВАНТ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ монокристалының СО $(00\bar{1})\text{O}$ және $(100)\text{Al}_2\text{O}_3$ жиектеріндегі адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelrys программа пакеті) қолданып, модельдер құрылған. Адсорбатпен жіктің лайықты бет үзінділеріне квант-химиялық есептер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті). Адсорбаттың жіктің үзінділер геометриясы ONIOM (MP2/6-31G (d',p'):PM6) әдісімен оңтайландырылған.

СО адсорбциясының $(00\bar{1})\text{O}$ және $(100)\text{Al}_2\text{O}_3$ жиектеріндегі пішіні және энергиясы анықталған, сонымен қатар СО валенттік тербеліс жиіліктері есептелінген. Көміртек монооксидтің адсорбциясы, ИК-спектр жиіліктері бойынша, адсорбция жасалатын жіктен тәуелді болатыны көрсетілген. Белгілі эксперименттік нәтиже деректерімен салыстыру өткізілген.

Тірек сөздер: Со молекула - зондының адсорбцияның квант: механикалық модельдеу.

Поступила 14.08.2014 г.