

УДК 538.91

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Баглов А.В.^{1,2}, Хорошко Л.С.^{1,2}, Рузимурадов О.Н.³, Парманов А.Б.⁴, Нурманов С.Э.⁴

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь, baglov@bsuir.by

²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

³Туринский политехнический университет в городе Ташкенте, Ташкент, Узбекистан

⁴Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

Аннотация: Проведен анализ взаимодействия сорбированной молекулы бензойной кислоты с поверхностью модельного катализатора – брукита. Установлено, что предпочтительной является ориентация карбоксильной группой к поверхности брукита. Показано, что адсорбция молекулы бензойной кислоты носит преимущественно физический характер. Анализ дисперсии энергетических зон показывает, что в запрещенной зоне брукита локализуются электронные состояния молекулы бензойной кислоты.

Ключевые слова: брукит, бензойная кислота, квантово-механическое моделирование, катализ.

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы винилирования карбоновых кислот для получения соответствующих эфиров востребованы в химической промышленности и представляют собой комплексный поэтапный процесс, включающий использование неорганических (фото)катализаторов [1–3]. Широкое распространение данной группы реакций химического синтеза делает востребованным поиск и исследование новых каталитических материалов, способствующих повышению эффективности реализации процесса и снижающих расход исходных реагентов наряду с повышением качества целевого продукта. Одним из методов, снижающих временные и экономические затраты на исследовательский процесс, является анализ реагентов и условий протекания реакций средствами квантово-механического моделирования в рамках теории функционала плотности (ТФП), для успешной реализации которого необходимым условием является выбор модельных соединений для анализа соответствующих характеристик и особенностей протекания исследуемых реакций.

В рамках данного исследования проведено моделирование структурных и электронных свойств наноразмерных катализаторов с адсорбированными молекулами, представляющих собой поверхность диоксида титана с кристаллической решеткой брукита. Брукит выбран ввиду перспективности его свойств и сравнительно малой исследованностью, поскольку до недавнего времени получение стабильных форм брукита вызывало ряд затруднений [4]. Анализируя строение поверхности брукита различной ориентации, мы оценили как перспективную поверхность с ориентацией (010) из-за выходящих на поверхность атомов кислорода, участие которых в (фото)химических реакциях является необходимым для замыкания каталитического цикла. Среди карбоновых кислот, используемых в процессе винилирования, большое практическое значение имеет бензойная кислота, которая также представляет собой удобную модельную систему для исследования процессов взаимодействия между карбоновыми кислотами и поверхностью каталитических материалов.

II. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В отличие от исследования чистой поверхности и процессов реконструкции и релаксации для исследования процессов взаимодействия бензойной кислоты с поверхностью необходимо учитывать дополнительные требования, а именно увеличенную толщину слоя диоксида титана, увеличенную площадь поверхности на которой атомы молекулы взаимодействуют с атомами материала и вакуумный слой достаточной толщины для обнуления дальнедействующего кулоновского взаимодействия (рис. 1, вакуумный слой показан частично). В нашем случае мы использовали вакуумный промежуток толщиной 25 Å, который позволяет проводить корректное численное моделирование при добавлении молекулы бензойной кислоты. Поверхность получали путем построения сверхъячейки 2×2, что в пересчете дает область размером 11,0×10,4 Å, т.е. толщина диоксида титана составляла примерно 18,4 Å. В целом система включала в себя 64 атома титана и 128 атомов кислорода, принадлежащих брукиту. При введении в систему молекулы бензойной кислоты C₆H₅COOH дополнительно необходимо было учесть в расчете суммарно 15 атомов водорода, углерода и кислорода.

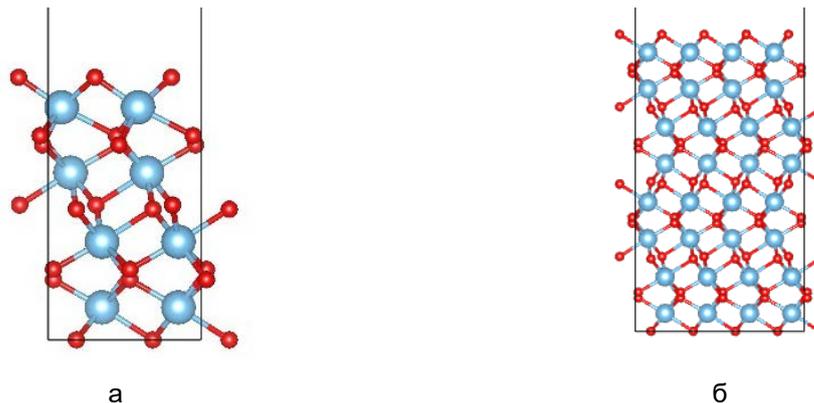


Рисунок 1. Исследуемые структуры брукита: а – монослой с ориентацией (010); б – модельная структура. Большой атом – титан, меньший – кислород

Численное квантово-механическое моделирование проводили в рамках теории функционала плотности и теории псевдопотенциала, реализованных в пакете OpenMX [5, 6]. Критерий сходимости расчета самосогласованного поля для структурной релаксации составлял 10^{-6} эВ/ион. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $2 \times 2 \times 1$. Сетка для численного интегрирования выбиралась такой, чтобы соответствовать среднему значению энергии отсечки около 2500 эВ. Достижением сходимости в процессе структурной релаксации считали достижение всех компонент сил, действующих на ионы, величины меньшей 10 мэВ/Å. Рассчитывали и анализировали только дисперсию зон.

Молекула бензойной кислоты была построена на основе экспериментальных данных из работы [3], затем проведена структурная релаксация по методике, изложенной выше, для корректного последовательного и самосогласованного описания исследуемой системы.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным исследования одноэлектронного потенциала и электронной карты разностной плотности, наибольшие неоднородности и различия сосредоточены непосредственно у карбоксильной группы ($-\text{COOH}$). Таким образом предпочтительной ориентацией для реализации адсорбционного процесса является ориентация карбоксильной группой к поверхности брукита. Структурная модель, реализующая данные выводы представлена на рис. 2, а (вакуумный слой показан не полностью). Для наглядности модель развернута на 90° в плоскости xu , чем обусловлен общий вид структуры, отличный от рис. 1.

В исследуемой системе наблюдается значительное изменение одноэлектронного потенциала, причем усиливается его локализация на отдельных атомах, а также на атоме кислорода «хвоста» бензойной кислоты, наиболее близко расположенном к атомам кислорода поверхности диоксида титана. Электронная карта разностной плотности показывает схожую тенденцию к локализации плотностей на атомах, однако сильного взаимодействия не наблюдается, что говорит об отсутствии переноса заряда от молекулы к подложке или наоборот. Учитывая, что расстояние между ближайшими атомами молекулы и подложки составляет около 3 Å, то разумно говорить о физической адсорбции бензойной кислоты на (010) поверхности брукита.

Дисперсия энергетических зон показана на рис. 3. Вследствие большого числа атомов, используемых в расчете (8 элементарных ячеек брукита), наблюдается большое число зон с одинаковым законом дисперсии, но сдвинутых друг относительно друга на малую величину энергии. Количество валентных зон много меньше, чем число зон проводимости, что обусловлено, вероятно, наложением энергетических уровней молекулы бензойной кислоты на энергетические уровни поверхности диоксида титана. Также наблюдается три зоны с линейным законом дисперсии в запрещенной зоне брукита. Отсутствие дисперсии говорит о принадлежности данных уровней молекуле бензойной кислоты.

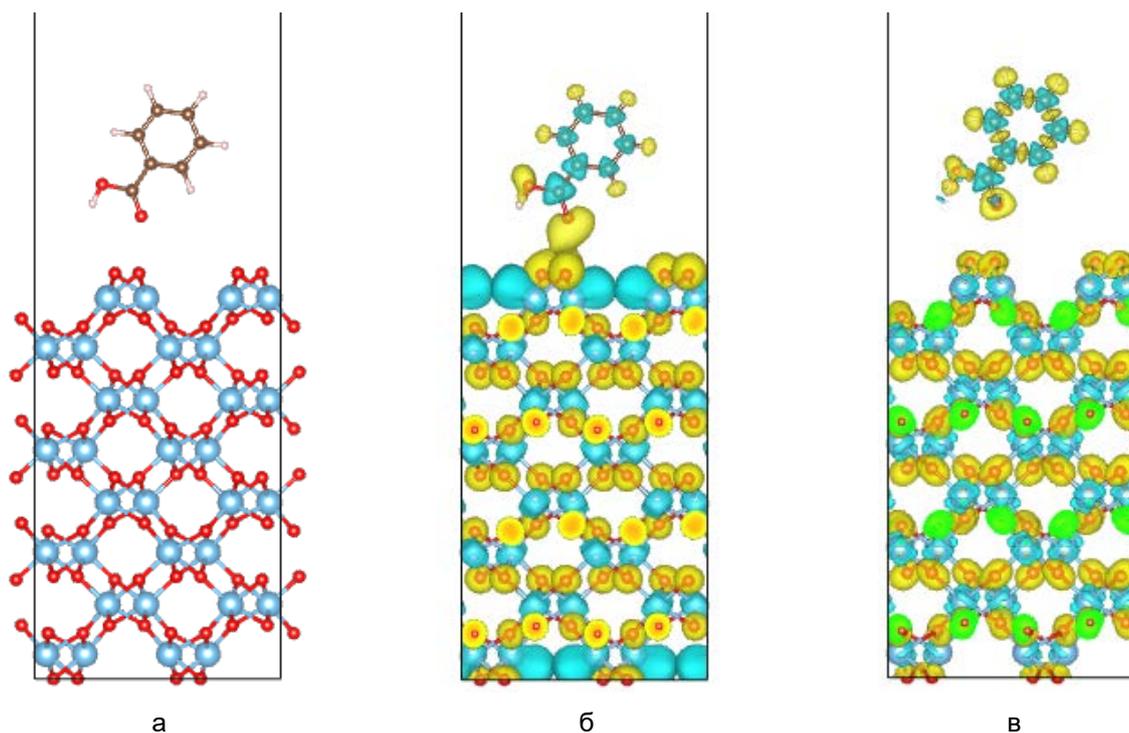


Рисунок 2. Поверхность брукита (010) с сорбированной молекулой бензойной кислоты: а – структурная модель; б – одноэлектронный потенциал; в – электронная карта разностной плотности

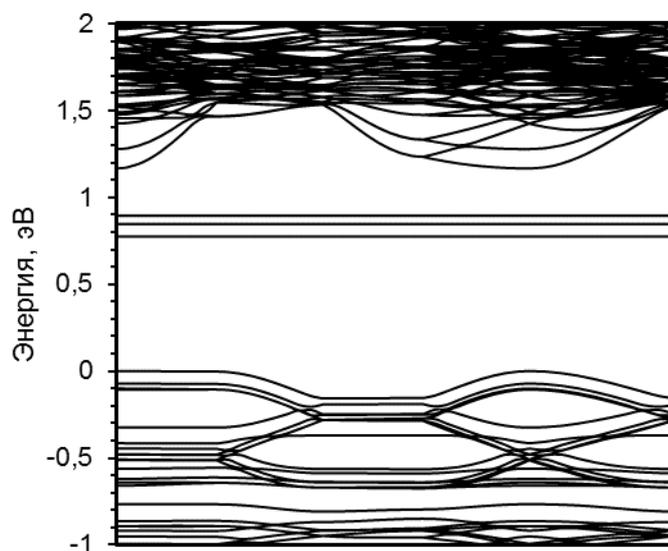


Рисунок 3. Зонная структура поверхности брукита (010) с сорбированной молекулой бензойной кислоты

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из анализа электронного строения молекулы бензойной кислоты (моделирующей карбоновые кислоты), а именно анализа одноэлектронного потенциала, электронных карт разностной плотности, визуализации высшей занятой молекулярной и низшей вакантной молекулярной орбиталей, установлено, что предпочтительной ориентацией молекулы является ориентация карбоксильной группой к поверхности брукита. Показано, что адсорбция молекулы бензойной кислоты носит преимущественно физический характер, что следует из анализа одноэлектронного потенциала и электронных карт разностной плотности системы поверхность брукита/молекула бензойной кислоты. Анализ дисперсии энергетических зон показывает, что в запрещенной зоне брукита локализуются

электронные состояния молекулы бензойной кислоты. На основе анализа проведенных исследований в качестве дальнейших шагов представляет интерес определение взаимного расположения энергетических уровней свободной и сорбированной молекулы бензойной кислоты относительно энергетических уровней поверхности брукита, поскольку необходимо понимать, заполнены эти состояния или вакантны, что важно для детального анализа процессов фотовозбуждения. Представляется разумным определить возможность и степень редуцирования количества атомов диоксида титана с целью минимизации времени проведения численного моделирования. Учитывая характер взаимодействия молекулы бензойной кислоты, как типичного представителя карбоновых кислот, также следует проводить анализ заселенностей орбиталей, который даст количественную оценку перераспределения электронной плотности в сорбированной молекуле, а также на поверхности брукита. Учитывая использование сверхъядейки и сложного характера электронного строения системы, следует рассмотреть возможность проведения процедуры развертки зон, которая даст количественный вклад атомов, относительно которых она будет проводиться, в каждую зону в зависимости от волнового вектора, что позволит более точно оценить взаимодействие между электронами молекулы и поверхности брукита.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования поддержаны БРФИИ (проект T23УЗБ-111). Авторы выражают благодарность профессору Борисенко В. Е. за полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Paczkowski, P. Investigation of Degradation of Composites Based on Unsaturated Polyester Resin and Vinyl Ester Resin / P. Paczkowski, A. Puszka, B. Gawdzik // *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 1286.
- [2] Remolding and Deconstruction of Industrial Thermosets via Carboxylic Acid-Catalyzed Bifunctional Silyl Ether Exchange / K. E. L. Husted [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. Vol. 145, No 3, P. 1916–1923.
- [3] Synthesis of vinyl esters of some aromatic carboxylic acids from vinyl acetate / A.B. Parmanov [et al.] // *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023. Vol. 2. P. 53–59.
- [4] Synthesis and photocatalytic properties of 3-d metal ions (Mn, Co, Ni, Cu, Fe) doped titania nanostructured films / N. Smirnova [et al.]. In: *micro and nano technologies, biocompatible hybrid oxide nanoparticles for human health* (ed. by I.V. Melnyk [et al.]. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 67–82.
- [5] Ozaki, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures / T. Ozaki // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. P. 155108.
- [6] Ozaki, T. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr / T. Ozaki, H. Kino // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 195113.

MODELING OF THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NANO-SIZED CATALYSTS WITH ADSORBED MOLECULES

A. Baglov^{1,2}, L. Khoroshko^{1,2}, O. Ruzimuradov³, A. Parmanov⁴, S. Nurmanov⁴

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
baglov@bsuir.by

²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

³Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, Uzbekistan

⁴National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

Abstract: The interaction of the sorbed benzoic acid molecule with the model catalyst (brookite) surface was analyzed. Based on the analysis of the electronic structure of the benzoic acid molecule, it was found that the orientation of the carboxyl group to the brookite surface is the preferred. The adsorption of the benzoic acid molecule is predominantly physical. According the analysis of the dispersion of energy bands, the states of the benzoic acid molecule are localized in the band gap of brookite. Ideas for further extension of the research to obtain detailed information on the physical and chemical features of the interaction of the brookite surface with the benzoic acid molecule are proposed.

Keywords: brookite, benzoic acid, quantum mechanical modeling, catalysis.