

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 110 – 117

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF Cu-La ATOMS AND CLUSTERS LOCATION ON THE FACES OF α -Al₂O₃ MONO-CRYSTAL

I. A. Shlygina, A. R. Brodskii, I. S. Chanyshева, B. K. Musaev

“D. V. Sokolsky Institute of Fuel Catalysis and Electrochemistry”, AS, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: i.shlygina@ioce.kz , albrod@list.ru

Key words: quantum chemical calculations, heterogeneous catalytic systems.

Abstract. The models of Cu, La atoms and diatomic bimetallic cluster Cu - La adsorption on (0 0 1)O and (1 0 0)Al₂O faces of α -Al₂O₃ mono-crystal where designed using the method of digital modeling (Material Studio, Accelrys software). Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with Cu, La atoms and the cluster.

The geometry of Cu, La atoms and the cluster on the fragments of the faces was optimized using semiempirical PM6 software. Single point DFT/B3LYP/LanL2DZ calculations were made for optimized structures. The forms of Cu, La atoms and the cluster adsorption on fragments of (0 0 1)O and (1 0 0)Al₂O faces of α -Al₂O₃, were determined. It was shown that in the framework of the adsorption models the properties of Cu, La atoms and diatomic cluster Cu - La depends on the face.

УДК 530.145;542.971.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, АКТИВНЫХ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.

II. ЛОКАЛИЗАЦИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ Cu, La НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА α -Al₂O₃

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, И. С. Чанышева, Б. К. Мусаев

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, гетерогенные каталитические системы.

Аннотация. Построены модели адсорбции атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на гранях (00 1)O и (1 0 0)Al₂O монокристалла α -Al₂O₃ с применением методов численного моделирования (лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). Для фрагментов поверхности соответствующих граней с адсорбатом проведены квантово-химические расчеты (лицензионный программный пакет Gaussian-09).

Геометрия адсорбата на фрагментах граней оптимизирована методом PM6, после чего проводился расчет полученных структур методом DFT с функционалом B3LYP в базисе LanL2DZ. Определены формы адсорбции атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на фрагментах граней (00 1)O и (1 0 0)Al₂O монокристалла α -Al₂O₃. Показано, что в рамках полученных моделей центры адсорбции и свойства адсорбата зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция.

Создание современных высокотехнологичных катализаторов может быть обеспечено их предварительным дизайном и нанотехнологиями, которые позволяют воплотить "дизайнерский проект" в работающую каталитическую систему. Для гетерогенных нанесенных катализаторов необходимо достижение эффективного распределения активной фазы в носителе. При этом следует различать распределение активной фазы в масштабе гранулы катализатора, по порам

между поликристаллическими зернами, по микропорам между кристаллитами в объеме поликристаллического зерна [1, 2] поскольку атомы металла в скоплениях разного объема могут иметь принципиально различное электронное состояние. При создании расчетных моделей необходимо учитывать и другие факторы, в частности, можно ли рассматривать кластер металла на стенке поры как кластер на поверхности кристаллита, а также найти стабильные местоположения для отдельных частиц или их небольших скоплений, оценить их стабильность и способность служить активными центрами. При этом само понятие "активный центр" обычно связывается с дефектами структуры, такими как межзеренные границы, ступеньки на гранях кристаллитов, выходы дислокаций. В [3] активный центр определяется как поверхностный атом основной решетки со свободной связью, свободная связывающая орбиталь с большим сродством к электрону, занятая связывающей орбиталью с низким потенциалом ионизации и др. Такие центры могут принадлежать однородной поверхности или находиться в ее неоднородных областях, где активность их часто бывает выше. При этом "полидисперсность окисных катализаторов и связанные с этим выход различных граней кристаллической решетки, и возможная дефектность окислов обусловливают неоднородность каждого из типов центров адсорбции и различия в их реакционной способности [3]. Вместе с тем, вопрос о природе и структуре активных центров на разных кристаллографических гранях до настоящего времени остаётся открытым.

Численное моделирование поверхности кристаллитов оксидного носителя позволяет определить возможность образования активных центров, содержащих атомы металла, на регулярной поверхности грани, и оценить их относительную стабильность на разных гранях. Решению этой задачи и посвящена данная работа.

В данной работе использовались модули Visualizer, Forcite и Adsorption Locator из лицензионного программного пакета Material Studio, Accelrys, позволившие построить модели поверхности, установить наиболее вероятное положение атомов или малых кластеров нанесенного металла над поверхностью, и лицензионный программный пакет Gaussian-09, с помощью которого проведена квантово-химическая оптимизация их геометрии. Исследована адсорбция атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}_2\text{O}_3$ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Построение граней монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ подробно описано в [4]. Поиск наиболее вероятных мест адсорбции атомов и двухатомного кластера проводился для периодических структур (модуль Adsorption Locator) с силовым полем Universal [4] по использованной ранее методике [5, 6]. При определении наиболее вероятных форм адсорбции использовался статистический подход с алгоритмом "отжига" на базе метода молекулярной механики). Расчет зарядов, которые использованы в расчетах Adsorption Locator для атомов в кластере Cu-La, проводился методом функционала матрицы плотности [7] с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP [8] с базисом LanL2DZ [9]. Проведенные расчеты позволили выделить ряд центров адсорбции атомов металла на поверхности носителя. На рисунке 1, 2 показаны фрагменты поверхности двух граней оксидного носителя. Обозначение центров, в которых располагаются атомы Cu и La на фрагментах граней $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}_2\text{O}_3$, дано на рисунках 1, 2.

На рисунке 1а фрагмент поверхности грани $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ содержит три плоскости, заполненные атомами кислорода с плотнейшей упаковкой. Поверхностный слой кислорода обозначен кружками большего диаметра (разные размеры атомов алюминия в слоях позволяют различить их на рисунке 1б). Между плоскостями, заполненными атомами кислорода с плотнейшей упаковкой, лежат два слоя атомов алюминия. Атомы Al3 под поверхностным слоем имеют размер больший, чем атомы в самом нижнем слое. Следующие по размеру атомы Al2 лежат над вторым по глубине плотноупакованным слоем атомов кислорода, и еще больший размер имеют атомы Al1, лежащие под ним. Эти атомы «видны» с поверхности, поскольку они лежат под октаэдрической пустотой. Соответствующий центр адсорбции обозначен как C1, причем проведенные расчеты показывают, что это наиболее часто встречающееся местоположение адсорбированного атома металла. В объеме кристалла над этим центром должен был бы лежать атом алюминия следующего слоя, повторяющего слой Al1. Таким образом, центр C1 представляет собой катионную вакансию, которая в случае роста кристалла должна была бы заполниться в первую очередь. Катионная вакансия на месте атомов алюминия следующего, также отсутствующего на рисунке слоя Al2 представляет

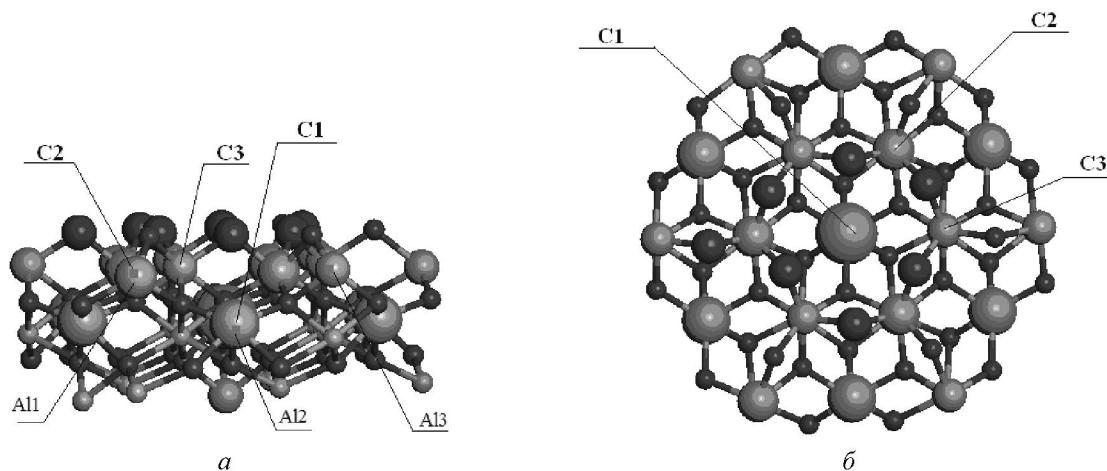


Рисунок 1 – Активные центры C1, C2, C3 на поверхности (00⁻¹)O: а – вид сбоку; б – вид сверху.
Атомы кислорода – темносерые, атомы алюминия – светлосерые.

центр C2. Центр C3 соответствует расположению атома алюминия Al3 над плотноупакованным слоем атомов кислорода, который должен был бы лежать над слоями Al1 и Al2. В объеме кристалла α -Al₂O₃ все катионы алюминия находятся в октаэдрическом окружении кислородных анионов, но на базальной поверхности они связаны с тремя атомами кислорода, т.е. имеют дефектную тетраэдрическую координацию (этую ситуацию можно рассматривать, как отсутствие одной из связей в тетраэдрическом окружении Al или трех связей в октаэдрическом окружении).

На рисунке 2 показан фрагмент поверхности грани (100)Al₂O₃. При оптимизации геометрии поверхностного слоя в рамках МММ на ней возникает волнистый рельеф, связанный с изменением межплоскостных расстояний (эффект известен, как «релаксация поверхности»). Углубления и гребни рельефа параллельны рядам атомов алюминия и кислорода, что видно на рисунке 2а. Пары атомов алюминия и кислорода, выделенные большим диаметром на рисунке 2а, разделены расстоянием 4.759 Å. Характерные места адсорбции атомов металла находятся между такими атомами алюминия или кислорода на гребнях рельефа. Таким образом, атом адсорбированного металла.

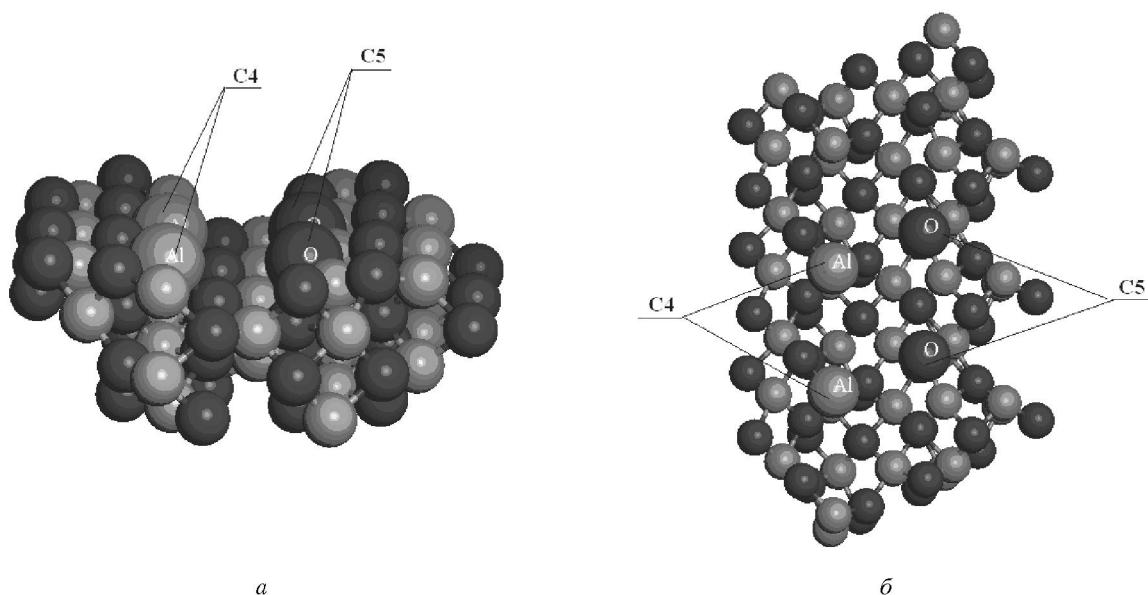
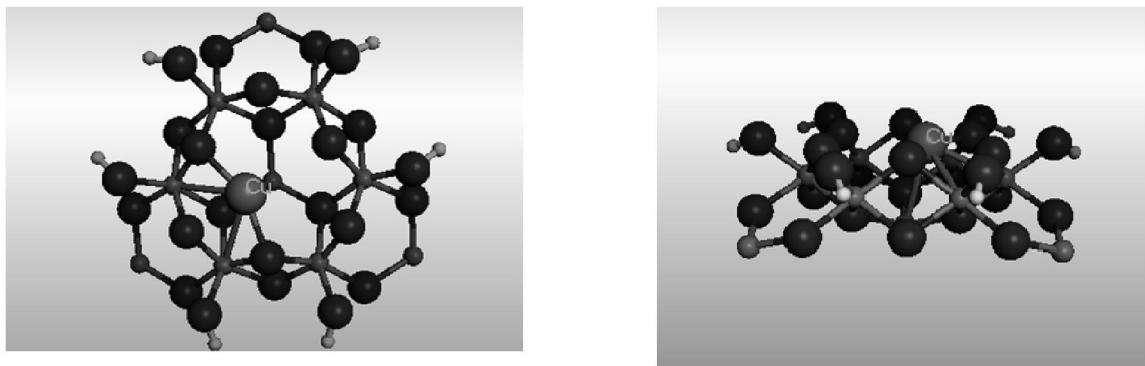


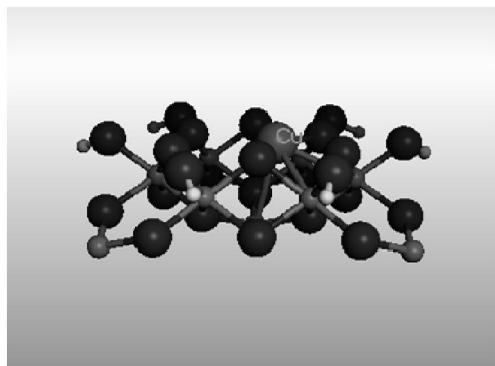
Рисунок 2 – Активные центры на поверхности (100)Al₂O₃: а – вид сбоку; б – вид сверху.
Атомы кислорода – темносерые, атомы алюминия – светлосерые

Таким образом, по результатам проведенных расчетов адсорбированный атом металла на грани $(00\bar{1})\text{O}$ занимает катионную вакансию, а на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ образует дефект внедрения.

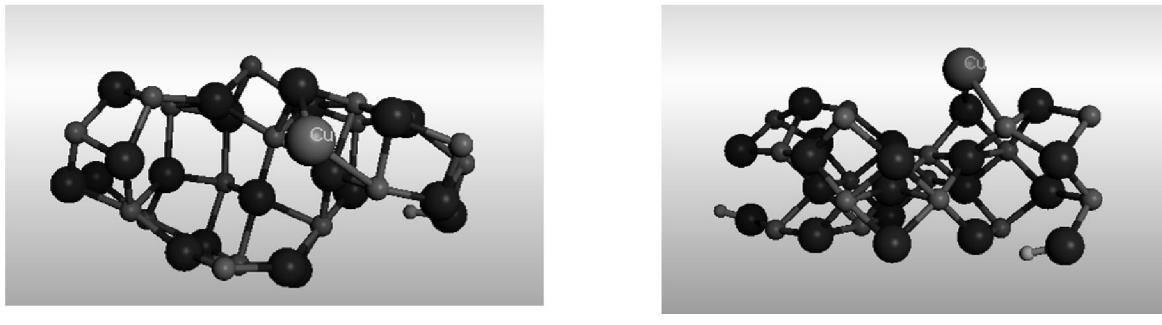
Квантово-химические расчеты с оптимизацией положения атомов меди и лантана, а также кластера Cu-La на поверхности граней $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводились двухуровневым методом ONIOM (пакет программ Gaussian-09, [10]). Высокий уровень в приближении функционала плотности (B3LYP/LanL2DZ) использовался для атомов и кластеров Cu, La, геометрия которых по отношению к фрагменту поверхности оптимизировалась. Низкий уровень (полуэмпирический квантово-химический метод PM6) был применен к фрагменту поверхности с фиксированными («замороженными») координатами атомов. Результаты оптимизации геометрии показаны на рисунках 3–5.



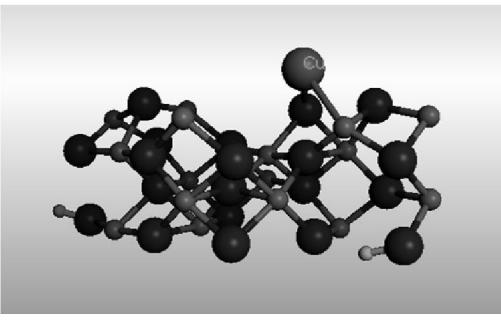
а



б

Фрагмент грани $(00\bar{1})\text{O}$ с адсорбированным атомом Cu

а



б

Фрагмент грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ с адсорбированным атомом Cu

Рисунок 3 – Оптимизированное положение атома меди (Cu1) на гранях оксида алюминия:
а – вид сверху, б – вид сбоку.

Атом меди на грани $(00\bar{1})\text{O}$ занимает положение, слегка смещенное к краю октаэдрической пустоты в центре C1. Расстояния от атома меди до ближайших атомов кислорода находятся в интервале 1.87–1.92 Å. При адсорбции на грани $(\bar{1}00)$ атом Cu занимает центр C4 между атомами алюминия, расстояние до которых порядка 2.33 Å. При этом расстояние до ближайшего атома кислорода составляет = 2.01 Å.

Положение в центре C1 для лантана является наиболее выгодным. Расстояния La – O находятся в пределах 2.01 Å, расстояние La – Al - 2.94 Å. При адсорбции на грани $(\bar{1}00)$ атом La занимает центр C4 на поверхности грани $(\bar{1}00)$. Расстояния между атомом La и атомом O поверхности варьируют от 2.15 до 2.39 Å. Расстояния La-Al находятся в интервале 2.25 – 3.09 Å.

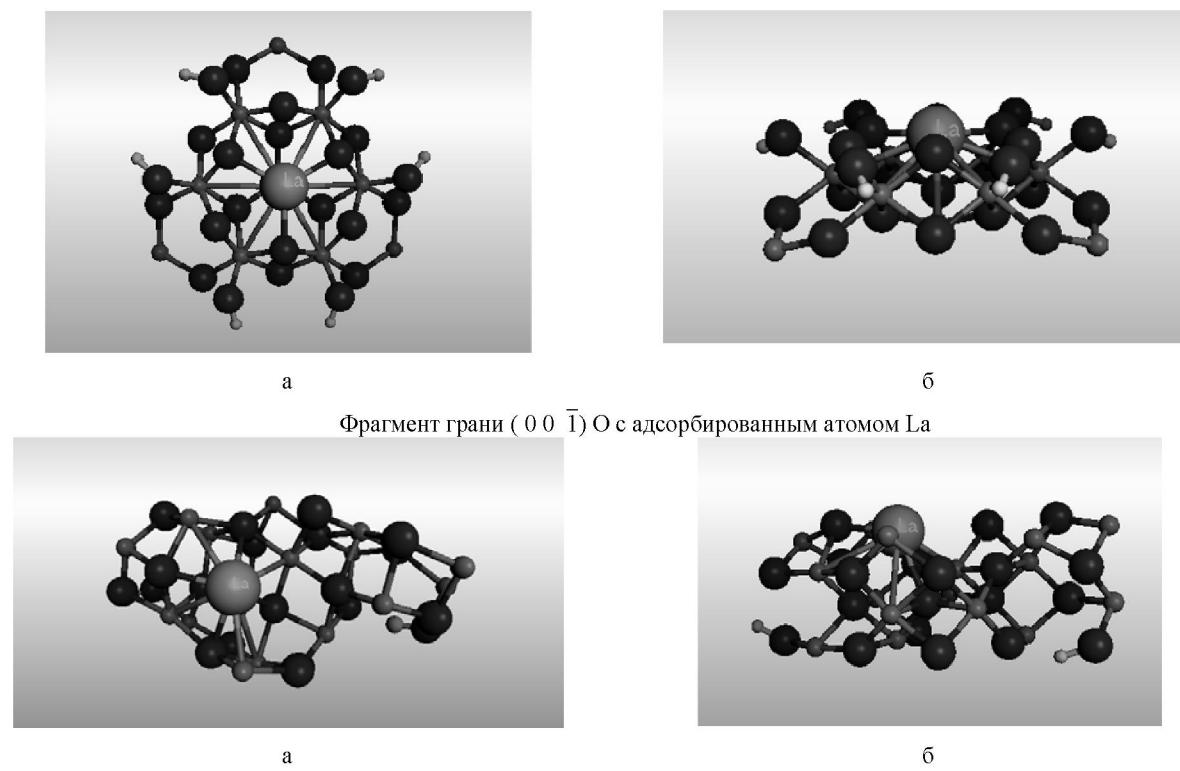


Рисунок 4 – Оптимизированное положение атома лантана (La1) на гранях оксида алюминия:
а – вид сверху, б – вид сбоку

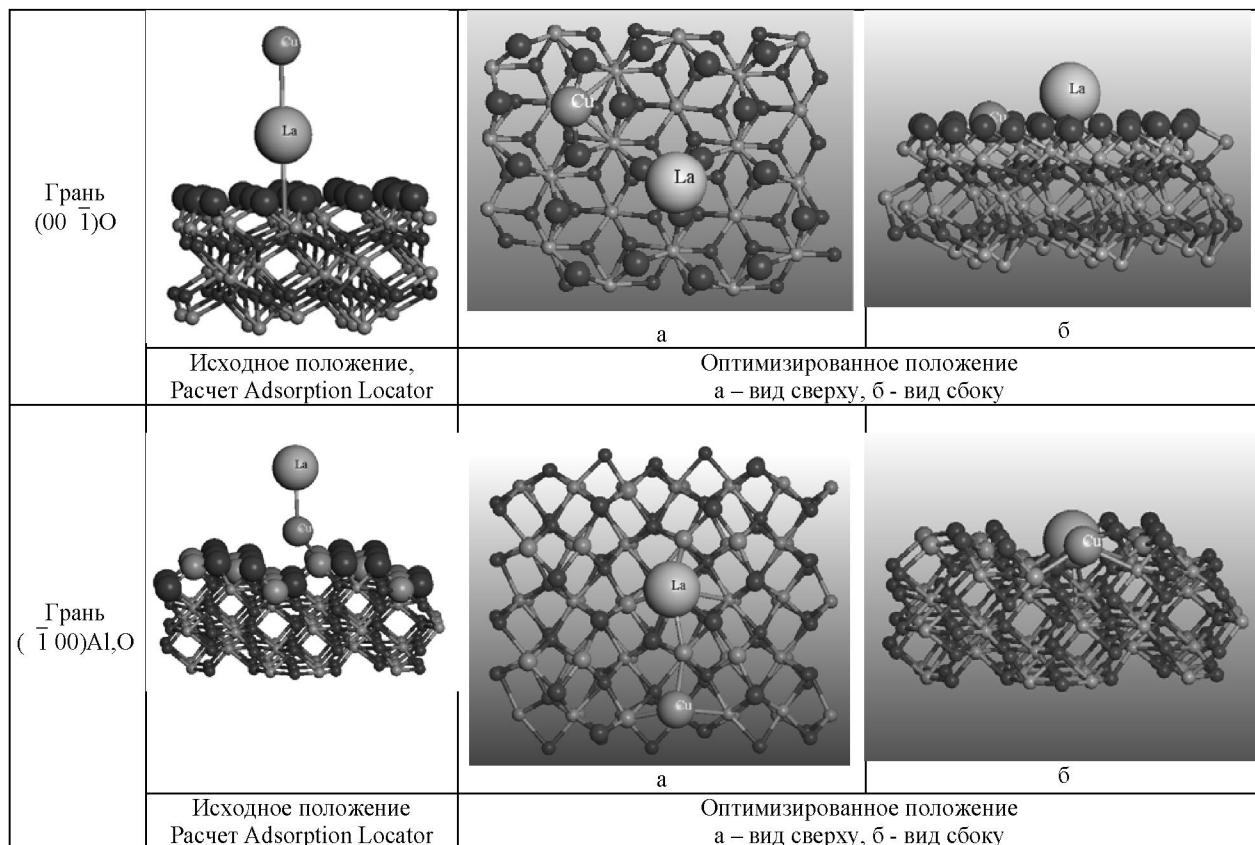


Рисунок 5 – Исходное и оптимальное положение атомов кластера Cu-La на гранях $(00\bar{1})$ O и $(\bar{1}00)$ AlO

На рисунке 5 показаны результаты расчета адсорбции кластера Cu-La на фрагментах поверхности граней $(0\ 0\ \bar{1})O$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$. Приведено исходное положение кластеров Cu - La на гранях $(0\ 0\ \bar{1})O$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$, полученное с помощью модуля Adsorption Locator. В результате квантово-химической оптимизации атом меди мигрирует к активному центру C1 и занимает место на стенке октаэдрической пустоты. Атом лантана занимает центр C3.

Поверхностные атомы O грани $(0\ 0\ \bar{1})O$ и поверхностные атомы O, Al грани $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ имеют увеличенный диаметр.

На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ кластер Cu-La направлен по перпендикуляру к плоскости. При оптимизации геометрии в квантово-химическом расчете атомы Cu-La занимают положение между атомами алюминия в центрах C4.

В таблице приведены теплоты стабилизации атомов Cu,La и двухатомного кластера на гранях $(0\ 0\ \bar{1})O$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ монокристалла $\alpha-Al_2O_3$, рассчитанные полуэмпирическим методом PM6, который хорошо воспроизводит величины термохимических параметров. Как следует из таблицы 1, теплота адсорбции атомов Cu, La и кластера Cu-La на грани $(0\ 0\ \bar{1})O$ выше, чем на грани $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$. При взаимодействии с поверхностным слоем кислорода, занимая катионные вакансии, атомы металла окисляются, что дает выигрыш в энергии. На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ атомы Cu, La встраиваются в цепочку катионов Al, образуя дефекты внедрения. Они также отдают часть электронной плотности носителю, но в меньшей степени, чем при «заличивании» катионных вакансий.

Результаты квантово-химического расчета фрагментов поверхности граней $(0\ 0\ \bar{1})O$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ с "нанесенными" кластерами Cu и La методом PM6

Грань	$(0\ 0\ \bar{1})O$	$(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$	$(0\ 0\ \bar{1})O$	$(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$	$(0\ 0\ \bar{1})O$	$(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$
Кластер	Cu ₁	Cu ₁	La ₁	La ₁	Cu-La	Cu-La
E _{tot(supermol)} , а.е.	-0.75581	-1.033743	-1.74238	-5.46090	-4.51107	-7.45677
E _{tot(support)} , а.е.	-0.67954	-1.07729	-0.22730	-4.64841	-3.38556	-6.36982
E _{tot(clust)} , а.е.	+0.12860		+0.12015		+0.12106	
ΔE а.е. э.в. ккал/моль	0.204878 5.575 +128.6	0.0850556 2.314 +53.4	1.6352274 44.494 +1026.4	0.9326432 25.377 +585.4	1.2465628 33.919 +782.5	1.2080051 32.869 +758.3
ΔQ _e	+0.641	+0.280	+0.689	+0.446	Cu 1.270 La 0.778	Cu 0.198 La 0.283

$\Delta E_{ads} = E_{tot(supermol)} - E_{tot(clust)} - E_{tot(support)}$.

ΔE_{ads} - энергия адсорбции; E_{tot(supermol)} - полная энергия "супермолекулы", представляющей фрагмент поверхности с кластером металла; E_{tot(clust)} - полная энергия кластера; E_{tot(support)} - полная энергия фрагмента поверхности носителя.

В таблице приведены теплоты стабилизации атомов Cu,La и двухатомного кластера на гранях $(0\ 0\ \bar{1})O$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ монокристалла $\alpha-Al_2O_3$, рассчитанные полуэмпирическим методом PM6, который хорошо воспроизводит величины термохимических параметров. Как следует из таблицы 1, теплота адсорбции атомов Cu, La и кластера Cu-La на грани $(0\ 0\ \bar{1})O$ выше, чем на грани $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$. При взаимодействии с поверхностным слоем кислорода, занимая катионные вакансии, атомы металла окисляются, что дает выигрыш в энергии. На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ атомы Cu, La встраиваются в цепочку катионов Al, образуя дефекты внедрения. Они также отдают часть электронной плотности носителю, но в меньшей степени, чем при «заличивании» катионных вакансий.

Таким образом, полученные результаты показывают, что на поверхности кристаллитов оксидного носителя атомы металла образуют активные центры разного типа в зависимости от индексов грани, выходящей на поверхность поликристаллического зерна.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смоликов М.Д., Белый А.С., Удрас И.Е., Кир'янов Д.И.. Дизайн распределения активного компонента по порам в катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки // Рес. хим. ж. (Ж. Рес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2007. - т.Л1. - №4. -С.48-56.
- [2] Тузиков Ф.В., Бекк И.Э., Тузикова Н.А., Бухтияров В.И.. Новый метод оценки дисперсности нанесенных металлических наночастиц и степени их взаимодействия с матрицами-носителями // Журнал структурной химии. - 2010. - Том 51. - С.87-816.
- [3] Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. - Новосибирск: Наука. 1984. - 246 с.
- [4] Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., W. A. G. III, and Skiff W. M. UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - 114. - P.10024-10035.
- [5] Шлыгина И.А., Чанышева И.С., Мусаев Б.К., Бродский А.Р.. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы - зонда CO на кристаллографических поверхностях моноокристалла α -Al₂O₃ // Известия НАН РК Серия химическая. - 2014. - №4. - С.43-49.
- [6] Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Мусаев Б.К. Шаповалов А.А. Квантово-химическое моделирование катализаторов, активных в нефтехимическом синтезе. I. Локализация малых кластеров Rh, Pd на гранях моноокристалла α -Al₂O₃. // Известия НАН РК Серия химическая. - В печати.
- [7] Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. // Phys. Rev. - 1965. - 140. - P. A1133-A38.
- [8] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. // J. Chem. Phys. - 1997. - 107. - P. 8554-60.
- [9] Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. // J. Chem. Phys. - 1989. - 90. - P.1007-1023.
- [10] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi RNormand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazeyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

REFERENCES

- [1] Smolikov M.D., Belyy A.S., Udras I.Ye., Kir'yanov D.I.. Dizayn raspredeleniya aktivnogo komponenta po poram v katalizatorakh gidrokataliticheskikh protsessov neftepererabotki . Ros . khim . zh . (ZH. Ros khim .. Ob - va im . D.I. Mendeleyeva), **2007**, 51, 48-56 (in Russ.)
- [2] Tuzikov F.V., Bekk I.E., Tuzikova N.A., Bukhtiyarov V.I.. Novyy metod otsenki dispersnosti nanesennykh metallicheskikh nanochastits i stepeni ikh vzaimodeystviya s matritsami - nositelyami . Zhurnal strukturnoy khimii . **2010**, 51,7 - 16 (in Russ.).
- [3] Davydov A.A. IK - spektroskopiya v khimii poverkhnosti okislov. *Novosibirsk. Nauka*, **1984**, 246 p. (in Russ.).
- [4] Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., W. A. G. III, and Skiff W. M., UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024-10035.
- [5] Shlygina I.A., Chanyshева I.S., Musaev B.K., A.R.Brodskii Quantum-chemical modeling of CO adsorption on the faces of α -Al₂O₃ mono-crystal. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskaya*. **2014**, 4, 43-49. (in Russ.). (in Russ.)
- [6] Shlygina I.A., A.R.Brodskii, Musaev B.K., Shapovalov A.A. Quantum-chemical modeling of Rh, Pd small clusters adsorption on the faces of α -Al₂O₃ mono-crystal. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskay*. V pechat. (in Russ.).
- [7] Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133-A1138.
- [8] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554-8560.
- [9] Dunning T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007-1023.
- [10] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi RNormand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazeyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.

МҰНАЙ-ХИМИЯ СИНТЕЗІНДЕГІ БЕЛСЕНДІ КАТАЛИЗАТОРДЫ

КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ.

П. а-Al₂O₃ МОНО КРИСТАЛДЫҢ ЖИЕКТЕРІНДЕГІ Cu, La ҚИШІ КЛАСТЕРЛЕРІДІ ОҚШАУЛАУ

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, И. С. Чанышева, Б. К. Мусаев

"Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты" АҚ,
Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: кванттық химия есептеулері, гетерогенді катализатор жүйелері.

Аннотация. а-Al₂O₃ монокристалдының (00 1)O және (1 00)Al,O жиектеріндегі адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelrys программа пакеті) колданып, Cu, La атомдары және Cu, La екі атомдық биметалл кластерлері бар адсорбция модельдері құрылған. Адсорбатпен тиісті қырлар бетіндегі үзінділеріне кванттық-химиялық есептеулер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті).

Адсорбат үзінділер жүздерін PM6 әдісі арқылы геометриясы оңтайландырылған, содан кейін табылған құрылымдарды B3LYP функционалды бар DFT әдісін қолданып, LanL2DZ базис ішінде есептеу жүргізілген. а-Al₂O₃ монокристалдының (00 1)O және (1 00)Al,O а- Al₂O₃ жиектеріндегі Cu, La атомдары және Cu, La екі атомдық биметалл кластерлерінің адсорбция пішіні анықталған.

Көрсеткендегі, табылған модельдер ішіндегі адсорбция орталығы және адсорбат қасиеттері, қай бетте жүзеге асырылып жатқанына байланысты.