

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.18:543.5:544.144.7

ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ АТОМА As НА ПОВЕРХНОСТИ Pd(111) ПО ДАННЫМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2011 С.Е. Малыхин*, М.Ю. Бурылин, С.Ю. Бурылин,
И.Л. Зильберберг*Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 1 декабря 2010 г.*

Теория функционала плотности в базисе плоских волн применена к исследованию адсорбции As на поверхности Pd(111) с целью определения механизма действия палладиевого химического модификатора, используемого в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС). Рассчитанная величина теплоты десорбции атома мышьяка 435 кДж/моль согласуется с энергией активации атомизации мышьяка — 439 кДж/моль (в диапазоне высоких температур $T > 1828$ К), полученной по данным ЭТААС. На основании расчетных данных выдвинуто предположение, что действие палладиевого химического модификатора для определения As контролируется процессом хемосорбции.

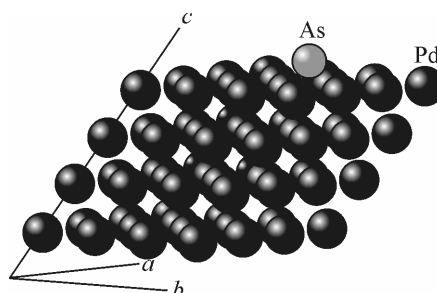
Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия, мышьяк, палладий, матричный модификатор, теория функционала плотности, энергия атомизации.

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) используется для проведения количественного элементного анализа. В первую очередь это определение содержания металлов в объектах окружающей среды (почвы, сточные воды), в пищевых продуктах, сырье и т.п. [1]. Значительную часть пробы составляют различные соединения, так называемая матрица, включающая в себя анализируемые химические элементы. Чтобы устранить помехи от сигналов матрицы, пробу подвергают термической обработке (пиролизу) в присутствии металлов-модификаторов. Металл-модификатор связывает определяемый элемент, предотвращая его испарение на стадии пиролиза, т.е. потерь до стадии атомизации и измерения аналитического сигнала [2].

При определении содержания мышьяка методом ЭТААС часто используют палладиевые модификаторы [3—5]. Согласно распространенной точке зрения, металлы-модификаторы образуют устойчивые конденсированные растворы с аналитом [2, 6]. Это способствует предотвращению потери мышьяка в форме летучих соединений, таких как As₂, AsO или AsC [7]. Кроме этого, металлы платиновой группы катализируют реакции восстановления оксидов в графитовой печи электротермического атомизатора и являются хорошими сорбентами газобразных гидридов AsH₃, SbH₃, SeH₂ и др. [8, 9]. Обратному процессу — десорбции — и, следовательно, испарению As препятствует высокий энергетический барьер [10], который может быть обусловлен способностью металла-модификатора к хемосорбции аналита [11—13]. Оптимальное соотношение масс определяемого элемента к металлу-модификатору составляет 10^{-3} — 10^{-5} , что затрудняет применение традиционных физико-химических методов исследования образующихся соединений и высокотемпературных процессов с их участием. В настоящей работе методы квантовой химии применены для моделирования адсорбции мышьяка на поверх-

* E-mail: malykhin@catalysis.ru

Структура элементарной ячейки периодической модели адсорбированного атома As в троевязной позиции на поверхности Pd(111)



ности металлического палладия. Результаты проведенных расчетов обсуждаются с учетом опубликованных экспериментальных данных по определению мышьяка методом ЭТААС.

Квантово-химическая модель. Известно, что для металлов с гранцентрированной ячейкой поверхность (111) наиболее стабильна и, вследствие этого, составляет наибольшую долю от всей поверхности кристаллита [14]. Модель поверхности Pd(111) построена из структуры решетки массивного Pd ($a = b = c = 2,75 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$) трансляцией $4 \times 4 \times 8$ и удалением четырех слоев Pd таким образом, что результирующая структура представляет собой пленку (или двумерную решетку в плоскости, определяемой векторами a и b) толщиной в 4 атомных слоя (по оси c) (см. рисунок). Полученная трехмерная решетка имеет следующие параметры элементарной ячейки, содержащей 64 атома Pd: $a = b = 11,00$, $c = 22,00 \text{ \AA}$. Поскольку по оси c имеется слой вакуума (за счет удаленных четырех слоев металла), модельные пленки Pd(111) оказываются отделенными друг от друга расстоянием $8,71 \text{ \AA}$, достаточно большим для того, чтобы избежать взаимного влияния пленок друг на друга.

В расчете энергий фаз $\text{Pd}_5\text{As}_{\text{ТВ}}$, $\text{Pd}_{\text{ТВ}}$ и $\text{As}_{\text{ТВ}}$ использованы структуры, взятые из базы данных [15]. Положение адсорбата в троевязной позиции оптимизировано при условии "замороженных" параметров элементарной ячейки палладия. Расстояние As—Pd оказалось равным $2,37 \text{ \AA}$.

Методом NEB (nudged elastic band) [16, 17] вычислен путь реакции и энергетический профиль перемещения (диффузии по поверхности) атома As на Pd(111).

Квантово-химические расчеты проделаны в рамках теории функционала плотности с функционалом PBE [19] и псевдопотенциалом остова [20]. Базис, использованный для валентных одноэлектронных состояний, представляет собой набор плоских волн с верхней границей кинетической энергии волны 25 ридберг [21] и максимальным значением зарядовой плотности 300 ридберг [22]. Интегрирование в обратном пространстве проведено по сетке k -точек $2 \times 2 \times 1$ для модели адсорбции, сетка $16 \times 16 \times 16$ использована для моделирования твердых фаз. Для расчетов использован программный пакет Quantum-ESPRESSO [23].

Результаты и их обсуждение. Энергии атомизации As с поверхности Pd(111) и из интерметаллического соединения Pd_5As оценены по следующей схеме:



Для реакции (1) вычисляются полные энергии исходной формы (As/Pd(111) или Pd_5As) и конечных продуктов $\text{As}_{\text{ТВ}}$, Pd(111) и $\text{Pd}_{\text{ТВ}}$. Полученная разность энергий

$$\Delta H_{T=0 \text{ К}}^0 (\text{адс.}) = E(\text{As} / \text{Pd}(111)) - E(\text{Pd}(111)) - E(\text{As}_{\text{ТВ}}) \quad (3)$$

представляет собой энтальпию адсорбции атома As на поверхности Pd(111), а разность

$$\Delta_f H_{T=0 \text{ К}}^0 = E(\text{Pd}_5\text{As}) - 5E(\text{Pd}_{\text{ТВ}}) - E(\text{As}_{\text{ТВ}}) \quad (4)$$

— это энтальпия образования твердой фазы Pd_5As . Сложение той или другой энтальпии с экспериментальной величиной теплоты атомизации мышьяка [18], согласно стадии (2), позволяет оценить энергию, необходимую для выхода атомарного мышьяка из адсорбированного состояния As/Pd(111) или же из состояния, в котором мышьяк стабилизирован фазой Pd_5As :

$$\Delta H_{\text{ат}}^0 (\text{теор.}) = \Delta H_{\text{ат}}^0 + \Delta H_{T=0 \text{ К}}^0 (\text{адс.}). \quad (5)$$

Полученные таким образом энтальпии приведены в таблице.

В работе [10] приводятся два значения энергии активации атомизации As: 303 и 439 кДж/моль. Первая величина относится к атомизации более 50 нг мышьяка в пробе и темпе-

Рассчитанная энтальпия адсорбции As/Pd(111) $\Delta H_{T=0\text{ K}}^0$ (адс.) (3), энтальпия образования Pd₅As $\Delta_f H_{T=0\text{ K}}^0$ (4), экспериментальная энтальпия атомизации As_{ТВ} [18], предсказанные энергии атомизации различных форм стабилизации As $\Delta H_{\text{ат}}^0$ (теор.) (5) и экспериментальная энергия активации E_a (эксп.) [10] атомизации мышьяка в присутствии палладиевого модификатора. Все величины приведены в кДж/моль

Соединение	$\Delta H_{T=0\text{ K}}^0$ (теор.)	$\Delta H_{\text{ат}}^0$	$\Delta H_{\text{ат}}^0$ (теор.)	E_a (эксп.)
As/Pd(111)	-132	303	435	439
Pd ₅ As	-141		444	

ратурному режиму $T < 1800\text{ K}$, а вторая — к меньшим количествам (5—50 нг) и высоким температурам (1800—2000 K). Первое значение практически совпадает с энергией атомизации конденсированной формы мышьяка, а второе — с измеренной в работе [10] энергией десорбции As с поверхности палладиевого модификатора (энергии атомизации приведены в таблице). В работе [10] происхождение двух различных значений энергий активации объясняется тем, что в первом случае при атомизации разрушаются связи As—As, а во втором As—Pd. Квантово-химическая оценка энергии десорбции As подкрепляет эту гипотезу.

Теплота десорбции атомарного мышьяка (435 кДж/моль) превышает рассчитанную теплоту испарения частиц нанесенного металлического палладия (364 кДж/моль). Следовательно, испарение фазы Pd—As имеет конгруэнтный характер. Это также подтверждается сравнением значений температур появления аналитических сигналов для Pd (1375 K) и As (1500—2030 K, в зависимости от массы), приведенных в статье [10]. С испарением металлической частицы все атомы аналита, находящиеся в объеме или на ее поверхности, попадают в газовую фазу графитовой печи, обеспечивая хороший аналитический сигнал. Зависимость сигнала от количества использованного модификатора служит косвенным подтверждением этого механизма атомизации.

Довольно сильная связь атома мышьяка с поверхностью палладия не означает, что атомы закреплены на каких-то определенных центрах адсорбции, напротив, по результатам NEB расчетов барьер поверхностной диффузии составляет всего 16 кДж/моль. Это означает, что атомы аналита имеют возможность перемещаться по поверхности, достигая наиболее выгодных мест. Ими могут оказаться, например, позиции на границе фазы металл—углеродный носитель, как предполагается в работе [24].

Адсорбция атомов мышьяка изучена с использованием теории функционала плотности в базе плоских волн. Экспериментальные энергии активации атомизации мышьяка при температурах ниже точки плавления палладия (1828 K) — 303 кДж/моль и выше этой точки — 439 кДж/моль коррелируют с энергией атомизации конденсированной фазы мышьяка и рассчитанной энергией десорбции атома мышьяка с поверхности палладия соответственно.

Таким образом, можно предположить, что действие палладиевого химического модификатора для определения As контролируется процессом хемосорбции. При этом атомы мышьяка могут свободно перемещаться по поверхности модификатора, так как рассчитанный барьер поверхностной диффузии составляет всего 16 кДж/моль.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (гранты № 09-03-96520 и 10-03-00269), Сибирский Суперкомпьютерный Центр СО РАН (грант № 26 (2008)) за предоставленные вычислительные ресурсы и Федеральное агентство по инновациям, программа "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broekaert J.A.C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames, Plasmas. — N. Y.: Wiley, 2002.
2. Volynsky A. // Spectrochim. Acta Part B. — 2000. — 55. — P. 103 — 150.

3. *Volynsky A.B.* // Spectrochim. Acta Part B. – 2004. – **59**. – P. 1799 – 1821.
4. *Voth-Beach L., Shrader D.* // J. Anal. At. Spectr. – 1987. – **2**. – P. 45 – 50.
5. *Бурьлин М.Ю., Темердашев З.А., Бурьлин С.Ю.* // Перспективные материалы. – 2007. – **1**. – С. 12 – 18.
6. *Peng-yuan Y., Zhe-ming N., Zhi-xia Z. et al.* // J. Anal. At. Spectr. – 1992. – **7**. – P. 515 – 519.
7. *Styris D.L., Prell L.J., Redfield D.A.* // Anal. Chem. – 1991. – **63**. – P. 503 – 507.
8. *Volynsky A., Tikhomirov S., Elagin A.* // Analyst. – 1991. – **116**. – P. 145 – 148.
9. *Пупышев А.А.* // Укр. хим. журн. – 2005. – **71**. – С. 17 – 25.
10. *Sturgeon R.E., Willie S.N., Sproule G.I. et al.* // Spectrochim. Acta, Part B. – 1989. – **44**. – P. 667 – 682.
11. *L'vov B.* // Spectrochim. Acta, Part B. – 2001. – **56**. – P. 1503 – 1521.
12. *L'vov B.* // Spectrochim. Acta, Part B. – 2000. – **55**. – P. 1659 – 1668.
13. *L'vov B.* // Spectrochim. Acta, Part B. – 2000. – **55**. – P. 1913 – 1919.
14. *Vitos L., Ruban A., Skriver H., Kollar J.* // Surf. Sci. – 1998. – **411**. – P. 186 – 202.
15. <http://www.crystallography.net/>
16. *Mills G., Jonsson H., Schenter G.* // Surf. Sci. – 1995. – **324**. – P. 305 – 337.
17. *Henkelman G., Uberuaga B., Jonsson H.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 9901 – 9904.
18. <http://www.chemicool.com/>
19. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865 – 3868.
20. *Vanderbilt D.* // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**. – P. 7892 – 7895.
21. *Pasquarello A., Laasonen K., Car R. et al.* // Phys. Rev. Lett. – 1992. – **69**. – P. 1982.
22. *Laasonen K., Pasquarello A., Car R. et al.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**. – P. 10142.
23. *Baroni S., Corso A.D., de Gironcoli S., Giannozzi P.* <http://www.pwscf.org>
24. *Ortner H., Bulska E., Rohr U. et al.* // Spectrochim. Acta. – 2002. – **57**. – P. 1835 – 1853.