



УДК 541.183.183.7

## Квантово-химический расчет поведения молекулы кислорода на поверхности рутила

Власова Д.Г., Даринский Б.М.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 27.06.2014 г.

### Аннотация

Проведен квантово-химический расчет поведения молекулы кислорода на поверхности рутила в рамках теории функционала плотности (DFT). Определены энергетические минимумы по геометрическим координатам молекулы кислорода, соответствующие основным и метастабильным состояниям, построен клеточный комплекс. Проведен орбитальный анализ системы и показана перестройка орбиталей при переходе конфигурации молекулы кислорода через седловую позицию.

**Ключевые слова:** рутил, молекула кислорода, кластеры, молекулярные орбитали, клеточный комплекс

The quantum-chemical calculations of the oxygen molecule's behavior on the rutile's surface were carried out using DFT method. The energy minima, corresponding to stable and metastable states, were determined according to geometric coordinates of the oxygen molecule. The orbital analysis of the system was conducted, the orbitals' rearrangement from the initial state to the final through saddle position was shown.

**Keywords:** rutile, oxygen molecule, clusters, molecular orbitals, CW-complex

### Введение

В настоящее время пленки тугоплавких металлов находят все более широкое применение в различных областях современной техники и технологии, таких как авиационная и ракетная техника, атомная энергетика, химическая технология. Вследствие этого большую актуальность приобретают исследования закономерностей окисления этих пленок, поскольку такие исследования, наряду с изучением кинетики их окисления, позволяют выбирать оптимальные режимы их получения с целью улучшения их эксплуатационных характеристик, таких как прочность, износостойкость и т.д.

Целью настоящей работы было проведение квантово-химического расчета изменения строения молекулы кислорода в процессе адсорбирования на поверхности рутила из газовой фазы.

В работах [1-3] показано, что окисление титана происходит при высоких температурах, что свидетельствует о термоактивационном механизме процесса. Он имеет две последовательные стадии, а именно, адсорбцию молекулы кислорода из газовой фазы, распад молекулы на поверхности кристалла и диффузии кислорода в объем образца. В нашей работе мы рассмотрели механизм реакции взаимодействия

кислорода с поверхностью рутила, акцентируя внимание на природу энергетического барьера, контролирующего скорость процесса.

### Эксперимент

Квантово-химические расчеты были произведены с помощью программы Gaussian 09w. Кластер рутила соответствовал брутто-формуле диоксида титана  $TiO_2$  (рис. 1), его структура с молекулой кислорода на поверхности была оптимизирована методом DFT (B3LYP) (теория функционала плотности) с применением сер-4g основных наборов.

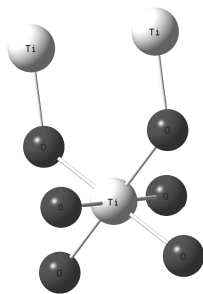


Рис.1 Кластер рутила

Энергетический минимум геометрии молекулы кислорода на поверхности жесткого кластера рутила был определен с помощью процедуры оптимизации. Показано, что молекуле кислорода при приближении к поверхности рутила энергетически выгоднее распасться на 2 атома кислорода: энергия  $E_1$  (кластер+молекула кислорода) равна -8195.548 эВ, а  $E_2$  (кластер+2 атома кислорода) равна -8207.089 эВ соответственно (табл. 1).

Таблица 1 Положение молекулы кислорода на поверхности рутила

Конфигурация кислорода на поверхности рутила	Энергия, эВ
	-8195.548
	-8207.089

В работе был исследован маршрут, по которому идет распад молекулы кислорода, для этого мы пошагово изменяли координаты атомов кислорода от

начальной точки (атомы кислорода находятся в молекуле) к конечной (распад молекулы кислорода на 2 атома) - рис.2.

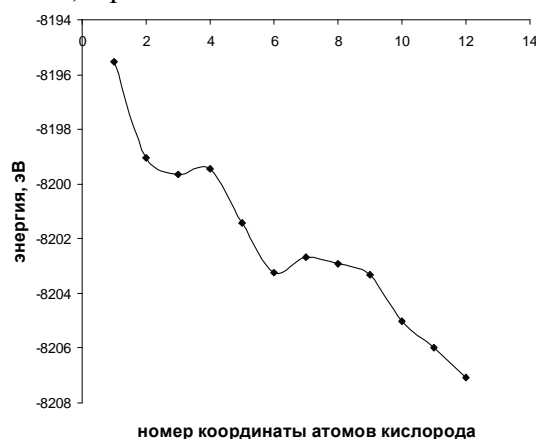


Рис. 2. Зависимость энергии кластера  $\text{TiO}_2$  с атомами кислорода от их положения на поверхности

Из графика видно, что существует барьер высотой 0.5611 эВ, который нужно преодолеть для завершения реакции.

На рис. 3 показано распределение заряда по атомам кластера, которое показывает, что атомы адсорбированного кислорода частично захватывают электроны из кластера.

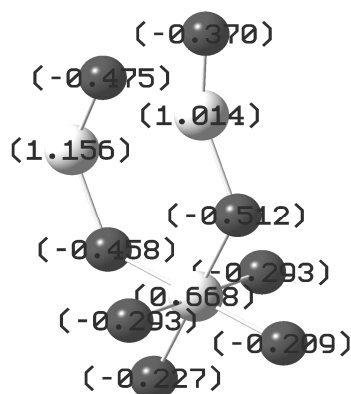

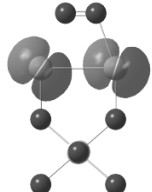
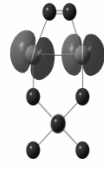
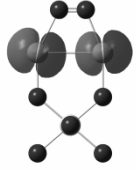
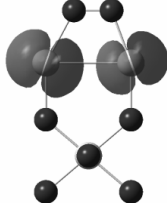
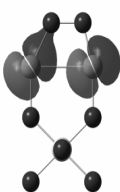
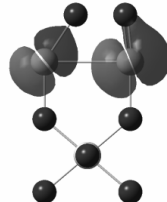
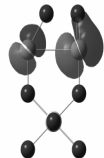
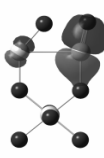
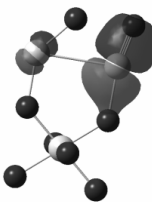
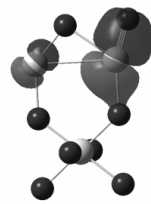
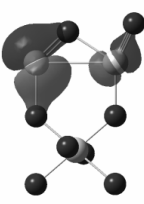


Рис. 3. Заряд кластера  $\text{TiO}_2$  с 2 атомами кислорода на поверхности

В работе был проведен анализ орбиталей, с его помощью можно понять, благодаря каким орбиталям происходит распад молекулы кислорода на атомы. Всего у кластера рутила с 2 атомами кислорода на поверхности 42 орбитали, в таблице 2 изображена одна орбиталь с наибольшей разницей энергии между исходным и конечным состояниями, а именно в -0,460043 эВ.

Разница в энергиях подтверждает то, что минимум энергии соответствует состоянию с 2 атомами кислорода на поверхности. Преобразование орбитали идет от 1→12. Из табл.2 видно, что при нахождении молекулы кислорода далеко от поверхности рутила, у титана присутствуют р- связывающие орбитали, при этом р-орбитали изменяют ориентацию в пространстве. При распаде молекулы кислорода на 2 атома и приближении близко к поверхности рутила, титан и атом кислорода на поверхности образуют совместную р-связывающую орбиталь.

Таблица 2. Изменение конфигурации орбитали №8

	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8
	
9	10
	
11	12

Также была рассмотрена перестройка и разрыв орбиталей кислорода от начального состояния (вдали от поверхности) до конечного (таблица 3).

Таблица 3. Перестройка орбитали №13

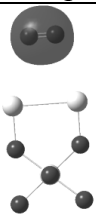
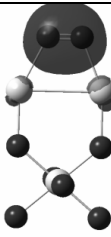
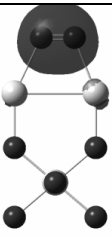
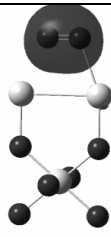
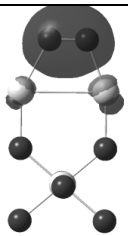
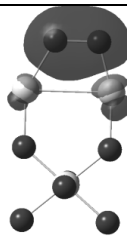
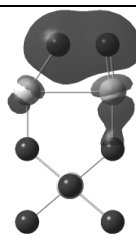
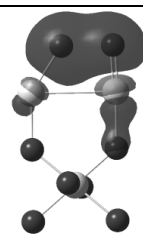
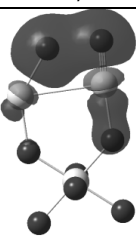
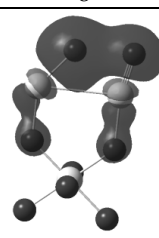
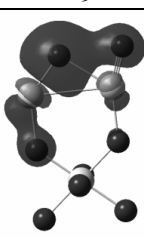
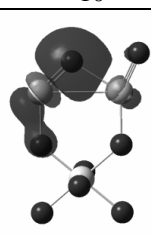
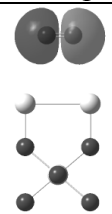
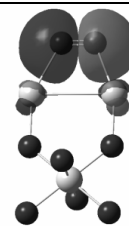
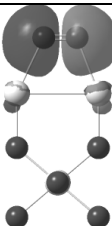
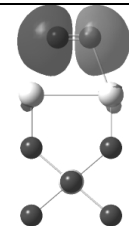
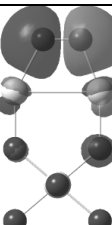
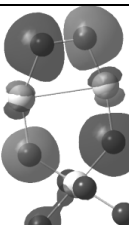
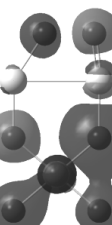
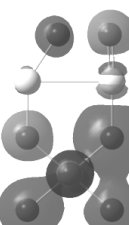
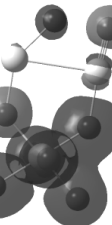
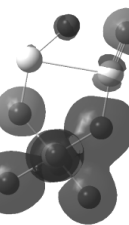
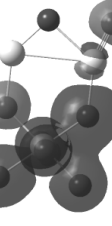
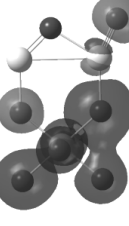
	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8
	
9	10
	
11	12

Таблица 4. Перестройка орбитали №20

	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8
	
9	10
	
11	12

В таблице 3 представлено изменение орбитали №13, изначально локализованной на молекуле кислорода. На большом удалении молекулы от кластера она состоит из двух атомных s-орбиталей. В процессе приближения к поверхности рутила орбиталь деформируется (6-11 табл. 3), а в конечном состоянии разрывается (12 табл. 3) так, что остается s-орбиталь только у одного левого атома кислорода.

В таблице 4 показано изменение орбитали №20, изначально локализованной на молекуле кислорода. На большом удалении молекулы от кластера она представляет собой разрыхляющую молекулярную орбиталь, состоящую из двух атомных s-орбиталей. В процессе приближения к поверхности рутила у титана, находящегося на поверхности, появляются p-орбитали (3-5, табл. №4), а затем и у кислорода в объеме возникают s- и p-орбитали (6-12, табл. 4), при этом размер s-орбиталей кислорода на поверхности начинает уменьшаться (7-10, табл. 4). В конечном состоянии у кислорода на поверхности остается только одна s-орбиталь у правого атома.

Интересно отметить, что разрыв орбитали кислорода № 13 происходит на одинаковом расстоянии между двумя атомами кислорода  $2,4843\text{Å}$ . А разрыв орбитали №20 при расстоянии  $2,30962\text{Å}$ .

### Обсуждение результатов

Распад молекулы кислорода на 2 атома происходит с преодолением потенциального барьера, наименьший из них достигается в седловой конфигурации. Для данной системы существует 2 седловые конфигурации симметричные друг относительно друга, в одной из них атомы кислорода ориентированы в правую сторону относительно титана (рис.7), а в другой - в левую сторону (рис.8). После седловой конфигурации следуют 2 симметричные стабильные конфигурации. Полная совокупность равновесных и седловых конфигураций может быть представлена в виде клеточного комплекса, отражающего наиболее вероятные маршруты изменения конфигурации молекулы кислорода на поверхности рутила. Для численного определения строения и характеристик клеточного комплекса системы рутил + кислород на поверхности были проведены вычисления энергии седловой конфигурации путем поточечного вычисления энергии от начального до конечного положения кислорода на поверхности. Полученный комплекс представляет собой треугольник (рис.4).

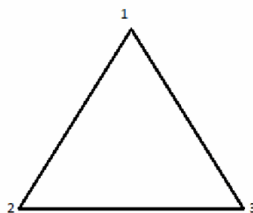


Рис. 4. Клеточный комплекс для системы рутил+кислород на поверхности

Точке 1 соответствует метастабильная конфигурация системы (начальное положение молекулы кислорода над поверхностью титана), далее система может перейти в точку 2 или 3, которые являются симметричными между собой, с равными энергиями систем, но при этом один из атомов кислорода находится, либо слева (точка 2, рис.5) от титана на поверхности, либо справа (точка 3, рис.6).

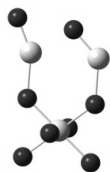


Рис. 5. Система рутил +2 атома кислорода на поверхности, где атом кислорода расположен левее атома титана.

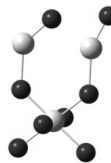


Рис. 6. Система рутил +2 атома кислорода на поверхности, где атом кислорода расположен правее атома титана.

Молекула кислорода распадается на 2 атома, при этом преодолевается потенциальный барьер высотой 0,5611 эВ для завершения реакции распада по механизму термофлуктуации. Существует седловая конфигурация (барьер), который и преодолевает кислород, ее энергия равна -8202,6948 эВ, конфигурация седловой точки представлена на рис.7.

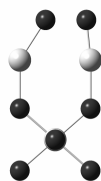


Рис. 7. Седловая конфигурация кластера  $TiO_2$  с атомами кислорода, расположенными правее относительно титана

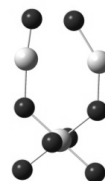


Рис. 8. Седловая конфигурация кластера  $TiO_2$  с атомами кислорода, расположенными левее относительно титана

Заряд всех атомов кластера говорит о том, что атомы кислорода оттягивают на себя электронную плотность с титана, что проявляется в электростатическом отталкивании между атомами кислорода.

Анализ орбиталей показал, что распад молекулы кислорода вблизи поверхности титана в основном обусловлен возникновением общих р-орбиталей титана и кислорода.

## Заключение

Результаты проделанной работы свидетельствуют, об активационном механизме стадии распада молекулы кислорода на поверхности кристалла.

## Список литературы

1. Солнцев К.А. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики // Журнал по неорганическим материалам. 2008. Т. 44. Вып.8 . С. 969-975.
2. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Кинетика получения рутила окислением титана на воздухе при 850°C // Журнал по неорганическим материалам. 2004. Т.40. Вып.8 . С. 950-954.



---

3. Kofstad P.J. Oxidation of the titanium in temperature range 800-1200 °C // Journal Less-Common Metals. 1961. Vol. 3. P. 89-97.

---

**Даринский Борис Михайлович** – д.ф.-м.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Власова Диана Геннадьевна** - магистрант кафедры материаловедения индустрии наносистем, химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Darinskii Boris M.** – doctor of physical and mathematical sciences, professor of the department of Material Science and Industry of Nanosystems, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

**Vlasova Diana G.** – student of the Material Science and Industry of Nanosystems, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, email: [diddivl06@gmail.com](mailto:diddivl06@gmail.com)