

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 104 – 109

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF Rh, Pd SMALL CLUSTERS ADSORPTION ON THE FACES OF α -Al₂O₃ MONO-CRYSTAL

I. A. Shlygina, A. R. Brodkii, B. K. Musaev, A. A. Shapovalov

“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 Rh, Pd atoms and clusters 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). The structures were optimized by means of molecular mechanics. Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with Rh, Pd atoms and clusters. The geometry of Rh, Pd atoms and clusters 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 Rh, Pd atoms and clusters 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 Rh, Pd atoms and clusters depends on the face.

УДК 530.145;542.971.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, АКТИВНЫХ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.

**I. ЛОКАЛИЗАЦИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ Rh, Pd
НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА α -Al₂O₃**

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, Б. К. Мусаев, А. А. Шаповалов

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 и кластеров металлов Rh, Pd на гранях (00 1)O и (1 0 0)Al₂O монокристалла α -Al₂O₃ с применением методов численного моделирования (лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). Проведена оптимизация их геометрии методом молекулярной механики. 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 и кластеров металлов Rh, Pd на фрагментах граней (00 1)O и (1 0 0)Al₂O α -Al₂O₃. Показано, что в рамках полученных моделей адсорбции свойства адсорбата зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция.

Моделирование современных нанесенных катализаторов нефтехимической промышленности может осуществляться на разных уровнях - от уравнений кинетики реакций до молекулярного дизайна[1-3]. При этом разработка моделей на молекулярном уровне требует определенных представлений о строении оксидного носителя [4, 5].

В работе модели поверхности кристаллита $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были представлены поверхностным слоем разных граней идеального кристалла. Предполагалось, что поверхность кристаллита граничит с вакуумом. Исследовалась адсорбция атомов и малых кластеров металлов Rh, Pd на гранях $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$. Методики построения модели элементарной ячейки оксида алюминия и поверхности выбранных граней, описаны в [6].

Определение наиболее выгодных положений атомов и кластеров металлов над поверхностью граней $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ проводилось в рамках метода молекулярной механики (МММ) для периодических структур. Для расчетов использовались модули Forcite, Adsorption Locator из лицензионного программного пакета Material Studio, фирмы Accelrys. Для поиска минимумов на многомерных потенциальных поверхностях, соответствующих наиболее вероятным формам

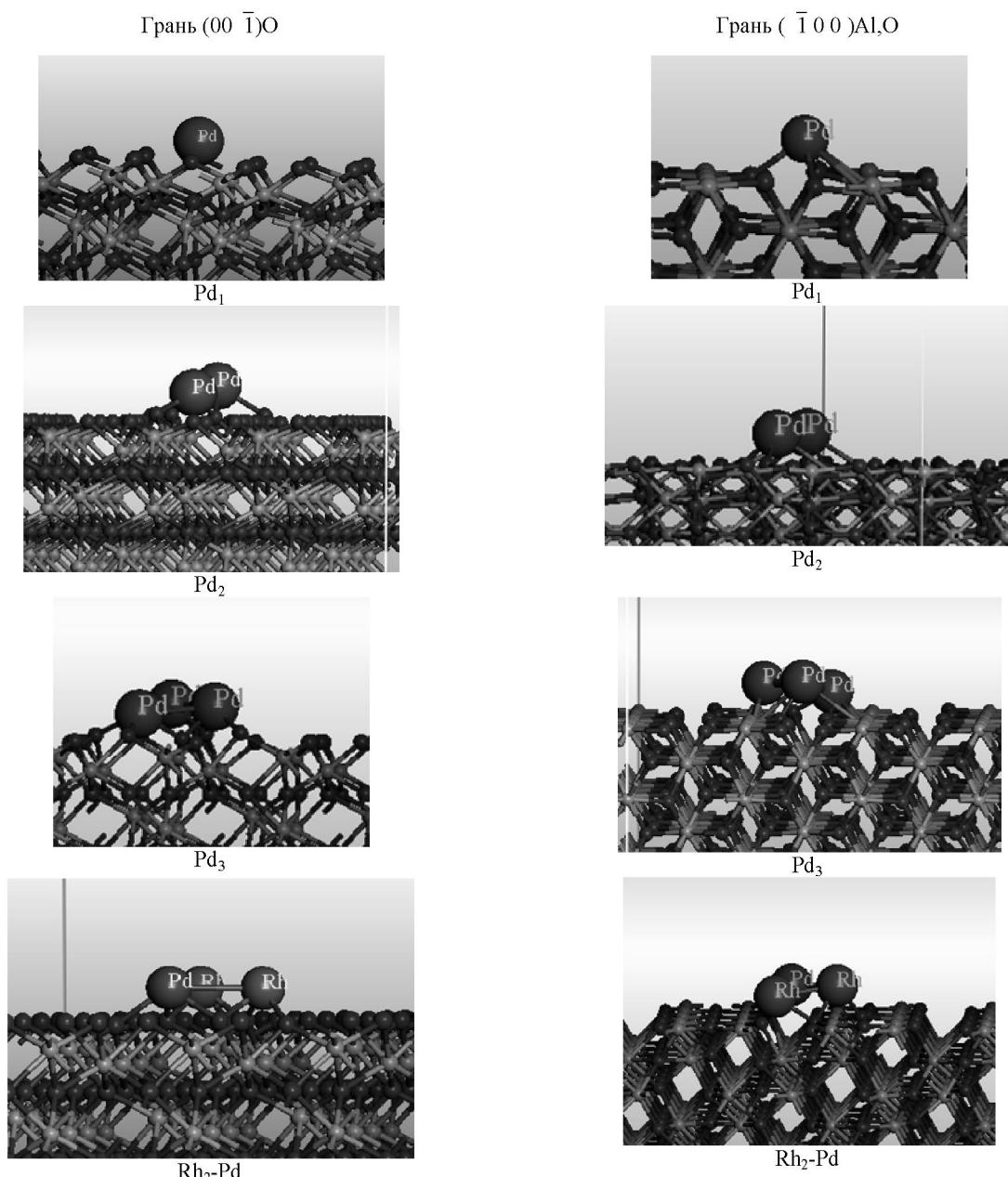


Рисунок 1 – Наиболее вероятные центры адсорбции атомов и кластеров Pd и Rh на различных гранях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по результатам расчета с помощью модуля Adsorption Locator

адсорбции, в модуле Adsorption Locator используется метод Монте-Карло на базе МММ. В расчетах использовалось силовое поле Universal [7]. Оно включает гармонические потенциалы, характеризующие действие сил при изменении длин связей, валентных и диэдриальных углов. Невалентные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) описываются при помощи потенциала Леннард-Джонса и электростатического потенциала, для которого в рассматриваемых периодических структурах используется суммирование по Эвальду. Заряды на атомах решетки для учета электростатических взаимодействий получены из расчета фрагмента решетки квантово-химическим методом HF/6-31G(d,p) с использованием комплекса программ Gaussian-09 [8]. Расчет зарядов на атомах биметаллических кластеров Rh-Pd проводился методом B3LYP/LanL2DZ [9, 10].

Для поиска возможных конфигураций, возникающих при адсорбции, в модуле Adsorption Locator используется процедура "отжига". В результате расчетов определены наиболее вероятные формы адсорбции кластеров, которые показаны на рисунке 1.

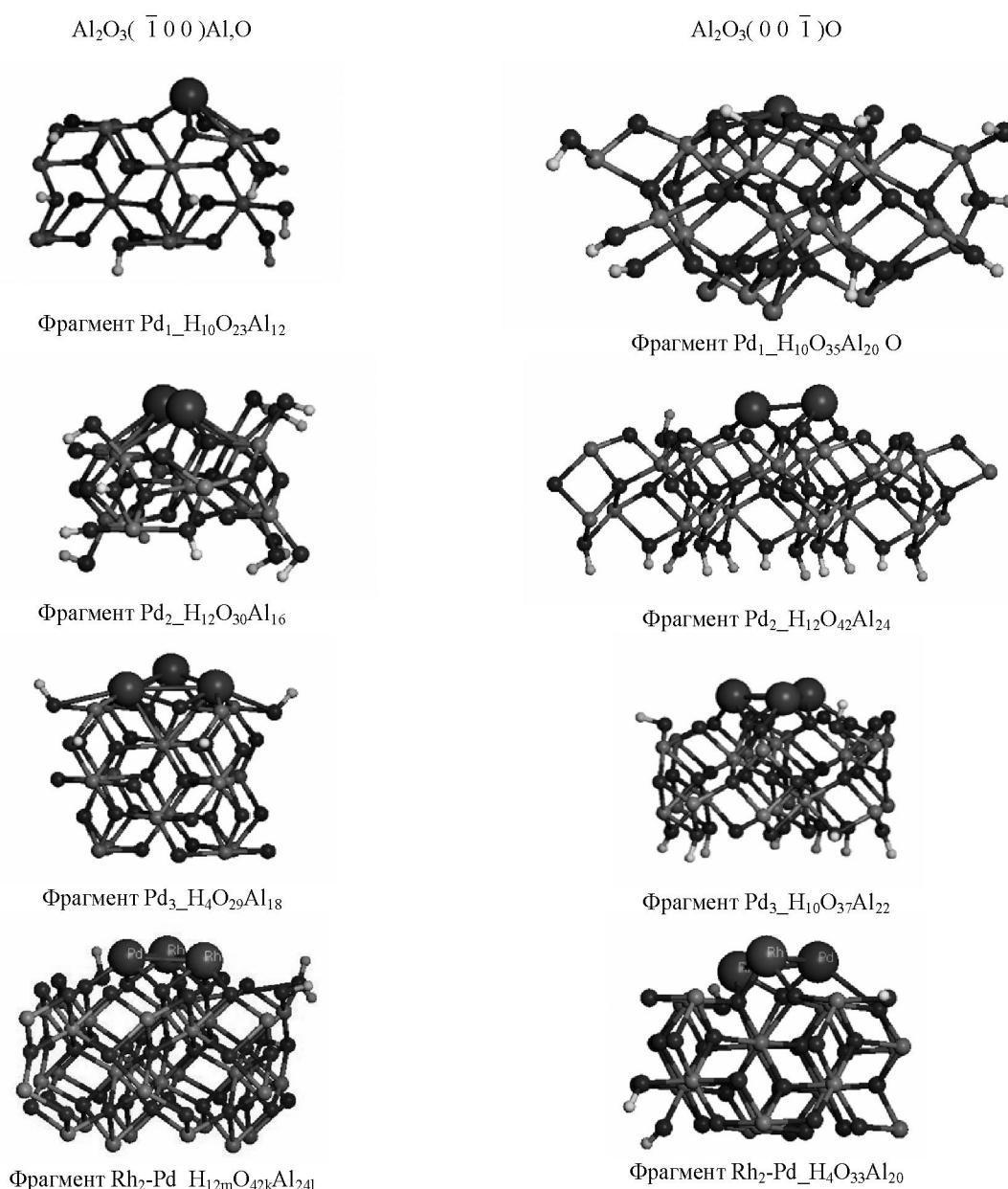


Рисунок 2 – Модели кластеров Rh, Pd на фрагментах граней $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

В идеальном кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ плоскость $(00\bar{1})$ можно провести, смещающая параллельно самой себе, через плотноупакованный слой атомов и кислорода или через центры атомов алюминия, занимающих октаэдрические пустоты над или под этим плотноупакованным слоем. Здесь рассматривается ситуация, когда поверхность грани $(00\bar{1})$ покрыта атомами кислорода. Следовательно, атомы нанесенного металла взаимодействуют с анионами кислорода. Плоскость $(\bar{1}00)$ всегда проходит через атомы кислорода и алюминия, т.е. на поверхности присутствуют как катионы алюминия, так и анионы кислорода.

Для проведения квантово-химических расчетов с оптимизацией геометрии кластеров на поверхности граней построены «супермолекулы», включающие фрагменты поверхностей $(00\bar{1})\text{O}$; $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ и кластеры Rh, Pd. Из периодических структур произвольно вырезались фрагменты поверхностей с адсорбированными атомами или кластерами. Размер фрагмента выбирался так, чтобы окружение кластеров сохранялось во второй и третьей координационной сфере, а количество атомов алюминия и кислорода было близко к стехиометрическому. «Оборванные» валентности закрывались атомами водорода. Полученные структуры «супермолекул» приведены на рисунке 2.

Оптимизация геометрии кластеров металлов над фрагментом поверхности грани с фиксированной геометрией проводилась в рамках полуэмпирического квантово-химического метода PM6 (лицензионный программный пакет Gaussian-09 [8]). Для полученных оптимизированных структур проведены расчеты без дополнительной оптимизации методом функционала матрицы плотности с гибридным функционалом B3LYP [9] и базисом LANL2DZ [10].

Как следует из таблицы 1, энергии адсорбции металлических кластеров выше на поверхности грани $(00\bar{1})\text{O}$. Перенос электронной плотности происходит от кластера к поверхности, при этом заряды на кластерах составляют примерно половину от заряда электрона на каждый атом металла. Это связано с тем, что на данной грани атомы металла взаимодействуют с атомами кислорода. На грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ атомы кластера могут взаимодействовать как с атомами кислорода, так и с атомами алюминия.

Энергии адсорбции для этой грани в 2-3 раза меньше соответствующих величин для грани $(00\bar{1})\text{O}$. Для кластера Pd₃ на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ получено метастабильное состояние с $\Delta E_{ads} = -48,2$ ккал/моль, т.е. термодинамически существование такого кластера на этой грани менее выгодно, чем раздельное существование фрагмента грани и кластера.

Расчет показывает, что для атомов металла, связанных с атомами алюминия, перенос электронной плотности происходит с фрагмента грани на кластер. Суммарные заряды кластеров на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ положительны, но имеют разные знаки для атомов в кластере, и существенно ниже, чем заряды соответствующих кластеров на грани $(00\bar{1})\text{O}$. Для кластера Pd₃ на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ суммарный заряд отрицателен.

Результаты квантово-химического расчета фрагментов поверхности граней $(00\bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ с «нанесенными» кластерами Rh, Pd методом DFT (B3LYP/LANL2DZ)

Грань	$(00\bar{1})\text{O}$			
Кластер	Pd ₁ (H ₁₀ O ₃₅ Al ₂₀)	Pd ₂ (H ₁₂ O ₄₂ Al ₂₄)	Pd _{3symm} (H ₁₀ O ₃₈ Al ₂₂)	Rh ₂ -Pd (H ₆ O ₄₈ Al ₃₂)
ΔE_{ads} , ккал/моль	168,2	222,2	244,2	336,7
Q, е	+0,427	+1,154	+1,602	+1,463
Грань	$(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$			
Кластер	Pd ₁ (H ₁₀ O ₂₃ Al ₁₂)	Pd ₂ (H ₁₂ O ₃₀ Al ₁₆)	Pd _{3symm} (H ₄ O ₂₉ Al ₁₈)	Rh ₂ -Pd (H ₁₂ O ₃₀ Al ₁₆)
ΔE_{ads} , ккал/моль	64,6	60,3	-48,2	46,9
Q, е	+0,090	+0,635	-0,379	+0,090

$\Delta E_{ads} = E_{tot}(\text{supermol}) - E_{tot}(\text{clust}) - E_{tot}(\text{support})$
 ΔE_{ads} - энергия адсорбции; $E_{tot}(\text{supermol})$ - полная энергия «супермолекулы», представляющей фрагмент поверхности с кластером металла; $E_{tot}(\text{clust})$ - полная энергия кластера; $E_{tot}(\text{support})$ - полная энергия фрагмента поверхности носителя.

Заключение. Таким образом, путем статистических расчетов на основе метода молекулярной механики для атомов и кластеров Rh, Pd определено положение над кристаллографическими поверхностями (00 $\bar{1}$)O и ($\bar{1}00$)Al₂O. Полученная геометрия атомов и кластеров над заданными поверхностями позволила построить фрагменты соответствующих граней с атомами и кластерами. Это сделало возможным квантово-химические расчеты в приближении "супермолекулы". Проведена оптимизация положения атомов и кластеров Rh, Pd на различных гранях α -Al₂O₃ полуэмпирическим квантово-химическим методом PM6. Последующий расчет в приближении функционала матрицы плотности с потенциалом B3LYP в базисе LanL2DZ показал, что энергии адсорбции аналогичных кластеров и перенос электронной плотности между поверхностью грани и кластером на разных гранях существенно различны.

Следовательно, при интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать особенности взаимодействия нанесенных металлов с различными гранями кристаллитов носителя. В свою очередь учет этих особенностей в перспективе может позволить проводить более тонкую настройку каталитических систем к конкретным задачам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Алиев Р.Р. Состояние и перспективы производства отечественных катализаторов нефтепереработки. // IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова. "Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации" / - Новосибирск 2010, С. 17
- [2] Х.Д.Хельтье, В.Зиппль, Д.Роньян, Г.Фолькерс. Молекулярное моделирование. Теория и практика. – Москва.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 318 с.
- [3] Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbuto J.R., Delannoy L., Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. // Jurnalof Catalysis. – 2006. - v.240 - P.222 - 234.
- [4] Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. - М.:Химия, 1991. - 240 с.
- [5] Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites // Catal. Rev. Sci. Eng. - 1978. - Vol. 17. - P. 31-70.
- [6] 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.
- [7] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10024-35.
- [8] 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.
- [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. - C.1007-10023.
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. // *J. Chem. Phys.*. - 1997. - 107. - C. 8554-8560.

REFERENCES

- [1] Aliyev R.R. Sostoyaniye i perspektivny proizvodstva otechestvennykh katalizatorov neftepererabotki . IV Seminar pamyati professora YU.I. Yermakova . " Molekulyarnyy dizayn katalizatorov i kataliz v protsessakh pererabotki uglevodorodov i polimerizatsii " - Novosibirsk **2010**, 17 (in Russ.).
- [2] KH.D.Khol'tye , V.Zippel' , D.Ron'yan , G.Fol'kers . Molekulyarnoye modelirovaniye . Teoriya i praktika . Moskva. Binom . Laboratoriya znanii. **2010**, 318 p. (in Russ.).
- [3] Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbuto J.R., Delannoy L., Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *Jurnalof Catalysis*. **2006**, 240, 222 - 234. (in Eng.)
- [4] Stiles Alvin B.. Catalyst Supports and Supported Catalysts. Theoretical and Applied Concepts. *M. Himija*, **1991**, 240 p. (in Russ.).

- [5] Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1978**, 17, 31-70 (in Eng.).
- [6] 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-crysta. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskaya*. **2014**, 4, 43-49 (in Russ.).
- [7] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff. UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations,. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024-10035. (in Eng.)
- [8] 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., Yazayev 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**.
- [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, 1007-23. (in Eng.).
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554-8560. (in Eng.).

МҰНАЙ-ХИМИЯ СИНТЕЗІНДЕГІ БЕЛСЕНДІ КАТАЛИЗАТОРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ. I. α -Al₂O₃ МОНО КРИСТАЛДЫҢ ЖИЕКТЕРІНДЕГІ Rh, Pd КІШІ КЛАСТЕРЛЕРІДІ ОҚШАУЛАУ.

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, Б. К. Мусаев, А. А. Шаповалов

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

Тірек сөздер: кванттық химия есептеулері, гетерогенді катализатор жүйелері.

Аннотация. α -Al₂O₃ монокристалының (00 $\bar{1}$) O және ($\bar{1}$ 00) Al, O жиектеріндегі Rh, Pd металл атомдары және Rh, Pd кластерлері бар адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelrys программа пакеті) қолданып, модельдер күрүлған. Молекулалық механика әдісімен олардың геометриясын онтайланадыру өткізілген. Адсорбатпен тиісті қырлар бетіндегі үзінділеріне кванттық-химиялық есептеулер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті). Адсорбат үзінділер жүздерін PM6 әдісі арқылы геометриясы онтайланадырылған, содан кейін табылған күрьымдарды B3LYP функционалы бар DFT әдісін колданып, LanL2DZ базис ішінде есептеу жүргізілген. α -Al₂O₃ монокристалының (00 $\bar{1}$) O және ($\bar{1}$ 00) Al, O α -Al₂O₃ жиектеріндегі Rh, Pd металл атомдары және Rh, Pd кластерлерінің адсорбция пішіні анықталған.

Көрсеткендей, табылған модельдер ішіндегі адсорбция орталығы және адсорбат қасиеттері, кай бетте жүзеге асырылып отқанына байланысты.

Поступила 29.07.2015г.