

# Влияние дефектов структуры поверхности на энергию адсорбционного взаимодействия

А. С. Лекомцев<sup>2</sup>, И. В. Чернышев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный университет, Волгоград

<sup>2</sup>Волгоградский кооперативный институт, Волгоград

В последние десятилетия заметных успехов в изучении адсорбционных явлений удалось достигнуть посредством полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции в атом-атомном приближении (метод ААП) [1, 2].

Рассматривая те или иные аспекты адсорбционного процесса, в качестве базовой поверхности выбирают базисную грань графита, представляющую собой плоскую геометрически и энергетически однородную углеродную поверхность. В настоящей работе использовался фрагмент базисной грани графита, состоящий из 150 атомов. Численная методика расчета потенциальной энергии поверхности изложена в работе [3].

Для оценки вклада подстилающих слоев базовой поверхности на результаты расчета потенциала взаимодействия адсорбат-адсорбент была изучена зависимость энергии взаимодействия адсорбента с пробной частицей (атом углерода) от числа плоскостей графита (табл. 1).

**Таблица 1.** Влияние подстилающих слоев на адсорбционные параметры внешней поверхности

Кол-во слоев	$F_{\min}$ , кДж/моль	$\Delta F_{\min}$ , кДж/моль
1	-7,06	0
2	-7,60	0,54
3	-7,69	0,63
4	-7,71	0,65

Из представленных в таблице данных следует, что основной вклад в расчетные величины вносят два «верхних» слоя, а ошибка при игнорировании третьего слоя невелика и составляет менее 1%. Остальные слои на результат практически не влияют. Это согласуется с данными работы [4]. Использование для изучения влияния молекулярного рельефа адсорбционной поверхности трехслойного фрагмента графитовой плоскости позволяет получать вполне адекватные и устойчивые значения адсорбционных параметров. Вместе с тем, для получения сравнительных результатов вполне приемлемым является и учет в адсорбционном процессе только внешней плоскости графита.

Влияние молекулярного рельефа адсорбционной поверхности на потенциал взаимодействия адсорбат-адсорбент (с учетом взаимодействия адсорбат-адсорбат) было изучено на примере адсорбции пробных молекул на исходной поверхности и на поверхности с локальным дефектом.

Следует отметить, что в соответствии с разработанным алгоритмом, адсорбированная пробная молекула включается в состав адсорбента, формируя новую поверхность, на которую, в свою очередь, адсорбируется следующая пробная молекула. Для оценки влияния формы пробной молекулы на первом этапе следует рассмотреть молекулы сферической и близкой к сферической формы, например, атом углерода (С) и молекулу циклогексана (ЦГ) в конформации кресло.

**Таблица 2.** Влияние рельефа поверхности на величины потенциала взаимодействия

№	Рельеф поверхности	$F_{\min}$ , кДж/моль
1	Базовая поверхность графита (один слой)	-7,06
2	Сдвиг атома плоскости по оси Z	-7,24
3	Дефект в центре гексагональной ячейки (внедрен атом С)	-7,33
4	Адаом С на поверхности графита (в центральной ячейке)	-7,28

Локальный дефект структуры адсорбционной поверхности моделировали атомом углерода гексагональной ячейки в центре плоскости, приподнятым над основной плоскостью на 1Å, а также

атомом углерода, помещенным в центр гексагональной ячейки и поднятым на  $1\text{\AA}$ . В качестве своеобразного «дефекта» структуры можно рассматривать и пробный атом С, адсорбированный на участке поверхности с наибольшим адсорбционным потенциалом (адатом). Результаты расчетов для варианта атома углерода в качестве пробной молекулы представлены в табл. 2. и на рис. 1*b*.

Можно заметить, что в случае пробного атома углерода, дефект в своей окрестности усиливает адсорбционный потенциал уже имеющихся адсорбционных центров примерно на 0,2 кДж/моль. Аналогичным образом действует и адатом. Адсорбционные центры поверхности, находящиеся в окрестностях адатома, будут преимущественно адсорбировать следующий атом углерода, т.е. адсорбция будет напоминать рост капли. Величина энергетического барьера составит порядка 1,5 кДж/моль. Учитывая, что величина энергии теплового движения молекул по поверхности  $kT$  составляет порядка 2,5 кДж/моль, из приведенных данных следует, что для пробной частицы (атома углерода) характер адсорбции существенно не изменяется – она остается нелокализованной.

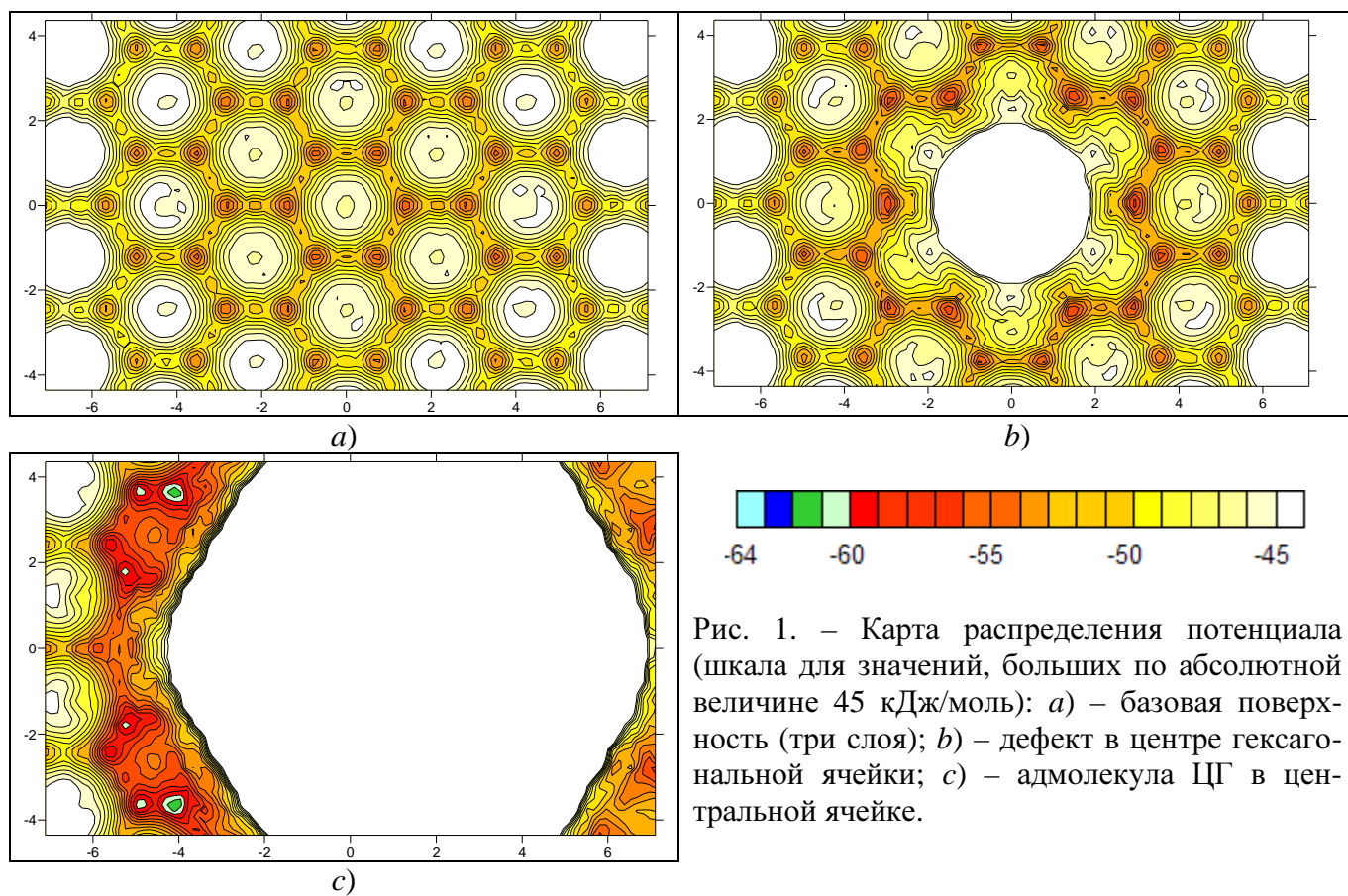


Рис. 1. – Карта распределения потенциала (шкала для значений, больших по абсолютной величине 45 кДж/моль): *a*) – базовая поверхность (три слоя); *b*) – дефект в центре гексагональной ячейки; *c*) – адмолекула ЦГ в центральной ячейке.

Результаты расчетов для варианта молекулы ЦГ (в конформации кресло) в качестве пробной молекулы представлены на рис. 1*c* и 2, а также в табл. 3. Карты потенциала представлены в единой цветовой шкале.

**Таблица 3.** Влияние рельефа поверхности на величины потенциала взаимодействия (наиболее энергетически выгодная ориентация молекулы адсорбата)

№	Рельеф поверхности	$F_{\min}$ , кДж/моль	$\Delta F_{\min}$ , кДж/моль
1	Базовая поверхность (три слоя)	-56,60	–
2	Дефект в центре	-57,95	1,35
3	Адмолекула в центральной ячейке	-61,85	5,25

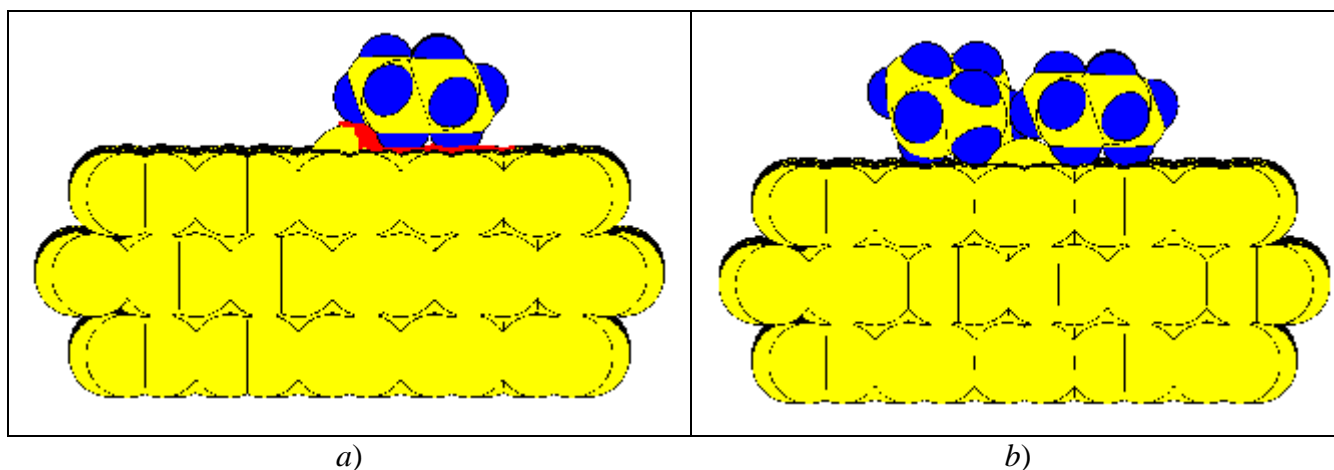


Рис. 2. Адсорбция пробной молекулы ЦГ на базовой плоскости графита:  
 а) с дефектом в центре; б) с одной адсорбированной молекулой ЦГ

Из представленных данных следует, что в случае пробной молекулы ЦГ кардинально меняется картина распределения потенциала: если для атома С наиболее энергетически выгодной является позиция в центре ячейки графитовой плоскости, то для молекулы ЦГ – на атомах углерода этой ячейки. Дефект структуры поверхности в своей окрестности усиливает адсорбционный потенциал уже имеющихся адсорбционных центров (примерно на 1,3 кДж/моль).

Аналогичным образом действует и адмолекула. Адсорбционный потенциал высокоэнергетических центров поверхности, находящихся в ее окрестностях, усиливается примерно на 5 кДж/моль, в результате следующая молекула адсорбата будет преимущественно адсорбироваться на этих центрах. Величина энергетического барьера между адсорбционными центрами для пробной молекулы ЦГ составляет порядка 4 кДж/моль на исходной поверхности и поверхности с дефектом, и порядка 7 кДж/моль на поверхности с адсорбированной молекулой ЦГ, что заметно превышает величину энергии теплового движения молекул по поверхности. Из приведенных оценок следует, что характер адсорбции молекул ЦГ на поверхности трехслойного фрагмента графитовой плоскости существенно отличается от таковой для пробной частицы – атома углерода – она является локализованной.

По поводу влияния молекулярного рельефа адсорбционной поверхности на потенциал взаимодействия адсорбат-адсорбент (с учетом взаимодействия адсорбат-адсорбат) можно сделать следующие выводы:

1. Картина распределения потенциала существенно зависит от формы и размеров молекулы адсорбата: если для атома углерода наиболее энергетически выгодной является позиция в центре ячейки графитовой плоскости, то для молекулы ЦГ – на атомах углерода этой ячейки.
2. Дефект в структуре адсорбционной поверхности приводит к появлению участков с увеличенным адсорбционным потенциалом в его окрестностях (усиление взаимодействия до 1,3 кДж/моль), т.е. дефекты концентрируют вокруг себя молекулы адсорбата.
3. Адсорбция на поверхности адсорбента молекулы ЦГ приводит к дальнейшему увеличению потенциала поверхности в ее окрестности (усиление взаимодействия еще до 5–7 кДж/моль), т.е. дальнейшая адсорбция молекул ЦГ будет происходить преимущественно вблизи уже адсорбированных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области (грант № 11-03-97035 р\_поволжье\_а).

1. Буряк А.К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 695 – 706.
2. Яшкин С.Н.// Ж. физ. химии. 2008. Т.82. №6. С. 1145 – 1150.
3. Лекомцев А.С., Чернышев И.В. // Ж. общ. химии. 2006. Т.76. №4. С. 545 – 551.
4. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.