

УДК 541.128.13;665.644.26

А. В. ГАБДРАКИПОВ, Л. Б. ШАПОВАЛОВА,
Г.Д. ЗАКУМБАЕВА, А.А. ЖУРТБАЕВА, В.З. ГАБДРАКИПОВ

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ – Ru, Fe, Co, Mo и V, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ

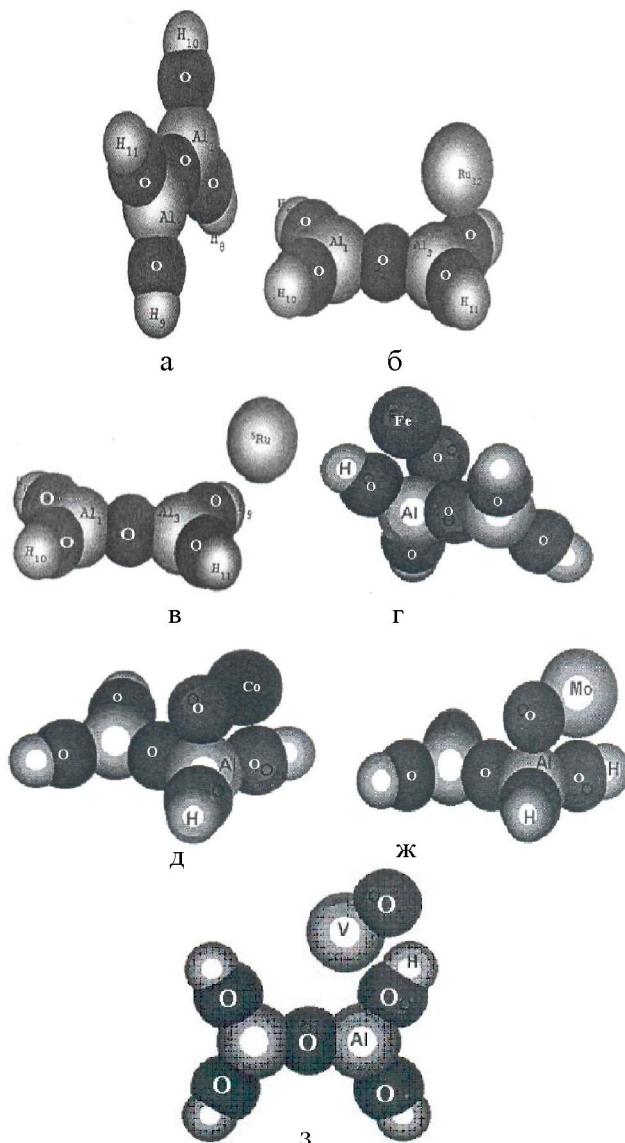
Проведено квантовохимическое исследование структуры и состояния монометаллических, нанесенных на оксид алюминия катализаторов. Рассмотрено взаимное влияние металла и носителя. В качестве моделей выбраны катализаторы M/Al₂O₃, где M= Ru, Fe, Co, Mo и V.

Каталитические моно- и полиметаллические нанесенные композиции, содержащие Ru, Fe, Co, Mo и V, используются как катализаторы во многих процессах, в том числе в синтезах на основе одноуглеродных молекул (синтез Фишера–Тропша, взаимодействие CO₂+ олефин и т.д.). Квантовохимические расчеты устойчивости, структуры и состояния компонентов моно- и полиметаллических нанесенных систем, их адсорбционной способности по отношению к участникам реакции позволяют оценить и предвидеть их поведение как катализаторов той или иной реакции.

В данной работе проведено квантовохимическое исследование структуры и состояния монометаллических Ru-, Fe-, Co-, Mo- и V-катализаторов, нанесенных на Al₂O₃. Рассмотрено взаимное влияние металла и носителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении нанесенных на Al₂O₃ Ru-, Fe-, Co-, Mo- и V-катализаторов простейшей используемой моделью является одноатомный кластер металла на фрагменте оксида алюминия с предадсорбированным водородом, в состав которого входят молекула Al₂O₃, два соседних атома кислорода и четыре атома водорода (Al₂O₅H₄). Модель фрагмента представлена на рисунке, а. Такая модель доступна для расчета неэмпирическим методом (ab initio) Хартри–Фока–Рутана [1]. Атомные волновые функции выбирались в гауссовой форме. Для сокращения размерности слайтеровского детерминанта и уменьшения вычислительной работы использовался базис SBK (Stevens-Bach-Krauss-Jasien-Gundary) [2–5], в котором электроны более глубокие, чем валентные, не участвуют в явном виде в слайтеровском детерминанте, но фигурируют в уравнении в виде псевдопотенциала

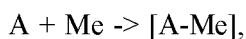


Модель фрагмента Al₂O₅H₄ (а) и адсорбция рутения и M-O структур на фрагменте Al₂O₅H₄(б–з): б – адсорбция рутения (мультиплетность 1); в – адсорбция рутения (мультиплетность 5); г – адсорбция FeO ; д – адсорбция CoO; ж – адсорбция MoO; з – адсорбция VO

или эффективного оствового потенциала (ECP – effective core potential). Этот псевдопотенциал либо строго выводится из атомных расчетов и затем аппроксимируется подходящими функциями, либо записывается в простом аналитическом виде и параметры его подгоняются методом наименьших квадратов под выбранные рассчитываемые свойства [6]. Первоначально этот метод развивался в теории твердого тела, где проблема сокращения базиса волновых функций особенно остра [7], но в работах [2–6] показана эффективность метода в молекулярных расчетах. Расчеты были выполнены с помощью программы GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [8]. Базис SBK, «зашитый» в программу, соответствует гауссовой аппроксимации валентных слейтеровских орбиталей STO 3-21G для атомов от H до Xe. Хотя применение псевдопотенциала позволяет сокращать вычислительное время, этот метод не всегда обеспечивает сходимость итерационной процедуры самосогласования, особенно в случае открытых оболочек. Поэтому первоначально была проведена полная оптимизация геометрии кластера адсорбента – $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ полуэмпирическим методом PM3 [9]. Затем эта оптимизированная геометрия кластера использовалась как стартовая для оптимизации неэмпирическим методом. Проводимая таким образом оптимизация показала, что комплекс «молекула $\text{Al}_2\text{O}_5 + \text{H}_4$ » практический плоская, с углами между Al-O-Al и H-O-Al, очень близкими к 180° , с симметрией D2h. Затем над атомом кислорода фрагмента (Al-O-Al) помещался атом металла на расстоянии около 2,5 Å. Все внутренние координаты, связанные с молекулой $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$, «замораживались», и оптимизация проводилась только по трем координатам, относящимся к атому металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены основные энергетические характеристики рассчитанных кластеров. Энергия адсорбции E_{ads} атома металла молекулой $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ вычислялась из схемы:



$$E_{\text{ads}} = E(\text{A}-\text{Me}) - E(\text{A}) - E(\text{Me}),$$

где $E(\text{A}-\text{Me})$, $E(\text{A})$, $E(\text{Me})$ – полные энергии комплекса, оксидного кластера и свободного атома металла.

Для атома Ru были проведены расчеты в том же приближении с разной мультиплетностью (см. табл. 1). Используя полные энергии E_{total} , можно вычислить энергию адсорбции кластеров на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергии адсорбции кластеров на поверхности оксида алюминия
 $E_{\text{ads}} = E\{\text{M} + \text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4\} - E\{\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4\}$

Кластеры	Ru (m1)	Ru (m5)	FeO	CoO	VO	MoO
Теплота адсорбции, ккал/моль	-146,7	-0,128	-33,959	-92,838	88,925	-14,563

Из табл. 1 и 2 видно, что высокоспиновый комплекс рутения (Ru, m1) имеет более низкую энергию. При низкотемпературной адсорбции атома металла из вакуума спин системы сохраняется. Высокая температура, сольватация, возмущение адсорбентом ослабляют запрет по спину и могут приводить к установлению равновесия состояний с разной мультиплетностью, характерного для реальных условий приготовления катализатора.

О геометрии комплекса M/ $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ можно судить по расстояниям от атому до атомов подложки и наиболее большим заселеностям связей (табл. 3, 4). В комплексе Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ рутений координирован с тремя атомами носителя и образует две прочные связи: Al-Ru ($N=0,192$) O-Ru ($N=0,121$) (см. табл. 4, рисунок, б, в). Из представленных в табл. 5 результатов расчета зарядов (по Малликену [10]) в кластере оксида алюминия и их изменения при адсорбции рутения видно, что атом металла практически не влияет на общий заряд кластера $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$, вызывая незначительное перераспределение энергии между атомами носителя: атом рутения остается практически нейтральным, атомы носителя поляризуются очень слабо.

В случае адсорбции атомов Co, Fe, V и Mo стабилизация кластеров на поверхности носителя наблюдается только для их оксидных M–O-структур. Металлические состояния отсутствуют. В этом случае атомы Co, Fe, V и Mo располагаются над атомом кислорода носителя, образуя кислородсодержащие фрагменты $\text{Fe}-\text{O}_{\text{Al}}$ ($R = 2,35\text{\AA}$, $N = 0,303$), $\text{Co}-\text{O}_{\text{Al}}$ ($R = 1,89\text{\AA}$, $N = 0,538$), $\text{Mo}-\text{O}_{\text{Al}}$ ($R = 2,42\text{\AA}$, $N = 0,247$), $\text{V}-\text{O}_{\text{Al}}$ ($R = 3,39\text{\AA}$, $N = 0,091$), где R – длина связи M–O, N – заселенность связи (табл. 4). Атомы Fe и Co координированы на меньших расстояниях, чем атомы Mo и V. При этом молибден и вана-

Таблица 1. Энергетические параметры кластеров, рассчитанные неэмпирическим методом

Энергетические характеристики, ккал	$\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$	Ru	Ru	$\text{Fe}^+\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$	$\text{CoO}^+\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$	$\text{MoO}^+\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$	$\text{VO}^+\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$	Fe-O	Co-O	Mo-O	V-O
	1	21	5	4	3	5	2				
E(tot)	-2308,69	-111676,5	-111750,6	-139910,9	-153550,4	-105342,9	-107300,1	-86617,6	-100198,3	-52069,0	-54124,7
V	-4123,62	-174908,3	-174713,0	-234038,5	-258759,0	-169320,4	-178482,4	-138519,8	-162095,9	-73729,5	-82635,6
K	1814,93	63231,1	62961,8	94127,0	105208,6	63977,5	71182,3	51902,1	61897,6	21660,5	28510,8
E(Ne)	-12493,80	-528901,5	-498498,4	-690192,9	-740514,5	-574618,3	-582313,4	-242477,0	-252460,1	-143003,3	-147904,4
E(1e)	-10678,86	-465669,8	-435536,0	-596065,9	-635305,9	-510641,5	-511131,1	-190574,8	-190562,5	-121342,9	-119393,5
E(2e)	4937,36	217028,8	201412,7	277883,5	297736,0	238952,2	237899,0	84805,9	83546,3	53078,2	51812,8
E(NN)	3432,79	136964,4	122372,7	178270,9	184019,5	166345,7	165932,0	19151,2	6817,9	16195,6	13456,0
P(ee)	4937,36	217028,8	201412,7	277883,5	297736,0	238952,2	237899,0	84805,9	83546,3	53078,2	51812,8

Примечание. E(tot) – полная энергия, V – полная потенциальная энергия, K – полная кинетическая энергия E(Ne) – энергия притяжения электронов к остовам, E(1e) – одноэлектронная энергия E(2e) – двухэлектронная энергия, E(NN) – энергия остов-остовного отталкивания, P(ee) – электрон-электронная потенциальная энергия.

Таблица 3. Расстояния между атомами $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_5$ и изменения порядков связей между атомами подложки после адсорбции Ru, FeO, CoO, MoO, VO

Параметры	$\text{Al}_1\text{-O}_2$	$\text{Al}_1\text{-O}_4$	$\text{Al}_1\text{-O}_6$	$\text{O}_2\text{-Al}_3$	$\text{Al}_3\text{-O}_5$	$\text{Al}_3\text{-O}_7$	$\text{O}_4\text{-H}_8$	$\text{O}_5\text{-H}_9$	$\text{O}_6\text{-H}_{10}$	$\text{O}_7\text{-H}_{11}$
Расстояние (A)	1,689	1,667	1,667	1,689	1,667	1,667	0,947	0,947	0,947	0,947
Порядок связи (заселенность)	0,629	0,633	0,630	0,631	0,633	0,629	0,854	0,854	0,855	0,855
Ru	0,621	0,615	0,622	0,626	0,504	0,642	0,856	0,828	0,855	0,850
FeO	0,615	0,609	0,635	0,597	0,394	0,672	0,855	0,813	0,853	0,852
CoO	0,639	0,598	0,629	0,592	0,410	0,662	0,858	0,827	0,854	0,855
MoO	0,664	0,591	0,614	0,618	0,360	0,658	0,860	0,834	0,857	0,857
VO	0,622	0,403	0,686	0,573	0,627	0,647	0,484		0,836	0,848

Таблица 4. Расстояния и порядок связей (заселенность) между M-O и M(O)-Al₂O₅H₅, где M = Ru, Fe, Co, Mo, V

Параметры		Me-O	Me-O ₁₃	Me-O ₅	Me-Al ₃	Me-O ₄	O-Al ₃	O-O ₄	O-O ₅
Ru	Расстояние (А)	----	----	2,351	2,650	----	----	----	----
	Порядок связи			0,121	0,192	----	----	----	----
FeO	Расстояние (А)	1,665	1,915	2,235	----	----	2,090	----	2,577
	Порядок связи	2,068	0,541	0,303	----	----	0,258	----	-0,053
Co	Расстояние (А)	0,0	1,895	2,209	----	----	2,091	----	----
	Порядок связи	0,0	0,538	0,262	----	----	0,276	----	----
Mo	Расстояние (А)	1,723	1,822	2,423	----	----	2,037	----	----
	Порядок связи	2,040	1,412	0,247	----	----	0,322	----	----
V ₀	Расстояние (А)	1,925	1,593	3,339	----	2,344	----	2,793	----
	Порядок связи	0,828	1,861	0,091	----	0,715	----	-0,089	----

Таблица 5. Рассчитанные заряды (по Малликецу) в кластере оксида алюминия и их изменения при адсорбции металлов

Кластеры	Заряд на атомах в кластере												
	Al ₁	O ₂	Al ₃	O ₄	O ₅	O ₆	O ₇	H ₈	H ₉	H ₁₀	H ₁₁	Me ₁₂	O ₁₃
Al	1,8403	-1,2637	1,8396	-0,9610	-0,9607	-0,9613	-0,9609	0,3572	0,3569	0,3569	0,3567		
Ru+Al	1,8666	-1,2588	1,8119	-0,9669	-0,9607	-0,9643	-0,9521	0,3562	0,3817	0,3562	0,3561	-0,0259	
FeO+Al													
FeO	1,8550	-1,2619	1,7768	-0,9708	-0,9284	-0,9615	-0,9417	0,3521	0,3530	0,3573	0,3466	0,6045	-0,5811
CoO+Al													
CoO	1,8640	-1,2586	1,8125	-0,9688	-0,9153	-0,9619	-0,9380	0,3521	0,3629	0,3555	0,3467	0,4983	-0,5495
MoO+Al													
MoO	1,8581	-1,2419	1,7885	-0,9687	-0,9412	-0,9643	-0,9349	0,3486	0,3568	0,3516	0,3406	0,8569	-0,8500
VO+Al													
VO	1,9039	-1,2561	1,7479	-0,9637	-0,9420	-0,9643	-0,9428	0,3677	0,3960	0,3648	0,3866	0,7275	-0,8255
												0,5486	-0,5486

дий, предпочтительно адсорбируясь в оксидной форме, сохраняют высокую заселенность связи, характерную для исходного М-О- комплекса: N=1,41 и N=1,86 соответственно (табл. 3-5). Если оксиды кобальта, железа и молибдена имеют два контакта с поверхностью подложки (плоский характер адсорбции), то адсорбция V-О близка к вертикальной, образуя связь с $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ через исходный атом кислорода (см. рисунок, г-з). Адсорбция оксидов металлов приводит к незначительному перераспределению электронной плотности внутри оксида алюминия. Заряд на атомах металла положителен, причем на железе отмечается небольшое уменьшение заряда, а на Co, Mo и V – увеличение.

По величине заселенности связей Me- $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$ и M-О можно оценить возможность восстановления металла на поверхности. Следует отметить, что у Fe, Co, Mo и V более высокое средство к кислороду подложки, по сравнению с Ru, что должно препятствовать восстановлению металлов на поверхности. Вероятность восстановления будет уменьшаться в ряду: Ru > Co > Fe > Mo.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фузинаага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 462 с.
2. Hay P. J., Wadt W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculation. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg //J. Chem. Phys. 1985. V. 82, N 1. P. 270-283.
3. Wadt W.R., Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculation. Potentials for main group elements Na to Bi // J. Chem. Phys. 1985. V. 82, N 1. P. 284-298.
4. Hay P. J., Wadt W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculation. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 299-310.
5. Gundari T.R., Stevens W.J. Effective core potential methods for lanthanides. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, N 7. P. 5555-5565.
6. Melius C. F., Goddard W. A. Ab initio effective potentials for used in molecular quantum mechanics // Phys. Rev. A, 1974. V. 10. N 5. P. 1528-1540.
7. Абаренков И.И., Братцев И.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989. 304 с.
8. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1978. 560 с.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boats J.A., Elbert S.T., Gordon M.S. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347-1363.
10. Mulliken R.S. Electronic population analysis LCAO-MO molecular wave function //J. Chem. Phys. 1955. V.23, N 10. P. 1833-1842.

Резюме

Алюминий оксидінен қондырылған монометалды катализаторлардың құрылымы мен күйі квантты-химиялық әдіспен зерттелді. Металл мен қондырғыш арасындағы өзара әсері қарастырылды. Көрсеткіш ретінде $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ (мұнда M– Ru, Fe, Co, Mo және V) катализаторлары алынды.

Институт органического
катализа и электрохимии
им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы

Поступила 03.03.2006 г.