

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 544.322; 544.323.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-36-45>

Поступило в редакцию 28.04.2023

Received 28.04.2023

Е. Г. Рагойжа<sup>1</sup>, Виталий Э. Матулис<sup>1</sup>, академик О. А. Ивашкевич<sup>2</sup>,  
Д. А. Ляхов<sup>3</sup>, Д. Михельс<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского  
государственного университета, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Научно-технологический университет имени короля Абдаллы, Тувал, Саудовская Аравия

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ КЛАСТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ

**Аннотация.** Исследованы подходы к оценке изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в ходе процессов адсорбции и гетерогенных каталитических реакций на основании данных квантовохимических расчетов. На основании сравнения с экспериментальными данными по адсорбции СО на поверхности анатаза (TiO<sub>2</sub>) показана применимость разработанной многослойной кластерной модели для расчета энергии (энтальпии) адсорбции. Проанализированы данные по способам расчета изменения энтропии при гетерогенных процессах, показана применимость теорий идеального двумерного газа и идеального двумерного решетчатого газа для оценки конфигурационного вклада в энтропию гетерогенного процесса. Рассчитаны плотность центров адсорбции на поверхности (101) анатаза, а также заселенность, соответствующая стандартному состоянию идеального двумерного газа. Показана согласованность изученных моделей при небольших заселенностях, а также установлены границы их применимости.

**Ключевые слова:** гетерогенные каталитические процессы, DFT, кластерные модели, расчет термодинамических функций, адсорбция, конфигурационная энтропия

**Для цитирования.** Квантовохимические расчеты термодинамических характеристик некоторых гетерогенных каталитических процессов с использованием многослойных кластерных моделей / Е. Г. Рагойжа [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 36–45. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-36-45>

Ekaterina G. Ragoyja<sup>1</sup>, Vitaly E. Matulis<sup>1</sup>, Academician Oleg A. Ivashkevich<sup>2</sup>,  
Dmitry A. Lyakhov<sup>3</sup>, Dominik Michels<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>3</sup>King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Saudi Arabia

## QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF SOME HETEROGENEOUS CATALYTIC PROCESSES WITH THE USE OF MULTILAYER CLUSTER MODELS

**Abstract.** The approaches to estimating the changes in enthalpy, entropy, and Gibbs energy of adsorption processes and heterogeneous catalytic reactions on the basis of the quantum chemical calculation data were studied. By comparing with the experimental data on CO adsorption on the anatase (TiO<sub>2</sub>) surface, the applicability of the developed multilayer cluster model for calculation of the adsorption energy (enthalpy) was shown. The data on the calculation methods of the entropy change in heterogeneous processes were analyzed. The use of the theories of an ideal two-dimensional gas and an ideal two-dimensional lattice gas for estimating a configuration contribution to the entropy of a heterogeneous process was studied. The density of adsorption centers on the (101) anatase surface and the population corresponding to the standard state of an ideal two-dimensional gas were calculated. The consistency of the studied models at low populations was shown, and the limits of their applicability were established.

**Keywords:** heterogeneous catalytic processes, DFT, cluster models, thermodynamic functions calculations, adsorption, configuration entropy

**For citation.** Ragoyja E. G., Matulis V. E., Ivashkevich O. A., Lyakhov D. A., Michels D. Quantum-chemical calculations of thermodynamic characteristics of some heterogeneous catalytic processes with the use of multilayer cluster models. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 36–45 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-36-45>

**Введение.** Гетерогенные каталитические процессы лежат в основе большинства химических производств, а также являются одним из перспективных решений некоторых экологических проблем. Исследование механизмов протекания каталитических реакций позволяет установить ключевые факторы, определяющие эффективность процесса, и впоследствии управлять им на практике. Для установления механизма гетерогенной каталитической реакции недостаточно использовать сугубо экспериментальные техники. Привлечение квантовохимических расчетов позволяет получить данные о структуре адсорбатов, интермедиатов и переходных состояний, распределении электронной плотности в них, а также оценить энергетические характеристики протекающих процессов, включая энергии активации отдельных стадий. Однако проведение квантовохимических исследований гетерогенных каталитических процессов сопряжено с рядом трудностей, таких как построение корректной модели поверхности твердого тела, подбор метода расчета, а также точный расчет изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Первые две проблемы имеют различные пути решения, один из которых был предложен нами в [1; 2]. Случай же расчета изменения термодинамических функций гетерогенных процессов гораздо более сложен, чем расчет соответствующих параметров гомогенных реакций, так как особенности процессов, протекающих на поверхности твердого тела, накладывают ряд дополнительных трудностей.

При оценке изменения энергии Гиббса пользуются рядом подходов: аппроксимация  $\Delta_r G^0$  как разности полных энергий участвующих структур без учета колебательных и других степеней свободы (наиболее часто используется для оценки энергии Гиббса активации) [3]; расчет  $\Delta_r G^0$  с учетом всех степеней свободы как для подложки, так и для «мобильных» частиц на основании данных DFT расчета [4]; уточненный расчет  $\Delta_r G^0$  путем введения поправок в значения энтальпии из расчетов на более высоком уровне теории [5] и уточнения энтропии путем исследования всего пути реакции (сечения поверхности потенциальной энергии – ППЭ) методами молекулярной динамики [6]. Упомянутые подходы перечислены в порядке повышения как точности полученных величин, так и затрат компьютерного времени, что делает последний из них малоприменимым для рядовых исследований. Однако в [7] было показано, что существует возможность уточнения энтропии путем расчета методами молекулярной динамики не всего сечения ППЭ, а лишь одной точки на кривой. Тем не менее, не до конца остается ясным принцип выбора нужной для расчета методами молекулярной динамики точки на кривой; кроме того, для больших систем такой метод все еще остается чрезвычайно затратным. Еще одной проблемой в развитии подходов к расчетам термодинамических функций для гетерогенных процессов является сложность верификации метода из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных, что зачастую позволяет сравнивать расчетные данные с экспериментом лишь косвенно. Ввиду перечисленных проблем и разнообразия расчетных моделей не существует единого подхода к расчету изменения термодинамических функций для гетерогенных каталитических процессов, поэтому задачей исследователя является в том числе и разработка подхода, пригодного для конкретной модели.

Ранее нами был разработан подход к моделированию поверхности гетерогенных катализаторов на основе оксидов металлов, заключающийся в использовании трехслойных кластерных моделей [1; 2]. Для построения таких моделей используется сечение элементарной ячейки подложки вдоль кристаллографической плоскости, преобладающей на реальной поверхности кристалла. На полученной поверхности выбирается участок, достаточный для моделирования, который и составляет первый слой модели. Этот слой рассчитывается в явном виде, координаты атомов слоя оптимизируются. Для устранения избыточной поляризации полученной модели атомы кислорода первого слоя окружаются слоем атомов металла, описываемых только псевдопотенциалом, которые и составляют второй слой. Атомы этого слоя представляют собой ионы металла, или «мягкие заряды», их координаты не оптимизируются в ходе расчета. И, наконец, трехслойная кластерная модель встраивается в массив точечных зарядов, позволяющий создать естественное для реальной поверхности распределение зарядов вокруг кластерной модели.

Модели такого типа были успешно разработаны нами для наиболее часто используемых подложек гетерогенных катализаторов: оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и анатаза ( $\text{TiO}_2$ ). Было показано, что полученные модели позволяют достаточно точно воспроизводить геометрические характеристики активных центров, рассчитывать энергии адсорбции с точностью, превышающей

точность более ресурсоемких периодических расчетов, а также проводить расчет колебательных частот и поиск переходных состояний. Следует отметить, расчет частот в этом случае ведется с использованием функции фильтрации вкладов в нормальные колебания от атомов второго слоя («мягких» зарядов). Данный способ позволяет как предсказывать колебательные частоты с достаточной точностью, так и выяснять природу стационарной точки на ППЭ [2]. Тем не менее, корректность расчета колебательных вкладов в термодинамические функции, как и сам способ расчета изменения этих функций в ходе адсорбции и гетерогенных реакций, рассмотрены не были. Необходимость такой верификации возникает из-за наличия замороженных «мягких» зарядов, использования «фильтрации» вкладов, а также сложностей при описании колебаний на краях модели. Естественно, что для верификации расчетного метода необходимо привлечение экспериментальных данных об изменениях термодинамических функций в гетерогенных процессах, которые немногочисленны. Наиболее изученным с этой точки зрения и при этом доступным для моделирования оказался процесс адсорбции CO на поверхности анатаза.

Таким образом, целью данной работы является разработка и верификация методики расчета изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса некоторых гетерогенных каталитических реакций на примере процесса адсорбции CO на поверхности анатаза, совместимой с предложенным нами способом моделирования поверхности гетерогенных катализаторов.

**Материалы и методы исследования.** Все расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 16 [8] в рамках теории функционала плотности (DFT). Для всех расчетов использовался гибридный функционал TPSSh в сочетании с базисным набором 6-311G\* для атомов *s*- и *p*-элементов и набором SDD, содержащим псевдопотенциал, для атомов титана. Выбор данного метода расчета обоснован в [2]. По описанному выше принципу была создана кластерная модель поверхности (101) анатаза (плоскости (101) наиболее распространены на поверхности реального кристалла), имеющая формулу  $Ti_{11}O_{37}(Ti-ECR)_{24}(pc)_{1296}$ , где Ti-ECR – «мягкие» заряды второго слоя, а (pc) – точечные заряды третьего слоя. «Мягкие» заряды моделировались с помощью псевдопотенциала LANL для атомов титана. Природа всех стационарных точек подтверждалась расчетом колебательных частот. При расчете частот использовалась функция фильтрации вкладов замороженных «мягких» зарядов в колебания системы. При расчете энергий адсорбции вводилась поправка на ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE), которая оценивалась согласно процедуре Counterpoise Correction [9].

*Расчет энергетики процесса адсорбции и расчет изменения энтальпии.* Для количественного описания энергетики процесса адсорбции необходимо, в первую очередь, выяснить природу доступных экспериментальных данных. Величины энергий адсорбции измерены для малого числа систем, что связано со сложностями подобного экспериментального исследования, а также с зависимостью величины этой энергии от количества уже занятых сайтов адсорбции. Немногочисленные данные получают из экспериментов по температурно-программируемой десорбции, и по своей сути эти величины представляют собой теплоту или энтальпию адсорбции. Так, в литературе имеются данные по энергии адсорбции CO на поверхности (101) анатаза [10; 11], которые согласуются с аналогичными величинами для других модификаций диоксида титана и, как следствие, вызывают доверие. Для изучения влияния учета различных вкладов на расчетное значение энтальпии адсорбции с помощью разработанной кластерной модели поверхности (101) анатаза был исследован процесс адсорбции CO. Были рассчитаны величины BSSE, колебательные частоты, а также вклады поступательного, вращательного и колебательного движений для каждой из структур. В табл. 1 приведены данные, позволяющие сравнить различные способы оценки энтальпии адсорбции.

Первый метод расчета энтальпии адсорбции часто применяется в литературе, так как не требует расчета колебательных частот, и, как видно из представленных данных, позволяет в рамках предложенной нами модели получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Этот вывод соответствует также результатам работы [2].

Для реализации остальных подходов необходимы расчетные данные о величинах колебательных частот, энергии нулевых колебаний и колебательных вкладах в энергию. Согласно полученным результатам, учет энергии нулевых колебаний несколько занижает величину энергии

Т а б л и ц а 1. Различные подходы к оценке энтальпии адсорбции  
 T a b l e 1. Various approaches to estimating the enthalpy of adsorption

Способ расчета Calculation method	Величина энтальпии адсорбции, эВ Adsorption enthalpy value, eV
$\Delta H_{\text{адс}} = E(\text{CO\_TiO}_2) - E(\text{CO}) - E(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$ , где $\Delta H_{\text{адс}}$ – оцениваемая величина энтальпии адсорбции; $E(\text{CO\_TiO}_2)$ , $E(\text{CO})$ и $E(\text{TiO}_2)$ – полные электронные энергии адсорбата CO на поверхности анатаза, молекулы CO в газовой фазе и модели поверхности анатаза соответственно.	–0,35
$\Delta H_{\text{адс}} = E_{\text{ZPE}}(\text{CO\_TiO}_2) - E_{\text{ZPE}}(\text{CO}) - E_{\text{ZPE}}(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$ , где $E_{\text{ZPE}}(i)$ – полная энергия $i$ -й структуры, в которую включена энергия нулевых колебаний (ZPE).	–0,30
$\Delta H_{\text{адс}} = E_{298}(\text{CO\_TiO}_2) - E_{298}(\text{CO}) - E_{298}(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$ , где $E_{298}(i)$ – аналог внутренней энергии $i$ -й структуры, включающий в себя поступательные, вращательные и колебательные вклады при 298 К.	–0,28
$\Delta H_{\text{адс}} = H_{298}(\text{CO\_TiO}_2) - H_{298}(\text{CO}) - H_{298}(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$ , где $H_{298}(i)$ – энтальпия $i$ -й структуры при 298 К, отличается от $E_{298}(i)$ на величину $k_b T$ .	–0,31
$\Delta H_{\text{адс}} = E(\text{CO\_TiO}_2) + E_{\text{vib\_CO}} - H_{298}(\text{CO}) - E(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$ , где $E_{\text{vib\_CO}}$ – вклад от колебаний CO в составе адсорбата, рассчитанный из его характеристической температуры $\theta$ по формуле $E_{\text{vib\_CO}} = R\theta \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \right)$ при $T = 298$ К.	–0,44
Экспериментальная энтальпия адсорбции.	–0,37 ± 0,03 [10] –0,415 [11]

адсорбции, и использование такого подхода нецелесообразно. Это связано с тем, что рассчитанная величина формально является энтальпией адсорбции при 0 К и не включает в себя поступательные, вращательные и колебательные вклады (кроме энергии нулевых колебаний) свободной молекулы CO, величина которых при 298 К вносит заметный вклад в энергию адсорбции.

Расчет вкладов поступательных и вращательных степеней свободы показал, что соответствующие величины одинаковы для подложки и адсорбата, что приводит к их взаимному вычитанию. Таким образом, в величины энергии адсорбции, рассчитанные как внутренняя энергия и как энтальпия, от подложки и адсорбата входят лишь колебательные вклады.

Аналогично, при переходе от внутренней энергии к энтальпии при расчетах автоматически к энергиям всех структур добавляется величина  $k_b T$ , имеющая смысл лишь для идеальных газов. Следовательно, при расчетах более сложных процессов следует вводить поправку на эту величину, но учитывать, что в случае энтальпии адсорбции введенные при расчете автоматически величины  $k_b T$  для подложки и адсорбата взаимно уничтожаются.

Дополнительно был рассмотрен следующий подход: расчет энтальпии адсорбции без учета колебательного вклада подложки, но с учетом вклада самого высокочастотного колебания ( $2214,9 \text{ см}^{-1}$ ) в адсорбате, относящегося к растяжению связи в молекуле CO. Этот вклад был оценен по формуле, приведенной в табл. 1, исходя из рассчитанной характеристической температуры этого колебания ( $\theta = 3186,4 \text{ К}$ ). Как показывает расчет, данный подход вполне корректен в случае адсорбции CO, так как взаимодействие молекулы с подложкой слабое (далекое от ковалентного).

В целом можно заключить, что расчет энтальпии адсорбции с использованием стандартного подхода статистической термодинамики реализуем в рамках разработанной нами кластерной модели. Колебательные вклады атомов подложки рассчитываются корректно и могут быть использованы для получения данных об изменении энтальпии не только при адсорбции, но и для реакций, протекающих на поверхности катализатора. Поступательные и вращательные вклады подложки при этом могут не учитываться. Величины энергий адсорбции могут быть оценены наименее ресурсозатратным способом: как разность полных энергий, при этом точность таких расчетов превышает точность периодических расчетов (например, в [10] рассчитанная энергия адсорбции составляет –0,26 эВ). В целом различие получаемых расчетных данных между собой и с экспериментом сопоставимо с погрешностью эксперимента, особенно учитывая факт некоторой неопределенности экспериментальных результатов, связанной в том числе с влиянием на энергию адсорбции числа уже занятых сайтов.

*Расчет изменения энтропии при адсорбции.* При расчете изменения энергии Гиббса большое значение имеет точность расчета не только энтальпийного вклада, но и энтропийного. В [7] упоминается, что за счет высоких температур протекания процессов влияние энтропийного вклада в случае гетерогенных реакций особенно велико. Однако, например, при значениях  $|\Delta H| = 100$  кДж/моль и  $|\Delta S| = 100$  Дж/(моль·К) влияние энтропийного вклада (а значит, и погрешности при его расчете) становится определяющим лишь при температурах выше 1000 К. В реальности такие температуры при катализе достигаются нечасто, кроме того, типичное изменение энтальпии процесса нередко превышает 100 кДж/моль.

Тем не менее, оценка изменения энтропии гетерогенных процессов представляет интерес, в том числе для понимания природы катализа. В качестве эталонного примера логично рассматривать процессы адсорбции или десорбции, так как для них вклады в энтропию, возникающие за счет присутствия поверхности, не вычитаются в отличие от случая перегруппировок интермедиатов, происходящих на поверхности. Однако верификация подобных рассчитанных величин сложна, по причине отсутствия экспериментальных данных. Существует лишь возможность теоретического расчета (с позиций статистической термодинамики) подобных величин из кривых температурно-программируемой десорбции и других данных. Такие данные можно использовать лишь для качественного сравнения, так как при их получении также используется ряд приближений. С одной стороны, ситуация отсутствия «реперных» точек осложняет разработку расчетной методики, с другой стороны, делает расчетный подход единственным вариантом получения подобной информации.

В табл. 2 приведены способы расчета изменения энтропии адсорбции CO на поверхности (101) анатаза и соответствующие им величины. Для сравнения приведена величина энтропии адсорбции, рассчитанная из экспериментальных данных [12]. Следует отметить, что при анализе данных наибольшее внимание должно быть уделено оценке энтропии кластерной модели, так как именно она является источником погрешностей. Например, рассчитанная энтропия газообразного CO составляет 197,54 Дж/(моль·К), в то время как экспериментальное значение – 197,66 Дж/(моль·К) [13].

Самым очевидным и широко применяемым является прямой расчет изменения энтропии по абсолютным энтропиям участников процесса, полученных непосредственно по данным квантовохимических расчетов. Использование данного метода для гетерогенных процессов не вполне корректно, так как при расчете абсолютных значений энтропии участники процесса рассматриваются как идеальные газы. При рассмотрении вкладов, входящих в энтропию, по аналогии с расчетом энтальпии, рассмотренным выше, необходимо учесть отсутствие поступательных и вращательных степеней свободы у подложки и адсорбата. Следует отметить, что в отличие от вкладов в энтальпию, соответствующие вклады в энтропию вычитаются не в полной мере, и их учет немного изменяет величину  $\Delta S$ .

Оба описанных способа, тем не менее, не учитывают конфигурационный вклад в энтропию, обусловленный спецификой поверхности катализатора: наличием большого числа идентичных центров адсорбции ( $W$ ). По аналогии с молекулярными системами, этот вклад можно оценить как  $R \ln W$ . В рамках такого подхода необходимо рассматривать кластерную модель как аналог частицы анатаза, из-за чего возникает вариативность при подсчете числа центров адсорбции. Упомянутая вариативность обусловлена наличием в модели «реальных» атомов титана, рассчитываемых в явном виде, «мягких» зарядов – атомов титана, описываемых лишь псевдопотенциалом (рис. 1, *a*), а также точечных зарядов (на рисунке не приведены). Поскольку в расчет энтропии, а в частности колебательных вкладов, входят лишь «реальные» атомы титана первого слоя, при подсчете числа центров адсорбции учитывались лишь они. Несмотря на кажущуюся логичность подхода и большую близость полученной величины к оценке из экспериментальных данных, его использование для кластерных моделей некорректно. Рассмотрение модели как молекулярной системы влечет за собой зависимость энтропии адсорбции от размера модели. Так, при использовании гипотетической системы, содержащей примерно  $7,5 \cdot 10^6$  центров адсорбции, конфигурационный вклад превысит величину всех остальных вкладов, и  $\Delta S$  адсорбции станет положительной величиной. Решением упомянутой проблемы будет являться некоторая норми-

Т а б л и ц а 2. Различные подходы к оценке изменения энтропии при адсорбции

Table 2. Various approaches to estimating adsorption entropy

Способ расчета Calculation method	Величина $\Delta S_{298}$ , Дж/(моль·К) Value $\Delta S_{298}$ , J/(mol·K)
Прямой расчет из величин абсолютных энтропий, полученных из данных квантовохимических программ.	-131,6
Расчет без учета поступательных и вращательных вкладов в энтропию у подложки и адсорбата.	-131,9
Расчет с учетом конфигурационного вклада $S_{\text{конф}} = R \ln W$ , где $W$ – число идентичных центров адсорбции в кластерной модели.	-118,6
Расчет в рамках модели идеального 2D газа $\Delta S_{\text{адс}} = S_{\text{адс.СО}} - S_{\text{СО}} = S_{\text{поступ.адс.СО}} + S_{\text{колеб.адс.СО}} - S_{\text{СО}} = R \ln \frac{2\pi m k_b T e}{h^2 M} +$ $+ R \ln(e/\alpha) + S_{\text{колеб.адс.СО}} - S_{\text{СО}},$ где $S_{\text{адс.СО}}$ – энтропия СО как идеального 2D газа в составе адсорбата; $S_{\text{СО}}$ – энтропия газообразного СО; $S_{\text{поступ.адс.СО}}$ – поступательный вклад в энтропию адсорбированного СО, соответствующий движению вдоль поверхности подложки; $S_{\text{колеб.адс.СО}}$ – колебательный вклад в энтропию адсорбированного СО, соответствующий колебанию молекулы перпендикулярно поверхности и валентному колебанию; $m$ – масса молекулы СО; $M$ – число центров адсорбции на 1 м <sup>2</sup> поверхности; $\alpha$ – доля занятых центров адсорбции.	-87,0 (с учетом колебаний перпендикулярно плоскости подложки, $\alpha = 0,0227$ ); -97,3 (без учета колебаний перпендикулярно плоскости подложки, $\alpha = 0,0227$ )
Расчет в рамках модели идеального 2D решетчатого газа $\Delta S_{\text{адс}} = S_{\text{СО}_{\text{TiO}_2}} + S_{\text{конфиг}} - S_{\text{СО}} - S_{\text{TiO}_2};$ $S_{\text{конфиг}} = R \left( \ln \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right) - \frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha} \right),$ где $S_{\text{СО}_{\text{TiO}_2}}$ , $S_{\text{СО}}$ и $S_{\text{TiO}_2}$ – абсолютные энтропии адсорбата, свободного СО и подложки соответственно, рассчитанные квантовохимически при $T = 298$ К; $S_{\text{конфиг}}$ – конфигурационный вклад в энтропию; $\alpha$ – доля занятых центров адсорбции.	-92,2 ( $\alpha = 0,0227$ ) -120,4 ( $\alpha = 0,5$ )
Изменение энтропии, рассчитанное из экспериментальных данных	-104 [12]

ровка числа центров адсорбции на единицу площади поверхности. Такой подход позволит рассчитать энтропию адсорбции при некоторой доле занятых центров адсорбции. Однако в этом случае возникает вопрос стандартного состояния.

В литературе описано два подхода, позволяющих корректно учесть конфигурационный вклад [14]. Так, при небольших барьерах миграции адсорбата по поверхности катализатора ( $E_{\text{акт}} \ll k_b T$ ) адсорбат можно рассматривать как идеальный двумерный (2D) газ, лишенный одной из трех поступательных степеней свободы. В этом случае рассчитать изменение энтропии адсорбции можно учитывая лишь абсолютную энтропию газа со всеми вкладами, а также вклады адсорбированной на поверхности молекулы СО, соответствующие поступательным движениям вдоль поверхности, колебательным движениям молекулы газа перпендикулярно поверхности и внутренним колебаниям молекулы СО. Для оценки колебательных вкладов использовались колебания с частотой 2214,9 см<sup>-1</sup> (валентное колебание молекулы СО в адсорбате) и оценочная частота колебания СО перпендикулярно плоскости подложки, составляющая 165 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в расчет входит заселенность центров адсорбции и их концентрация. Экспериментальная структура элементарной ячейки анатаза использовалась для построения сечения вдоль плоскости (101) [15]. Так, из рис. 1, *b* видно, что элементарная ячейка поверхности (101) содержит два центра адсорбции, а площадь ее поверхности составляет  $3,785 \times 10,239 \text{ \AA}^2$ , что соответствует удельному числу сайтов адсорбции  $5,161 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , или максимальной заселенности поверхности (величина  $M$  в табл. 2). В качестве стандартной концентрации идеального 2D газа можно рассматривать такую его концентрацию, которая соответствует наличию 2/3 поступательных степеней:  $1,17 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ . Тогда доля занятых центров адсорбции в стандартном состоянии для изучаемой системы составляет 0,0227. Эта величина и использовалась при расчете величины стандартного изменения энтропии, представленной в табл. 2.

Альтернативой вышеупомянутому является подход модели идеального 2D решетчатого газа, который способен перемещаться по поверхности подложки не свободно, а с барьером ( $E_{\text{акт}} \gg k_b T$ ).

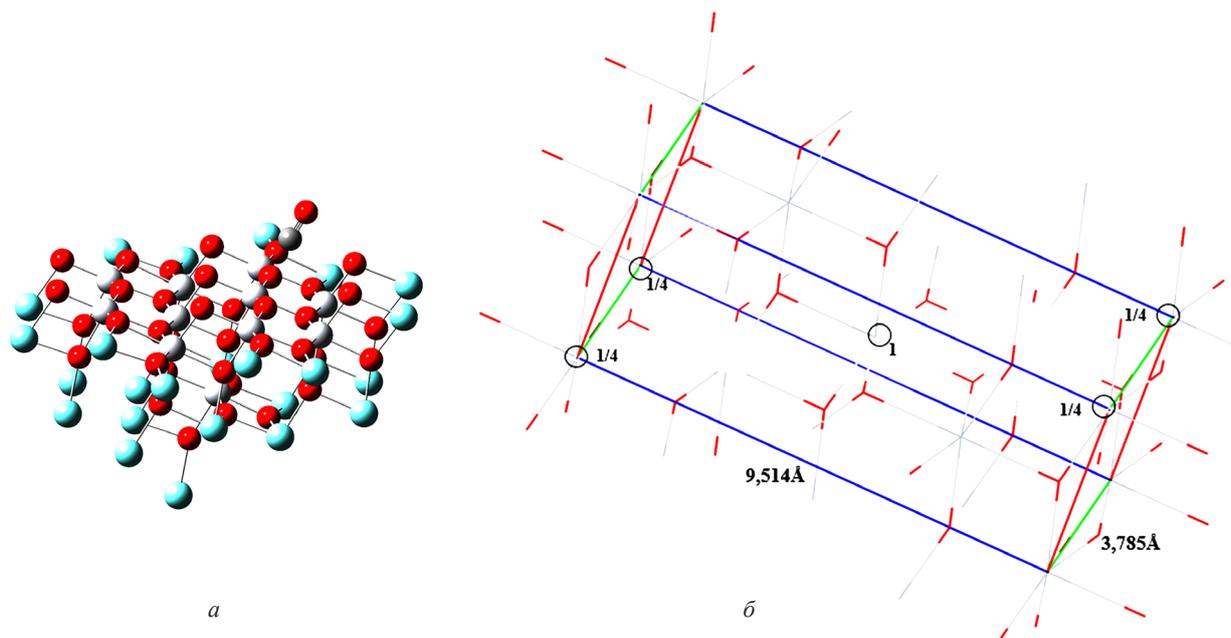


Рис. 1. Оптимизированная структура адсорбата CO на кластерной модели (а) и структура элементарной ячейки поверхности (101) анатаза с отмеченными центрами адсорбции и параметрами ячейки (б). Светло-серым обозначены атомы титана, красным – атомы кислорода, голубым – «мягкие» заряды, темно-серым – атом углерода

Fig. 1. Optimized structure of CO adsorbed on the cluster model (a) and unit cell structure of anatase (101) surface with highlighted adsorption sites and cell parameters (b). Color legends: light grey for titanium atoms, red for oxygen atoms, blue for “soft” charges, and dark grey for carbon atoms

В таком случае энтропию адсорбции рассчитывают как обычно по закону Гесса с учетом конфигурационного вклада, зависящего от заселенности центров адсорбции. Для идеального двумерного решетчатого газа унифицированного подхода к выбору стандартного состояния нет, но для удобства сравнения часто за такое состояние принимают  $\alpha^0 = 0,5$ .

Из анализа полученных данных видно, что величины изменения энтропии, полученные в рамках моделей идеального 2D газа и идеального 2D решетчатого газа, несколько ближе к оценке изменения энтропии из литературы. Стоит отметить, что для обеих упомянутых теорий зависящие от заселенности вклады в энтропии близки между собой (39,69 и 39,79 Дж/(моль·К) соответственно), и формула для оценки конфигурационного вклада решетчатого газа превращается в слагаемое  $R \ln(e / \alpha)$  при малых  $\alpha$ . Интерпретировать эту закономерность можно следующим образом: при малых относительных заселенностях молекула газа занимает любой из центров адсорбции случайным образом, что с точки зрения термодинамики эквивалентно свободному перемещению молекулы уже адсорбированного газа по поверхности. При заметно больших относительных заселенностях «выбор» доступных центров адсорбции для молекулы газа ограничен (в окрестностях свободного сайта мало или нет других незанятых сайтов), что эквивалентно миграции молекулы газа по поверхности с некоторым энергетическим барьером. Интересно, что при малых заселенностях поступательные движения молекулы вдоль поверхности подложки могут быть учтены как колебательные движения в адсорбате.

Важно, что для процесса адсорбции нельзя однозначно назвать величину стандартного изменения энтропии за счет зависимости от степени заселенности, а характер модели, описывающей систему, может меняться в зависимости от температуры. Поэтому полученные расчетные данные логично представить в виде зависимости  $\Delta S$  от заселенности (рис. 2). Как видно из данного рисунка, при малых заселенностях обе модели дают близкие результаты, а при больших модель идеального 2D газа несколько переоценивает энтропию адсорбата за счет учета всех центров адсорбции как безбарьерно доступных. Тем не менее, интерпретацию приведенной зависимости следует проводить с осторожностью. Так, при очень малых заселенностях величина изменения

энтропии при адсорбции будет положительной. Дело в том, что при малых заселенностях адсорбату будет соответствовать не стандартное состояние газа с давлением 1 Бар, а разреженный газ, энтропия которого гораздо больше стандартной, в то время как для расчета использовалась стандартная энтропия СО. Значит, можно заключить, что с точки зрения практики имеют смысл величины энтропии адсорбции, рассчитанные для заселенностей, соизмеримых со стандартными (примерно от 0,02 и до 0,5).

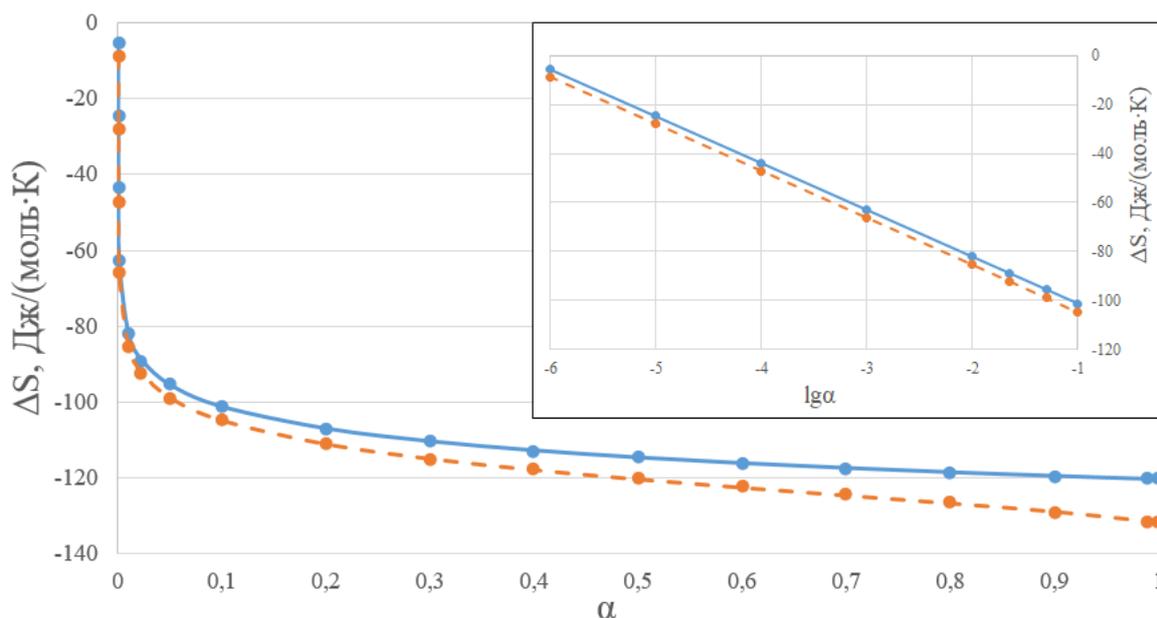


Рис. 2. Зависимость энтропии адсорбции ( $T = 298$  К) от относительной заселенности центров адсорбции. Сплошной линией отображены данные в рамках модели идеального 2D газа; штриховой линией – данные в рамках модели идеального 2D решетчатого газа

Fig. 2. Dependence of adsorption entropy ( $T = 298$  K) on relative adsorption sites occupancy. Solid line represents data from ideal 2D gas model; dashed line represents data from ideal 2D lattice gas model

Таким образом, для корректного расчета изменения энтропии при адсорбции необходимо выяснить характер миграции газа по поверхности подложки путем расчета энергетического барьера. Для изучаемой системы была проведена оптимизация переходного состояния миграции СО на соседний центр адсорбции, расчетные величины  $\Delta H_{298}^\ddagger$  и  $\Delta G_{298}^\ddagger$  составили 28,8 и 26,7 кДж/моль соответственно. Следовательно, поведение адсорбированного на поверхности анатаза СО соответствует модели идеального 2D решетчатого газа ( $E_a \gg k_b T$ ) как при 298 К, так и при более высоких температурах, характерных для реальных каталитических процессов.

Близость значений изменения энтропии, рассчитанных в рамках модели идеального 2D газа (в расчете не использовались колебательные вклады, рассчитанные для кластерной модели квантовохимически) и идеального решетчатого 2D газа (расчет непосредственно из данных квантовохимических расчетов с введением конфигурационной поправки), позволяет также сделать один важный вывод. Поскольку вклад в энтропию, зависящий от заселенности, при малых  $\alpha$  практически одинаков, то близость  $\Delta S$  косвенно свидетельствует о корректном расчете и учете колебательных вкладов в энтропию для кластерной модели. Это означает, что предложенный способ расчета с использованием фильтрации вкладов в нормальные колебания можно использовать для расчета термодинамических характеристик без введения каких-либо поправок.

*Расчет изменения энергии Гиббса и других энергетических характеристик.* Разработанная авторами работы кластерная модель позволяет рассчитать изменение энтропии и энтальпии с высокой точностью, из чего следует возможность точного расчета изменения энергии Гиббса. Учитывая также показанную корректность расчета колебательных вкладов, можно утверждать о возможности поиска переходных состояний и оценки энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

активации в рамках разработанной модели. Кроме того, возможна оценка этих величин напрямую из соответствующих данных квантовохимических программ, без введения дополнительных поправок. Возможность расчета изменения энергии Гиббса различных процессов в соответствии с законами классической физической химии позволяет определять константы равновесия реакций, составы равновесных смесей, а также оценивать константы скоростей элементарных стадий и предэкспоненциальные множители.

**Заключение.** В рамках данной работы на примере процесса адсорбции CO на поверхности анатаза исследована возможность точной оценки термодинамических характеристик гетерогенных процессов по результатам квантовохимических расчетов с использованием авторской трехслойной кластерной модели. Путем сравнения результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными показано, что как для отдельных стадий каталитического процесса, так и для стадий адсорбции (десорбции) возможен точный расчет изменения энтальпии процесса напрямую из абсолютных энтальпий, рассчитанных квантовохимически. Использование расчетных значений энтропии также возможно, однако в случае стадий, включающих сорбцию-десорбцию, необходимо дополнительное введение конфигурационного вклада, учитывающего множественность сайтов адсорбции и их заселенность. Для корректного учета конфигурационного вклада в энтропию необходимо проведение дополнительного расчета барьера миграции адсорбированной частицы по поверхности подложки и выбор соответствующей термодинамической модели на основании сравнения барьера с тепловой энергией частиц при данной температуре.

Таким образом, использование квантовохимического подхода к изучению гетерогенных каталитических процессов, основанного на предложенной нами трехслойной кластерной модели, позволяет рассчитывать термодинамические и кинетические характеристики отдельных стадий гетерогенных каталитических реакций. Возможность теоретического расчета указанных характеристик особенно важна для понимания механизмов гетерогенных каталитических реакций, учитывая сложность получения, а иногда и недоступность аналогичных экспериментальных данных.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках совместного белорусско-китайского проекта (грант № X22КИ-026).

**Acknowledgments.** The work was carried out with financial support from the BRFFR within the framework of a joint Belarusian-Chinese project (grant no. X22КИ-026).

#### Список использованных источников

1. DFT Study of NO Reduction Process on Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Some Aspects of Mechanism and Catalyst Structure / V. E. Matulis [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2021. – Vol. 125, N 1. – P. 419–426. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08417>
2. Рагойжа, Е. Г. Разработка подхода к квантовохимическим исследованиям катализаторов восстановления оксидов азота на основе диоксида титана и гетерополикислот / Е. Г. Рагойжа, В. Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // *Свиридовские чтения: сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]*. – Минск, 2022. – Вып. 18. – С. 54–66.
3. Correlating DFT-Calculated Energy Barriers to Experiments in Nonheme Octahedral Fe<sup>IV</sup>O Species / K. B. Cho [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18, N 33. – P. 10444–10453. <https://doi.org/10.1002/chem.201200096>
4. Synergistic Effects of Keggin-Type Phosphotungstic Acid-Supported Single-Atom Catalysts in a Fast NH<sub>3</sub>-SCR Reaction / C. H. Lin [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61, N 48. – P. 19156–19171. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02759>
5. Piccini, G. Ab Initio Calculation of Rate Constants for Molecule-Surface Reactions with Chemical Accuracy / G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55, N 17. – P. 5235–5237. <https://doi.org/10.1002/anie.201601534>
6. Anharmonic Correction to Adsorption Free Energy from DFT-Based MD Using Thermodynamic Integration / J. Amsler [et al.] // *J. Chem. Theory Comput.* – 2021. – Vol. 17, N 2. – P. 1155–1169. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01022>
7. De Wispelaere, K. Toward Computing Accurate Free Energies in Heterogeneous Catalysis: a Case Study for Adsorbed Isobutene in H-ZSM-5 / K. De Wispelaere, P. N. Plessow, F. Studt // *ACS Phys. Chem. Au.* – 2022. – Vol. 2, N 5. – P. 399–406. <https://doi.org/10.1021/acsphyschemau.2c00020>
8. Gaussian 16, Revision E.01 / M. J. Frisch [et al.]. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. Simon, S. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers? / S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 105, N 24. – P. 11024–11031. <https://doi.org/10.1063/1.472902>
10. A Multitechnique Study of CO Adsorption on the TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surface / M. Setvin [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119, N 36. – P. 21044–21052. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07999>
11. Thermodynamics of Carbon Monoxide Adsorption on Polycrystalline Titania Studied by Static Adsorption Microcalorimetry / X. Xia [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, N 22. – P. 11063–11066. <https://doi.org/10.1021/la7014594>
12. Xia, X. Entropy of adsorption of carbon monoxide on energetically heterogeneous surfaces / X. Xia, R. Naumann d'Alnoncourt, M. Muhler // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – Vol. 91. – P. 167–172. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8440-x>
13. Cox, J. D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. – New York, 1984. – 271 p.

14. Campbell, C. T. Equilibrium Constants and Rate Constants for Adsorbates: Two-Dimensional (2D) Ideal Gas, 2D Ideal Lattice Gas, and Ideal Hindered Translator Models / C. T. Campbell, L. H. Sprowl, L. Árnadóttir // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – Vol. 120, N 19. – P. 10283–10297. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00975>
15. Rezaee, M. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: An XRD and Raman spectroscopy investigation / M. Rezaee, S. M. Mousavi Khoie, K. H. Liu // *CrystEngComm*. – 2011. – Vol. 13, N 16. – P. 5055–5061. <https://doi.org/10.1039/c1ce05185g>

## References

1. Matulis V. E., Ragojya E. G., Ivashkevich O. A., Lyakhov D. A., Michels D. DFT Study of NO Reduction Process on Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Some Aspects of Mechanism and Catalyst Structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, vol. 125, no. 1, pp. 419–426. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08417>
2. Ragojya E. G., Matulis V. E., Ivashkevich O. A. Development of the approach to quantum chemical study of nitrogen oxides reduction catalysts based on titanium dioxide and heteropolyacids. *Sviridov Readings*. Minsk, 2022, vol. 18, pp. 54–66 (in Russian).
3. Cho K. B., Kim E. J., Seo M. S., Shaik S., Nam W. Correlating DFT-Calculated Energy Barriers to Experiments in Non-heme Octahedral Fe<sup>IV</sup>O Species. *Chemistry – A European Journal*, 2012, vol. 18, no. 33, pp. 10444–10453. <https://doi.org/10.1002/chem.201200096>
4. Lin C. H., Qin R. C., Cao N., Wang D., Liu C.-G. Synergistic Effects of Keggin-Type Phosphotungstic Acid-Supported Single-Atom Catalysts in a Fast NH<sub>3</sub>-SCR Reaction. *Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 61, no. 48, pp. 19156–19171. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02759>
5. Piccini G., Alessio M., Sauer J. *Ab initio* Calculation of Rate Constants for Molecule-Surface Reactions with Chemical Accuracy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, no. 17, pp. 5235–5237. <https://doi.org/10.1002/anie.201601534>
6. Amsler J., Plessow P. N., Studt F., Bučko T. Anharmonic Correction to Adsorption Free Energy from DFT-Based MD Using Thermodynamic Integration. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, vol. 17, no. 2, pp. 1155–1169. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01022>
7. De Wispelaere K., Plessow P. N., Studt F. Toward Computing Accurate Free Energies in Heterogeneous Catalysis: a Case Study for Adsorbed Isobutene in H-ZSM-5. *ACS Physical Chemistry Au*, 2022, vol. 2, no. 5, pp. 399–406. <https://doi.org/10.1021/acsphyschemau.2c00020>
8. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. [et al.]. *Gaussian 16, Revision E.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. Simon S., Duran M., Dannenberg, J. J. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers? *Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 105, no. 24, pp. 11024–11031. <https://doi.org/10.1063/1.472902>
10. Setvin M., Buchholz M., Hou W., Zhang C., Stöger B., Hulva J., Simschitz T., Shi X., Pavelec J., Parkinson G. S., Xu M., Wang Y., Schmid M., Wöll C., Selloni A., Diebold U. A Multitechnique Study of CO Adsorption on the TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 36, pp. 21044–21052. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07999>
11. Xia X., Busser W., Strunk J., Muhler M. Thermodynamics of Carbon Monoxide Adsorption on Polycrystalline Titania Studied by Static Adsorption Microcalorimetry. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 22, pp. 11063–11066. <https://doi.org/10.1021/la7014594>
12. Xia X., Naumann d'Alnoncourt R., Muhler M. Entropy of adsorption of carbon monoxide on energetically heterogeneous surfaces. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, vol. 91, pp. 167–172. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8440-x>
13. Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*. New York, 1984. 271 p.
14. Campbell C. T., Sprowl L. H., Árnadóttir L. Equilibrium Constants and Rate Constants for Adsorbates: Two-Dimensional (2D) Ideal Gas, 2D Ideal Lattice Gas, and Ideal Hindered Translator Models. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no. 19, pp. 10283–10297. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00975>
15. Rezaee M., Mousavi Khoie S. M., Liu K. H. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm*, 2011, vol. 13, no. 16, pp. 5055–5061. <https://doi.org/10.1039/c1ce05185g>

## Информация об авторах

*Рагойжа Екатерина Георгиевна* – старший преподаватель. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kateragojya@yandex.by. ORCID: 0000-0002-8344-8438.

*Матулис Виталий Эдвардович* – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitaly\_matulis@lyceum.by. ORCID: 0000-0001-9714-9087.

*Ивашкевич Олег Анатольевич* – академик, д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashkevich@bsu.by. ORCID: 0000-0002-5006-2715.

*Ляхов Дмитрий Александрович* – науч. сотрудник. Научно-технологический университет им. короля Абдаллы (23955, Тувал, Саудовская Аравия). E-mail: dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa. ORCID: 0000-0001-8034-9568.

*Михельс Доминик* – научный сотрудник. Научно-технологический университет им. короля Абдаллы (23955, Тувал, Саудовская Аравия). E-mail: dominik.michels@kaust.edu.sa.

## Information about the authors

*Ragojya Ekaterina G.* – Senior Lecturer. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kateragojya@yandex.by. ORCID: 0000-0002-8344-8438.

*Matulis Vitaly E.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitaly\_matulis@lyceum.by. ORCID: 0000-0001-9714-9087.

*Ivashkevich Oleg A.* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashkevich@bsu.by. ORCID: 0000-0002-5006-2715.

*Lyakhov Dmitry A.* – Researcher. King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) (23955, Thuwal, Saudi Arabia). E-mail: dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa. ORCID: 0000-0001-8034-9568.

*Michels Dominik* – Researcher. King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) (23955, Thuwal, Saudi Arabia). E-mail: dominik.michels@kaust.edu.sa. ORCID: 0000-0002-1621-325X.