

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

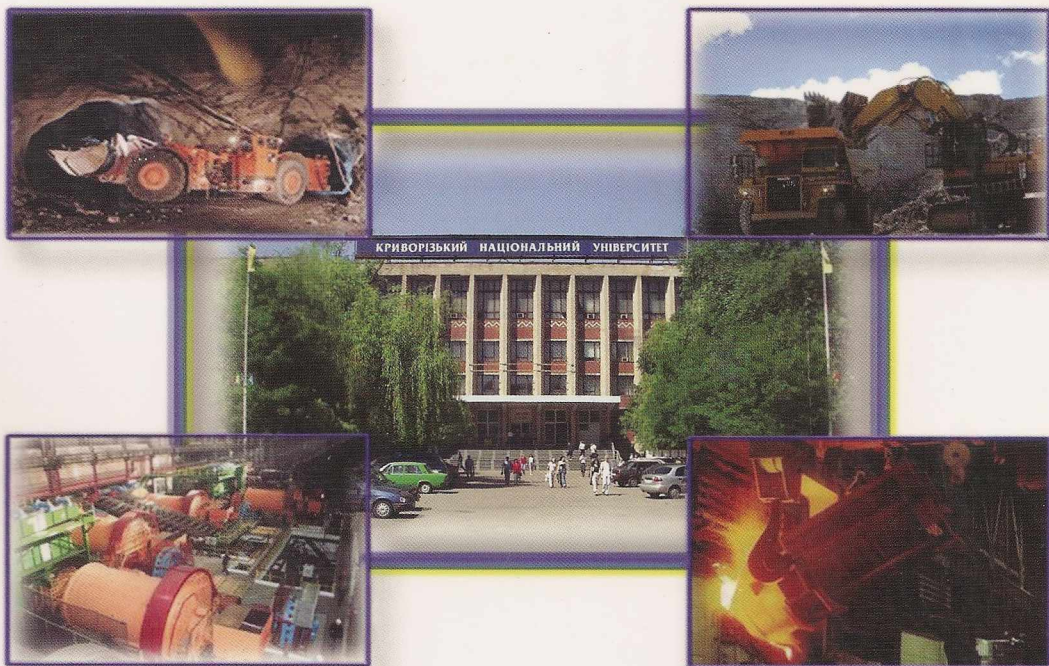
ДВНЗ «КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Міжнародна науково-технічна конференція

Матеріали конференції

**СТАЛИЙ РОЗВИТОК ПРОМИСЛОВОСТІ
ТА СУСПІЛЬСТВА**

Том 2



22-25 травня 2013 року

Кривий Ріг

УДК 620.3+538.9

Р. М. БАЛАБАЙ,

канд. фіз.-мат. наук,

О. М. ЧЕРНІКОВА,

аспірант кафедри фізики та методики її навчання

Криворізький педагогічний інститут

ДВНЗ «Криворізький національний університет»

e-mail: oks_pol@cabletv.dp.ua

ДОСЯГНЕННЯ В КОМП'ЮТЕРНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри металічних та окислених малих кластерів із атомів Si, Ni, Co з метою визначення механізмів їх підвищеної каталітичної активності. Зроблений висновок про легше збудження d-електронів міді у порівнянні з електронами нікелю та кобальту, що забезпечує можливе вивільнення d-орбіталей та є принциповим моментом для каталітичної активності мідних центрів.

Проблема і її зв'язок з науковими і практичними завданнями. Каталіз – це галузь дослідження матеріалів, що можуть контролювати хімічні перетворення. Ідеальний каталізатор для певної хімічної реакції повинен задовольняти двом головним критеріям: перетворювати стартові хімічні продукти (реагенти) у потрібні продукти без утворення небажаних продуктів (іншими словами бути ідеально вибіркоким); сприяти значному підвищенню швидкості реакції (тобто бути дуже активним). На практиці реальні каталізатори тільки в деякій мірі відповідають одному чи обом критеріям, і, звідси, головна задача каталітичної науки винайти матеріали, що як найближче будуть відповідати оптимальним характеристикам. Складні хімічні реакції охоплюють багато проміжних елементарних кроків. Функція каталізаторів змінити кінетику та термодинаміку різних елементарних реакцій. Наприклад, знижуючи активаційний бар'єр елементарних реакцій, котрі приводять до потрібних продуктів, каталізатори можуть підвищити швидкість формування цих продуктів, та, навпаки, збільшуючи активаційні бар'єри реакцій, що приводять до небажаних продуктів, каталізатори можуть подавляти їх формування. Таким чином, каталізатор виступає диригентом, що контролює складні хімічні взаємодії між різними речовинами та елементарні реакції, що призводять до бажаних хімічних продуктів з високим ступенем активності та селективності. Каталізатори мають багато форм, серед яких активно досліджуються та використовуються гомогенні каталізатори, що представляють собою ізольовані металеві атоми з під'єднаними лігандами та підвішені у розчині, та гетерогенні, що представляють собою металеві кластери або наночастинки, фіксовані на матеріалі підкладки. Каталізатори охоплюють значний діапазон лінійних розмірів, від об'єктів, що складаються з окремих атомів металів, оточених органічними лігандами (гомогенний каталіз), до кластерів із декілька десятків атомів металів, оксидів, карбідів або нітридів (субнанометровий каталіз) та до металевих наночастинок діаметром 10 нм та більше (наночастинковий каталіз). Субнанометрові та наночастинкові гетерогенні каталізатори у загальному випадку дислокуються на інших матеріалах, що додає складності в їх вивченні. Кожний тип каталізаторів має унікальні властивості, котрі корисні в різних ситуаціях. Гомогенні каталізатори демонструють значну вибірковість та інші унікальні властивості, що походять з молекулярної природи їх електронних орбіталей. Недоліком цього типу каталізаторів є неможливість швидкого припинення їх дії і, як наслідок, потреба у складних технологічних процесах для ефективного функціонування. Зі свого боку гетерогенні каталізатори традиційно демонстрували меншу вибірковість, але їх легше синтезувати, використовувати і вони лишаються діючими при різних умовах реакцій. Субнанометрові гетерогенні каталізатори тільки недавно навчилися надійно та відтворювано синтезувати. Ці каталізатори, відповідно, ще не всебічно досліджені, але, без сумніву, вони повинні володіти перевагами як гомогенних так і гетерогенних каталізаторів.

Чи можуть сучасні електронно-структурні методи обчислень передбачити енергії реакцій та бар'єри каталітичних реакцій з потрібною точністю? Тривалий час мета квантової хімії було спрогнозувати термодинамічні величини з точністю 1 ккал/моль, котра є ключовою до достовірного передбачення структури, стабільності та механізмів реакцій. Розрахунки за методом Хартрі-Фока проводилися в ранні роки квантово-хімічних обчислень і вони

базувалися на наближенні ефективного поля та були досить точними для багатьох характеристик. Однак, значні похибки (до 100 ккал/моль) отримувалися для енергій зв'язку при наявності розірваної електронної пари. Отже, ці методи були не підходящими для передбачення енергій хімічних реакцій і активаційних бар'єрів. Описати взаємодію між усіма електронами багатоатомної системи дуже складно, але методики, основані на теорії функціоналу електронної густини дозволяють це зробити з високою точністю до 1 ккал/моль і для великих атомних систем. Традиційні наближення при обчисленні зв'язаних атомів залучають квантово-механічні рівняння для отримання електронних хвильових функцій. Альтернативний підхід базується на використанні просторового розподілу електронної густини в рамках теорії функціоналу електронної густини. Взагалі, теорія функціоналу електронної густини забезпечує точний підхід для отримання електронної енергії системи в основному стані. На практиці, функціональні форми, що використовуються в алгоритмі цього підходу, невідомі, але в останні роки досягнутий значний прогрес в означенні функціоналів, що дає прийнятну точність для описання молекул та твердотільних систем. Електронна густина виступає фундаментальною характеристикою таких систем, вона містить значну кількість структурної інформації, включаючи дані про особливості кристалографічних полів і визначає різні властивості молекул та кристалів. Сьогоднішнє значне збільшення комп'ютерних можливостей дає можливість здійснити обчислення енергій хімічних реакцій і активаційних бар'єрів для багатьох складних каталітичних систем та пояснити фізичні механізми їх дії.

Представлена робота містить пропозицію альтернативи комерційним іноземним програмним продуктам, що реалізують молекулярну динаміку за схемою Кар-Паррінелло з квантово-механічним розрахунком сил з використанням методу функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу із перших принципів, у вигляді авторського комплексу комп'ютерних програм, що дозволяють отримувати достовірні дані за прийнятний час та з прийнятними обчислювальними затратами, має розвинені функціональні можливості відтворення й редагування нанооб'єктів, обчислення електронно-структурних характеристик, їх аналізу та візуалізації, отже, реалізує багатомасштабне моделювання [1, 2]. Всі результати, представлені в даній роботі отримані за допомогою цього авторського програмного пакету.

Постановка завдання та результати досліджень. Останнім часом продемонстровано значне розширення реакційних властивостей для наночастинкових (НЧ) каталізаторів у порівнянні з їх масивними аналогами. Для того, щоб використати можливості нанокаталізаторів, потрібно мати детальне уявлення про природу їх підвищеної продуктивності. У той час як розмір частинок є визнаним важливим фактором їх підвищеної каталітичної активності, багато інших чинників, такі як геометрія наночастинок, їх склад, ступінь окислення, перебудова електронних, зокрема, d-орбіталей, властиве перехідним металам, і хімічно-фізичний вплив середовища, також може грати роль у визначенні активності наночастинок, хоча роль цих факторів досліджено ще недостатньо.

Вплив геометрії наночастинок на їх активність ілюструють просторові розподіли густини валентних електронів, отримані в роботі [3], для мідних нанокластерів кубічної форми, що містять, відповідно, по 5 та 7 атомних шарів та 62 і 172 атоми (рис. 1). Ці фрагменти розрізняються поверхневими шарами: 62 атомний – не містить атома у вершині, тоді як для 172 атомного фрагменту такий атом присутній, і саме він має найбільш ослаблений зв'язок із фрагментом і є найбільш активним.

Виконані також оцінки відносної важливості різних осаджень поверхневого кисню, що можуть бути реалізовані на наночастинкових каталізаторах для фрагментів мідних нанокаталізаторів в присутності атомів кисню в різних позиціях, на які розкладається киснева молекула [3]. Так, з рис. 2 дістається інформація про можливі позиції адсорбентів по відношенню до атомів Cu, а також можна прослідити зміну електронної густини при адсорбції атома кисню поверхнею каталізатора. Видно утворення спільної електронної хмари. На рис. 3 проілюстровані тільки адсорбції в позиції А та В, про позицію С можна сказати, що вона за електронним розподілом та за енергією подібна до В, що стосується позиції D, то вона характеризується зниженням енергії всієї атомної системи, тоді як решта мають однакову енергетику. Із чого був зроблений висновок, що адсорбція кисню в позиції А, В, С є фізичною, а D є більш сильною, хімічною, і атом кисню, осаджений в позицію D, слід вважати втраченим

для подальшої взаємодії з органічною чи іншою молекулою на наступних кроках реакцій у присутності каталізатору.

Питання щодо вивільнення d-орбіталей важливо для активності металічних центрів взагалі та зокрема для каталізу. Можливими механізмами, що стимулюють формування незаповнених d-орбіталей, можуть бути: 1) висока ймовірність електронних переходів і формування вільних d-станів, що визначаються особливостями будови електронного спектру; 2) окислення перехідних металів, що із-за великої різниці електронегативностей між металом і киснем та значної полярності зв'язків в молекулі метал-кисень збільшує ймовірність електронних переходів [4].

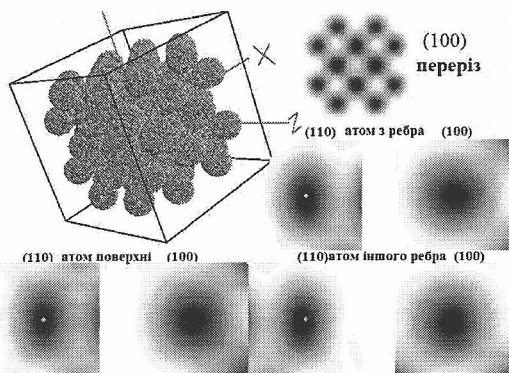


Рис. 1. Розподіл густини валентних електронів у 62 атомному фрагменті Cu: просторовий розподіл електронної густини для ізозначення 0,3-0,4 від максимального та перетини в площинах (100) і (110) розподілу всього фрагменту і в околиці поверхневих атомів

Розглянемо далі електронні властивості малих нанокластерів міді, металічних та окислених, що досліджувалися обчисленнями із перших принципів методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу. Розраховані розподіли енергетичних станів валентних електронів міді, нікелю та кобальту в ході формування кластерів: 1) від 1 атому Cu(Ni, Co) → до 2 атомів Cu (Ni, Co); 2) та з включенням кисню: Cu(Ni, Co)+O → 2Cu (Ni, Co)+O.

Для можливості визначення найближчих незаповнених станів, на які відбуваються збудження електронів, аналізувалися для кожної дослідженої структури три розподіли: один – тільки для зайнятих при $T=0^\circ\text{K}$ станів, другий та третій – для зайнятих станів плюс наступний дозволений вільний при $T=0^\circ\text{K}$ стан та плюс два наступних дозволених відповідно (при цьому ці вільні стани або не відділяється від попереднього зайнятого стану в межах роздільної здатності графіку або відділяється помітним проміжком заборонених енергій).

Високоенергетичні стани 3d електронів із повністю заповненої оболонки та 4s електронів міді близькі за енергією, що забезпечує близькі ймовірності збудження електронів із цих станів. Тоді як для атомів нікелю та кобальту, що мають не повністю заповнені d-оболонки, високоенергетичні стани для 3d електронів та 4s розділені значним енергетичним проміжком. Аналізуючи наступним кроком розташування збуджених станів для кожного із атомів, робимо висновки про наступне: для атомів міді вони лежать дуже близько (рис. 3), тоді як для атомів нікелю та кобальту найближчі збуджені стани відділені від основних енергетичним проміжком: меншим для Co (перший збуджений стан розташований відносно близько на енергетичній шкалі, другий – вже помітно віддалений), більшим для Ni. Така організація найближчих до основних збуджених станів дозволяє зробити висновок про легше збудження d-електронів міді у порівнянні з електронами нікелю та кобальту, тим самим можливе вивільнення d-орбіталей, що важливо для активності мідних центрів.

Далі спостерігалися наступні перебудови у електронних станах: зміни, котрі відбуваються із високоенергетичними станами для 3d та 4s електронів міді, нікелю та кобальту, коли атоми міді, нікелю та кобальту перебувають в ізолюваному стані та об'єднуються між собою в двох атомні кластери. Що стосується міді, то ізолювані атоми та атоми в кластері, зберігають характерну організацію розподілу станів для їх електронів як основних так і збуджених (див. рис. 3). Тоді як для кобальту і нікелю ця організація змінюється: для кластера Ni найближчі збуджені стани наблизились до основних впритул, а для Co – навпаки віддалилися.

Досліджено також вплив атомів кисню на електронні стани при входженні в лінійні кластери Cu-O та Cu-O-Cu, Ni-O та Ni-O-Ni, Co-O та Co-O-Co. В цих кластерах утворюються різні катіонні позиції $\text{Cu}^{\delta+}$, $\text{Ni}^{\delta+}$, $\text{Co}^{\delta+}$ з різною долею позитивного заряду $\delta+$. Ступінь

окисленості більший для кластерів типу метал-кисень і для них характерна така організація електронних станів: по-перше, їх структура стала подібною для всіх комбінацій метал (Cu, Ni, Co)-кисень; по-друге, видно, що зблизилися на енергетичній шкалі високоенергетичні основні стани s- та d-електронів, котрі незначним енергетичним проміжком відділилися від найближчих збуджених.

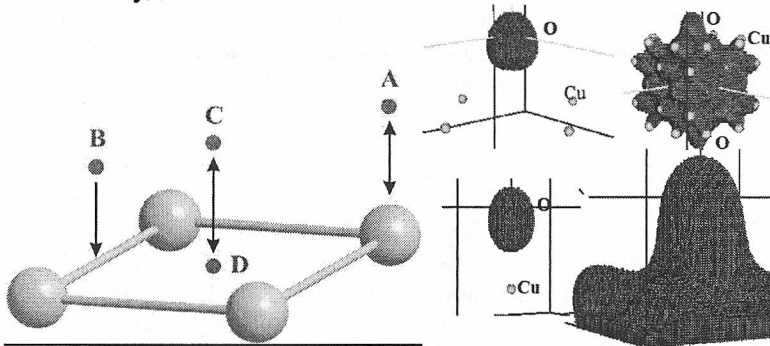


Рис. 2. Позиції розміщення молекул над поверхнею каталізатора: А-»top», В-»bridge», С-»hollow», D-»in»; атом кисню над поверхнею каталізатора в позиції В (справа, зверху), атом кисню над поверхнею каталізатора в позиції А (справа, знизу), приводяться просторові розподіли електронної густини для ізозначення 0.9-1 від максимального та для значення 0.7-0.8

Для металічних центрів у кластерах типу метал-кисень-метал характерна менша втрата електронного заряду, тобто менша степінь окисленості, що відбулося в організації електронної структури цих кластерів: високоенергетичні s та d основні стани розділилися і віддалилися від найближчих збуджених станів більшим енергетичним проміжком для кластерів з Cu (див. рис. 3) та Ni, тоді як для кластерів з атомами Co ситуація поліпшилася з точки зору легкості збудження електронів – найближчі збуджені стани, навпаки, наблизилися до основних.

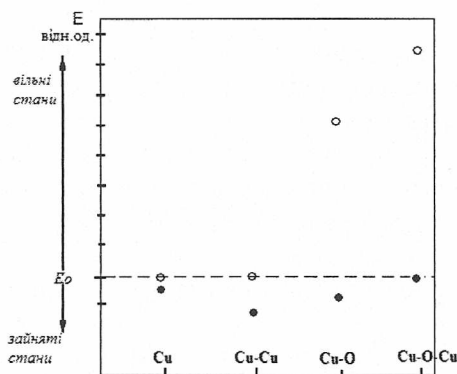


Рис. 3. Зміна енергії високоенергетичного зайнятого d-стану міді (темні кола) та першого вільного стану (світлі кола) відносно останнього зайнятого (E_0), що співпадає зі станом 4s міді, в різних атомних комбінаціях на основі міді; енергія подана у відносних одиницях

Висновки. Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри металічних та окислених малих кластерів із атомів Cu, Ni, Co з метою визначення механізмів їх підвищеної каталітичної активності.

Визначена організація електронної структури основних та збуджених станів для ізолюваних атомів, що зберігається при об'єднанні атомів у 2-х атомні кластери, дозволяє зробити висновок про легше збудження d-електронів міді у порівнянні з електронами нікелю та кобальту, тим самим забезпечуючи можливе вивільнення d-орбіталей, що є принципово для каталітичної активності мідних центрів.

Література

1. Балабай Р. М., Грищенко Н. В., Фотоелектроника 8 (1998) 47.
2. Балабай Р. М., Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантова механічна молекулярна динаміка. – Кривий Ріг: Видавничий дім, 2009. – 123 с.: іл.
3. Balabai R. M., Chernikova E. N., Photoelectronics, 20 (2011) 128.
4. Solntsev V. S., Gorbanyuk T. I., Evtukh A. A., Litovchenko V. G., Thin Solid Films 517 (2009) 6202.