

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 539.2/6+530.417+541.1

А. Л. ЗАЙЦЕВ¹, член-корреспондент Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ²ЛОКАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Минск²Гомельский филиал НАН Беларуси

Поступило 19.05.2014

Введение. Атомная структура поверхности твердых тел играет важную роль в разнообразных физико-химических процессах, протекающих при взаимодействии твердых тел с окружающей средой, включая адсорбцию газов и жидкостей, рост и формирование кристаллических фаз, взаимодействие с электромагнитными волнами и т. д. [1; 2]. Структура поверхности существенно влияет на скорость и направление химических реакций в гетерогенном катализе, предопределяя рабочие характеристики и активность катализатора [3]. При изучении поверхности, как правило, возникают проблемы, связанные с ее физической, химической и индуцированной неоднородностью, обусловленными присутствием на поверхности дефектов структуры в виде атомных вакансий, примесных атомов, ступеней, террас, а также адсорбата, которые приводят к развитию процессов релаксации и реконструкции поверхностных слоев с соответствующим изменением их свойств.

Экспериментальные и теоретические исследования адсорбции, в частности, геометрических конфигураций и пространственных положений адсорбированных молекул позволили установить основные механизмы, оценить энергию взаимодействия, атомную структуру и индуцированную адсорбцией реконструкцию поверхностных слоев твердого тела [4–8]. Вместе с тем в настоящее время мало известно о локальной энергетической неоднородности поверхности, которая неизбежно возникает в присутствии адсорбата, а также о топографии потенциальной энергии, которая важна для понимания взаимодействия простых молекул с поверхностью твердого тела.

Цель работы – определение локальной энергетической неоднородности плоских поверхностей оксидов алюминия и титана, использующихся в качестве компонентов и носителей каталитически активных металлов в окислительном дегидрировании углеводородов [3]. Основная задача исследования состояла в определении положений активных центров (ям потенциальной энергии) на поверхностях (0001) оксида алюминия и (001) оксида титана, оценке зависимости энергетической неоднородности от расстояния адсорбата до поверхности, в построении карт топографии поверхности в величинах потенциальной энергии и в сравнительном анализе распределений электронной плотности и локальной энергетической неоднородности.

Методика проведения вычислений. Основанием для изучения локальной энергетической неоднородности послужили установленные ранее результаты теоретических [1] и экспериментальных [4; 9] исследований, согласно которым поверхность оксидов обладает высокой структурной и энергетической неоднородностью, которая может изменяться при внешних воздействиях. Нами было предположено, что расчетами «из первых принципов» системы поверхность–адсорбат, который находится в различных точках над исследуемой поверхностью, можно определить величину потенциальной энергии различных участков поверхностной ячейки или, другими словами, провести вычисления энергии взаимодействия, сканируя поверхность атомом или молеку-

лой. Атом или молекула являются, по сути, пробной частицей, помещенной на равноудаленное расстояние от поверхности во всех точках сетки сканирования. В положениях пробной частицы, в которых система характеризуется низкой потенциальной энергией, наиболее вероятна ее адсорбция на поверхность. На других локальных участках, имеющих более высокую энергию взаимодействия, частица не адсорбируется. Совокупность полученных скалярных величин дает топографию энергетической неоднородности поверхности по отношению к выбранной частице (атом, молекула).

В качестве исследуемых объектов выбраны поверхность (0001) α -Al₂O₃ и поверхность (001) TiO₂, которые обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления, гидрирования и дегидрирования. Обе поверхности характеризуются различной стабильностью. Вследствие релаксации атомов Al и O поверхность (0001) α -Al₂O₃ становится плоской, имеет гексагональную плотно-упакованную структуру и среди низко индексных поверхностей оксида алюминия обладает минимальной поверхностной энергией. По теоретическим оценкам, она составляет 1,5–2,2 Дж/м² [5; 6; 10]. Поверхность рутила (001) TiO₂ также подвергается релаксации с образованием плоской квадратной решетки и может реконструировать в фасетную структуру {011} при определенных условиях [11; 12]. Она высоко активна в фотохимических реакциях и среди низко индексных поверхностей обладает высокой поверхностной энергией 1,33–1,87 Дж/м² и поэтому нестабильна [11–13].

Выполненные квантовые расчеты базируются на теории функционала электронной плотности, которая позволяет вычислить полную энергию молекулярно-кристаллической системы, а также ее производные [14]. Данный метод на протяжении последнего десятилетия зарекомендовал себя как мощное и эффективное средство прогнозирования адсорбционных процессов на поверхности твердого тела.

Вычисления полной энергии системы поверхность–адсорбат (атом водорода) проводились с использованием пакета программ ABINIT (v.6.2.3) [15]. Основной код ABINIT использует метод псевдопотенциалов, плоских и присоединенных плоских волн, быстрого преобразования Фурье и сопряженного градиента, которые в приближениях локальной плотности и обобщенного градиента позволяют вычислить самосогласованный потенциал, полную энергию и оптимизировать геометрическую конфигурацию системы. Самосогласованные вычисления полной энергии проводили в приближении локальной плотности [16] с использованием в расчетах оксидов алюминия и титана соответственно псевдопотенциалов [17; 18].

Исследование взаимодействия пробной частицы (атом водорода) с поверхностью оксидов выполнены по схеме периодических ячеек, в качестве которых выбраны пятислойные пластины оксида алюминия и оксида титана, ограниченные атомными плоскостями (0001) и (001), с параметрами кристаллической решетки поверхности равными 4,810 Å для (0001) α -Al₂O₃ и 4,599 Å для (001) TiO₂. Число атомов в периодической ячейке оксидов алюминия и титана выбрано равным 30. Они состояли соответственно из 12 и 10 атомов алюминия и титана, а также из 18 и 20 атомов кислорода. Начальные координаты атомов в ячейке соответствовали объемным положениям. Высота вакуумного слоя ячейки составила 16 Å.

Плосковолновый базис в расчетах пластин ограничивался кинетической энергией 816 эВ для (0001) α -Al₂O₃ и 897 эВ для (001) TiO₂ структуры рутила. Выбранные базисы плоских волн обеспечивали достаточную точность и сходимость вычислений. Интегрирование волновых функций в поверхностной зоне Бриллюэна выполнено в соответствии со схемой специальных точек [19] с расширением 0,68 эВ функции занятости по методу «холодного размазывания» [15]. Для поверхностей (0001) α -Al₂O₃ и (001) TiO₂ были соответственно использованы наборы из 5 и 4 специальных точек. Построенные таким образом периодические ячейки подвергали структурной оптимизации с целью получения искомым поверхностей. Сопоставление результирующих величин межплоскостных релаксаций и положений поверхностных атомов с литературными данными [5; 6; 10; 13] показало, что они согласуются в пределах 2–5 %. Структура плоских поверхностей оксидов показана на рис. 1.

Отметим, что поверхности (0001) α -Al₂O₃ и (001) TiO₂ специально выбраны для построения карт потенциальной энергии, поскольку они являются атомно плоскими и, предположительно,

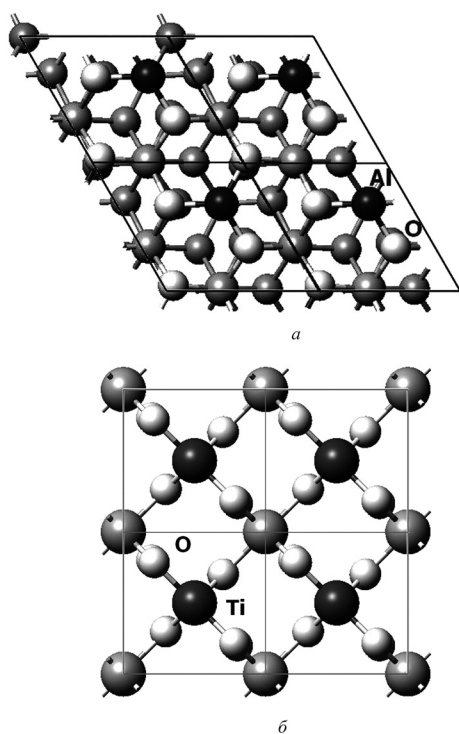


Рис. 1. Структура оптимизированных поверхностей (0001) α - Al_2O_3 (а) и (001) TiO_2 (б). Показано расположение поверхностных атомов в четырех элементарных ячейках, вид сверху: белые шары – поверхностные атомы кислорода, черные – поверхностные атомы металла, серые – атомы подповерхностного слоя

не должны иметь особых энергетических точек, расположение которых будет существенно отличаться от положений экстремумов электронной плотности. Поэтому вследствие двумерной периодичности поверхности оксида металла следует ожидать совпадения локализации экстремумов потенциальной энергии взаимодействия с распределением поверхностной электронной плотности, также являющимся периодическим.

Сканирование поверхностей отрелаксированных пластинок оксидов пробной частицей проводилось на расстоянии $2,7 \text{ \AA}$ от поверхности, что соответствовало, по нашим данным, физической адсорбции, а также на расстоянии $1,65 \text{ \AA}$, при котором в большинстве известных случаев реализуется состояние хемосорбции. При сканировании координаты всех атомов были зафиксированы. Самосогласованные вычисления в каждой из 200 точек равномерной сетки, покрывающей элементарную ячейку поверхности, продолжались до достижения разности сил $0,005 \text{ эВ/\AA}$, действующих на атомы. В отдельных случаях при трудной сходимости использовали более жесткий критерий самосогласования – квадрат разности начального и конечного потенциалов, вычисленных из плотности в каждой точке сетки преобразования Фурье [15], который устанавливался равным 10. При этом число итераций могло достигать 100 и более.

Потенциальную энергию взаимодействия рассчитывали относительно величины минимума полной энергии в состоянии физической адсорбции, т. е. на расстоянии пробной частицы около $2,7 \text{ \AA}$ от поверхности. Карты топографии энергетической неоднородности поверхности построены по полученным данным, обработанным методом триангуляции Делоне [20].

Результаты и их обсуждение. Карты топографии потенциальной энергии взаимодействия поверхности (0001) Al_2O_3 с атомом водорода, помещенного на различные расстояния, показаны на рис. 2, из которых видно, что энергетика поверхности характеризуется достаточно высокой неоднородностью. Сканирование поверхности атомом водорода на расстоянии $2,69 \text{ \AA}$ (рис. 2, а) свидетельствует о присутствии на поверхности одной потенциальной ямы, занимающей площадь более половины элементарной ячейки, и двух максимумов энергии суммарной площадью около $2/8$ ячейки. Глубина потенциальной ямы физической адсорбции, определенной относительно нулевого значения энергии, составляет $-0,12 \text{ эВ}$, а высота максимумов $0,04$ и $0,02 \text{ эВ}$. Разность между экстремумами энергии равна $0,156 \text{ эВ}$.

Отметим, что минимум энергии взаимодействия находится прямо над поверхностным атомом алюминия. Максимальные значения расположены в центре треугольника, образованного поверхностными атомами кислорода. Отсюда следует, что в начальной стадии адсорбции атомарного водорода, т. е. на расстояниях порядка $2-3 \text{ \AA}$, активным участком является атом алюминия.

В состоянии химической адсорбции энергетическая неоднородность поверхности (0001) Al_2O_3 , как следует из рис. 2, б, существенно усложняется и усиливается. При сканировании поверхности атомом водорода на расстоянии $1,64 \text{ \AA}$ в области глобального минимума энергии выявляется три новых потенциальных ямы, которые образуют равносторонний треугольник на половине поверхностной ячейки, в центре которого находится слабый максимум над атомом алюминия. Положения поверхностных максимумов энергии, выявленные в расчетах, соответствующих расстоянию $2,69 \text{ \AA}$, не изменяются. Это означает, что приближение атома Н

к поверхности приводит к вырождению одного глобального энергетического минимума физической адсорбции в три минимума химической адсорбции и сопровождается существенным снижением энергии системы. Три потенциальные ямы хемосорбции, равные по величине примерно $-0,7$ эВ, находятся между поверхностными атомами кислорода и алюминия, указывая на формирование поверхностного комплекса Al–H–O. При этом разность между экстремумами энергии увеличивается до $0,4$ эВ, т. е. на малых расстояниях энергетическая неоднородность поверхности (0001) Al_2O_3 усиливается.

Топография потенциальной энергии взаимодействия поверхности (001) TiO_2 с атомом водорода на различных расстояниях показана на рис. 3. Вычисленные значения энергии взаимодействия поверхности с атомом H на расстоянии $2,82$ Å (рис. 3, а) показывают присутствие на поверхности одной глубокой потенциальной ямы, занимающей $\frac{3}{4}$ площади поверхности элементарной ячейки, и двух максимумов энергии общей площадью около $\frac{1}{4}$ ячейки. Глубина потенциальной ямы физической адсорбции относительно нулевого уровня энергии составляет $-0,06$ эВ, а высота максимумов $0,02$ эВ. Разность между экстремумами энергии адсорбции равна $0,078$ эВ. Минимум энергии локализуется над поверхностным атомом титана, а максимальные значения энергии – над атомами кислорода подповерхностного слоя. Отсюда следует, что на расстояниях порядка $2-3$ Å (начальная стадия адсорбции атомарного водорода) активным участком является атом титана.

Сканирование поверхности атомом водорода на расстоянии $1,63$ Å (рис. 3, б) показало, что энергетическая неоднородность поверхности (001) TiO_2 усложняется. В области глобального минимума энергии выявляется две новых потенциальных ямы глубиной $0,347$ эВ, которые расположены около поверхностных атомов O, и очень слабый максимум ($0,07$ эВ) над атомом титана. Поверхностные максимумы энергии, выявленные в расчетах на расстоянии $2,82$ Å, стягиваются и преобразуются в один с энергией $-0,189$ эВ. Результаты вычислений показывают, что приближение атома H к поверхности приводит к вырождению одного глобального минимума физической адсорбции в два минимума химической адсорбции и сопровождается снижением энергии системы. Две потенциальные ямы хемосорбции находятся между поверхностными атомами кислорода и титана. Их локализация указывает на формирование поверхностного комплекса Ti–H–O. Разность между экстремумами энергии возрастает до $0,54$ эВ, что свидетельствует об усилении энергетической неоднородности поверхности (001) TiO_2 на малых расстояниях.

Полученные данные показывают, что присутствие атомов или молекул на или вблизи поверхности оксида приводит к формированию энергетически активных центров, положение которых на поверхности вызвано и может объясняться возмущениями, возникающими в распределении электронной плотности оксида при взаимодействии поверхности с пробной частицей. С целью подтверждения высказанного предположения рассмотрена суперпозиция карт электронной плотности поверхности в отсутствии адсорбата и локальной энергетической неоднородности плоских поверхностей оксидов при взаимодействии с пробной частицей, помещенной на расстояние $1,64$ Å от поверхности (рис. 4).

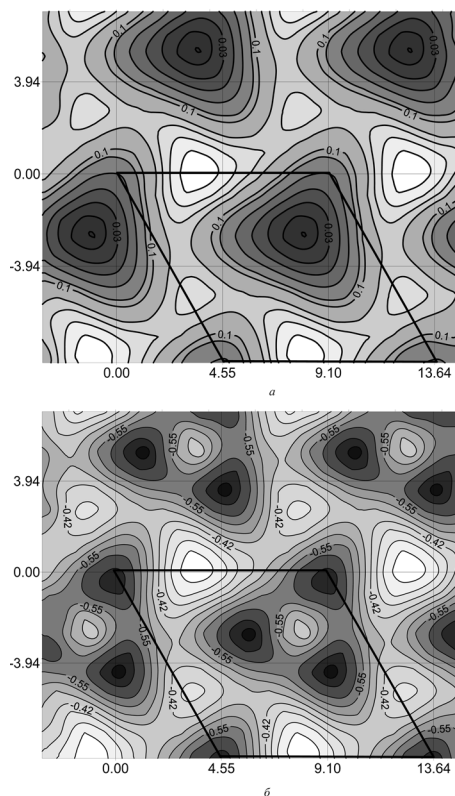


Рис. 2. Топография потенциальной энергии поверхности (0001) Al_2O_3 при локализации атома водорода на расстояниях: а – $2,69$ Å (физическая адсорбция), б – $1,64$ Å (химическая адсорбция). Элементарная ячейка выделена ромбом. Координаты по осям даны в Борах ($0,529$ Å). Темные и светлые участки соответствуют местам минимальной и максимальной энергии

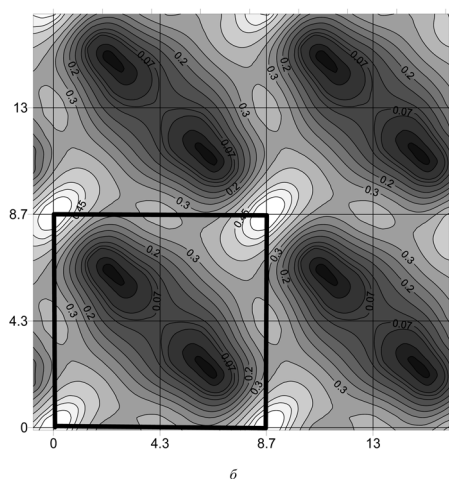
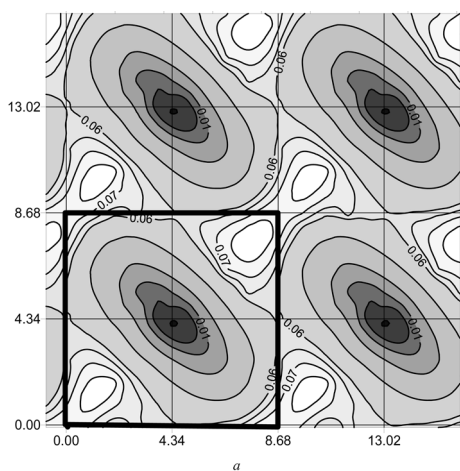


Рис. 3. Топография потенциальной энергии поверхности (001) оксида титана при локализации атома водорода на расстоянии: *a* – 2,82 Å (физическая адсорбция), *б* – 1,63 Å (химическая адсорбция). Элементарная ячейка выделена. Координаты по осям даны в Боррах. Темные и светлые участки соответствуют местам минимальной и максимальной энергии

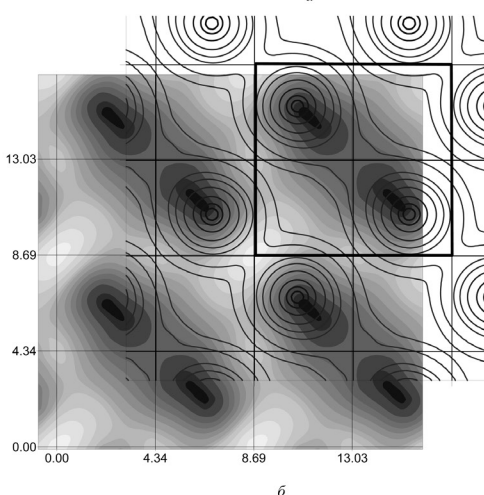
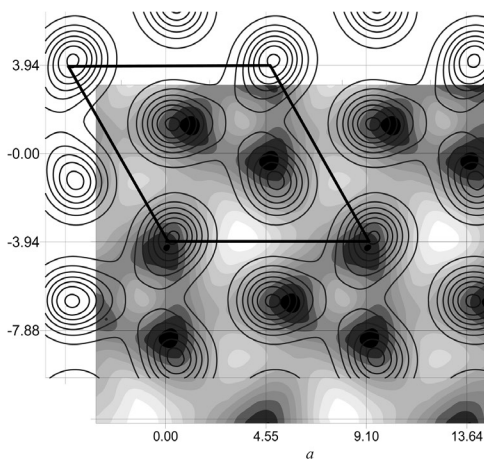


Рис. 4. Суперпозиция карт распределения электронной плотности и потенциальной энергии взаимодействия атома водорода с поверхностью: *a* – (0001) оксида алюминия, *б* – (001) оксида титана на фиксированном расстоянии 1,64 Å от поверхности. Линиями показано распределение электронной плотности, полутона соответствуют потенциальной энергии взаимодействия

Как видно на рис. 4, положения максимумов электронной плотности и минимумов потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью (0001) Al_2O_3 и (001) TiO_2 не совпадают. На поверхности (0001) Al_2O_3 в отсутствие адсорбата максимумы электронной плотности локализируются в соответствии с геометрическим расположением поверхностных атомов кислорода (рис. 4, *a*). В то же время минимальная энергия системы при помещении на поверхность пробной частицы достигается в точках, которые смещены относительно положений максимумов электронной плотности к атому алюминия. При этом расстояния между минимумами энергии сокращаются примерно на $\frac{1}{4}$, с 2,8 до 2,1 Å, но с сохранением симметрии. Наименьшее расстояние между соседними ямами потенциальной энергии, разделенными барьером высотой 0,22 эВ, составляет всего 0,5 Å, что предполагает относительно легкую миграцию атома водорода по поверхности в пределах поверхностной ячейки.

Аналогичные отклонения положений минимумов потенциальной энергии от максимумов распределения электронной плотности наблюдаются в случае наложения карт для поверхности (001) TiO_2 . Минимум потенциальной энергии системы при взаимодействии с пробной частицей достигается в точках, смещенных к атому титана относительно положений максимумов элек-

тронной плотности (рис. 4, б). Расстояние между минимумами энергии в направлении $[-110]$ примерно на 1 \AA меньше расстояния между поверхностными атомами кислорода. Соседние ямы потенциальной энергии разделены барьером высотой $0,08 \text{ эВ}$. Расстояние между ними составляет около $1,0 \text{ \AA}$, что, как и в случае оксида алюминия, предполагает относительно легкую миграцию атома водорода в пределах поверхностной элементарной ячейки.

Полученные данные свидетельствуют о том, что энергетически вырожденные поверхностные состояния, разделенные низким барьером, по-видимому, являются основным фактором, который определяет направление поверхностных реакций, осуществляемых посредством связывания атома водорода с участками поверхности, где реализуется минимальная потенциальная энергия системы. Возникновение на плоских поверхностях оксидов областей пониженной энергии с различной структурой и симметрией объясняется возмущением, вносимым валентным электроном пробной частицы в распределение электронной плотности поверхности оксида металла.

Заключение. Методом функционала плотности изучено распределение потенциальной энергии взаимодействия плоских поверхностей оксидов титана и алюминия с пробной частицей в пределах нескольких периодических ячеек. Расчетами установлено, что положения центров адсорбции, соответствующие минимумам потенциальной энергии взаимодействия, зависят от расстояния частицы до поверхности. На расстояниях более 2 \AA активные центры поверхностей $(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ и $(001) \text{ TiO}_2$ характеризуются одним глобальным энергетическим минимумом, находящимся над поверхностным атомом металла. На расстояниях порядка $1\text{--}2 \text{ \AA}$ глобальный минимум вырождается в несколько энергетических состояний, кратность которых определяется симметрией исходной поверхности. Поверхность $(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ в пределах элементарной поверхностной ячейки обладает тремя активными центрами с гексагональной симметрией, тогда как поверхность $(001) \text{ TiO}_2$ имеет два центра с зеркальной осью симметрии $[110]$. Энергетические минимумы смещены к атому металла относительно положений максимумов электронной плотности поверхностных атомов кислорода, что объясняется возмущением, вносимым электроном пробной частицы (атом водорода) в распределение поверхностной плотности. В свою очередь, возмущение приводит к вырождению активного центра физической адсорбции таким образом, что локализация вырожденных центров не совпадает с пространственной геометрией атомов металла и кислорода на поверхности оксида.

Литература

1. Дункен Х., Лыгин В. И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М., 1980.
2. Окура К., Лифишиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. М., 2005.
3. Каталитические свойства веществ / под ред. А. А. Ройтера. М., 1976. Т. 3.
4. Smith R. L., Lu W., Rohrer G. S. // *Surface Science*. 1995. Vol. 322. P. 293–300.
5. Marmier A., Parker S. C. // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. 115409.
6. Siegel D., Hector L. G., Adams J. B. // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. 085415.
7. Зайцев А. Л., Детро Ф., Плескачевский Ю. М., Гонз К. // *Физика твердого тела*. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2123.
8. Зайцев А. Л., Плескачевский Ю. М., Чижик С. А. // *Инженерно-физический журн.* 2008. Т. 81, № 1. С. 157–164.
9. Hotsenpiller P. A. M., Bolt J. D., Farneth W. E. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102. P. 3216–3226.
10. Jarvis E. A. A., Carter E. A. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 4045–4052.
11. Toshitaka Kubo, Kazuhiro Sayama, Hisakazu Nozoyet // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 4074–4078.
12. Ariga H., Taniike T., Morikawa H. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 454, iss. 4–6. P. 350–354.
13. Muscat J., Harrison N. M. // *Surface Science*. 2000. Vol. 446. P. 119–127.
14. Кон В. // *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
15. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M. et al. // *Comp. Phys. Com.* 2009. Vol. 188, N 12. P. 2582–2615.
16. Ceperley D. M., Alder B. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45. P. 566–569.
17. Troullier N., Martins J. L. // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 1993–2006.
18. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. P. 3641–3662.
19. Monkhorst H. J., Pack J. D. // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
20. Скворцов А. В. Триангуляция Делоне и её применение. Томск, 2002.

LOCAL ENERGY HETEROGENEITY OF THE FLAT SURFACES OF ALUMINA AND TITANIUM OXIDE

Summary

The local energy heterogeneity of the flat surfaces of alumina and titanium oxide is studied using the density functional theory. The periodic total energy calculations have shown that the positions of the adsorption sites corresponding to potential energy minima of the oxide surface interaction with a trial particle (hydrogen atom) depend on its distance to the surface. The active sites of (0001) Al_2O_3 and (001) TiO_2 surfaces at distances of more than 2 Å are characterized by one global minimum of potential energy that localizes upon the surface metal atom. At distances of the order of 1–2 Å the global minimum degenerates in several energy states and number of which is defined by the initial surface symmetry. There are three active sites with hexagonal symmetry within an elementary cell of (0001) Al_2O_3 surface and two sites with the mirror symmetry on a (001) TiO_2 surface, displaced to the metal atom relatively of electronic density maxima positions of oxygen surface atoms. The results obtained are explained by perturbation introduced by the electron of a trial particle into surface electronic density distribution that leads to the degeneration of the active site. New sites positions do not coincide with the space geometry of metal and oxygen atoms at oxide surface.