ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1181–1191

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.183;544.723.233

DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ И ТРАЕКТОРИИ АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ CO_2 И ДИССОЦИАЦИИ CO_2 НА КЛАСТЕРЫ, МОДЕЛИРУЮЩИЕ ПОВЕРХНОСТИ Fe (100), (110) И (111)

© 2023 г. Н. Н. Толкачев[a],*, Я. А. Покусаева[a], В. И. Богдан[a]

[a] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Россия*

**e-mail: nick33@ioc.ac.ru*

Поступила в редакцию 30.09.2022 г.
После доработки 22.11.2022 г.
Принята к публикации 15.02.2023 г.

Расчеты по теории функционала плотности (DFT) были выполнены для исследования влияния типа кристаллографической поверхности железа на потенциальный барьер адсорбции и десорбции CO_2, а также траекторию движения CO_2. С использованием оригинальной методики моделирования процессов адсорбции и десорбции найдено, что потенциальный барьер адсорбции CO_2 на Fe (111) практически отсутствует (~0.01 эВ). В то же время потенциальные барьеры адсорбции CO_2 на Fe (100) и Fe (110) составляют 0.10 эВ и 0.26 эВ соответственно. Наиболее стабильной конфигурацией адсорбции CO_2 на рассматриваемых гранях Fe является CO_2, адсорбированный на Fe (111) с тепловым эффектом –1.16 эВ, тогда как энергии адсорбции CO_2 на Fe (100) и Fe (110) составляют –0.87 и –0.15 эВ соответственно. Найденные значения хорошо согласуются с литературными данными. Было показано, что в случае плоских граней Fe (100) и (110) наиболее энергетически выгодная траектория адсорбции CO_2 проходит через мостиковую форму адсорбции (расположенную вблизи двух соседних атомов Fe). Тенденция к самопроизвольной диссоциации молекулы CO_2 на стадии десорбции была обнаружена на расстоянии ~2.66 Å от поверхности Fe (100). Анализ заряда десорбирующейся молекулы CO_2 и распределения спиновой плотности электронов позволяет сделать вывод, что диссоциация вызвана возбуждением молекулы CO_2, сопровождающейся перестройкой спиновой плотности как молекулы CO_2, так и поверхностных атомов Fe (100), а не переносом заряда, как это было показано ранее. Диссоциация CO_2 на стадии адсорбции на грани Fe (100) не была обнаружена на кластерах, моделирующих другие грани Fe.

Ключевые слова: расчеты DFT, кристаллографические поверхности Fe, диоксид углерода, потенциальные барьеры адсорбции, диссоциация CO_2

DOI: 10.31857/S0044453723080289, **EDN:** RAAPNO

Одним из наиболее перспективных способов утилизации CO_2 является гидрирование с получением углеводородов. В этом процессе высокую активность демонстрируют катализаторы на основе Co, Ni, Ru и Fe [1, 2]. Основным продуктом гидрирования CO_2 на Co, Ru и Ni-катализаторах является метан, образующийся по реакции Сабатье [3, 4]. Использование Fe-содержащих катализаторов приводит к образованию более тяжелых углеводородов [5, 6]. Активными компонентами Fe-содержащих катализаторов являются поверхности железа, а также карбида железа [7].

Первой стадией многостадийного каталитического процесса является адсорбция диоксида углерода на поверхности железа. Ранее адсорбция CO_2 на различных металлах была исследована экспериментально с использованием методов исследования поверхности [8, 9]. В этих работах было показано, что активация диоксида углерода происходит за счет переноса заряда от металла к молекуле CO_2 с образованием $CO_2^{\delta-}$. Авторы установили два основных механизма превращения диоксида углерода на поверхности металла: (1) разложение на $CO + O_{адс}$ или (2) диспропорционирование на CO_3^{2-} и CO. Адсорбцию CO_2 также изучали на Fe (100) с помощью термопрограммируемой десорбции, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ряда других методов [10]. Были обнаружены две формы адсорбции: физическая с сохранением линейной конфигурации CO_2 и хемосорбция с образованием заряженной формы $CO_2^{\delta-}$. Хемосорбирован-

Таблица 1. Основные параметры адсорбированного CO_2

Грань	Кластер	$r_{O1-C,}$ Å $r_{O1-Fe,}$ Å	$r_{O2-C,}$ Å $r_{O2-Fe,}$ Å	α_{O-C-O}, град ($r_{min\ C-Fe,}$ Å)	Общий заряд CO_2, Малликена	Тепловой эффект, эВ	Тепловой эффект, эВ Литература	Барьер адсорбции, эВ	Барьер диссоциации, эВ
(111)	CO_2/Fe_{24}	1.29 1.96	1.29 1.96	121.3 (2.02)	−0.36	−1.16	−1.37 [15] −1.11 [19] −1.22 [17]	0.01 −0.05 [17]	н.д. 0.87 [17]
(110)	CO_2/Fe_{23}	1.21 2.86	1.37 2.02	123.8 (1.96)	−0.84	−0.10	−0.32 [15] −0.23 [19] −0.74 [17]	0.27 0.20 [17]	н.д. 1.32 [17]
(100)	CO_2/Fe_{25}	1.28 2.07	1.38 2.02	117.3 (1.99)	−0.57	−0.84	−0.63 [14] −1.01 [19] −0.92 [17]	0.14 −0.1 [17]	0.98* 0.22 [14] 0.42 [17]

Примечание. Геометрия адсорбированного CO_2, найденная в настоящей работе, соответствует литературным данным: (111) рис. 3а в работе [15]; (110) рис. 1а в работе [15]; (100) “C2” рис. 2 в работе [14].

* Соответствует потенциальному барьеру десорбции, так как диссоциация происходит уже после прохождения этого барьера при удалении молекулы CO_2 от поверхности кластера Fe (100) (рис. 4).

ный $CO_2^{\delta-}$ диссоциирует при нагревании на поверхности металла с образованием хемосорбированных CO и O, сильно связанных с поверхностью.

На поверхности Fe (111) при температуре 100 K были обнаружены три различных формы адсорбции, из которых одна соответствовала адсорбции линейной молекулы CO_2, а две соответствовали формам, в которых угол O–C–O отличался от 180° [11], при этом, диссоциации CO_2 не происходило ни в одном случае, как было показано HREELS с временным разрешением. В работах [12, 13] с использованием методов РФЭС–УФЭС было показано, что на поверхности Fe (110), промотированном цезием или калием, хемосорбция CO_2 приводит к образованию различных поверхностных частиц, среди которых были обнаружены CO, оксалаты и карбонаты.

Энергии адсорбции CO_2 на Fe (100) и потенциальные барьеры диссоциации адсорбированного диоксида углерода на CO и O были рассчитаны методом DFT [14]. Энергия адсорбции наиболее стабильной формы составила 0.73 эВ. Активация диоксида углерода включала перенос заряда с металлического кластера на CO_2 с образованием CO_2^- с последующей диссоциацией CO_2^- на CO и $O_{адс}$. Адсорбированные частицы ($CO + O_{адс}$) были более стабильны, чем хемосорбированный CO_2^- на 0.49 эВ, а выигрыш в энергии по сравнению с энергией кластера Fe плюс изолированный CO_2^- на 1.22 эВ, энергетический барьер диссоциации CO_2 составлял в этом случае 0.22 эВ [14].

Адсорбция CO_2 на различных гранях Fe (100), (110), (111), (112) была изучена с помощью моделирования методом DFT [15, 16]. Были определены геометрия наиболее стабильных форм адсорбированного CO_2 и теплоты адсорбции. Было показано, что молекула CO_2 может диссоциировать на CO и хемосорбированный атом O, были рассчитаны теплоты диссоциации, а также энергии активации химической реакции. Наиболее активной в диссоциации CO_2 была выбрана грань Fe (110) [15], поскольку для этой грани найденная энергия активации была минимальной.

В имеющихся в литературе работах сами стадии адсорбции и десорбции CO_2 на разные поверхности железа ранее не рассматривали, в частности, оценки потенциальных барьеров адсорбции и десорбции проведены не были, рассматривались только конечные состояния адсорбированного CO_2. Единственным исключением является работа [17], авторы которой с помощью DFT-моделирования с применением метода упругих лент (Nudged Elastic Band (NEB) [18]) были определены энергии переходных состояний адсорбции. Было показано, что энергии активации адсорбции значительно отличаются для разных граней. Так, в работе [17] было найдено, что адсорбция на Fe (111) и Fe (100) имеет отрицательную энергию активации, тогда как энергия активации адсорбции на Fe (110) составляет 0.20 эВ. Также в этой работе были найдены переходные состояния процесса диссоциации CO_2, подробное сравнение различных литературных данных и результатов, полученных в настоящей работе приведены в таблице 1.

Таким образом, на основании обзора литературы можно заключить, что информация о влиянии структуры различных поверхностей кластеров железа на энергию активации адсорбции CO_2 в литературе практически отсутствует. В то же время, информация об энергетических барьерах

адсорбции и десорбции весьма важна для понимания механизма превращения CO_2 и построения адекватных кинетических моделей и понимания механизма всего процесса превращения CO_2.

Основной целью настоящего исследования является оценка потенциальных барьеров адсорбции и десорбции CO_2 на/с граней (100), (110) и (111) Fe при приближении молекулы к или удалении молекулы от поверхности кластера железа. Использованная в настоящей работе оригинальная методика моделирования процессов адсорбции и десорбции позволила рассмотреть не только начальное, конечное и переходное состояние (как это было сделано в работе [17]), но проанализировать различия траектории движения молекулы CO_2 в процессе адсорбции и десорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для квантово-химического моделирования использовали пакет квантово-химического моделирования использовали программный пакет ORCA [20], версия 4.1.1. Основной набор базисов представляет собой полностью согласованный валентный тройной дзета-базис def2-TZVPD [21, 22] и два вспомогательных набора базисов def2/J [23] и def2-TZVPP/C [24] были использованы для всех рассматриваемых атомов. В расчетах использовали неограниченные волновые функции Кона–Шама для открытых оболочек с использованием функционала плотности Пердью–Берка–Эрнцерхофа (PBE) [25]. Для сходимости метода самосогласованного поля (SCF) использовали метод Коллмара прямой инверсии в итеративном подпространстве KDIIS (Kollmar's Direct Inversion in Iterative Subspace), встроенный в пакет ORCA, точность 10^{-7}. Мультиплетность всех рассмотренных систем была принята за триплет (общее спиновое число $S = 1$). Общий заряд системы кластер CO и молекула CO_2 был принят равным нулю для всех рассматриваемых систем. Расчеты проводились под управлением операционной системы Ubuntu Linux ядро 9.12 в режиме параллельных вычислений с использованием программного обеспечения Open MPI версии 3.1.3 [26]. Геометрия кластеров была сгенерирована с помощью программного обеспечения VESTA [27]. Визуализация результатов квантово-химических расчетов была выполнена с использованием программного обеспечения Jmol [28] и программного обеспечения Gabedit [29]. Постоянная решетки железа была принята 2.835 Å, как это было сделано, в частности, в работах [15, 16].

Все кластеры, представляющие грани железа, использованные для изучения адсорбции/десорбции, имеют в центре группу атомов Fe_4, имеющих такое же координационное число как соответствующие поверхностные атомы кристалла. В результате кластер, моделирующий грань (100), включает 25 атомов Fe, кластеры, моделирующие грани (110) и (111), состоят из 23 и 24 атомов Fe соответственно. Поверхностные атомы Fe граней (110) и (100) были расположены в плоскости $X–Y$ декартовых координат ($Z = 0$). Первый, наиболее выступающий над остальными слой атомов Fe грани (111) располагали в плоскости $X–Y$, остальные поверхностные слои были расположены ниже, поскольку грань Fe (111) не плоская (рис. 1). Исходные кластеры Fe рассматривались как нейтральные. Геометрия кластеров Fe не была оптимизирована, т.е. все атомы Fe были ограничены в пространстве для всех выполненных расчетов.

Стадии адсорбции и десорбции в настоящем исследовании были смоделированы как последовательность пошаговых перемещений молекулы CO_2 к поверхности соответствующего кластера Fe или от нее (т.е. изменение Z-координат всех трех атомов CO_2 на одну и ту же величину). Инкремент/декремент перемещения вдоль оси Z был постоянным 0.1 Å. За каждым перемещением молекулы CO_2 следовала стадия оптимизации геометрии молекулы CO_2. Положение всех атомов CO_2, исключая расстояние между атомом углерода и поверхностью кластера Fe, было оптимизировано во время выполнения оптимизации геометрии. Другими словами, атому углерода было разрешено двигаться в плоскости, параллельной плоскости $X–Y$, но не вдоль оси Z. Местоположение молекулы CO_2 представлено пространственным положением атома углерода, поскольку он является ближайшим атомом к центру тяжести молекулы.

Каждая точка представленная на рис. 2–4 соответствует результату оптимизации геометрии CO_2 с ограничениями, описанными выше. Максимальное количество итераций оптимизации геометрии было установлено 100, и оно было одинаковым для всех выполненных вычислений. Этого числа итераций было более чем достаточно, чтобы получить сходимость геометрии почти для всех точек, за исключением двух точек на стадии десорбции для Fe (110) и Fe (100) на расстоянии CO_2 ~2.67 Å и двух точек на стадии адсорбции для Fe (110) и Fe (100) на расстоянии CO_2 ~2.53 Å. Для этих четырех не сходящихся точек результаты геометрии и SCF были взяты из результата вычисления итерации, характеризующейся минимальной полной энергией системы. Можно сделать вывод, что для этих четырех точек системы далеки от равновесного состояния, поскольку критерием сходимости является градиент, достигающий порогового значения (в настоящей работе использовали пороговое значение 0.0003 для максимального градиента). Можно предположить, что на расстоянии 2.53–2.67 Å происходит

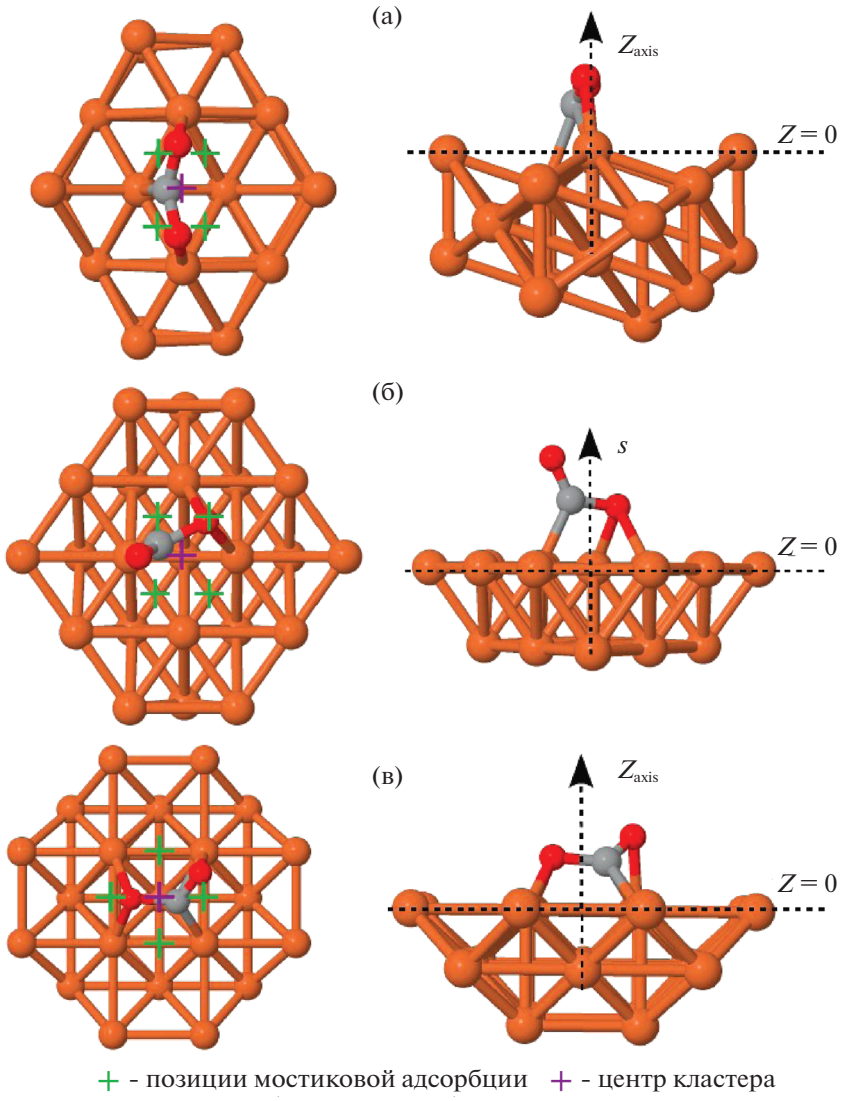


Рис. 1. Адсорбционные комплексы CO_2 на кластерах: (а) Fe_{24} (111); (б) Fe_{23} (110); (в) Fe_{25} (100).

наиболее существенная трансформация молекулярных орбиталей.

Оптимизацию проводили с использованием внутренних координат (а не Декартовых) для ускорения вычислений. Для этого на расстоянии 100 Å от центра группы Fe_4 был добавлен фиктивный атом (координаты 0, 0, 100). Расстояние между поверхностью кластера Fe и атомом углерода молекулы CO_2 ограничивали путем фиксации расстояния между атомом углерода и фиктивным атомом. Такой подход позволил свести к минимуму влияние бокового перемещения во внутренних координатах на изменение координаты Z атома углерода. Максимальное возможное изменение координаты Z, вызванное использованием внутренних координат, составило менее 0.02 Å и может считаться незначительным. Альтернативой описанному выше подходу является оптимизация в декартовых координатах с ограничением координаты Z атома углерода, но это приводит к резкому необоснованному увеличению времени расчета и такой подход не был использован в настоящей работе.

Тепловые эффекты и потенциальные барьеры, представленные в настоящем исследовании, были найдены относительно системы, в которой молекула CO_2 расположена на расстоянии 3.5 Å или более от поверхности кластера Fe, моделирующего соответствующую грань т.е. энергия такой системы была принята равной нулю. Здесь следует отметить, что перемещение молекулы CO_2 на расстояния более 3.5 Å от поверхности кластера Fe не приводит к существенному изменению полной энергии рассчитанной структуры, наблюдались только незначительные отклонения менее

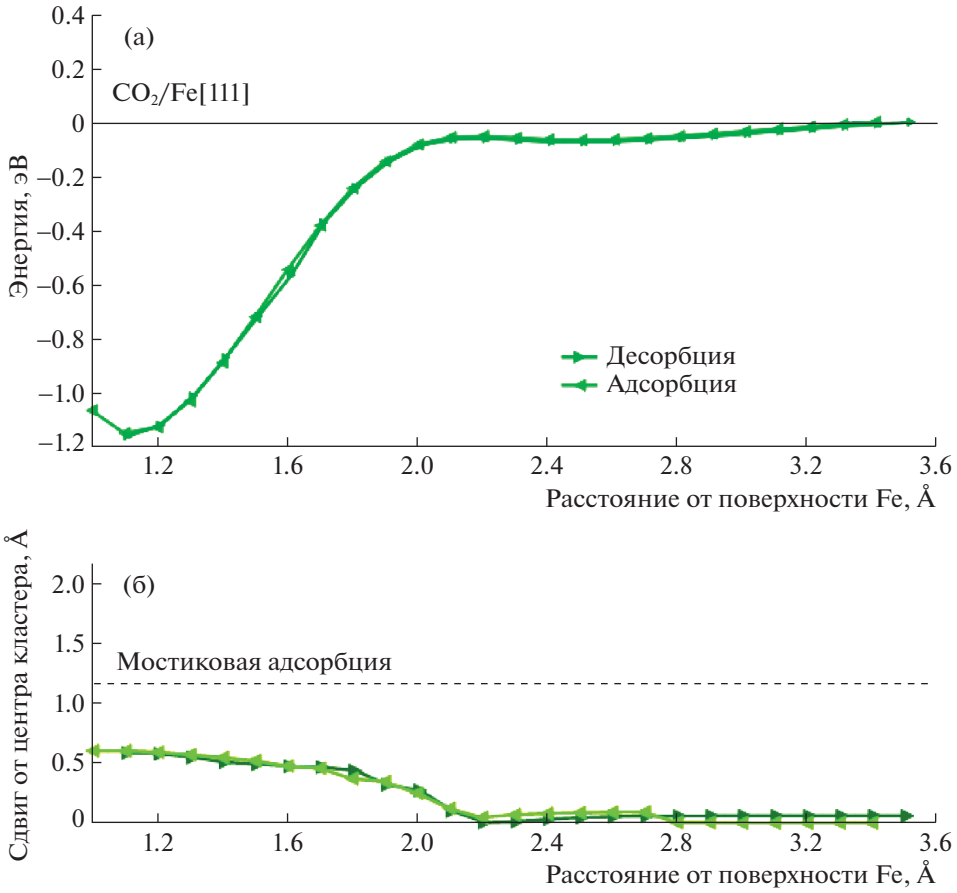


Рис. 2. Результаты моделирования стадий адсорбции и десорбции молекулы CO_2 на грани Fe (111). Точки-стрелки показывают направление движения молекулы CO_2; а – изменение энергии системы (полная энергия кластера Fe с молекулой CO_2 на расстоянии 3.5 Å принята равной нулю), б – боковой сдвиг атома углерода молекулы CO_2 от центра кластера при перемещении к/от поверхности Fe на стадиях адсорбции/десорбции (расстояние до оси *Z*, перпендикулярной грани, расположенной в центре кластера).

0.03 эВ, что заведомо меньше точности расчетов методом DFT.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формы адсорбированного CO_2

На первом этапе настоящего исследования были найдены стабильные формы CO_2, адсорбированного на гранях Fe. Результаты приведены на рис. 1 и в таблице 1. Оптимизированная геометрия хемосорбированного CO_2 на Fe (111) представлена на рис. 1а. В этой конфигурации молекула CO_2 адсорбируется атомом C, связанным с Fe, атомы O_1 и O_2 взаимодействуют с двумя атомами Fe на поверхности. Длины обеих связей C=O были найдены 1.29 Å, а угол связи O–C–O составляет 121.3°. Энергия адсорбции CO_2 на Fe (111) составила –1.16 эВ. Авторы [15] обнаружили ту же самую наиболее стабильную форму адсорбции с энергией –1.37 эВ (длины связей были $r_{O–C} = 1.30$ Å; угол был $\alpha_{O–C–O} = 122.3°$). Ранее в [30], исследующей адсорбцию CO_2 на Fe (111), была получена стабильная форма адсорбции с той же структурой и энергией адсорбции –1.11 эВ.

В наиболее стабильной конфигурации адсорбции CO_2 на Fe (110) молекула связана с поверхностью всего двумя атомами (рис. 1б). Длины связей C–O составляли 1.21 Å и 1.37 Å, а угол связи $\alpha_{O–C–O} = 123.8°$. Энергия адсорбции этой конфигурации составляла –0.15 эВ. Аналогичная форма адсорбции была найдена в [15]. Длины связей в этой конфигурации удлинялись до 1.22 и 1.35 Å в адсорбированном состоянии. Хемосорбированный на поверхности CO_2 имел $\alpha_{O–C–O} = 127.4°$ и энергия адсорбции –0.32 эВ. Ключевые структурные параметры активированной формы из [15] хорошо согласуются с данными, полученными в настоящем исследовании.

На поверхности Fe (100) диоксид углерода связывается с поверхностью с помощью атомов угле-

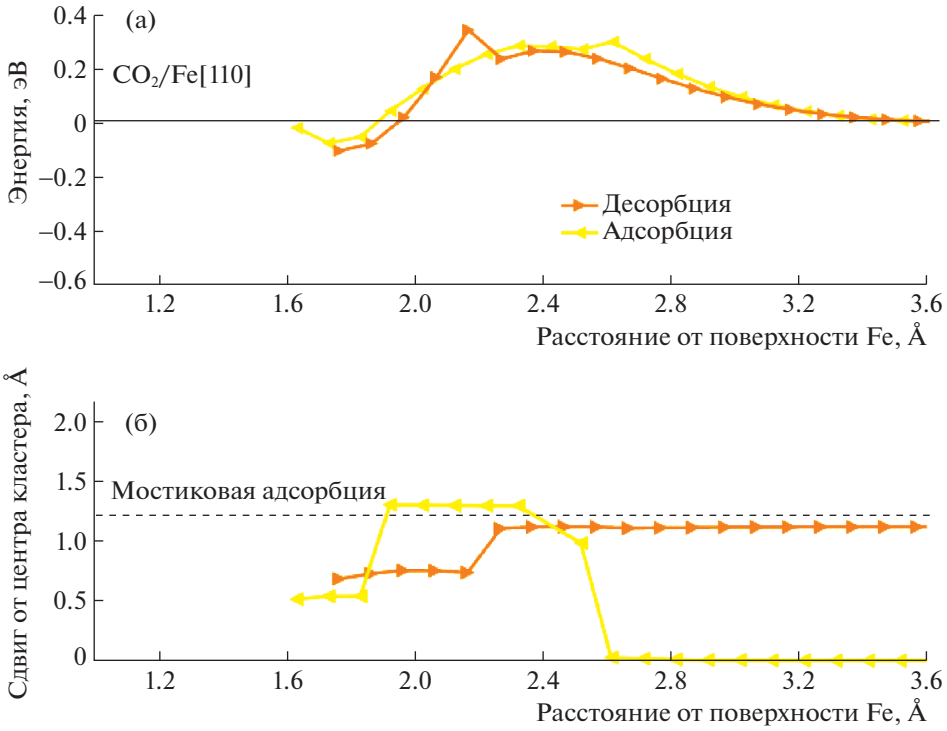


Рис. 3. Результаты моделирования стадий адсорбции и десорбции молекулы CO_2 на грани Fe (110). Точки-стрелки показывают направление движения молекулы CO_2; а – изменение энергии системы (полная энергия кластера Fe с молекулой CO_2 на расстоянии 3.5 Å принята равной нулю), б – боковой сдвиг атома углерода молекулы CO_2 от центра кластера при перемещении к/от поверхности Fe на стадиях адсорбции/десорбции (расстояние до оси *Z*, перпендикулярной грани, расположенной в центре кластера).

рода и обоих атомов кислорода (рис. 1в). Была найдена энергия адсорбции –0.87 эВ. Углерод соединен с двумя атомами железа с наименьшей длиной связи $r_{Fe–C}$, равной 1.99 Å. Хемосорбированный CO_2 теряет линейную структуру с $\alpha_{O–C–O}$ = = 117.3°. Длины связей углерод-кислород составляли: $r_{O1–C}$ = 1.28 Å и $r_{O2–C}$ = 1.38 Å. Эта форма адсорбции CO_2 была ранее найдена в работе [14] (структура C2 в табл. 2 работы [14]), она имеет следующие структурные параметры: $r_{O1–C}$ = 1.29 Å; $r_{O2–C}$ = 1.36 Å; $r_{C–Fe}$ = 1.995 Å и $\alpha_{O–C–O}$ = 119.3°. Эта форма адсорбции CO_2 является одной из наиболее стабильных и имеет энергию адсорбции –0.63 эВ [14]. Эти значения великолепно согласуются с параметрами CO_2, рассчитанными найденными в настоящей работе.

Сравнение тепловых эффектов адсорбции, найденных в настоящем исследовании, с ранее опубликованными данными (таблица 1) показывает, что данные хорошо согласуются друг с другом. Геометрия адсорбированных молекул CO_2 также хорошо согласуется с литературными данными. Таким образом, приведенные в настоящей работе формы адсорбции CO_2 на различных поверхностях железа можно рассматривать как корректные.

Значительная разница в тепловых эффектах адсорбции, обнаруженная для разных граней железа как в литературе, так и в настоящей работе, может быть объяснена разницей в координационных числах поверхностных атомов Fe. Так, для поверхности Fe (111) координационные числа атомов Fe, взаимодействующих с молекулой CO_2, следующие: для первого слоя (внешнего) равно 7, для второго слоя – 10, внешние атомы поверхностей Fe (100) и Fe (110) имеют координационные числа 9 и 10 соответственно. Неудивительно, что взаимодействие CO_2 с атомами с меньшими координационными числами приводит к более ярко выраженному выигрышу энергии.

Стадии адсорбции и десорбции

Энергетические профили адсорбции и десорбции, вычисленные для Fe (111), почти не отличаются друг от друга (рис. 2а). Данные рис. 2 показывают, что на расстояниях менее 3.5 Å общая энергия системы уменьшается с уменьшением расстояния между молекулой CO_2 и поверхностью кластера Fe (111). Существует локальный

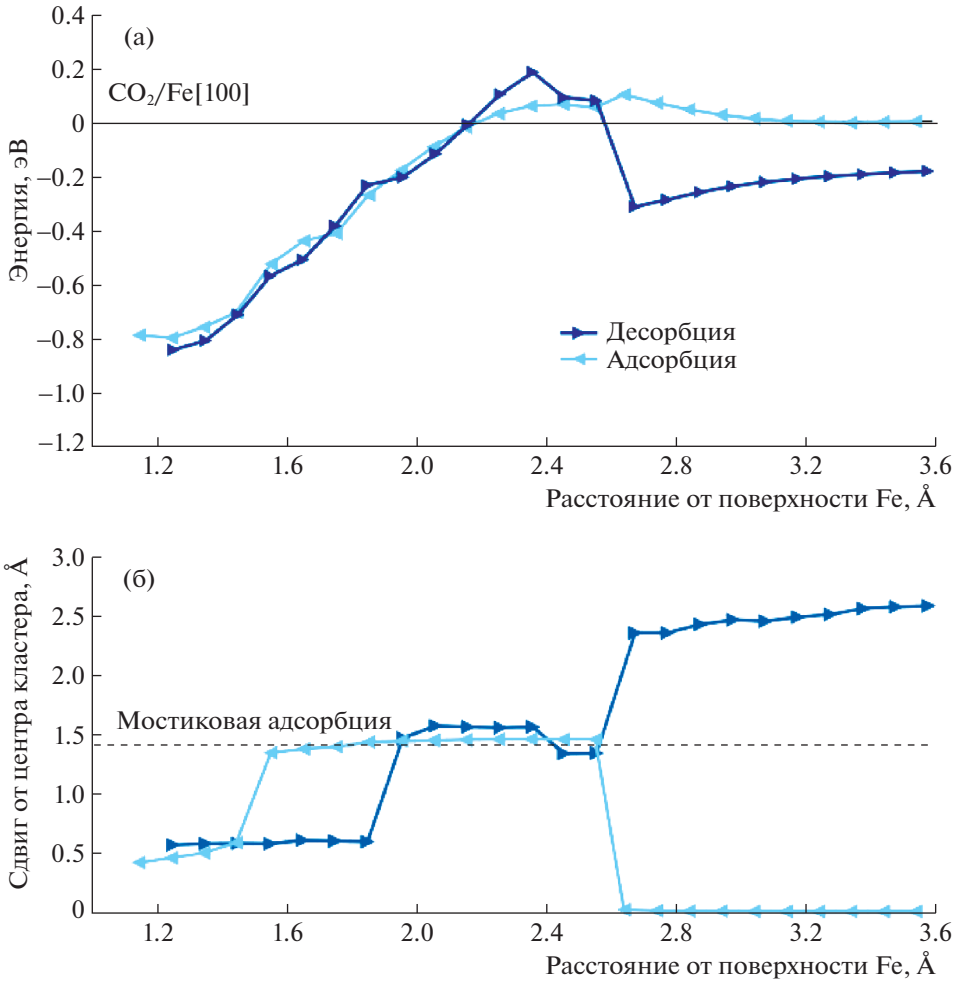


Рис. 4. Результаты моделирования стадий адсорбции и десорбции молекулы CO_2 на грани Fe (100). Точки-стрелки показывают направление движения молекулы CO_2; а – изменение энергии системы (полная энергия кластера Fe с молекулой CO_2 на расстоянии 3.5 Å принята равной нулю), б – боковой сдвиг атома углерода молекулы CO_2 от центра кластера при перемещении к/от поверхности Fe на стадиях адсорбции/десорбции (расстояние до оси *Z*, перпендикулярной грани, расположенной в центре кластера).

минимум –0.06 эВ при 2.45 Å, дальнейшее приближение к поверхности Fe приводит к незначительному увеличению энергии до –0.05 эВ при 2.15 Å. Дальнейшее сокращение расстояния приводит к быстрому уменьшению общей энергии, и оптимальное положение молекулы CO_2 было найдено на расстоянии 1.11 Å с энергией –1.16 эВ. Следует отметить, что в случае Fe (111) расстояния были измерены от центра более короткой диагонали центральной группы Fe_4 (поскольку поверхность кластера, моделирующего Fe (111), не является плоской). Попытки переместить молекулу CO_2 ближе к поверхности кластера Fe (111) привели к увеличению общей энергии. Обратное движение от поверхности Fe (111) хорошо воспроизводит энергетические состояния, обнаруженные на стадии адсорбции. Рисунок 2б представляет латеральный сдвиг молекулы CO_2 во время адсорбции и десорбции в виде отклонения от оси *Z*, расположенной в центре кластера перпендикулярно грани Fe (111) (ось 0, 0, *Z*). Как видно из рис. 2б молекула CO_2 смещается к центру кластера при выходе с поверхности Fe (при десорбции). Начальная точка моделирования адсорбции находилась на оси *Z* на расстоянии 3.5 Å (сдвиг равен 0 на рис. 2б). Примечательно, что рассчитанные зависимости боковых сдвигов на стадиях адсорбции и десорбции очень близки друг к другу. Наибольшее смещение молекулы CO_2 (~0.6 Å) было обнаружено в точке оптимальной адсорбции. Молекула CO_2 начинает смещаться в боковом направлении на расстояниях 2.15 Å и меньше. Весьма вероятно, что этот сдвиг, сопровождающийся небольшим увеличением полной энергии системы, обусловлен отталкиванием электрон-

ных оболочек молекулы CO_2 и атомов Fe первого поверхностного слоя.

Адсорбция CO_2 на поверхности кластера, моделирующего Fe (110), демонстрирует потенциальный барьер 0.26 эВ на расстоянии 2.61 Å от поверхности (рис. 3а).

Общая энергия системы постепенно увеличивается, при сокращении расстояния между молекулой CO_2 и поверхностью кластера с 3.50 до 2.60 Å. Дальнейшее сокращение расстояния до 1.45 Å приводит к снижению энергии до –0.08 эВ, это минимальное значение энергии, найденное в этой серии расчетов. Это значение незначительно (на 0.02 эВ) выше, чем энергия, найденная для полностью оптимизированной геометрии адсорбированной молекулы CO_2 на поверхности кластера, моделирующего поверхность Fe (110), различие, очевидно, связано с ограничениями, примененными для расчета процесса адсорбции (подробности описаны в экспериментальной части выше).

Зависимости изменения энергии от расстояния до поверхности кластера Fe (110), найденные для процессов адсорбции и десорбции, в основном совпадают (рис. 3а). Наиболее существенные различия наблюдаются в точках на расстоянии 2.15 и 2.61 Å от поверхности Fe (110). Причина этого различия может быть объяснена на основе анализа боковых сдвигов на стадиях адсорбции и десорбции. Когда молекула CO_2 достигает 2.15 Å при приближении к поверхности Fe (110) в процессе адсорбции, начатой из точки над геометрическим центром кластера, энергия системы достигает +0.25 эВ за счет отталкивания электронных оболочек. Дальнейшее сокращение расстояния приводит к условиям, подходящим для образования химической связи между атомами Fe и атомами CO_2. В результате молекула CO_2 смещается вбок в положение на 1.0 Å выше двух соседних атомов Fe центральной группы Fe_4 (рис. 3б). Это положение можно рассматривать как начальную стадию для образования мостиковой адсорбции, возможность существования которой показали в [15] (как форма “e” на рис. 1 работы [15], в настоящей работе эту форму адсорбции не рассматривали, поскольку она менее энергетически выгодна чем описанная выше). Дальнейшее приближение CO_2 к поверхности Fe на расстояние 1.85 Å приводит к смещению ближе к центру кластера и ближе к оптимальной геометрии адсорбции CO_2 (сдвиг составляет 0.5 Å).

Во время десорбции, при изменении расстояния с 2.15 до 2.25 Å, наблюдали некоторое падение общей энергии. Падение сопровождалось боковым сдвигом от 0.55 до 1.1 Å. Этот сдвиг приводит к трансформации формы адсорбции, аналогичной найденной как наиболее стабильная, в мостиковую форму адсорбции у двух атомов железа, более благоприятную на больших расстояниях. Дальнейшее увеличение расстояния не привело к латеральному сдвигу на стадии десорбции.

Таким образом, отклонение энергии системы, найденное при адсорбции и десорбции, найденное при 2.15 и 2.61 Å связано со значительной разницей расположения положения молекулы CO_2 у поверхности кластера в зависимости от направления движения молекулы к поверхности или от нее.

Зависимость полной энергии от расстояния между молекулой CO_2 и поверхностью Fe (100) имеет потенциальный барьер, близкий к найденному для адсорбции на Fe (110) (рис. 4а). Верхняя точка энергетической зависимости была найдена при 2.61 Å на стадии адсорбции (аналогично найденному для Fe (110), а высота барьера составляет 0.10 эВ. Преодоление потенциального барьера молекулой CO_2 приводит к значительному латеральному смещению от центра кластера (рис. 4б), аналогично тому, как наблюдали при рассмотрении адсорбции на грани Fe (110) с последующим образованием мостиковой формы адсорбции. Далее общая энергия уменьшается с уменьшением расстояния, а боковой сдвиг незначительно уменьшается с 1.5 до 1.35 Å. Затем на расстоянии 1.45 Å происходит резкое латеральное смещение ближе к центру кластера (с 1.35 в 0.6 Å), эта геометрия приближается к оптимальной форме адсорбции CO_2. На стадии десорбции значительный латеральный сдвиг с 0.6 до ~1.5 Å происходит на расстоянии 1.85 Å от поверхности Fe (100). Верхняя точка потенциального барьера, обнаруженного на стадии десорбции, составляет 0.18 эВ на расстоянии 2.35 Å.

Примечательно, что траектории как адсорбции, так и десорбции не являются прямыми и проходят через мостиковую форму адсорбции для обеих плоских граней Fe (110) и Fe (100). Прямолинейные траектории перемещения CO_2 приводят к более высоким потенциальным барьерам адсорбции/десорбции, в результате чего найденные не прямолинейные траектории перемещения молекулы CO_2 являются более энергетически предпочтительными.

При десорбции CO_2 с поверхности Fe (100) наиболее значительные изменения были обнаружены при перемещении с 2.56 на 2.68 Å. Молекула CO_2 диссоциировала там на атом $O_{адс}$ и молекулу CO. При оптимизации геометрии атом кислорода был перемещен в центр кластера и образовал связь с атомами центральной группы Fe_4, молекула CO осталась на уровне 2.68 Å поскольку атом C был зафиксирован на этом расстоянии от поверхности Fe (см. описание методи-

ки расчета выше). В то же время молекула CO была смещена в положение близкое к терминальной форме адсорбции у атома Fe, входящего в центральную группу Fe_4. В результате этих изменений общая энергия системы снизилась на 0.45 эВ (до значения –0.37 эВ, рис. 4а). Дальнейшее перемещение молекулы CO от поверхности Fe (100) приводит к небольшому латеральному смещению, при этом, расположение адсорбированного атома кислорода ($O_{адс}$) остается неизменным. Примечательно, что общая энергия системы, включающей адсорбированный атом кислорода и молекулу CO несколько увеличивается при удалении CO от 2.68 до 3.5 Å, при этом, полная оптимизация геометрии системы $CO + O_{адс}$ приводит к терминальной форме адсорбции CO на атом железа, входящий в центральную группу Fe_4 энергия такой системы составляет –1.47 эВ, что почти в 2 раза ниже чем выигрыш энергии за счет адсорбции CO_2 на Fe (100). Полная энергия системы, соответствующая десорбированному CO, включающая адсорбированный атом кислорода и молекулу CO на расстоянии 3.5 Å составила –0.20 эВ.

Анализ распределения спиновой плотности CO_2/Fe (100)

Ранее было показано [14], что адсорбированный CO_2 может диссоциировать на поверхности Fe (100). Молекула CO_2 сильно активируется при адсорбции на поверхности Fe (100), при этом геометрия адсорбированной молекулы CO_2 резко отличалась от газовой фазы CO_2. Например, сообщалось [14], что угол O–C–O составлял около 120°, молекула CO_2 несла заряд –1.3 ē (заряды Бадера).

Анализ общих свойств молекулы CO_2, расположенной на расстоянии 2.68 Å т.е. непосредственно перед диссоциацией не позволил найти какие-либо признаки активации, описанные в предыдущих работах. Так, общий заряд молекулы CO_2 был найден как –0.04 ē (Малликен), длины связи C–O составляли 1.18 Å для обеих связей C–O, угол O–C–O составил 169.6°, т.е. все параметры были довольно близки к параметрам молекулы CO_2 в газовой фазе, т.е. признаки сильной активации или возбуждения молекулы CO_2 отсутствуют. Здесь следует упомянуть, что в найденной в настоящей работе оптимальной форме адсорбции на грани Fe (100) угол O–C–O составлял 117.3°, а общий заряд молекулы CO_2 составлял –0.57 ē (Малликен) и эта структура не проявила тенденции к диссоциации.

Сравнение электронной спиновой плотности диссоциирующей и недиссоциирующей систем CO_2/Fe (100) на расстояниях в диапазоне 2.65–2.68 Å выявило значительную разницу (рис. 5). Электронная спиновая плотность в молекуле CO_2 расположена преимущественно вокруг атомов кислорода в случае недиссоциирующей системы (рис. 5а). Такое распределение электронной плотности аналогично найденному ранее в [31] для основного состояния молекулы CO_2. Примечательно, что молекула CO_2, расположенная на расстоянии 3.55 Å от поверхности Fe (100), с одной стороны, демонстрирует распределение электронной спиновой плотности, локализованное вокруг атомов кислорода, как для недиссоциирующей системы, с другой стороны, размер спиновых облаков, очевидно, меньше (рис. 5в), чем для молекулы CO_2 находящейся на 2.65 Å. Больший размер электронных облаков вокруг CO_2 на близких к поверхности расстояниях может быть проявлением взаимодействия молекулы CO_2 с поверхностью Fe (100).

Электронная спиновая плотность диссоциирующей системы характеризуется локализацией большого облака отрицательного спина над атомом углерода (рис. 5б). Такая форма молекулярных орбиталей аналогична приведенной ранее в [31], найденной для однозанятых молекулярных орбиталей (SOMO) возбужденной молекулы CO_2 и локализованной на p_y-орбитали атома C [31]. Следовательно, можно сделать вывод, что молекула CO_2 на расстоянии 2.68 Å при десорбции находится в возбужденном состоянии, заключающемся в перераспределении электронной плотности без значительного переноса заряда с кластера. Это явление может быть объяснено изменениями электронного состояния поверхности Fe. Действительно, сравнение распределения плотности спина фрагмента Fe (100) показывает, что в случае диссоциирующей системы (рис. 5б) распределение спиновой плотности на поверхности кластера Fe (100) значительно отличается от не диссоциирующих систем (рис. 5а, в, г). В результате можно допустить, что общая энергия системы CO_2/Fe (100) не увеличивалась при возбуждении молекулы CO_2 ввиду суперпозиции эффектов, связанных с изменениями как электронной структуры CO_2, так и поверхности Fe (100).

Чтобы оценить влияние начального состояния молекулярных орбиталей на результирующее состояние диссоциирующей системы CO_2/Fe (100), были проведены расчеты с использованием геометрии системы перед диссоциацией и молекулярных орбиталей, найденных для не диссоциирующей системы, используемых в качестве начального приближения (результаты предыдущих расчетов самосогласованного поля SCF). Было обнаружено, что оптимизация геометрии не приводила к диссоциации, а результирующая конфигурация распределения спиновой плотности была близка к другим недиссоциирующим систе-

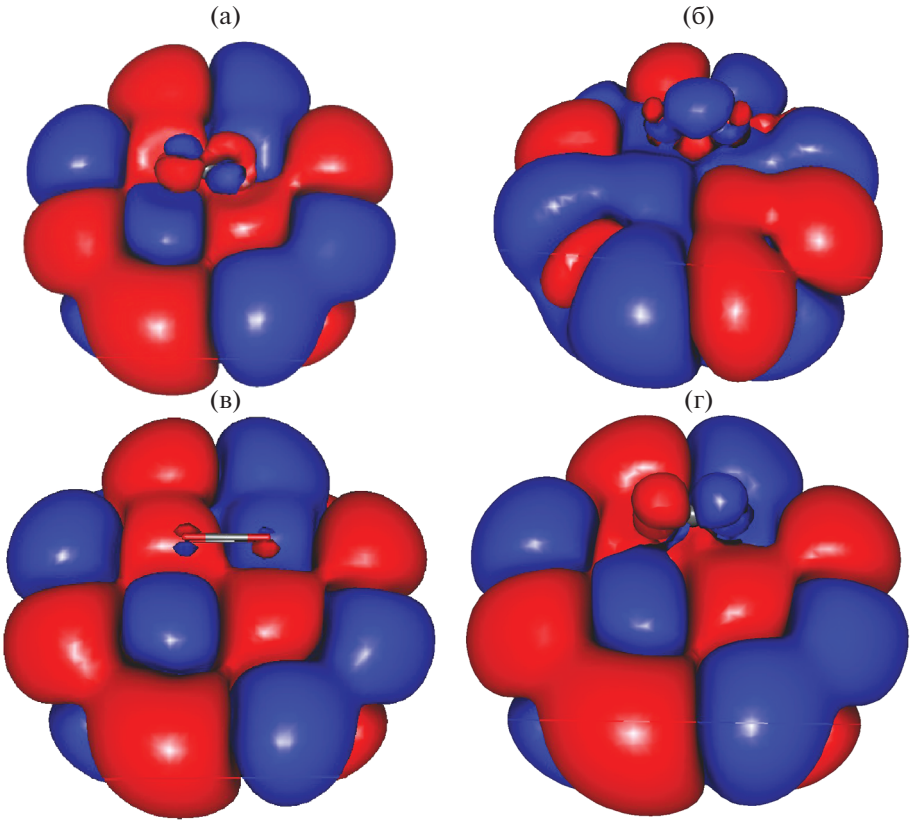


Рис. 5. Изопотенциальные поверхности спиновой плотности ВЗМО (5×10^{-5} ē Å^{-3}) структур CO_2/Fe (100): (а) CO_2 на расстоянии 2.65 Å, стадия адсорбции, диссоциации нет; (б) CO_2 на расстоянии 2.68 Å, стадия десорбции, непосредственно перед диссоциацией; (в) CO_2 на расстоянии 3.55 Å, стадия адсорбции; (г) структура (б), для оптимизации геометрии которой были использованы результаты SCF-структуры (а) как начальное приближение.

мам, т.е. электронная плотность локализована на атомах кислорода (рис. 5 г).

Таким образом, представленные выше данные позволяют сделать вывод, что обнаруженный эффект диссоциации CO_2 при десорбции с поверхности Fe (100) обусловлен трансформацией электронного состояния как поверхности Fe (100), так и молекулы CO_2 с возбуждением молекулы CO_2 без значительного переноса заряда (как это было показано ранее) за счет перестройки спиновой плотности как в молекуле CO_2, так и на поверхности Fe (100). Очевидно, что для более глубокого понимания данного эффекта необходимо проведение дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом функционала плотности определены тепловые эффекты адсорбции CO_2 на разные поверхности кластеров железа, они составили: −1.16, −0.11 и −0.87 эВ для граней Fe (111), Fe (110), Fe (100) соответственно. Найденные значения хорошо согласуются с литературными данными. Примененный в настоящей работе подход к моделированию процессов адсорбции и десорбции позволил оценить высоту барьеров и траекторию движения молекулы CO_2. В дополнение к данным, полученным ранее методом упругой ленты (NEB), в настоящей работе проанализировали энергетическое состояние системы в широком диапазоне пространственного положения молекулы CO_2 как в процессе адсорбции, так и в процессе десорбции.

Было обнаружено, что потенциальный барьер адсорбции на Fe (111) близок к нулю. В то же время барьеры адсорбции CO_2 для граней Fe (110) и Fe (100) составляют 0.26 и 0.10 эВ соответственно. Наиболее энергетически выгодная траектория приближения CO_2 проходит через форму мостиковой адсорбции (между двумя соседними атомами Fe) на плоских гранях Fe (100) и Fe (110), имеющих потенциальный барьер адсорбции.

Расчеты показали возможную спонтанную диссоциацию CO_2 при десорбции с грани Fe (100) с образованием CO и хемосорбированного атома кислорода. Проведенные расчеты показали, что

ответственным за спонтанную диссоциацию может быть одновременное перераспределение спиновой плотности как десорбирующейся молекулы CO_2, так и на поверхности железа, а не перенос заряда, как это было показано ранее. Спонтанная диссоциация при десорбции не была обнаружена на гранях Fe (111) и Fe (110).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang W., Wang Sh., Ma X., Gong J.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3703.
2. *Yang H., Zhang Ch., Gao P. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2017. № 7. P. 4580.
3. *Wang W., Gong J.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2011. № 5. P. 2.
4. *Bogdan V.I., Pokusaeva Ya.A., Koklin A.E. et al.* // Energy Technology. 2019. № 7. P. 1900174.
5. *Boreriboon N., Jiang X., Song Ch., Prasassarakich P.* // Top. Catal. 2018. T. 61. P. 1551.
6. *Pokusaeva Ya.A., Koklin A.E., Lunin V.V., Bogdan V.I.* // Mend. Comm. 2019. V. 29. P. 382.
7. *De Smit E., Cinquini F., Beale A.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 42. P. 14928.
8. *Solymosi F.* // J. Molec. Catal. 1991. V. 65. P. 337.
9. *Freund H.-J., Roberts M.W.* // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 25. № 8. P. 225.
10. *Nassir M.H., Dwyer D.J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1993. V. 11. P. 2104.
11. *Heß G., Baumgartner C., Petkova A., Froitzheim H.* // Surf. Sci. 2004. V. 572. P 355.
12. *Seyller T., Borgmann D., Wedler G.* // Ibid. 1998. V. 400. P. 63.
13. *Meyer G., Reinhart E., Borgmann D., Wedler G.* // Ibid. 1994. V. 320. P. 110.
14. *Glezakou V.-Al., Dang L.X.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 3691.
15. *Wang H., Nie X., Chen Y. et al.* // J. CO_2 Util. 2018. V. 26. P. 160.
16. *Wang H., Nie X., Guo X., Song Ch.* // J. CO_2 Util. 2016. V. 15. P. 107.
17. *Kwawu C.R., Tia R., Adei E. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 19478.
18. *Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W.* "Nudged elastic band method for finding minimum energy path of transitions." in "Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations" Edition B / Eds. J. Berne, G. Ciccotti and D.F. Cooker. Singapore: World Scientific, 1998, P. 385.
19. *Liu X., Sun L., Deng W.-Q.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 8306.
20. *Neese F.* Wiley interdisciplinary Reviews – Computational Molecular Science. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
21. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
22. *Rappoport D., Furche F.* // J. Chem. Phys., 2010. V. 133. P. 134105.
23. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1057.
24. *Hellweg A., Hattig C., Hofener S., Klopper W.* // Theor. Chem. Acc. 2007. V. 117. P. 587.
25. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.
26. https://www.open-mpi.org/software/ompi/v3.1
27. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
28. http://www.jmol.org/
29. *Allouche A.R.* // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. № 1. P. 174.
30. *Li H.-J., Ho J.-J.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 1194.
31. *Taifan W., Boily J.-F., Baltrusaitisa J.* // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. № 4. P. 595.