

УДК 544.18

Квантово-химический расчет взаимодействия молекул CO с поверхностью гидрида палладия

В. Ю. Королев, А. В. Стеньгач,
А. А. Селезнев

Приведены результаты квантово-химических расчетов взаимодействия молекул монооксида углерода с поверхностью гидрида палладия. В ходе работы была определена структура покрытия и рассчитаны энергетические характеристики слоя монооксида углерода. Результаты расчетов позволяют предположить возможность ингибирования абсорбции водорода окисью углерода, осажденной на поверхность гидрида палладия.

Введение

Известно, что молекулы окиси углерода (CO) способны блокировать центры адсорбции водорода на поверхности металлов, в т. ч. и палладия [1, 2]. В настоящей работе на основе квантово-химических расчетов рассмотрено взаимодействие молекул CO с нестехиометрическим гидридом палладия. Целью данной работы было исследование структуры покрытия молекулами CO поверхности гидрида палладия и определение энергии связи молекул окиси углерода с поверхностью гидрида. Полученные с помощью *ab-initio* расчетов результаты показывают возможность пассивации поверхности гидрида палладия молекулами CO от сорбции водорода.

Методика проведения расчетов

Расчеты проведены с использованием кода GAUSSIAN 2003 [3] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного потенциала B3LYP в базисе LANL2DZ. Метод DFT был выбран с целью учета корреляции электронов и получения более точных, по сравнению с методом Хартри – Фока, результатов.

На начальном этапе работ осуществлялось моделирование структуры поверхности гидрида палладия. Проводился ряд расчетов по определению позиций заселения атомами водорода кристаллической решетки палладия, их результаты показали, что для атомарного водорода наиболее энергетически выгодным является положение на центрах ребер кристаллической решетки палладия. Иными словами, энергетически более выгодно расположение атомов водорода на поверхности палладия, чем в объеме.

* Доклад на XXV конф. «Современная химическая физика», г. Туапсе, сентябрь 2013 г.

Для осуществления расчетов создаваемая модель поверхности Pd с периодом $\left(21\frac{1}{2}\right)$ заполнялась водородом исходя из данных о позициях заселения водородом кристаллической решетки палладия, полученных в ходе предварительных расчетов по оптимизации геометрии элементарного кластера кристаллической решетки гидрида палладия, содержащего 14 атомов палладия и 12 атомов водорода. Период решетки данного кластера составляет 4,002 Å. Полученные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными [4] (4,02...4,06Å). Выбор данной периодики кристаллической решетки не случаен. Кластер с периодикой Pd $\left(21\frac{1}{2}\right)$ обладает поверхностью, позволяющей заселить его достаточным количеством молекул CO, и, в то же время, расчет на кластере с такой периодикой является приемлемым с точки зрения скорости проведения расчетов.

Определение структуры покрытия молекулами CO гидрида палладия

Для проведения исследования необходимо было в первую очередь определить структуру покрытия поверхности кластера гидрида палладия молекулами CO. Для этого проводился расчет по оптимизации геометрии кластера до получения минимума энергии системы PdH_x + nCO. Результат оптимизации геометрии кластера по достижению минимума энергии системы представлен на рис. 1.

Как известно, диссоциативная адсорбция водорода на поверхности металла происходит при участии как минимум двух атомов металла. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что каждый поверхностный атом палладия пассивирован молекулой CO. Таким образом, результаты расчетов подтверждают предположение о возможности ингибирования абсорбции молекулярного водорода на палладии молекулами CO.

Расчет зависимости потенциальной энергии молекулы CO от расстояния до поверхности палладия показал наличие второго локального минимума энергии для системы «кластер PdH + nCO». Данный результат указывает на возможность реализации сложной структуры адсорбированного слоя CO. Визуализация оптимизированной геометрии кластера представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, происходит образование покрытия поверхности кластера гидрида палладия, состоящего из двух симметрично расположенных подслоев молекул CO. Здесь и далее слой, ближний к поверхности гидрида, определяем как первый подслой, а подслой, отдаленный от поверхности, – как второй подслой.

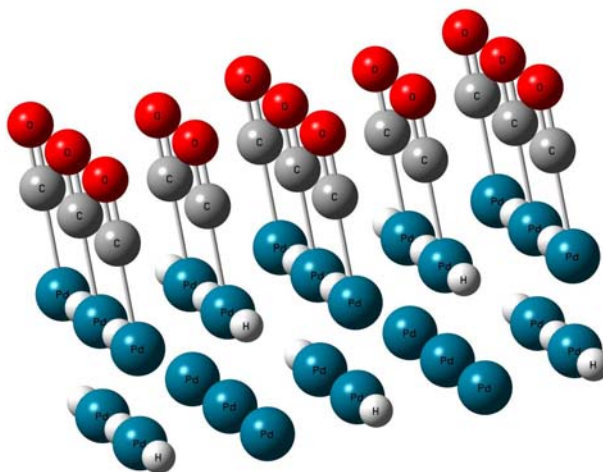


Рис. 1. Оптимизированная геометрия кластера «PdH + 13CO»

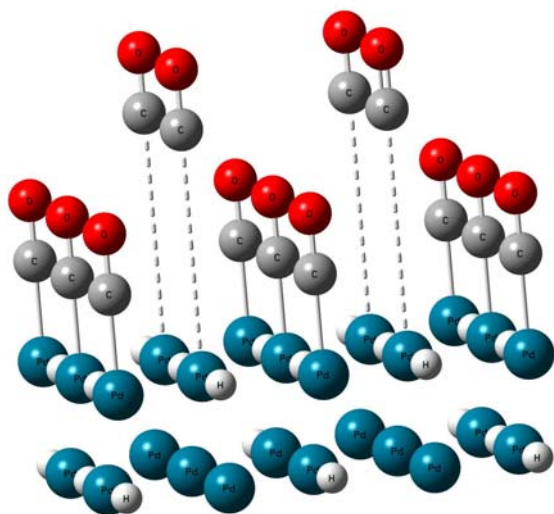


Рис. 2. Структура оптимизированного кластера «PdH + 13CO» (покрытие с двумя подслоями)

Молекулы CO второго подслоя располагаются в шахматном порядке по отношению к молекулам CO в первом подслое. Расчет суммарной энергии систем с конфигурациями геометрий, изображенных на рис. 1 и 2, показал, что система, представленная на рис. 2, обладает меньшей энергией, выигрыш в энергии для покрытия с двумя подслоями по сравнению с монотонным слоем составляет $\sim 0,13$ эВ/молекулу CO.

Из рис. 2 видно, что в первом подслое располагается девять молекул CO, а во втором – четыре. Однако, необходимо учитывать тот факт, что восемь из девяти молекул первого подслоя принадлежат смежным ячейкам кластера. Причем четыре молекулы принадлежат четырем смежным ячейкам и еще четыре – двум соседним ячейкам. Таким образом, с учетом принадлежности граничных молекул кластера, находящихся в первом подслое, соседним ячейкам, здесь и далее принимаем, что в каждом подслое находится по четыре молекулы CO.

Введем понятие степени заполнения адсорбционного слоя и определим ее как

$$Q = N_{\text{CO}} / N_{\text{Pd}}, \quad (1)$$

где N_{CO} – число молекул CO в адсорбированном слое, N_{Pd} – число поверхностных атомов палладия. Обозначим через Q_1 и Q_2 степени заполнения первого и второго слоев

$$Q_1 = N_{\text{CO}_1} / N_{\text{Pd}}; \quad Q_2 = N_{\text{CO}_2} / N_{\text{Pd}}, \quad (2)$$

тогда

$$Q = Q_1 + Q_2. \quad (3)$$

Очевидно, что в рассмотренных на рис. 1 и 2 примерах $Q = 1$.

Определение энергии связи молекул CO с поверхностью гидрида палладия

С целью определения потенциальной энергии взаимодействия для различных конфигураций системы «PdHx + CO» было проведено сканирование системы по параметру длины связи молекулы CO с поверхностью гидрида палладия. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Сканирование проводилось для модели двухслойного покрытия (см. рис. 2), с различными значениями величин заполнения слоев.

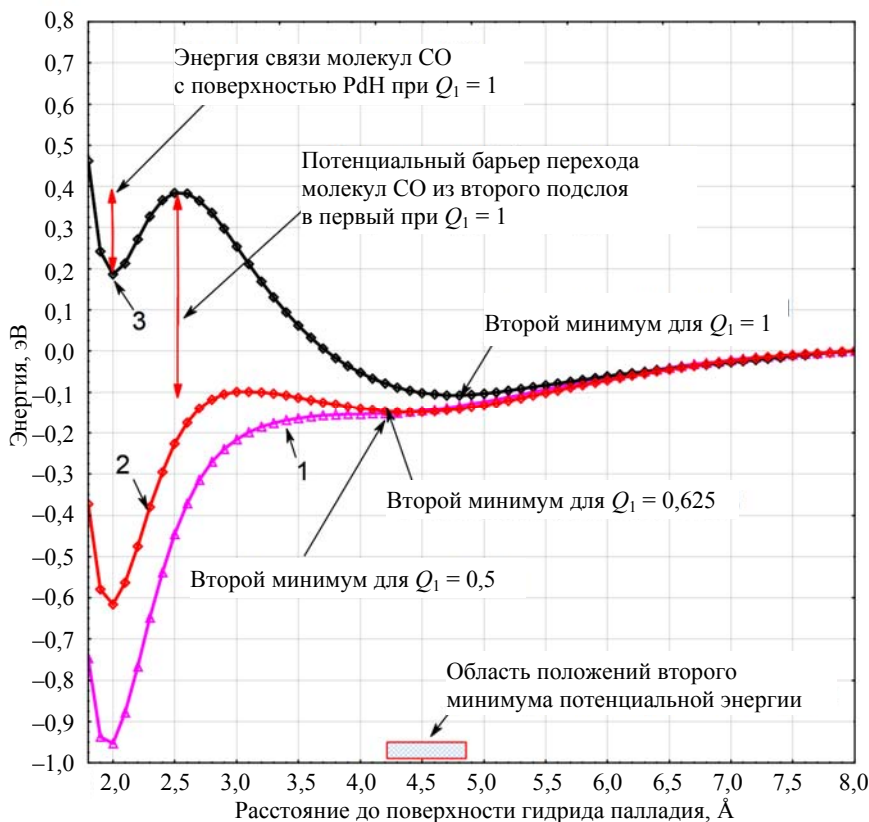


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии молекулы CO от расстояния до поверхности гидрида палладия при различных степенях заполнения первого и второго подслоев: 1 – $Q_1 = 0,5$; 2 – $Q_1 = 0,625$; 3 – $Q_1 = 1$ ($1 - Q_2 = 0$)

Как видно из рис. 3, при частично заполненном первом подслое и отсутствующем втором подслое ($Q_1 = 0,5$) энергия связи молекулы CO с поверхностью PdH при формировании первого подслоя составила 0,95 эВ (рис. 3, зависимость 1). При увеличении степени заполнения первого подслоя до $Q_1 = 0,625$ величина энергии связи молекулы CO начинает уменьшаться и составляет ~0,6 эВ, а на расстоянии ~4,3 Å возникает второй минимум энергии с потенциальным барьером ~0,05 эВ (рис. 3, зависимость 2). При $Q_1 = 1$ (рис. 3, зависимость 3), т. е. в том случае, когда первый подслой предельно заполнен, энергии связи молекулы CO из первого подслоя составит ~0,2 эВ. Второй минимум располагается на расстоянии ~4,8 Å от поверхности гидрида Pd, а величина потенциального барьера второго минимума составляет ~0,05 эВ. Однако (см. рис. 3, зависимость 3), для перехода молекул из второго подслоя в первый при близких к предельному значениях величины заполнения первого подслоя молекулам необходимо преодолеть потенциальный барьер ~0,5 эВ.

Рассмотрим влияние второго подслоя на энергетические характеристики первого. Для этого в рамках нашей модели второй подслоем заселялся молекулами CO. Проводились расчеты при половинном и полном заполнении второго подслоя. Второй подслоем фиксировался. Рассчитывался потенциальный барьер на отрыв молекулы первого подслоя в присутствии второго подслоя. Иными словами, определялась энергия, необходимая для удаления молекулы CO первого подслоя. Результаты расчетов приведены на рис. 4.

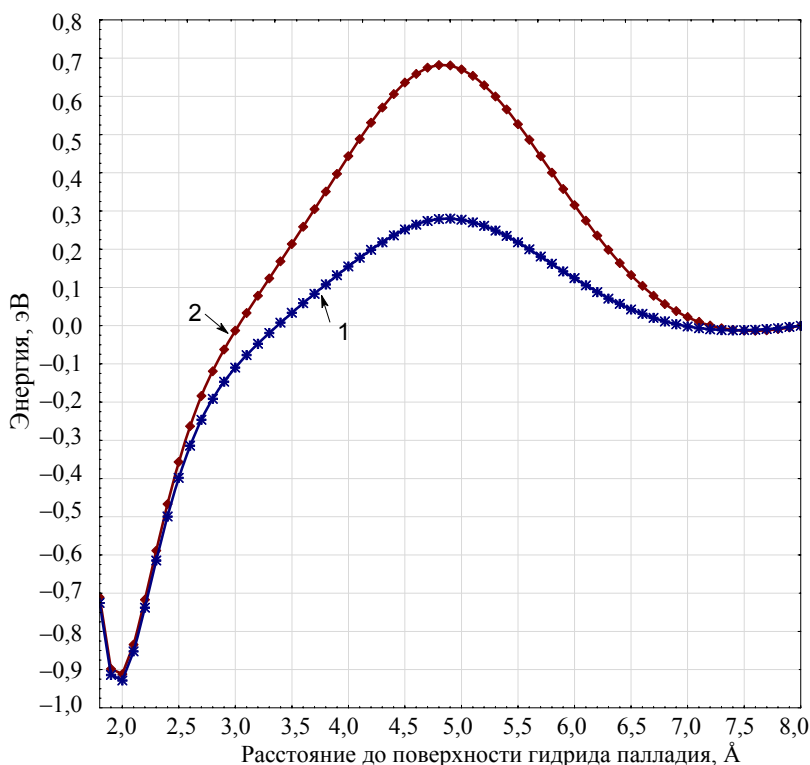


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии молекулы CO от расстояния от поверхности гидрида палладия при различных степенях заполнения первого подслоя в присутствии второго подслоя: 1 – $Q_1 = 0,5$, $Q_2 = 0,25$; 2 – $Q_1 = 0,5$, $Q_2 = 0,5$

На рис. 4 приведены потенциальные кривые для системы PdH + CO при удалении молекулы первого подслоя при половинном заполнении фиксированного второго подслоя (зависимость 1) и полностью заполненном фиксированном втором подслое (зависимость 2). Как видно из рисунка, в случае наличия второго подслоя с половинным заполнением потенциальный барьер на отрыв молекулы CO первого подслоя составит $\sim 1,23$ эВ, а в случае полностью заполненного второго подслоя – $\sim 1,64$ эВ. Следовательно, величина потенциального барьера на отрыв молекул CO первого подслоя зависит от степени заполнения второго подслоя.

Как видно из рис. 3 и 4, энергия связи молекулы CO с поверхностью гидрида палладия в первом подслое составляет 0,95 эВ и не зависит от степени заполнения второго слоя.

Из представленных на рис. 3 и 4 потенциальных кривых следует:

1) между первым и вторым подслоями возможны миграции молекул CO, что говорит о взаимосвязи двух подслоев и динамическом равновесии между ними;

2) формирование второго подслоя молекул CO происходит после насыщения первого подслоя до $Q_1 > 0,5$, когда на расстоянии $\sim 4,8$ Å возникает локальный минимум энергии;

3) наличие второго подслоя исключает удаление молекул CO из первого подслоя на бесконечное расстояние, минуя переход во второй подслои, что также подтверждает предположение о том, что второй подслои молекул CO оказывает воздействие на первый, т. е. подслои молекул CO энергетически связаны между собой;

4) степень заполнения второго подслоя не оказывает влияние на энергию связи молекул CO первого слоя с поверхностью гидрида палладия (энергия связи составляет $\sim 0,95$ эВ).

Заключение

В результате данной работы было исследовано взаимодействие молекул СО с поверхностью гидрида палладия. Разработана модель поверхности гидрида палладия, определена структура покрытия поверхности молекулами СО, рассчитаны энергии связи молекул СО с поверхностью гидрида палладия. В результате проведенных *ab-initio* квантово-химических расчетов были получены следующие результаты:

- 1) установлена структура покрытия поверхности гидрида палладия молекулами СО;
- 2) установлено, что на поверхности Pd молекулы СО формируют покрытие, состоящее из двух симметрично расположенных подслоев;
- 3) определены позиции заселения молекулами соответствующих подслоев, и рассчитаны зависимости потенциальной энергии для каждого из подслоев от их расстояния до поверхностных атомов палладия;
- 4) показано, что адсорбированные молекулы СО могут мигрировать между двумя подслоями; рассчитаны энергии перехода молекул СО между подслоями;
- 5) при степенях заполнения адсорбированного слоя $Q_1 > 0,5$ возможно ингибирование абсорбции водорода палладием.

Список литературы

1. Eichler A. Hafner J. Adsorption of CO on Pd(100): Steering into less favored adsorption sites // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 10110.
2. Kato H., Okuyama H., Yoshinubo J, Kawai M. Estimation of direct and indirect interactions between CO molecules on Pd(110) // Surf. Sci. 2002. Vol. 513. P. 239.
3. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian // Inc., Wallingford CT, 2004.
4. Сталинский Б., Левин М. Физикохимия твердого тела: Сб. статей под ред. Б. Сталинского. М.: Химия, 1972.

The Quantum Chemistry Calculations of Interaction Between Carbon Monoxide and Palladium Hydride's Surface

V. Yu. Korolev, A. V. Sten'gatch, A. A. Selezenev

The quantum chemistry calculations results of interaction between carbon monoxide and palladium hydride's surface are presented in this paper. The deposited layer's structure and energy characteristics of carbon monoxide were calculated. The results of the calculations permit to assume possibility of hydrogen absorption inhibition by carbon monoxide deposited on the palladium hydride's surface.