

Исследование адсорбции метанола на поверхность алюминия (100) методом функционала плотности

© А.Л. Зайцев, Ф. Детро*, Ю.М. Плескачевский, К. Гонз*

Институт механики металлополимерных систем Национальной академии наук Белоруссии,
246050 Гомель, Белоруссия

* Католический университет Лёвена,
В-1348 Лёвен-ла-Нёв, Бельгия

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2002 г.
В окончательной редакции 21 апреля 2003 г.)

С использованием теории функционала плотности изучено взаимодействие между молекулами CH_3OH и поверхностью алюминия, ограниченной плоскостью (100). Определены численные параметры (сокращение кинетической энергии, число специальных точек для интегрирования зоны Бриллюэна, расширение функции заполнения, число атомных слоев), позволяющие получить надежные результаты при расчете полной энергии и структурной оптимизации рассматриваемой системы. Вычислены геометрические характеристики молекулы метанола, находящейся в изолированном состоянии и адсорбированной на поверхности металла. Показано изменение псевдоэлектронной плотности поверхности металла в присутствии адсорбированной молекулы. Проанализировано влияние ориентации молекулы CH_3OH по отношению к поверхности металла и соседним молекулам метанола. Установлено влияние деформации металла и взаимодействия адсорбированных молекул между собой на полную энергию системы.

Работа выполнена в соответствии с планом работ Республиканской программы фундаментальных исследований „Поверхность 01“ (Белоруссия) и Национального фонда научных исследований PAI/UAP P4-10 (Бельгия).

Одной из основных и наиболее важных задач физико-химии поверхности является исследование электронной и геометрической структуры органических молекул, в том числе функциональных групп полимеров, при их взаимодействии с поверхностью твердого тела. Необходимость таких исследований вызвана интенсивным развитием органического синтеза, гетерогенного катализа и химии полимеров, благодаря которым разработана широкая гамма полимерных материалов и адгезивов, использующихся для различных практических целей. В частности, высокая прочность адгезионных соединений кислородсодержащих полимеров при склеивании металлов представляет существенный интерес для машиностроения, аэрокосмической и автомобильной промышленности. В этой связи изучение взаимодействия простых молекул с поверхностью металла, моделирующего адсорбцию функциональных групп полимеров, важно как с практической, так и с научной точки зрения [1–3].

В последние годы стали возможными теоретические исследования взаимодействия между простыми молекулами и поверхностью металла из первых принципов, что предполагает проведение вычислений исходя из сведений о сорте атомов, входящих в исследуемую систему [4,5]. *Ab initio* расчеты дают дополнительную информацию, которая в совокупности с экспериментальными данными позволяет разработать простую концепцию взаимодействия, адекватно отражающую механизм образования адгезионной связи.

Цель данной работы состоит в теоретическом расчете полной энергии системы алюминий–метанол, оптимизации ее геометрии, а также в анализе адсорбции метанола

на плоскость (100) поверхности алюминия. Настоящее исследование модельной системы $\text{Al}-\text{CH}_3\text{OH}$ является первым шагом в описании взаимодействия полиолов с поверхностью металла, включая диссоциацию и переходные состояния макромолекул на поверхности металла.

1. Описание метода

В основе расчетов, представленных в работе, лежит теория функционала плотности [6–8], позволяющая в отличие от обычных методов квантовой химии точно описать основное состояние металлов. Использовалась программа ABINIT¹ [9], базирующаяся на эффективном алгоритме быстрого преобразования Фурье (используемом для преобразования волновых функций между реальным и обратным пространством), зонном методе сопряженного градиента [8], алгоритме сопряженного градиента потенциала, позволяющих определить самосогласованный потенциал [10], полную энергию и оптимизировать геометрическую конфигурацию системы. Энергия системы $\text{Al}-\text{CH}_3\text{OH}$ рассчитывалась с использованием набора базисных плоских волн и псевдопотенциалов в приближении локальной плотности (ПЛП) для определения энергии обмена и корреляции [11]. Псевдопотенциалы были получены в соответствии со схемой [12,13]. Для определения геометрии системы использовался алгоритм структурной оптимизации [14], введенный в программу ABINIT.

Рассматриваемая система представлена периодически повторяемой суперъчейкой с удлиненным по оси Z па-

¹ ABINIT — совместный проект University Catholique de Louvain, Corning Inc. и др.

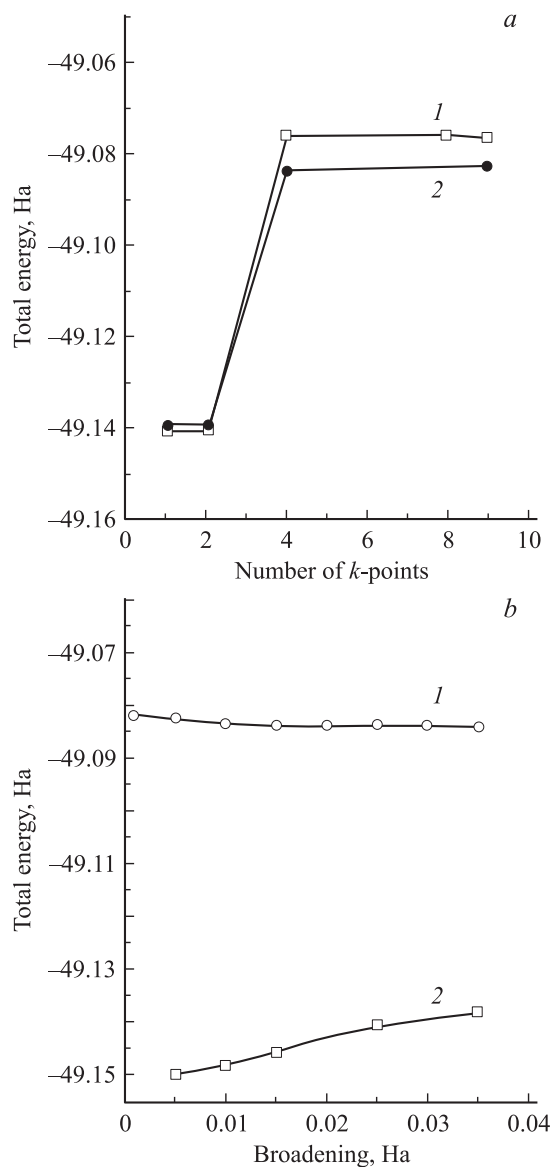


Рис. 1. Сходимость результатов вычислений полной энергии в приближении ПЛП в зависимости от числа специальных точек (*a*) и расширения функции заполнения (*b*). Часть *a* показывает сходимость вычислений для параллельной (1) и перпендикулярной (2) ориентации связи С–О относительно поверхности металла, часть *b* иллюстрирует сходимость при интегрировании неприводимой зоны Бриллюэна в четырех (1) и одной (2) k -точках.

раметром решетки, равным 24.2988 Å. В направлениях X и Y ее параметры равны 4.0496 Å, что соответствует $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ единичной поверхностной ячейке плоскости (100). Поверхность алюминия (100) моделировалась набором пластин, состоящих из двух–пяти атомных слоев с расстоянием между слоями 2.0248 Å. В каждую поверхностную ячейку площадью 16.3992 Å² была помещена одна молекула CH₃OH. При этом средняя плотность монослоя 0.673 g/cm³ при высоте молекулы адсорбированного метанола, принятой за 4.813 Å, близка к плотности жидкого метанола (0.791 g/cm³).

Пространственные координаты атомов молекулы CH₃OH и двух атомных слоев алюминия, ближайших к молекуле CH₃OH, при структурной оптимизации релаксировали, в то время как координаты других атомных слоев Al сохранялись неизменными. Атомы в фиксированном положении имели координаты $(u0-u)$, $(0u-u)$, (000) , $(ui0)$, $(u0i)$ и $(0ui)$, где $u = 2.0248$ Å. При релаксации верхних атомных слоев пластины алюминия (без молекулы CH₃OH) наблюдалось незначительное (менее чем 0.03 mHa) изменение полной энергии. Рассматриваемые положения атомов имели достаточно хорошую сходимость. После структурной оптимизации действующие на атомы остаточные силы были меньше чем $2.5 \cdot 10^{-4}$ Ha/Bohr (1 Ha = 27.211 eV, 1 Bohr = 0.529177 Å).

Выборка волновых функций электронов в зоне Бриллюэна сделана в соответствии со схемой специальных точек [15] при параметре расширения функции заполнения 0.025 Ha и с числами заполнения, определяемыми недавно предложенным методом „холодного размывания“ [16,17]. Выполнены исследования сходимости вычислений относительно различных величин расширения, а также числа специальных k -точек в неприводимой зоне Бриллюэна (рис. 1). Были использованы пять различных наборов специальных точек (табл. 1).

В случае чистой поверхности (100) металла (отсутствие адсорбированной молекулы) в результате повышения симметрии число необходимых специальных точек уменьшается: вместо набора 2 можно использовать набор 1, а вместо набора 4 — набор 3. В присутствии

Таблица 1. Специальные точки для интегрирования неприводимой зоны Бриллюэна поверхности (100) алюминия

Набор точек	Число точек	X	Y	Z
1	1	1/4	1/4	0
2	2	1/4	1/4	0
3	4	-1/4	1/4	0
		1/8	1/8	0
		3/8	3/8	0
		-3/8	1/8	0
4	8	-1/8	3/8	0
		1/8	1/8	0
		3/8	1/8	0
		-3/8	1/8	0
		-1/8	1/8	0
		1/8	3/8	0
		3/8	3/8	0
		-3/8	3/8	0
5	9	-1/8	3/8	0
		1/12	-3/12	0
		1/12	1/12	0
		1/12	5/12	0
		3/12	-5/12	0
		3/12	-1/12	0
		3/12	3/12	0
		5/12	-3/12	0
		5/12	1/12	0
5/12	5/12	0		

Таблица 2. Координаты подвижных атомов пластины чистого Al и пластины с молекулой метанола (координаты нижних шести атомов Al фиксированы)

Система	Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å
Пластина Al	Al7	2.02454	2.02454	4.05586
	Al8	0.00025	0.000256	4.05586
	Al9	2.02461	0.000184	6.07242
	Al10	0.00018	2.02461	6.07242
Пластина Al + CH ₃ OH	Al7	1.96550	2.04998	4.07469
	Al8	-0.04639	0.05666	4.08987
	Al9	1.92920	0.00926	6.23642
	Al10	-0.12090	2.14746	6.00057
	C	0.80377	0.11907	9.24271
	O	1.74405	0.73729	8.28364
	H(O)	1.30216	1.58354	7.91970
	H1	1.39405	-0.58140	9.85751
	H2	0.36147	0.90474	9.88030
	H3	-0.00077	-0.41846	8.69672

молекулы метанола различие между полными энергиями при использовании наборов 1 и 2 составляет 0.15 мНа, а для наборов 3 и 4 — 0.03 мНа. Предпочтительными, по нашему мнению, являются наборы специальных точек 1, 3 и 5. В основных вычислениях был использован набор специальных точек 3 с расширением функции заполнения 0.025 На, позволяющий получить полные энергии с точностью 0.1 мНа (рис. 1).

Необходимый базисный набор плоских волн задавался параметром сокращения кинетической энергии, варьирующимся между 20 и 30 На. Соответственно базис изменялся от 11494 до 21127 плоских волн. При сокращении кинетической энергии на 20, 25 и 30 На для выбранного набора *k*-точек и расширения полная энергия системы составила -49.083, -49.175 и -49.201 На соответственно. Выбор энергии сокращения базиса плоских волн в 20 На отвечает реальному изменению полной энергии, дает достаточную точность в оценке длины связи (порядка 0.5%) и позволяет быстро производить вычисления.

На основе данных параметров проведена структурная оптимизация атомных координат пластины Al, состоящей из пяти атомных слоев, и пластины Al с CH₃OH в случае релаксации атомных координат молекулы метанола и двух верхних слоев алюминия. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 3. Влияние количества атомных слоев на полную энергию пластины Al, полную энергию системы Al-CH₃OH, энергию адсорбции и геометрию молекулы метанола

Число атомных слоев	E_{tot} , На		E_{ad} , мНа	Длина связи, Å			Угол C-O-H, deg
	Пластина	Al + CH ₃ OH		C-O	O-H	Al-O	
2	-9.644552	-34.468498	-10.392	1.4464	0.9886	3.2909	105.95
3	-14.527634	-39.340039	-18.848	1.4790	1.0247	2.1469	107.43
4	-19.398175	-44.208148	-16.416	1.4773	1.0198	2.1976	108.02
5	-24.272009	-49.083502	-17.936	1.4786	1.0217	2.1807	107.59

Данные, иллюстрирующие влияние числа атомных слоев в периодически повторяемой суперъячейке на полную энергию отрелаксировавшей системы Al-CH₃OH, а также данные, показывающие отличие полной энергии отрелаксировавшей системы от суммы полных энергий изолированной молекулы CH₃OH и пластины алюминия, представлены в табл. 3. Здесь также показано изменение энергии адсорбции и геометрии адсорбированной молекулы. Химическая структура молекулы метанола незначительно изменяется при расчете с учетом трех и более атомных слоев алюминия. Только в случае двух слоев длина связей C-O и O-H, так же как и угол C-O-H, значительно увеличиваются с одновременным ростом расстояния Al-O.

Поверхностная энергия, вычисленная из полной энергии кристаллического алюминия ($E_{tot} = -2.4321292$ На/ат.) и полной энергии алюминиевых пластин, имеющих различную толщину, приблизительно равна 43.7 мНа на каждую единичную ячейку (или 0.59 eV на поверхностный атом). С учетом числовой погрешности вычислений полученная величина удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, значения которых варьируются в широких пределах (0.51-0.64 eV/ат.) и зависят от метода исследования [18,19].

2. Результаты и обсуждение

Оптимизированная геометрическая конфигурация рассматриваемой системы (рис. 2 и табл. 4) может быть охарактеризована следующим образом. Связь C-O в молекуле метанола образует угол 49.6° с нормалью к поверхности. Гидроксиальная группа расположена около атома Al9, который значительно возвышается над поверхностью. Атом O находится над вершиной Al9, а атом водорода смещается к атому Al7 нижнего слоя. Сравнение строения молекулы CH₃OH, находящейся в изолированном и адсорбированном состоянии (табл. 3), показывает, что геометрия CH₃OH при адсорбции на поверхность металла изменяется: связи C-O и O-H удлиняются примерно на 2%, в то время как угол C-O-H увеличивается на 1.5°. Изменяются длина связей C-H и углы между ними. Различие между результатами вычислений для изолированной молекулы метанола и экспериментальными данными не превышает 2.0%.

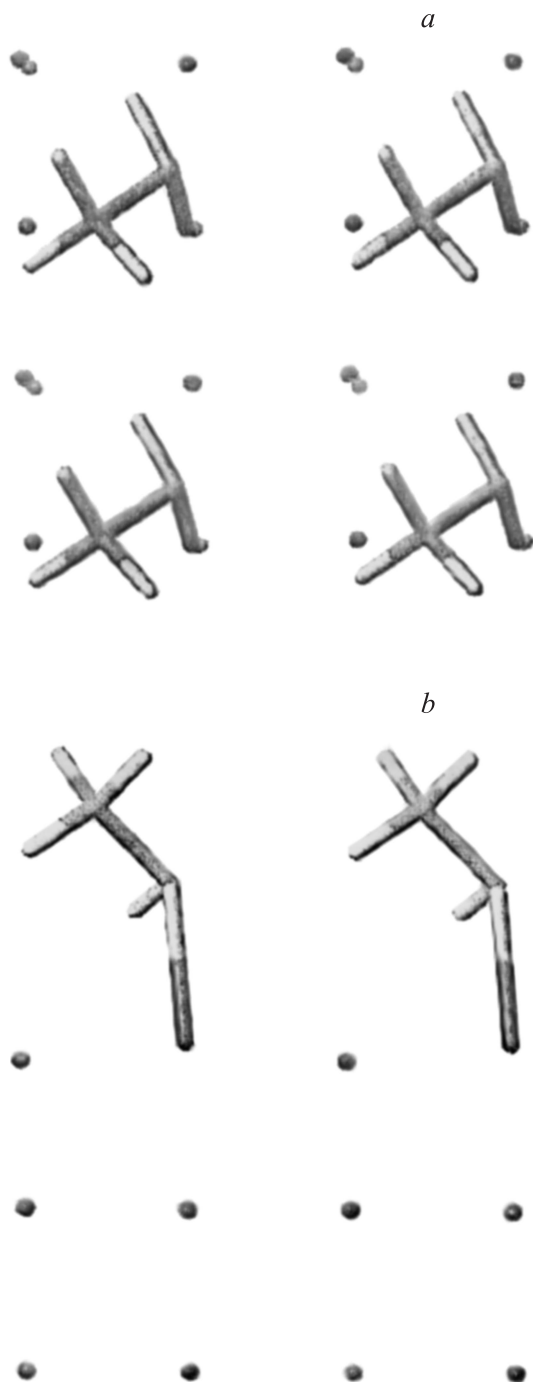


Рис. 2. Структура молекулы метанола при адсорбции на поверхность (100) алюминия. *a* — вид в плоскости XY , *b* — в плоскости XZ .

Результаты вычислений свидетельствуют об изменении топографии поверхности пластины, состоящей из десяти атомов алюминия, при адсорбции молекулы метанола (табл. 2). Атом Al9, прилегающий к атому кислорода CH_3OH , смещается на расстояние 0.236 \AA вверх по оси Z относительно атома Al10 того же слоя и на 0.161 \AA относительно поверхности чистой пластины Al. Смещение составляет более 10% межплоскостного рассто-

яния кристаллического Al. Заметим, что в отсутствие молекулы метанола атомы Al9 и Al10 смещаются всего на 0.03% относительно их равновесного положения в кристалле. Для подповерхностного слоя (Al7 и Al8) смещение относительно положения в кристалле и в пластине Al достигает 0.04 и 0.034 \AA соответственно. Кроме того, атомы Al7–Al10 в присутствии CH_3OH в большей степени смещаются в плоскости поверхности (100), так что нарушается тетрагональная симметрия.

Зависимость полной энергии системы при удалении молекулы CH_3OH от поверхности алюминия показана на рис. 3. В этом расчете атомные координаты не релаксировали, т.е. атомы алюминия и молекулы CH_3OH сохранялись жестко закрепленными при перемещении в Z -направлении, а их координаты соответствовали оптимизированной конфигурации адсорбированной молекулы CH_3OH . Из рис. 3 следует, что минимум полной энергии системы достигается при разности 2.047 \AA между Z -координатами атома кислорода и Al9. Энергия адсорбции, оцененная из минимума энергии системы и энергии системы при максимальном удалении молекулы метанола от поверхности, составляет 19.46 мНа (12.21 kcal/mol). При полной релаксации атомных координат энергия адсорбции равна 17.94 мНа (11.26 kcal/mol), т.е. различие между двумя вычислениями незначительно.

Сравнение с результатами ранее выполненных экспериментальных и теоретических исследований показало, что в оценке энергии адсорбции имеются значительные расхождения. Например, при изучении электронно-стимулированной десорбции метанола с поверхности Al [21] установлено, что энергия активации десорбции близка к 8.2 мНа (5.17 kcal/mol), тогда как для кислородсодержащих комплексов алюминия энергия связи составляет 10 kcal/mol [22]. На основании теоретического расчета энергии адсорбции радикалов $(\text{CH}_3\text{O})^-$ на плоскости поверхности (100) алюминия [23] полу-

Таблица 4. Экспериментальные и вычисленные геометрические характеристики молекулы метанола в адсорбированном ($\text{Al} + \text{CH}_3\text{OH}$) и свободном состоянии

Связь, угол	Al + CH_3OH (расчет)	CH_3OH (свободное состояние)	
		Расчет	Эксперимент [20]
Длина связи, \AA			
C–O	1.4786	1.4574	1.421
O–H	1.0217	0.9885	0.963
C–H1	1.1032	1.1052	1.094
C–H2	1.1043	1.1098	1.094
C–H3	1.1110	1.1098	1.094
Угол, deg			
C–O–H	107.59	106.01	108.0
H1–C–H2	110.14	109.84	108.5
H2–C–H3	109.75	107.51	108.5
H1–C–H3	110.74	109.84	108.5

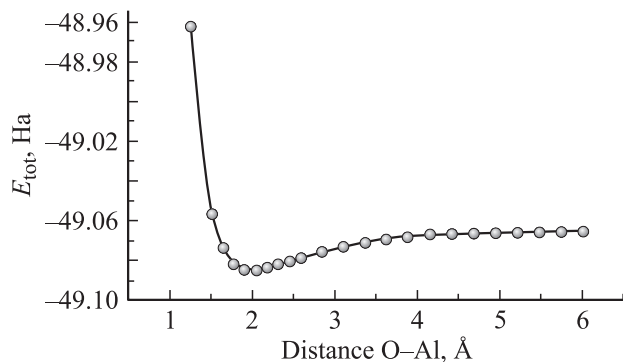


Рис. 3. Зависимость полной энергии системы Al–CH₃OH от расстояния между атомом алюминия и кислорода по оси Z.

чено намного большее значение энергии адсорбции, равное 90 мНэ (56 kcal/mol).

Анализ расстояния между атомами Al и O показывает, что при оптимальной конфигурации молекулы метанола длина связи Al–O составляет 2.18 Å. Экспериментальные данные для α -Al₂O₃ дают длину связи Al–O порядка 1.72–1.75 Å [24]. В переходных оксидах алюминия длина связи Al–O увеличивается приблизительно до 2.02 Å и зависит от структурного типа оксида [25,26]. Сравнение рассчитанной длины связи с экспериментальными данными дает основание полагать, что адсорбционная связь является более слабой, чем обычная химическая связь Al–O.

Для выяснения природы адсорбции изучено распределение псевдоплотности валентных электронов в плоскости, перпендикулярной поверхности алюминия (рис. 4), которое показало, что усредненная плотность валентных электронов в объеме алюминия значительно ниже, чем плотность в области связи C–O (на рис. 4 использованы нерегулярные приращения плотности между линиями контура). В данном случае хорошо видно отсутствие связи Al–O. Однако оценка распределения плотности зарядов, полученная путем вычитания из псевдоплотности валентных электронов системы Al–CH₃OH плотности валентных электронов изолированных молекулы метанола и пластины алюминия, имеющих ту же геометрию, показала, что между атомами алюминия и водорода увеличивается электронная плотность.

С целью установления других факторов, оказывающих влияние на адсорбцию, изучено изменение энергии системы при вращении молекулы CH₃OH относительно тетрагональной оси кристалла, проходящей через точку (100) вдоль оси Z. Результаты вычислений показаны на рис. 5. Поведение системы можно представить как сумму двух угловых составляющих вращения. Первая составляющая, нарушающая двойную осевую симметрию, связана со смещением Al9 относительно тетрагональной оси. Вторая составляющая, сохраняющая тетрагональную симметрию, по-видимому, обусловлена взаимодействием молекулы CH₃OH с соседними молекулами (рис. 2), подповерхностным слоем и объемом

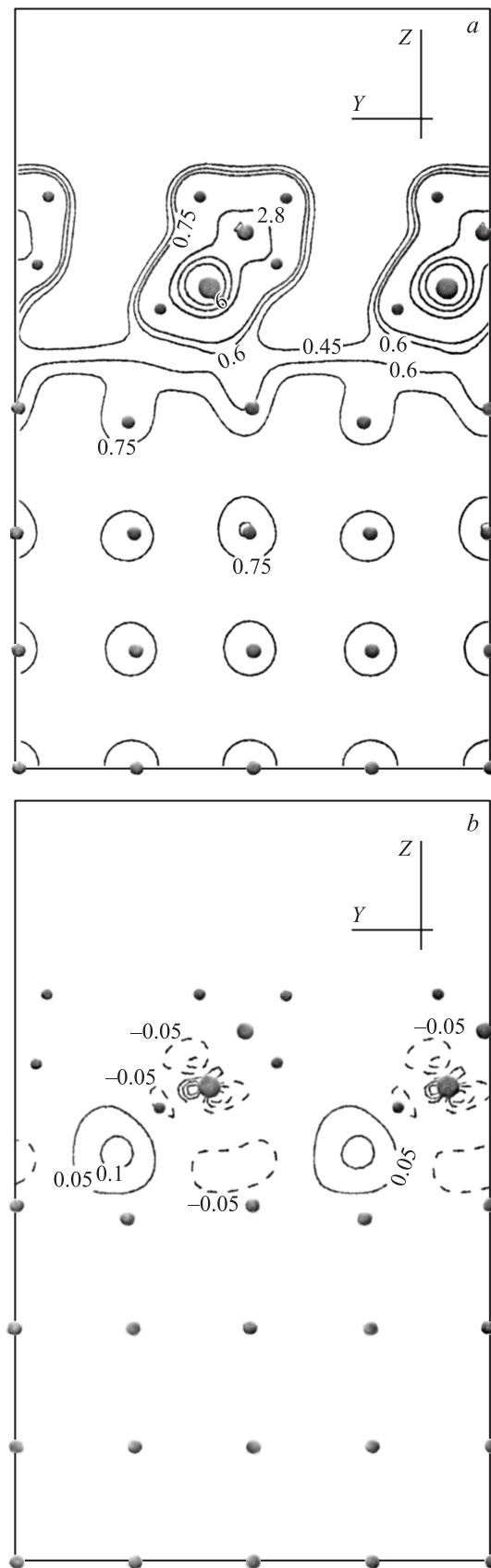


Рис. 4. Распределение электронной псевдоплотности (a) и переноса заряда (b) (в eV/Bohr³) в плоскости, перпендикулярной поверхности (100) алюминия, при адсорбции метанола.

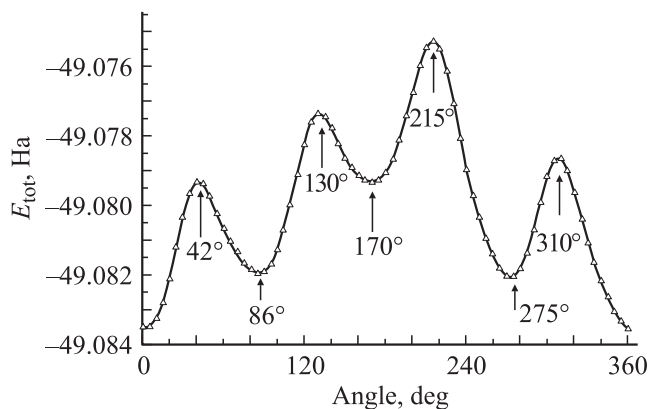


Рис. 5. Зависимость полной энергии системы Al–CH₃OH от угла вращения молекулы CH₃OH относительно тетрагональной оси кристалла алюминия.

кристалла. Вследствие того, что обе составляющие не совпадают по фазе, симметрия при повороте молекулы на 180° отсутствует (рис. 5). Интервал энергий, связанных с каждой из составляющих, примерно одинаков (около 4 мHa). Поскольку эта величина составляет 22% от энергии адсорбции (17.94 мHa), необходимо детально проанализировать влияние тетрагональной компоненты. Анализ более коротких расстояний между атомами в соседних молекулах CH₃OH показал, что между расстоянием и тетрагональными экстремумами существует определенная корреляция. Максимумы появляются, когда расстояние между H0–H3 минимально и составляет 1.872 Å, хотя для оптимизированной геометрической конфигурации данное расстояние равно 2.548 Å.

Составляющая, возникающая при смещении атома Al9, свидетельствует о том, что в случае адсорбции на поверхность металла органических молекул, содержащих гидроксильные группы, существенное влияние на энергию адсорбции оказывают боковые деформации поверхности металла, приводящие к нарушению симметрии. Они могут изменить поверхностную активность металла по отношению к адсорбированным молекулам.

Таким образом, результаты работы показывают, что теория функционала плотности может эффективно использоваться при изучении взаимодействия гидроксилсодержащих органических соединений с поверхностью металла. Предложенная схема выбора численных параметров (сокращение кинетической энергии, число специальных точек для интегрирования зоны Бриллюэна, расширение функции заполнения, число атомных слоев металла) обеспечивает быструю сходимость вычислений полной энергии, позволяет оценить энергетику адсорбции и оптимизировать структуру модельной системы CH₃OH — поверхность атомной плоскости (100) алюминия.

Перераспределение плотности зарядов между атомом водорода гидроксильной группы и поверхностью алюминия, возникающее при адсорбции метанола, определяет

характер взаимодействия на границе раздела. Определена энергия адсорбции как функция расстояния между молекулой метанола и поверхностью и показано, что в случае релаксации атомных координат она незначительно (на 0.97 kcal/mol) отличается от энергии адсорбции неподвижной системы, составляющей 11.26 kcal/mol. Установлено изменение энергии системы в зависимости от угла вращения молекулы метанола относительно тетрагональной оси кристалла алюминия. Показано, что при исследовании адсорбции необходимо учитывать эффекты поверхностной деформации металла и влияние соседних молекул.

Список литературы

- [1] L. Martin, W. Brockmann. Proc. 3rd Int. Conf. EURADH96. Cambridge, U.K. (1996). P. 595–600.
- [2] W. Nitschke. Surf. Int. Analys. **16**, 247 (1990).
- [3] A.L. Zaitsev. Double Liason **495–496**, 9 (1994).
- [4] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross. Density Functional Theory: An Approach to Approach to the Quantum Many Body Problem. Springer, Berlin (1990).
- [5] H. Kuhlentbeck, H.-J. Freund. In: Metal-Ligand Interaction: From Atoms to Clusters, to Surface. Kluwer Acad. Publ. (1992). P. 37–70.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [7] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [8] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [9] <http://www.pcpm.ucl.ac.be/ABINIT>.
- [10] X. Gonze. Phys. Rev. B **54**, 4383 (1996).
- [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [12] N. Troullier, J.L. Martins. PRB **43**, 1993 (1991).
- [13] A. Khein, D.C. Allan. Частное сообщение; http://www.abinit.org/ABINIT/Psps/LDA_TM/lda.html.
- [14] W.K. Press, B.F. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambridge University press (1989). P. 308.
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [16] N. Marzari. PhD dissertation. University of Cambridge (1996); <http://www.physics.rutgers.edu/in/~marzari/preprints>.
- [17] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne. Phys. Rev. Lett. **82**, 3296 (1999).
- [18] В. Миссол. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. Металлургия, М., (1978), 176 с.
- [19] К.Дж. Смитлз. Металлы. Справ. изд. Пер. с англ. / Под ред. С.Г. Глазунова. Металлургия, М. (1980). 447 с.
- [20] Химическая энциклопедия. Т. 3. Большая Российская энциклопедия, М. (1992). 639 с.
- [21] J.E. Whitten, C.E. Young, M.J. Pellin, D.M. Gruen. Surf. Sci. **282**, 97 (1993).
- [22] P.A. Hackett, S.A. Mitchell, D.M. Rayner, B. Simard. In: Metal-Ligand Interaction, Structure and Reactivity. Kluwer Acad. Publ. Ser. C (1994). V. 474. P. 289–324.
- [23] L.T. Sein, S.A. Jansen. J. Phys. Chem. B **102**, 2415 (1998).
- [24] J.M. Wittbrodt, W.L. Hase, H.B. Schlegel. J. Phys. Chem. B **102**, 6539 (1998).
- [25] H. Tachikawa, T.J. Tsuchida. Mol. Catalys. A **77** (1995).
- [26] D. Farasiu, P. Lukinskas. J. Phys. Chem. A **103**, 42, 8483 (1999).