

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

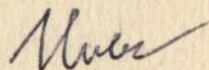
На правах рукопису
УДК 541.183.2:539.192

ІЛЬЧЕНКО Микола Миколайович

КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ЛЬДІСОБ'ЄДНИХ КИСЛОТНИХ ЦЕНТРІВ
 α - Al_2O_3 ТА АЛЕКСИЛІКАТІВ

02.00.18 - хімія, фізика і технологія поверхні

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук



КИЇВ - 1993

Дисертацією в рукописі

Робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського АН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор,
член - кореспондент АН України
Гончарук Владислав Володимирович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук
Брьоменко Ганна Михайлівна

кандидат хімічних наук, доцент
Зубенко Олександр Іванович

Провідна організація: Інститут біоорганічної хімії та
нафтохімії АН України, м. Київ

Захист відбудеться "28" листопада 1993 року о 14 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д.016.62.01 в МНТК "Хімія
поверхні" АН України, 252022, м. Київ, пр. Науки, 31.

С дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії
поверхні АН України, 252022, м. Київ, пр. Науки, 31.

Автореферат розісланий "27" вересня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Г.П. Приходько
Приходько Г.П.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00802398 (U)

Актуальність роботи. Адсорбційні та каталітичні властивості оксиду алюмінію визначаються головним чином льюїсівськими кислотними центрами (ЛКЦ) – координаційно ненасиченими атомами алюмінію. В останні роки хімічна природа таких центрів все частіше стає предметом квантовохімічних досліджень. Використовуваний для цього молекулярний підхід (кластерне наближення) добре зарекомендував себе при описуванні фізико-хімічних властивостей відомих за будовою центрів поверхні і внутрішніх фрагментів ґраток оксидів, наприклад гідроксильованих цеолітів та силікагелю. Задача квантовохімічної інтерпретації адсорбційних властивостей оксиду алюмінію має специфічне утруднення – відсутність надійних даних про будову льюїсівських центрів. Більшість попередніх квантовохімічних досліджень виконано в рамках припущення, що будова поверхневого шару атомів оксиду несуттєво відрізняється від будови його об'єму (модель "жорсткої" поверхні). Однак такий підхід не завжди є виправданим. Так, наприклад, для цеолітів передбачена теоретично та підтверджена експериментально наявність суттєвої перебудови активного центру під дією молекули адсорбату.

Метов даної роботи є розробка квантовохімічних моделей для теоретичного дослідження льюїсівських кислотних центрів оксиду алюмінію та алюмосилікатів, а також моделювання елементарних актів адсорбції на центрах такого типу в рамках моделей, які допускають перебудову поверхневого шару атомів.

Наукова новизна. В роботі вперше виконані квантовохімічні розрахунки геометричної будови ЛКЦ ідеальної дегідроксильованої альфа-модифікації оксиду алюмінію. Проведено систематичне дослідження геометричних та енергетичних характеристик цих центрів, а також їх комплексів з молекулами адсорбату. Встановлено наявність глибокої перебудови геометрії ідеальної дегідроксильованої поверхні у відсутності адсорбату та під дією адсорбованої молекули води. Виконано дослідження ЛКЦ алюмосилікатів в рамках розширених кластерних моделей, які враховують жорсткість кремнійкисневого каркасу. Розроблена квантовохімічна програма для розрахунку адсорбційних комплексів на ЕОМ ЕС та ПЕОМ IBM PC AT-286, AT-386.

Практичне значення. Результати, одержані в роботі, поглиблюють сучасні уявлення про природу і кислотно-основні властивості поверхні оксиду алюмінію.

Розроблено варіант квантовохімічної програми GEOMO для вирішення в рамках кластерного наближення задач, котрі пов'язані з

моделюванням як об'єму так і поверхні твердого тіла, а також вивчення процесів адсорбції. Цей варіант програми має такі нові можливості: а) суттєво зменшено об'єм оперативної пам'яті, необхідний для виконання програми; б) поліпшено збіжність методу СУП і реалізовано більш швидкі способи діагоналізації фокіану; в) введено в розрахункову схему псевдотомі р'яного типу; г) реалізовано наближення МЧДП/3-ВЗ для розрахунку систем з водневими зв'язками; д) реалізовано інші способи введення вихідних даних і можливість роботи з пакетом молекулярної графіки.

Апробація роботи і публікації. Основні результати роботи доповідались на 6 Всесоюзній нараді "Високотемператур. химия силикатов и оксидов" (м. Ленінград, 1988 р.), на конференції з квантової хімії твердого тіла (м. Рига, 1990 р.), на X Всесоюзній нараді з квантової хімії (м. Рязань, 1991 р.), на Першій Всесоюзній конференції з теоретичної органічної хімії (м. Волгоград, 1991 р.), на IV Міжнародному симпозіумі "Theoretical approach to catalysis at interfaces" (м. Краків, Польща, 1992 р.).

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури (183 найменувань). Вона викладена на 141 сторінках машинописного тексту і містить 11 таблиць та 21 рисунок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступній частині вмотивована актуальність проведеного дослідження, сформульована мета роботи.

В першому розділі подається короткий опис напівемпіричного методу розрахунку молекул МЧДП/3, викладено огляд літератури з реалізацією кластерного наближення в рамках квантовохімічного методу розрахунку СУП МО ЛКАО; дані про експериментальні та теоретичні дослідження поверхні оксиду алюмінію та алюмосилікатів. Основна увага при аналізі літератури для цих оксидних систем приділяється аналізу робіт по вивченні їх львівської кислотності.

Другий розділ присвячений опису структури і можливостей квантовохімічної програми GEOMO, модифікованої для вирішення задач про тверде тіло в рамках кластерного наближення і розрахунку адсорбційних комплексів. Він торкається питань, котрі пов'язані з особливостями розподілу пам'яті в даній версії програми і її компіляції; діагоналізації фокіану і проблеми збіжності методу СУП; введенню в розрахункову схему псевдотомів р'яного типу; реалізації процедури розрахунку систем з водневими зв'язками; розрахунку частот коливань і термодинамічних параметрів; версії

програми для комп'ютерів серії ЕС, АТ.

Третій розділ присвячено кластерним квантовохімічним моделям гіпервалентного координаційного оточення атомів в структурі оксидів алюмінію. Дослідження виконано в рамках кластерного наближення з двома різними підходами до врахування граничних умов: моделі одновалентних "псевдоатомів" (ОПА), якими наскічують оборвані зв'язки, і незарядженої іонної моделі (НІМ), в рамках якої формально оборвані зв'язки залишаються ненасиченими, а електронейтральність кластеру забезпечується шляхом введення необхідної кількості точкових зарядів, які компенсують заряд кластеру. Розрахунки виконано методом СУП МО ЛКАО в наближенні МЧНДП/3.

В рамках моделі ОПА використовувались два типи граничних атомів: атоми водню, одноорбітальні псевдоатоми алюмінію з головним квантовим числом $n=3$ (Т). Послідовне застосування правил підбору для потенціалів іонізації (I_B^T) потребує введення різних I_B^T для кожного типу координації атому Al. В першому наближенні ними використано середні значення I_B^T , яке дорівнює $(1/4)I_B^{Al} + (3/4)I_B^T$. При цьому припускалось, що відхилення від нього I_B^T для інших координаційних чисел (КЧ) будуть невеликими і компенсуються підбором U_{SS}^T . При пошуку основного U_{SS}^T для кластерів AlO_3^T , $Al_2O_4^T$, $Al_2O_9^T$, AlO_6^T , в яких КЧ Al змінювалось від 3 до 6, накладалась умова зарядової стехіометрії оксидів алюмінію: $q_{Al} = 3q_O$. Оскільки величина U_{SS}^T мало залежить від КЧ атомів алюмінію (-9,10 (3), -8,70 (4), -8,02 (5) і -8,50 (6)), то вибрано її середнє значення $U_{SS}^T = -8,58$ еВ.

В рамках моделі НІМ на границях кластеру знаходяться атоми ксенон (O_{II}) з зарядом остову, який забезпечує електронейтральність кластеру. В цьому випадку в наближенні типу ЧНДП додатково виникає проблема модифікації стандартної величини U_{SS}^T . Раніше вона вирішувалась емпіричним підбором по праву $U_{III}^T = U_{III}^T + \Delta_{III}^T$, де Δ_{III}^T - поправка до U_{III}^T , яка пов'язана із збільшення заряду остову від Z_O до $Z_{O_{II}}$. Як випливає із теорії НДП, основний внесок в U серед членів, які залежать від Z_A і формують U_{SS}^T , вносить член $Z_A \gamma_{AA}$; в зв'язку з цим в даній роботі поправка обчислювалась так: $\Delta_{III}^T = (Z_{O_{II}} - Z_O) \gamma_{III}$.

З підбором таким чином параметрами псевдоатомів проведено порівняння геометричних характеристик ЛКЦ грані (ООО) $\alpha-Al_2O_3$, обчислених в рамках цих двох моделей. На рис. 1 (моделі А, В, Г) показана геометрична структура ЛКЦ, а в табл. 1 наведено основні

геометричні і енергетичні характеристики при різних способах врахування граничних умов. Енергія взаємодії з молекулою H_2O дорівнюють: $-11,10$ ккал/моль (атоми Н), $-3,26$ ккал/моль ('псевдоатоми' Al), $-16,60$ ('псевдоатоми' O). Близкість геометричних характеристик ЛКЦ і адсорбційних комплексів,

Таблиця 1. Геометричні та енергетичні характеристики локальних мінімумів моделей, наведених на рис. 1.

Параметр	Тип граничного атому					
	Н		Т		O _{II}	
	В	Г	В	Г	В	Г
$R_1, \text{Å}$	1,972	1,772	1,813	1,770	1,812	1,782
$R_2, \text{Å}$	0,438	0,414	0,304	0,388	0,268	0,499
$R_3, \text{Å}$	2,252	1,953	2,161	1,969	2,150	1,916
W_{Al-O}	0,633	0,801	0,584	0,750	0,558	0,706
$W_{Al...O}$	0,171	0,315	0,213	0,311	0,223	0,374

невеликий інтервал зміни енергії їх взаємодії з молекулою H_2O при різних способах врахування граничних умов не дозволяють віддати перевагу будь-якому з них. В той же час практично значно зручніше замикати обірвані зв'язки

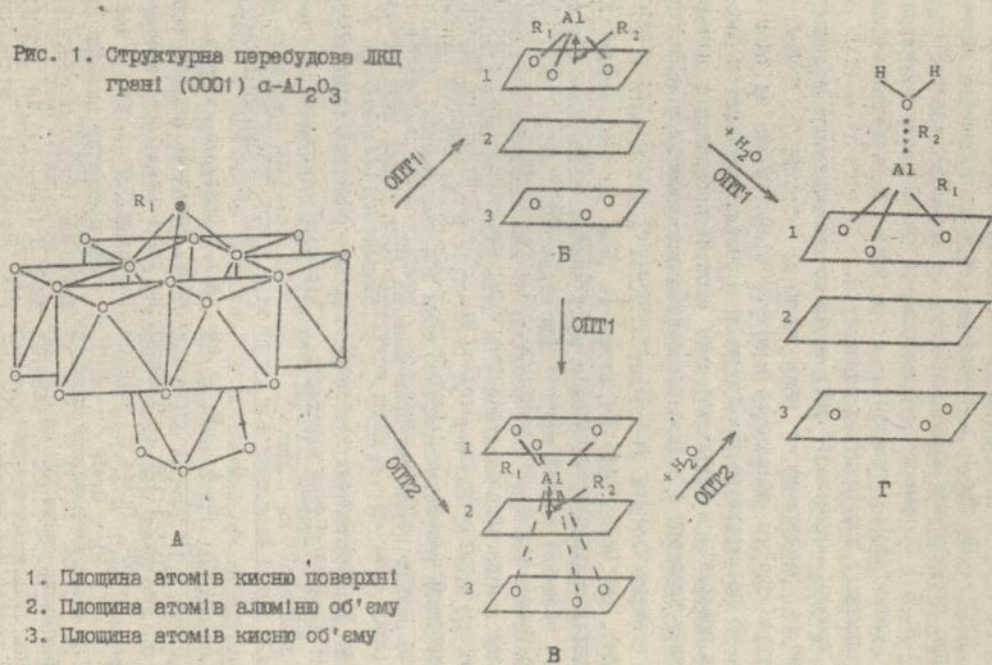
кластеру атомами водню, тому що при цьому немає необхідності підбирати параметри псевдоатомів і можна скористатися

стандартним квантовохімічним методом.

Четвертий розділ присвячений моделям ЛКЦ граней (0001), (1120) і (2240) ідеальної дегідроксильованої поверхні $\alpha-Al_2O_3$, а також розгляду механізму асоціативної і дисоціативної форм адсорбції на цих центрах молекули H_2O в рамках розрахунків, які допускають перебудову поверхні.

Моделі і метод розрахунку обірвані зв'язки замикались атомами водню з утворенням гідроксильних груп або молекул води. Стехіометричні формули кластерів для граней (0001), (1120), (2240) можна записати в такому вигляді: $Al_8O_6(OH)_{12}(H_2O)_9$, $Al_{11}O_9(OH)_{15}(H_2O)_9$, $Al_6O_{19}H_{20}$ і $Al_6O_{21}H_{24}$. Треба відзначити, що в цих структурах враховувались алімоксисневі октаедри як поверхневого шару, так і об'єму. В початковій структурі атоми Al розташовуються в центрі ідеальних октаедрів, утворених атомами O. Відстані Al - Al, Al - O і O - H дорівнювали відповідно 2,768, 1,970, і 0,9600 Å. Для грані (0001) оптимізація геометрії виконувалась в двох режимах: а) оптимізувалось тільки положення атому Al ЛКЦ; б)

Рис. 1. Структурна перебудова ЛРЦ
грані (0001) α - Al_2O_3



оптимізувались всі внутрішні координати атому Al ЛКЦ та його найближчого кисневого оточення. Ці режими названі нами відповідно ОПТ1 і ОПТ2. Для інших граней використовувався метод оптимізації ОПТ2. Грань (0001). На рис. 1 А приведена стартова геометрія кластеру, основним структурним елементом якого є алюмокисневий октаедр. На рис. 1 Б, В і Г схематично представлені геометричні структури ЛКЦ після оптимізації геометрії, а в табл. 2 наведено величини геометричних і енергетичних параметрів.

В процесі оптимізації ОПТ1 знайдено два локальних мінімуми В і В (рис. 1), в першому з яких атом Al має КЧ 3. Геометрична структура другого локального мінімуму представлена на рис. 1 В. Видно, що ця структура реалізується в результаті такої перебудови атомів поверхні, в результаті якої атом Al занурився в октаедричну порожнину кластеру і зайняв рівноважне положення на відстані 0,452 Å від площини атомів Al об'єму 1 2.262 Å від атомів O об'єму. Очевидно, що збільшення КЧ атому Al веде до енергетично більш вигідної координації, що в свою чергу знайшло відображення в більш низькій величині повної енергії для структури С рис. 1 (див. табл. 2). Величина бар'єру, який розділяє ці два локальних мінімуми, дорівнює всього 5,26 ккал/моль. Це дозволило висловити припущення про те, що атом Al без бар'єру опуститься в октаедричну порожнину. Дійсно, такий результат одержано нами при використанні оптимізації ОПТ2 (фінальна структура приведена на рис. 1 В). Отже приведені

Таблиця 2. Геометричні і енергетичні характеристики кластерів, які наведені на рис. 1^а

Структура	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$E_{tot}, \text{eВ}$
А	1,970	1,137	-9309,30
В	1,669	0,444	-9312,69
В ^{ОПТ1}	1,748	0,452	-9313,21
В ^{ОПТ2}	1,739	0,438	-9314,19
Г ^{ОПТ1}	1,724	1,928	-9655,53
Г ^{ОПТ2}	1,775	1,953	-9656,08

результати свідчать про те, що досить обмежена зміна внутрішніх координат атомів поверхні (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводить до суттєвої перебудови геометричних параметрів атомів. На жаль, наведені тут розрахунки не дають можливості вибору між режимами ОПТ1 і ОПТ2 і залишають відкритим питання про фактичне існування структури типу В (рис. 1) та бар'єру між локальними мінімумами В і В.

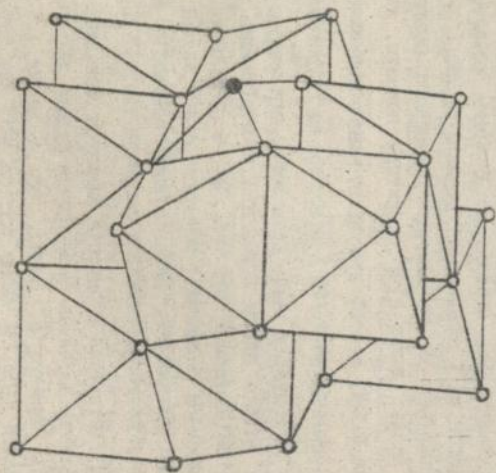
а) $E_{tot} \text{H}_2\text{O} - 341,49 \text{ eВ}$

Релаксація центру під впливом адсорбції молекули води. Процес взаємодії кластеру В рис. 1 с молекулою H_2O супроводжується

"зворотньою" перебудовою геометричної структури поверхні, в ході якої утворення зв'язку з адсорбатом призводить до розриву зв'язків з атомами кисню об'єму. Відзначимо, що геометричні параметри кластеру В (рис. 1), величина енергії взаємодії (11,10 ккал/моль при способі оптимізації ОПТ2) свідчать про те, що ми маємо справу з так званим "слабким" ЛКЦ. Для одержання додаткових даних про природу і силу ЛЦ типу В і В (рис.1) ми використовували індекси Віберга, середні значення для зв'язків $Al^{LKЦ} - O$ в структурах В, B^{OPT1} і B^{OPT2} дорівнюють 0,856, 0,656, 0,633 відповідно. Для зв'язків $Al...O$ в Γ^{OPT1} і Γ^{OPT2} вони дорівнюють 0,058 і 0,172. Видно, що утворення ЛКЦ типу В (рис.1) супроводжується появою зв'язків $Al...O$, які приблизно втричі слабкіші за ковалентні. Очевидно, що утворення нових зв'язків $Al...O$ супроводжується зменшенням льотсівської кислотності. В той же час геометричні параметри структури Γ (рис. 1) с точки зору хімічної будови утвореного адсорбційного комплексу не відрізняються від структури, яка одержана шляхом взаємодії з сильним ЛКЦ типу В (рис. 1).

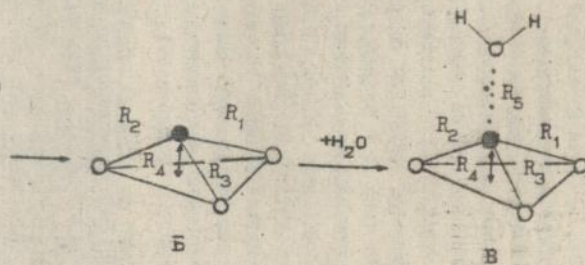
Дисоціативна форма адсорбції H_2O . Дисоціативна форма адсорбції змодельована із припущення про наявність на поверхні оксиду кислотно-основної пари центрів. Це значить, що атом кисню молекули води при дисоціації взаємодіє з атомом Al ЛКЦ, а протон молекули води переноситься до найближчого основного центру, атому кисню поверхні. Аналіз даних цієї структури показує, що атом алюмінію збільшив на 0,065 Å свої три міжатомні відстані з атомами кисню поверхні і зменшив на 0,175 Å відстань до гидроксильної групи, яка утворилась із молекули води. Крім того, він виїшов на 0,168 Å далі за площину атомів кисню поверхні, в порівнянні з структурою Γ (рис. 1). Це свідчить про те, що в результаті дисоціативної адсорбції процеси релаксації поверхні більш значні, ніж у випадку асоціативної адсорбції. Дисоціативна адсорбція виявилась більш вигідною, ніж недисоціативна, з виграшем енергії в 16,25 ккал/моль.

Грань (1120). Стартова геометрія кластеру наведена на рис.2 А. На рис.2 В наведена детальна геометрична будова ЛКЦ після оптимізації геометричних параметрів. Видно, що в цьому випадку ЛКЦ являє собою фрагмент AlO_3 , в якому катіон Al^{3+} не утворив додаткових зв'язків з атомами кисню поверхні. Вихід Al^{3+} за площину атомів кисню (параметр R_4) становить 0,419 Å. Параметри R_1 , R_2 і R_3 приймають після оптимізації геометрії значення 1,655 Å, 1,829 Å,



А

Рис. 2. Структура ЛКЦ грані (1120) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
та його комплексу з молекулою H_2O



● - АЛЮМІНІЙ ○ - КИСЕЇЬ

1,742 Å відповідно.

Взаємодія ЛКЦ з молекулою H_2O . Геометрична будова адсорбційного комплексу наведена на рис. 2 В, а відповідні параметри приймають значення: $R_1=1,691$ Å, $R_2=1,889$ Å, $R_3=1,772$ Å, $R_5=1,922$ Å. Вихід алюмінію за площину киснів поверхні (параметр R_4) дорівнює 0,625 Å. Енергія взаємодії молекули H_2O з кислотним центром такого типу становить величину 28,92 ккал/моль. Значення індексу Віберга для валентного Al-O зв'язку дорівнює 0,765, а для координаційного Al...O зв'язку 0,339. Такі значення індексів Віберга свідчать про те, що утворений координаційний зв'язок більш сильний, ніж едвалогічний зв'язок на грані (0001). Величина енергії взаємодії також свідчить про те, що в цьому випадку ми маємо справу з так званим "сильним" ЛКЦ. Крім того, розраховане значення енергії не виходить за інтервал теплот адсорбції молекули H_2O , що співстерігається експериментально (10-40 ккал/моль).

Грань (2240). Початкова геометрія для кластерів, що моделюють "одиначні" та "парні" ЛКЦ, наведена на рис. 3 А і 4 А. На рис. 3 Б і 4 Б показана геометрична структура одержаних локальних мінімумів, а в табл. 3 дано відповідні геометричні і енергетичні характеристики. Видно, що в обох випадках сталася лише незначна зміна міжатомних відстаней атомів Al ЛКЦ з атомами кисню поверхні, без утворення ними додаткових координаційних зв'язків. Треба також підкреслити, що в обох випадках певний вплив на геометричні характеристики досліджуваних систем має взаємне відштовхування катіонів Al^{+3} ЛКЦ. В "парному" центрі, завдяки специфіці геометричної будови, така взаємодія викликає зсув катіонів Al^{+3} на 0,212 Å, в порівнянні з вихідним станом, вглибину кластеру, див. рис. 3 Б, параметр R_1 . В "одиначному" центрі аналогічна зміна параметрів R_1 і R_2 (рис. 4 Б) менше і дорівнює 0,085 Å.

Взаємодія ЛКЦ з молекулою H_2O . Розглянемо спочатку взаємодію молекули H_2O з "одиначним" центром. Описане вище відштовхування атомів Al в центрі такого типу наочно видно при взаємодії його з першою молекулою H_2O . При цьому один атом Al рухається назустріч адсорбату, а другий одержує можливість поглибіше "сховатися" в об'ємі кластеру, рис. 4 Б, 4 В, табл. 3. При адсорбції наступної молекули води і другий атом Al переміщується ближче до поверхні кластеру, рис. 4 Б, 4 В. Величини енергії взаємодії дорівнюють відповідно 14,11 і 10,65 ккал/моль.

Рис. 3. Модель "одиночного" ЛКЦ грани (2240) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

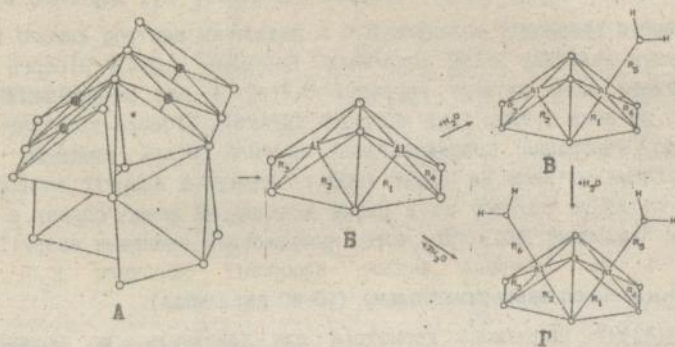
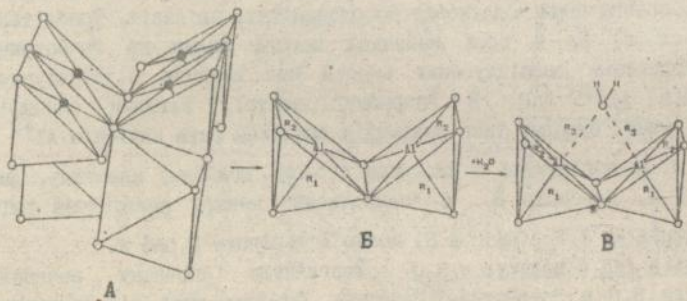


Рис. 4. Модель "парного" ЛКЦ грани (2240) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Цікавим також виявився результат дослідження адсорбції молекули H_2O на "парному" ЛКЦ. В цьому випадку молекула адсорбату має можливість взаємодіяти одночасно з двома атомами Al ЛКЦ (див. рис. 3 В), що викликає збільшення енергії взаємодії на 3-7 ккал/моль, в порівнянні з "одиначними" центрами. Процес адсорбції супроводжується лише незначним (0,049 Å) зміщенням атомів Al ЛКЦ в напрямку адсорбату, див. рис. 3 В и табл. 3. Величина енергії взаємодії, яка в цьому випадку дорівнює 17,10 ккал/моль, показує, що вона є не просто сума енергій взаємодії з "одиначними" центрами.

Таблиця 3. Геометричні та енергетичні характеристики локальних мінімумів, показаних на рис. 3 и 4.*

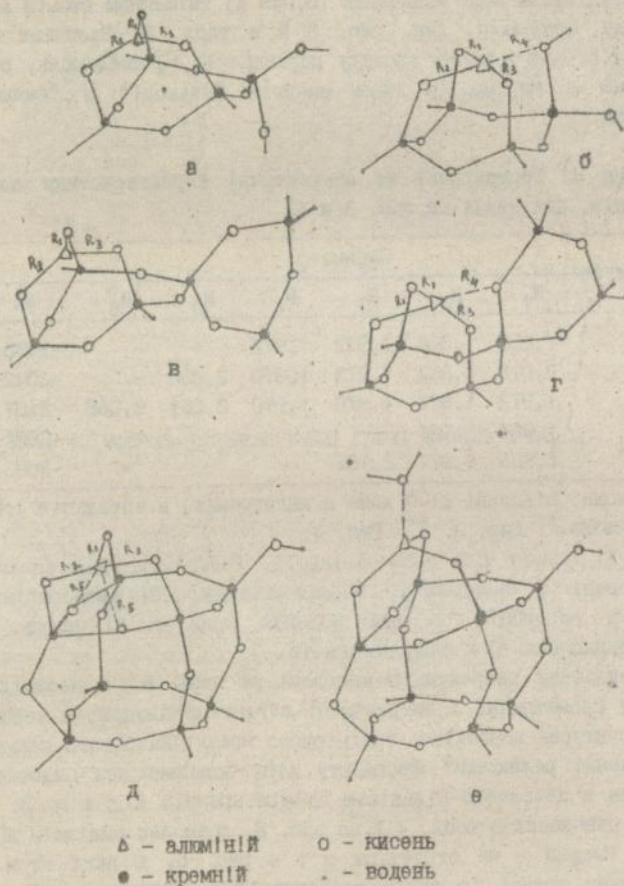
Структура	Параметр						ΔH
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
Б**	1,885	1,885	1,972	1,972	-	-	-1975,20
В**	2,015	1,854	1,973	1,970	2,085	-	-2042,91
Г**	1,972	1,976	1,970	1,970	2,061	2,068	-2107,15
Б***	1,757	1,981	-	-	-	-	-2022,54
В***	1,806	1,977	2,152	-	-	-	-2093,24

* Міжатомні відстані Al-O дано в ангстремах, а ентальпія утворення в ккал/моль. ** Рис. 3. *** Рис. 4.

Розділ 5. Моделі ЛКЦ алімосилікатів. Розглянуто два аспекти: а) геометричні і енергетичні характеристики ЛКЦ алімосилікатів і механізм адсорбції на них молекул води; б) прояв ЛКЦ в коливальних спектрах алімосилікатів.

Результати розрахунків наведені на рис. 5, а необхідні для аналізу геометричні і енергетичні параметри зведені в табл. 4. В цих структурах жорсткість трихмірного кремнійкисневого каркасу при дослідженні релаксації фрагменту AlO_3 моделювалася силосановими кільцями з загальною кількістю атомів кремнію від 4 до 8. Аналіз даних, наведених в табл. 4 і на рис. 5, дозволяє виділити ЛКЦ двох типів. Перший - це структури а і в рис. 5, в яких атом Al не використав жодної із своїх координаційних валентностей і, отже, характеризується сильною льюїсівською кислотністю. У ЛКЦ цього типу атом Al практично знаходиться в площині трикутника, утвореного атомами кисню, які мають з ним валентні зв'язки. Ясно, що для центрів такого типу будуть характерними високі теплоти

Рис. 5. Геометрична структура локальних мінімумів кластерів, які моделюють ЛКЦ алемосилікатів.



адсорбції, які виявляють себе на початкових ділянках кривих залежності теплоти адсорбції від ступеня заповнення.

До структур другого типу (б, г, д рис. 5) віднесемо ті, в яких частина координаційних можливостей використана на зв'язки з атомами кисню ґратки. Для них характерно тетра- і пентаедричне оточення атому Al атомами O. Геометрична структура ЛКЦ другого типу (див. рис. 5, табл. 4) вказує на те, що львівська

Таблиця 4. Геометричні та енергетичні характеристики моделей, представлених на рис.5.

Параметр	а	б	в	г	д
$R_{1, Al-O, A}$	1,752	1,813	1,752	1,824	1,861
$R_{2, Al-O, A}$	1,770	1,828	1,771	1,834	1,897
$R_{3, Al-O, A}$	1,752	1,813	1,752	1,824	1,861
$R_{4, Al-O, A}$	-	2,067	-	2,021	-
$R_{5, Al-O, A}$	-	-	-	-	2,152
$\Delta H,$	-783,83	-725,61	-825,52	-812,64	-1221,22
ккал/моль					
W_{Al-O}	0,764	0,672	0,772	0,663	0,625
$W_{Al...O}$	-	0,311	-	0,364	0,226

кислотність таких центрів повинна бути суттєво менше, ніж у ЛКЦ першого типу. Однак, врахування релаксації алімоксисневого оточення вказало на можливість суттєвої трансформації кисневого оточення

Таблиця 5. Частоти коливання (cm^{-1}) моделей а-д (рис.2), які розраховані в наближенні МЧДП/З.

а	б	в	г	д
661	415	660	410	472
819	443	817	445	641
833	560	833	563	653
856	642	856	649	740
899	808	896	796	-

Al, що визвана взаємодією з адсорбатом (див. структури д, е рис. 5). Буть трансформації полягає в тому, що в процесі взаємодії ЛКЦ такого типу з адсорбатом відбувається розрив координаційних зв'язків з атомами кисню повертні і утворення координаційного зв'язку з адсорбатом. Енергія взаємодії -4,01 ккал/моль. В табл. 4 наведені величини теплот утворення цих кластерів.

Ми вважаємо недоцільним їх детальний аналіз, тому що досліджувані нами структури ЛКЦ, мабуть, всеж-таки недостатньо придатні для цього. Відзначимо тільки, що відповідні відхилення в АН дозволяють вважати термодинамічно ймовірним утворення ЛКЦ обох типів.

Разрахунок коливальних спектрів. В табл. 5 наведені частоти коливань від 400 см^{-1} і вище, форма яких більш ніж на 50% визначається внеском атому Al і його найближчого кисневого оточення. Із аналізу цих величин випливає, що має місце залежність частоти коливання від КЧ атому Al. Зокрема, про це свідчать зміни підкреслених чисел, які належать до коливання, в якому вклад від руху атому Al максимальний і складає більш ніж 25%. Видно, що збільшення КЧ атому Al призводить до зменшення частоти коливання. В той же час виділити цю лінію із експериментальних ІЧ-спектрів досить важко, оскільки ця ділянка спектру попадає в область сильного поглинання кремнійкисневої матриці.

ВИСНОВКИ

1. Виконано систематичне квантовохімічне дослідження в рамках наближення МЧНД/3 геометричної будови ЛКЦ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і алімосилікатів, а також різних форм адсорбції молекули води на цих центрах.

2. Запропоновані квантовохімічні моделі гіпервалентного координаційного оточення атомів в структурі оксидів алмінію. Розрахунки, які виконано в рамках моделі одновалентних псевдоатомів і незарядженої іонної моделі, свідчать про те, що ці два підходи до врахування граничних умов доповнюють один одного.

3. Вперше запропоновані і вивчені кластерні моделі ЛКЦ ідеальної дегідроксильованої грані (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Проведено моделювання впливу жорсткості алімокисневого каркасу на геометричні характеристики цього центру. Показана можливість суттєвої перебудови поверхневого шару атомів в порівнянні з об'ємом, завдяки заповненню вакантних кисневих октедрів поверхневого шару атомів координаційно ненасиченими атомами Al ЛКЦ.

4. Розрахунки адсорбції молекули H_2O за асоціативним і дисоціативним механізмами на ідеальній дегідроксильованій грані (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показують, що цей процес проходить шляхом переходу атомів Al з стану структурної координації в стан адсорбційної координації. З енергетичної точки зору більш вигідною виявилась дисоціативна форма адсорбції.

5. Показана принципова можливість існування на поверхні $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

атомів Al, що знаходяться в трикоординатному стані. Центри такого типу можуть бути відповідальними за високі диференціальні теплоти адсорбції за малих ступенів заповнення поверхні.

6. Вивчені особливості геометричної будови "одиначних" і "парних" ЛЦ (2210) α -Al₂O₃, які містять атоми алюмінію в 5-координатному стані. Показано, що на геометричні характеристики "парних" центрів певний вплив має взаємне відштовхування неповнокоординатних атомів алюмінію. Цей ефект особливо чітко виявляється при дослідженні будови адсорбційного комплексу "одиначного" центру з молекулою води, в якому один атом Al рухається в напрямку адсорбату, а другий зміщується в протилежному напрямку вглибину об'єму.

7. Проведено моделювання впливу жорсткості кремніюкисневого каркасу на будову ЛЦ алімосилікатів. Показано, що жорсткість каркасу не може бути перешкодою для існування в ґратці цих оксидних систем атомів Al, які як використовують, так і не використовують свої координаційні валентності.

8. Розроблена квантовохімічна програма для розрахунку адсорбційних ефектів, в якій реалізовані різні режими врахування граничних умов і розрахунку комплексів з водневими зв'язками.

Основні положення дисертації викладені в таких публікаціях:

1. Гребенік А.Г., Горб Л.Г., Ильченко Н.Н., Гончарук В.В. Кластерные квантовохимические модели в исследовании электронной структуры оксидных систем с гипервалентным координационным окружением // Высотемператур. химия силикатов и оксидов: Тез. докл. 6 Всес. совещ. (Ленинград, 19-21 апр. 1988 г.). - Ленинград, 1988. - С. 221-222.
2. Горб Л.Г., Ильченко Н.Н., Гребенік А.Г., Абронин И.А. Адаптация программы GEOMO для расчета сольватационных и адсорбционных комплексов // Ж. структурн. химии. - 1989. - Т.30, №4. - С. 163-164.
3. Ильченко Н.Н., Гребенік А.Г., Горб Л.Г., Гончарук В.В., Яндомирів Г.М. Кластерные квантовохимические модели гипервалентного координационного окружения атомов в структуре оксидов алюминия // Теорет. и эксперим. химия. - 1989. - Т.25, №5. - С. 581-586.
4. Горб Л.Г., Ильченко Н.Н., Гончарук В.В. Квантово-химическое исследование геометрической структуры львовских кислотных центров граней (0001) и (1010) α -Al₂O₃ // Конференция по квантовой химии твердого тела: Тез. докл. (Рига, 26-30 ноября 1990 г.). -

Рига, 1990.- С. 244.

5. Горб Л.Г., Ильченко Н.Н., Гребенки А.Г., Гончарук В.В., Жидомиров Г.М. О химической природе львовского кислотного центра дегидроксилированных алумосиликатных катализаторов. // Теорет. и эксперим. химия. - 1990.- Т. 26, №3., С. 383.
6. Горб Л.Г., Ильченко Н.Н., Гончарук В.В. Квантовохимическое исследование моделей львовских кислотных центров цеолитов. // Укр. хим. журн. -1991.-Т.57, №3.-С. 576-581.
7. Ильченко Н.Н., Горб Л.Г., Аброния И.А. SEMRAC1-квантовохимическая программа для расчета сольватационных и адсорбционных комплексов//Первая Всесоюзная конференция по теоретической органической химии: Тез. докл. (Волгоград, 29 сентября - 5 октября 1991 г.).-Волгоград, 1991.- С.546.
8. Ильченко Н.Н., Горб Л.Г., Гончарук В.В. Квантовохимическая программа GEOMO для компьютеров типа AT-386. //X Всесоюзное совещание по квантовой химии: Тез. докл. (Казань, 16-21 сентября 1991 г.).- Казань, 1991.- С. 303.
9. Gorb L.G., Ilchenko N.N., Goncharuk V.V. Lewis acid sites on α - and γ - Al_2O_3 surfaces quantum-chemical study, IV International symposium Theoretical approach to catalysis at interfaces 27-31 July, 1992. Crakov, Poland, 1992, P. 37.
10. Ilchenko N.N., Gorb L.G., Goncharuk V.V. MINDO/3 calculations of the geometrical structure of the lewis acid site on (0001) α - Al_2O_3 // Surface science.- 1992. - V.274, №3/4.- P. 287-291.
11. Ilchenko N.N., Gorb L.G., Goncharuk V.V. The applications of "pseudoatoms" to quantum chemical simulation of solid surfaces with hypervalence coordination environment: α - Al_2O_3 //J. Mol. Struct. (Theochem).-1992.- V. 276. - P. 17-24.

463509

AB 28.166