



УДК 544.723.55

DFT-моделирование газофазной адсорбции аниона метандиола на низкоиндексных монокристаллических гранях меди, серебра и золота

Стародубов С.С., Нечаев И.В., Введенский А.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 2.09.2013 г.

Аннотация

В работе проведено квантовохимическое моделирование газофазной адсорбции аниона метандиола на (001), (011) и (111) грани Cu, Ag и Au в рамках теории функционала плотности (гибридный функционал B3LYP). Адсорбционные поверхности моделировались с помощью двухслойных кластеров Me_{25} и Me_{31} . Установлено, что образование хемосорбционной связи $H_3CO_2^-$ с IB-металлами осуществляется через атом кислорода, который находится в положении *bridge* на (001) и (011) гранях, и близко к положению *on top* на (111) грани. Независимо от ориентации грани серебро проявляет наименьшую адсорбционную активность по отношению к $H_3CO_2^-$. Энергия адсорбции $H_3CO_2^-$ уменьшается в ряду (011) < (001) < (111) для всех IB-металлов. Моделирование диссоциативной адсорбции аниона метандиола показало, что процесс распада $H_3CO_2^-$ на формиат-ион и два атома водорода в газовой фазе самопроизвольно реализуется только на (111) грани меди и (011) грани золота.

Ключевые слова: формальдегид, диссоциативная адсорбция, квантовохимическое моделирование

In this paper, quantum chemical modeling of the methanediolo anion gas-phase adsorption on (011), (011) and (111) faces of Cu, Ag and Au is carried out by means of density functional theory (B3LYP hybrid functional). Adsorption surfaces were modeled with Me_{25} and Me_{31} two-layer clusters. Results shows that chemisorption bond forms with oxygen atom placed in *bridge* position on (001) and (011) faces and close to *on top* position on (111) face. Silver has the lowest activity to $H_3CO_2^-$ regardless of the face orientation. The adsorption energy of $H_3CO_2^-$ decreases in series: (011) < (001) < (111) for all IB-metals. Modeling the methanediolo anion dissociative adsorption shows that $H_3CO_2^-$ decomposition in gas phase occurs only on (111) face of copper and on (011) face of gold.

Keywords: formaldehyde, dissociative adsorption, quantum chemical modeling

Введение

Формальдегид играет важную роль в органическом синтезе, являясь при этом чрезвычайно опасным загрязнителем. Одним из эффективных методов очистки сред от органических загрязнителей является их электрокаталитическое анодное окисление. Использование в качестве электродного материала платины ограничено не только с экономической, но и с химической точки зрения, поскольку анодный процесс сопровождается образованием каталитических ядов, сильно снижающих эффективность окисления. В связи с этим большой интерес представляют металлы IB подгруппы, в частности золото, которое почти не снижает свою эффективность

под воздействием образующихся интермедиатов процесса деструкции формальдегида и конечных продуктов реакции. В водных растворах электрохимически активным реагентом выступает не формальдегид, а метандиол, возникающий в объеме среды при взаимодействии H_2CO и H_2O и существующий, в зависимости от pH, преимущественно в форме катиона (H_3CO^+) или аниона (H_3CO_2^-) [1, 2]. Квантовохимическое изучение адсорбции подобных частиц из водного раствора предполагает, в качестве предварительного этапа, проведение более простых расчётов их газофазной адсорбции с оценкой возможности диссоциативного распада.

Задача работы: установление ряда характеристик газофазной адсорбции аниона метандиола на бездефектных (001), (011) и (111) гранях Cu, Ag и Au методом DFT-моделирования в кластерном приближении.

Модель и методы расчета

Адсорбционные поверхности моделировались в виде двухслойных кластеров Me_{25} – грани (001) и (011) и Me_{31} – грань (111), отражающих особенности строения г.ц.к. решётки металлов (рис. 1). Межатомные расстояния в кластерах взяты из экспериментальных данных по параметрам решётки металлов [3] и составляли: $R(\text{Cu-Cu}) = 255,6$ пм, $R(\text{Ag-Ag}) = 288,9$ пм и $R(\text{Au-Au}) = 288,4$ пм. Координаты атомов металла в расчётах были зафиксированы, исходя из предположения, что индуцированные в ходе адсорбции эффекты релаксации решётки невелики.

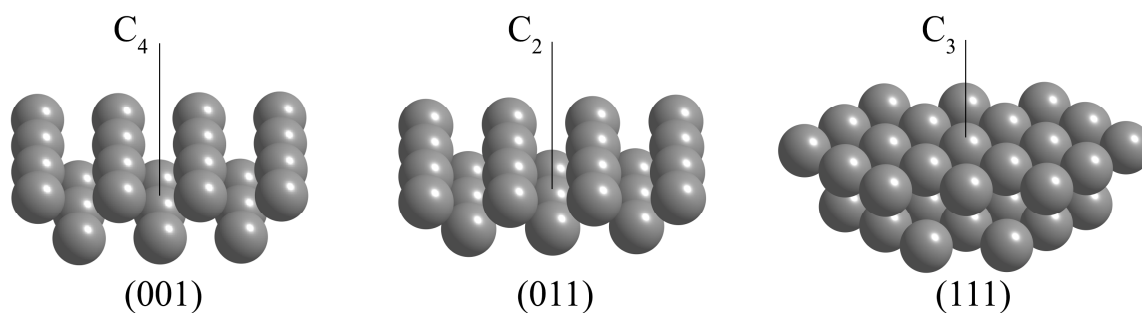


Рис. 1. Кластеры, используемые в качестве модели поверхности

Расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности с привлечением гибридного функционала B3LYP [4] (обменный функционал Бекке-3 в комбинации с нелокальным корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра) с помощью программного пакета Gaussian-03 [5]. Для водорода, кислорода и углерода использовали стандартный валентно-расщеплённый базисный набор 6-31G(d,p) [6]. Остовные электроны атомов металлов описывали с помощью псевдопотенциала LanL2MB [7]. Эффективный заряд на адсорбате рассчитывали на основе малликеновского анализа заселённости атомных орбиталей [8]. Полученные данные следует относить к абсолютному нулю температуры.

Обсуждение результатов

Процесс адсорбции аниона метандиола из вакуума на поверхность кластера Me_n представлен следующим образом: $\text{H}_3\text{CO}_2^- + \text{Me}_n \rightarrow [\text{H}_3\text{CO}_2\text{Me}_n]^-$. Согласно [9] на поверхности IV-металлов в щелочной среде анион метандиола способен распадаться с образованием атомарного водорода и аниона муравьиной кислоты:

$\text{H}_3\text{CO}_2^- \rightarrow \text{HCOO}^- + 2\text{H}$. Соответственно в работе рассмотрена адсорбция аниона H_3CO_2^- на (001), (011), (111) гранях IV-металлов, а также возможность его диссоциации на поверхности. Для определения структуры адсорбционных комплексов, отвечающих минимуму полной энергии, было рассмотрено несколько вариантов начального расположения частиц адсорбата на поверхности с последующей оптимизацией геометрии по алгоритму Берни [10]. Расчёты проводились с оптимизацией всех степеней свободы атомов адсорбата.

В ходе оптимизации для каждой грани было получено одно возможное устойчивое адсорбционное состояние недиссоциированного аниона метандиола, совпадающее для всех IV-металлов (рис. 2). Ион H_3CO_2^- связывается со всеми рассмотренными гранями через атом кислорода. На (001) и (011) гранях H_3CO_2^- адсорбируется в положение *bridge*, а на (111) грани связь Me-O является монокоординированной и атом кислорода располагается близко к положению *on top* на поверхности.

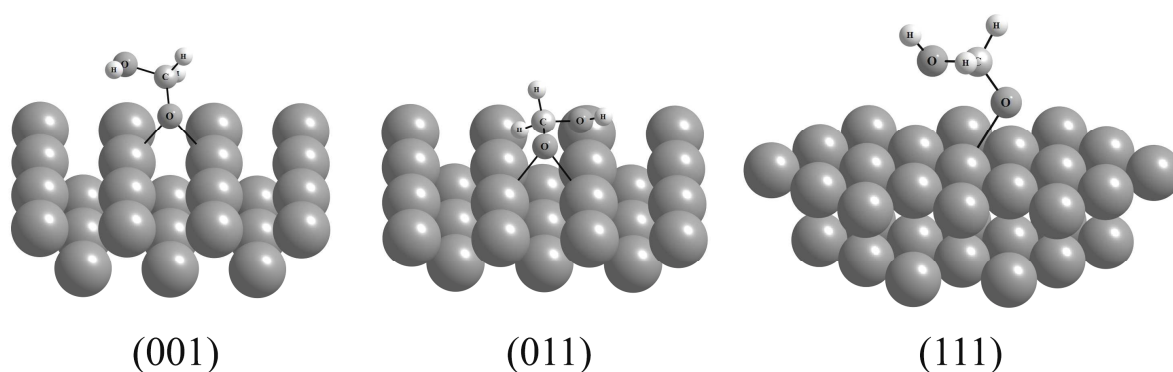


Рис. 2. Оптимизированная структура адсорбционных комплексов $[\text{H}_3\text{CO}_2\text{Me}_n]^-$

В табл. 1 приведены равновесные расстояния от поверхности металла до атомов кислорода и углерода, а также некоторые геометрические параметры аниона метандиола в адсорбированном и изолированном состоянии. Сравнивая различные адсорбционные поверхности, можно заключить, что равновесное расстояние металл-углерод $R(\text{Me}-\text{C})$ изменяется в рядах: $\text{Cu} < \text{Ag} \approx \text{Au}$ и $(011) < (001) < (111)$. Расстояния от поверхности металла до атомов O1 и O2 (рис. 3) более сложным образом зависят от природы металла и ориентации грани. В результате адсорбции происходит искажение геометрической структуры аниона H_3CO_2^- , что проявляется в увеличении длины связи C-O2 на 1-9 пм, а также в уменьшении длины связи C-O1 на 7-12 пм в зависимости от адсорбционной поверхности. Угол между атомами O1, C и O2 адсорбированного H_3CO_2^- лежит в пределах 106-114 град., т.е. при взаимодействии с поверхностью IV-металла он может как увеличиваться, так и уменьшаться (табл. 1).

В табл. 2 приведены рассчитанные значения энергии адсорбции аниона метандиола. Согласно полученным результатам, величина $E_{ads}(\text{H}_3\text{CO}_2^-)$ увеличивается в ряду: $(011) < (001) < (111)$. Таким образом, при адсорбции H_3CO_2^- на трёх рассмотренных гранях энергия адсорбции увеличивается с увеличением ретикулярной плотности грани. Сравнивая адсорбционную активность различных металлов, можно выделить следующие закономерности: для граней (001) и (011) $E_{ads}(\text{H}_3\text{CO}_2^-)$ увеличивается в ряду: $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$, а для грани (111) соответствующий ряд имеет вид $\text{Au} < \text{Cu} < \text{Ag}$. Таким образом, поверхность серебра

характеризуется наименьшими по абсолютной величине значениями $E_{ads}(H_3CO_2^-)$ независимо от ориентации грани.

Таблица 1. Геометрические характеристики адсорбции аниона метандиола

Параметр	Cu			Ag			Au			Изол. частица
	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	
$R(C-O_2)$, пм	140	132	136	140	134	137	139	136	139	131
$R(C-O_1)$, пм	143	147	145	143	146	143	141	144	141	153
$\angle(O_1-C-O_2)$, град.	106	114	110	112	114	109	112	114	114	112
$R(Me-O_2)$, пм	124	151	178	141	174	170	179	178	186	–
$R(Me-O_1)$, пм	266	192	274	294	204	290	316	209	297	–
$R(Me-C)$, пм	260	220	291	276	225	294	280	227	298	–

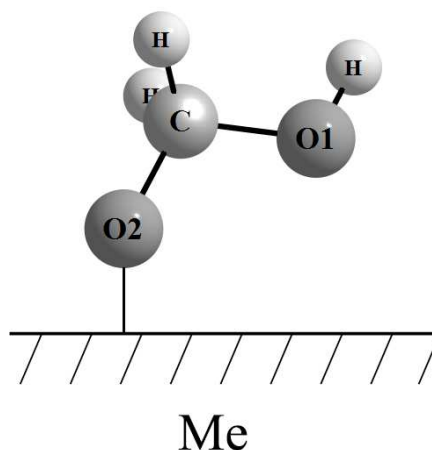


Рис. 3. Структура адсорбированного аниона метандиола

Таблица 2. Энергия адсорбции аниона метандиола, кДж/моль

Грань	Cu	Ag	Au
(001)	-369.1	-319.3	-348.4
(011)	-463.2	-379.4	-403.1
(111)	-304.3	-276.7	-334.9

Таблица 3. Заряд адсорбированного аниона метандиола, ат. ед.

Грань	Cu	Ag	Au
(001)	-0.267	-0.307	-0.253
(011)	-0.288	-0.339	-0.221
(111)	-0.299	-0.335	-0.176

Проведённые расчёты показывают, что при адсорбции аниона метандиола на IV-металлах происходит частичный перенос электронной плотности с адсорбата на поверхность (табл. 3). Заряд адсорбированного иона $H_3CO_2^-$ лежит в пределах от -0,176 до -0,339 ат. ед., т.е. доля перенесённого на металл заряда весьма велика.

Наибольший электронный перенос наблюдается при адсорбции на золоте, а наименьший – при адсорбции на серебре независимо от ориентации грани.

Для установления структуры адсорбционных комплексов, соответствующих диссоциативной адсорбции аниона метандиола, была проведена оптимизация геометрии формиат-иона и двух атомов водорода на (001), (011) и (111) гранях Cu, Ag и Au. Для каждой грани установлено одно возможное адсорбционное состояние, совпадающее для всех трёх металлов (рис. 4).

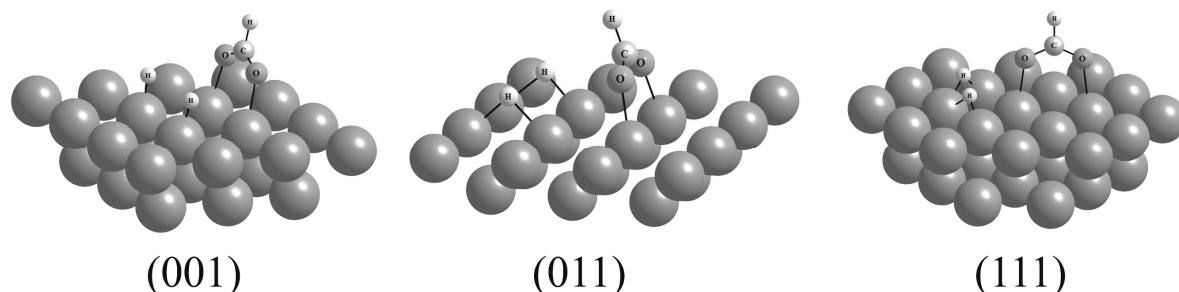


Рис. 4. Оптимизированная структура адсорбционных комплексов $[(\text{HCO}_2 + 2\text{H})\text{Me}_n]^-$

Формиат-ион адсорбируется на рассмотренных поверхностях через атомы кислорода, образуя две эквивалентные связи с атомами металла. Латеральное взаимодействие HCO_2^- с атомами водорода на поверхности приводит к тому, что последние располагаются не в характерном для них положении *hollow*, а в положении *on top* (грань (001)) и в положении *bridge* (грани (011) и (111)). В табл. 4 приведены некоторые геометрические характеристики адсорбции формиат-иона. Сравнивая различные адсорбционные поверхности, видно, что расстояние HCO_2^- до поверхности металла изменяется в следующих рядах: $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$ и $(011) < (001) < (111)$. Внутримолекулярный угол О-С-О при адсорбции уменьшается на 1-3 град., а в некоторых случаях сохраняет своё значение равное 131 град. (табл. 4). Связь С-О в адсорбированном ионе HCO_2^- увеличивается на 1 пм, а связь С-Н уменьшается примерно на 4 пм относительно изолированного состояния независимо от природы металла и ориентации грани.

Таблица 4. Геометрические характеристики адсорбции формиат-иона

Параметр	Cu			Ag			Au			Изол. частица
	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	
$\angle(\text{O}-\text{C}-\text{O})$, град.	128	129	127	129	130	129	131	130	131	131
$R(\text{C}-\text{H})$, пм	111	111	111	111	111	111	111	111	111	115
$R(\text{C}-\text{O})$, пм	126	126	126	126	126	126	126	126	126	125
$R(\text{Me}-\text{O})$, пм	197	184	202	217	203	226	224	206	231	–

О возможности самопроизвольной диссоциации аниона метандиола на поверхности судили по энергии диссоциации E_{diss} , которую можно рассчитать как разницу энергий адсорбции H_3CO_2^- в диссоциированном и недиссоциированном состоянии. Рассчитанные значения E_{diss} приведены в табл. 5. Из приведённых данных видно, что газофазная диссоциативная адсорбция H_3CO_2^- реализуется только на (111) грани меди и (011) грани золота. На остальных поверхностях диссоциация аниона метандиола энергетически не выгодна либо крайне маловероятна.

Таблица 5. Энергия диссоциации аниона метандиола, кДж/моль

Грань	Cu	Ag	Au
(001)	41.7	107.3	86.3
(011)	95.2	160.3	-2.5
(111)	-22.2	81.2	86.7

Заключение

Проведённое исследование показывает, что анион метандиола специфически взаимодействует с (001), (011) и (111) гранями меди, серебра и золота. Образование хемосорбционной связи осуществляется через атом кислорода, который находится в положении *bridge* на (001) и (011) гранях, формируя двухкоординированную связь и близко к положению *on top* на (111) грани, формируя монокоординированную связь. Энергия адсорбции H_3CO_2^- увеличивается в ряду (011) < (001) < (111) независимо от природы металла. Сравнивая адсорбционную активность различных металлов, можно заключить, что независимо от ориентации грани, серебро характеризуется наименьшими по абсолютной величине значениями $E_{ads}(\text{H}_3\text{CO}_2^-)$. Наибольшей поверхностной активностью обладает (011) грань меди, для которой $E_{ads}(\text{H}_3\text{CO}_2^-) = -463,2$ кДж/моль. Анион метандиола при адсорбции теряет большую часть своего заряда, при этом электронная плотность перетекает на металлическую подложку. Итоговый заряд адсорбированного иона H_3CO_2^- лежит в пределах от $-0,176$ до $-0,335$ ат. ед. в зависимости от адсорбционной поверхности.

Расчет энергии диссоциации аниона метандиола на поверхности IV-металлов показывает, что процесс распада H_3CO_2^- на формиат-ион и два атома водорода в газовой фазе самопроизвольно реализуется только на (111) грани меди и (011) грани золота. Диссоциацию иона H_3CO_2^- на остальных рассмотренных поверхностях, установленную экспериментальными методами [11], следует объяснять влиянием растворителя, в котором реально протекают подобные процессы.

Исследование поддержано грантом Воронежского госуниверситета по Программе стратегического развития, тема ПСР-МГ/24-12.

Список литературы

1. Уокер Дж. Формальдегид. М.: Госхимиздат. 1957. 608 с.
2. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.
3. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир. 1993. 256 с.
4. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372-1377.
5. Frisch M.J. et al. Gaussian 03 (Rev. C.02). Pittsburgh: Gaussian, Inc. 2003.
6. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A., Windus T.L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1223-1229.
7. Wadt W.R., Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284-298.
8. Mulliken R.S. Criteria for the construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3428-3439.

9. Ten Kortenaar M. V., Kolar Z. I., de Goeij J. J. M. et al. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on gold studied by differential electrochemical mass spectrometry and voltammetry // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. 327-E335.

10. Schlegel H.V. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // J. Comp. Chem. 1982. V. 3. P. 214-218.

11. Казаринов В.Е., Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б. и др. Влияние потенциала и природы электрода на состав хемосорбированных частиц в растворах формальдегида // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту. 1981. Т. 6. С. 144-145.

Стародубов Сергей Сергеевич – аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Нечаев Игорь Владимирович – к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Введенский Александр Викторович – д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Starodubov Sergey S. – postgraduate student of Voronezh state university, department of physical chemistry, chemical faculty, Voronezh, e-mail: starodubov@chem.vsu.ru

Nechaev Igor V. – associate professor, department of physical chemistry, chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: nechaev@lib.vsu.ru

Vvedenskii Alexandr V. – full professor, department of physical chemistry, chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh