

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Ларин Александр Владимирович

**Моделирование молекулярных сил эмпирическими и
неэмпирическими методами**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание учёной степени
доктора химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре физической химии в лаборатории молекулярных пучков химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Официальные оппоненты — *Голубева Елена Николаевна,*
доктор химических наук,
доцент, кафедра химической кинетики
химического факультета МГУ имени
М.В.Ломоносова,
ведущий научный сотрудник

Зюбин Александр Сергеевич,
доктор химических наук,
доцент/с.н.с., Институт проблем физической
химии РАН, г. Черноголовка,
ведущий научный сотрудник

Сулимов Владимир Борисович,
доктор физико-математических наук,
доцент, Научно-исследовательский
вычислительный центр МГУ имени
М.В.Ломоносова, заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится «27» декабря 2019 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1, строение 3, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, аудитория СХА.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/239479237/>

Автореферат разослан « » октября 2019 г.

Ученый секретарь совета МГУ.02.04,
кандидат химических наук, доцент

Шилина Марина Ильинична

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Число новых пористых систем с *a priori* важной ролью электростатических эффектов из-за присутствия в них заряженных частиц увеличивается как за счёт синтеза новых микро- и мезопористых сит, так и металлоорганических каркасов (MOF), металлоорганических цеолитов (MOZ), других типов каркасов и оксидов металлов. Решение электронной задачи с помощью неэмпирической схемы или теории функционала плотности часто ограничено большим периодом решётки и, как следствие, размерностью пространства атомных орбиталей/плоских волн. Учёт дальнедействующих сил для аккуратного моделирования физи- и хемосорбции в кристалле реализуется при наложении периодических граничных условий, как правило, в рамках метода Эвальда [1]. С его помощью для относительно небольших систем рассчитывают распределённые атомные мультипольные моменты (АММ) высоких порядков, которые требуются всеми методами распределённого мультипольного анализа (РМА) для количественного описания электростатического потенциала (ЭПО) [2]. Однако, рассчитанные АММ относятся к конкретному положению окружающих атомов, а их переносимость между кристаллическими системами близкого состава с подобным, но отличающимся (хотя бы по расстояниям) атомным окружением не изучена. Даже преобразование уже полученных компонент АММ при небольшом возмущении положения соседних атомов (вследствие колебаний и пр.) в той же самой системе невозможно без численного расчёта из-за отсутствия аналитических выражений связи АММ с положением окружающих атомов и их АММ. Определение данных связей могло бы решить проблемы: (1) переопределённости системы АММ и (2) расчёта АММ экранированных атомов, для преодоления чего в молекулярных системах лишь развиваются возможные подходы [3, 4].

Аккуратное описание ЭПО необходимо для расчётов реакций с образованием из CO_2 заряженных частиц, например, карбонатов, стабилизируемых, в том числе, энергией взаимодействия ЭПО с зарядом аниона. Актуальные проблемы, обусловленные возросшим вниманием к CO_2 , охватывают обмен кислорода каркаса с CO_2 и O_2 молекулами, структура и локализацию продуктов хемосорбции CO_2 , механизмы блокировки ими поверхности сит и части пор, демонстрируемой экспериментально, структуру и стабильность оксидных кластеров двухзарядных

катионов металлов и т.п.. Роль карбонатов, способных блокировать до 19 % объёма пор цеолитов [5], стала экспериментально изучаться как в традиционных ситах, так и с нанесёнными аминами лишь с 2017-2018 гг.. Важным классом задач по связыванию и химии CO_2 , требующим аккуратного представления электростатического потенциала и поля (ЭП), является образование карбонат- и гидрокарбонат-анионов в анионном алюмосиликатном каркасе, стабилизированном катионами. Одним из интригующих является вопрос об источнике третьего атома кислорода для превращения CO_2 в CO_3^{2-} или HCO_3^- , которое может протекать в щелочных формах цеолитов при комнатной температуре. В случае катионов Ме щелочноземельных металлов оксидные биядерные кластеры MeO_xMe являются возможным донором кислорода, участие которых в захвате O_2 из воздуха также не было предметом исследований, как и максимальное число X атомов кислорода в стабильной форме кластера. Перераспределение кислых протонов и подавление процессов образования ароматических соединений с помощью $\text{Me}(\text{OH})_x\text{Me}$ кластеров щелочноземельных (ЩЗ) металлов, участие которых ещё требует интерпретации, делает кластеры важным компонентом коммерчески используемых синтезов из метанола непредельных [6, 7] и предельных [8] углеводородов.

Степень разработанности темы исследования. После работы Лиллестолена и Уитли [9] гиршфельдовская схема стала наиболее популярной для распределения электронной плотности отдельной молекулы в терминах АММ низших порядков благодаря её экономичности и независимости от выбора начального приближения к заданию границ атома в молекуле. Существующие подходы к экстраполяции АММ более высоких порядков для отдельной молекулы используют кригинг-метод [10] построения тренируемой системы, в которой параметры гауссовых функций, аппроксимирующих АММ, определяются по известным расчётным данным для колебательно-возбуждённой молекулы [4]. Пренебрежение корреляцией с АММ соседних атомов (переопределённость системы) на порядок увеличивает потребности в ресурсах [4]. Аналогичного решения с периодическими граничными условиями для поиска параметров гауссовых функций, аппроксимирующих АММ высоких порядков, пока не было предложено, но и при его разработке остаётся актуальным поиск связи между АММ соседних атомов в форме функции отклика АММ на изменения в окружении атома.

Возможность наблюдения в электрических полях в порах цеолитов колебательных переходов в гомоядерных двухатомных молекулах вместе с особенно большим сдвигом в молекуле H_2 сделали последний (и D_2) важными объектами исследований для оценки электростатических свойств цеолитов по величинам интегральной интенсивности полос переходов [11, 12], в то время как анализ сдвигов полос больше был связан с молекулой CO [13]. Для оценки величины сдвигов полос колебательных переходов в простых молекулах используется численное решение одномерного колебательного уравнения Шредингера, основанное на алгоритме Нумерова-Кули или теория возмущений в форме метода Бэкингэма, оперирующего с кубическим членом ангармоничности. Если в первом случае хорошая точность требует большого объёма расчётов энергии взаимодействия (ЭВ), то точность метода Бэкингэма, которому требуется небольшое число рассчитанных величин ЭВ, не исследовалась.

Электростатические эффекты имеют более важное значение для процессов образования заряженных частиц, таких как карбонаты. Хотя работы Пери [14], Бартоломью и др. [15], Фрипья и др. [16] показали важную роль карбонатов для обмена кислорода каркаса с CO_2 молекулами, источник O атомов часто относили к каркасу, следуя схемам, предложенным Иттерховеном и др. [17]. Структура продуктов хемосорбции CO_2 в допированных (импрегнированных) К-формах цеолитов стали предметом экспериментальных исследований (ИК параллельно с термогравиметрией) только в 2017 г. [18], а в обменных формах цеолитов (с удалением избытка катионов щелочного металла (ЩМ)) – с 2018 г. (ИК, ^{13}C ЯМР, РСА, нейтронная дифракция) [19, 20].

Впервые предложенная Олсоном структура биядерного кластера CaO_2Ca [21] была поддержана Иттерховеном и др. [22], но последний не рассматривал в поздних работах [23] внекаркасный кислород кластера как компонент для образования карбонатов. Современный интерес к биядерным кластерам ЩЗ металлов обусловлен их ролью в перераспределении типов протонов по характеру кислотности как на цеолитах, так и на оксидах, что приводит к подавлению нежелательных побочных реакций (отложение полиароматических соединений), обусловленных, как правило, высокой кислотностью.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются пористые

полиморфные модификации разного химического состава (SiO_2 , AlPO_4 , алюмосиликаты и т.п.) и соответствующие катионные и протонные формы. Предметом исследования являются свойства данных систем, образующихся в них вне решёточных образований и физикохимические процессы с участием физи- и хемосорбированных частиц.

Цели и задачи работы. Одна из целей работы - создание метода, позволяющего предсказывать электростатический потенциал и электрическое поле (ЭП) в ситах полуионного характера с элементарными ячейками большой размерности, используемых как адсорбенты или катализаторы и являющихся полиморфными модификациями разного химического состава (SiO_2 , AlPO_4 , алюмосиликаты и т.п.). Реализация такого проекта позволит теоретически оценивать адсорбционную и реакционную способности перспективных материалов данных классов. Основной задачей для достижения целей работы является анализ АММ указанных пористых кристаллов, данные для аппроксимации которых предлагается получить из решения прямой задачи для серии кристаллических структур с меньшим размером ячейки. Такая серия должна охватывать все специфические типы кристаллографически независимых атомов рассматриваемого цеолита. На базе квантовомеханических расчётов с периодическими граничными условиями предполагается определить вид координаты для единого описания АММ одного элемента в разных системах близкой природы и определить границы переносимости АММ между разными системами. С учётом поведения потенциала, поля и градиента поля относительно улучшения качества базиса рассчитать АММ в базисах требуемого уровня и преобразовать данные к точному положению атомов в системах большой размерности, для которых квантовомеханические расчёты исключительно трудоёмки или даже невозможны.

Вторая цель работы заключается в построении моделей сит с эмпирическими потенциалами, пригодных для описания физико-химических свойств молекул, физисорбированных с малым переносом заряда, при умеренных заполнениях. Для решения данной задачи использовать экспериментальные данные по сдвигам полос колебательных переходов в двухатомных молекулах. Оценить возможные погрешности применения молекулярных данных, рассчитанных для газовой фазы, для точной оценки сдвигов в рамках колебательной задачи. Разработать экономный

метод расчёта сдвигов полос колебательных переходов, адекватный для такой зондовой молекулы как H_2 . Оценить ионность цеолитов, определённую из экспериментальных данных (сдвигов полос в спектрах адсорбированных молекул), и сравнить её с величинами, полученными из квантовомеханических расчётов.

Третья цель работы – исследование процессов хемосорбции с образованием заряженных частиц, приводящим к качественным изменениям свойств сит, как адсорбентов (разблокирование пор) /катализаторов (окислительная способность). Изучить влияние карбонатов на процессы разделения газов, в которых карбонаты способны разблокировать 8-членные (8R) окна и D8R призмы. Оценить последствия образования карбонатов и миграции катионов между алюмосиликатным каркасом и карбонат-/гидрокарбонат-анионами для макроскопических (упругих) свойств адсорбента. Рассчитать ИК спектры и кинетику реакций образования карбонатов, оценить влияние на изменение теплот адсорбции газов с заполнением. Исследовать стабильность биядерных оксидных кластеров ЩЗ металлов, их реакционную способность в реакциях карбонилирования метанола и окисления СО.

Научная новизна. 1) Разработан способ аппроксимации АММ, рассчитанных с периодическими граничными условиями методами Хартри-Фока (ПХФ) и функционала плотности (ПФП), для экстраполяции АММ в аналогичных цеолитных системах близкого состава с произвольной геометрией. Найдена линейная зависимость между АММ и «кумулятивной» координатой (КК), которая выражается через заряды двух ближайших слоёв атомов и геометрические параметры в предложенной нами форме. Показано, что корреляция «АММ – заряд» как с ближайшим, так и со вторым слоем соседних атомов может быть использована для оценки АММ, ЭП и ЭПО в AlPO_4 , полностью кремниевых цеолитов (ПКЦ) и катионных формах.

2) Построен замкнутый способ оценки электростатического потенциала и поля кристаллической системы состава SiO_2 и AlPO_4 с периодическими граничными условиями по её известной геометрии на основе имеющихся данных расчётов градиентных и гибридных методов теории функционала плотности. Существование единой зависимости КК для атомов одного типа в каркасах с разной стереометрией решает проблему переносимости АММ. Показано, что точность аппроксимации

АММ кислорода не зависит от плотности каркасов рассматриваемого набора алюмосиликатных цеолитов, тогда как для атомов Al и P в алюмофосфатах этот фактор следует проверять на границе плотности $18 \text{ TO}_4/1000 \text{ \AA}^3$.

3) Показано, что для большинства атомов положение ближайших соседей определяет величину заряда атома. В случае атома фосфора в AlPO_4 корреляция «заряд – заряд» требует дополнительного учёта среднего заряда ближайших соседей. Это указывает на зависимость заряда P атома от положения атомов двух ближайших слоёв. Для подобных случаев разработана итерационная процедура расчёта зарядов системы с учётом корреляции «заряд – заряд».

4) Найдено, что для всех сит (полностью кремниевых, протонных и катионных форм) среднее значение ЭПО по области пространства пор, доступного молекулам, является линейной функцией от ионности q_0 или среднего заряда атома кислорода решётки. Серия базисов возрастающего качества, сохраняющая линейное поведение “ q_0 – ЭПО”, одновременно обеспечивает «сходящуюся» величину поля, определяющего кривизну поверхности ЭПО. Электростатический потенциал, скачкообразно меняющийся, как и q_0 , даже при малой модификации атомного базиса, может быть построен для более насыщенного базиса из ЭПО, рассчитанного с более простым базисом, и из знания изменения ионности между двумя базисами. Ионность с новым базисом может быть рассчитана на подобной системе меньшей размерности.

5) Для оценки ионности из ИК спектров предложен эффективный метод расчёта сдвигов полос колебательных переходов (СПП) по двум величинам ЭВ H_2 с цеолитом с большей точностью, чем обеспечивается методами, основанными на учёте только члена кубической ангармоничности потенциальной кривой адсорбированного H_2 . Обосновано применение для расчёта ЭВ в рамках эмпирических методов газофазных зависимостей свойств H_2 (поляризуемостей, мультипольных моментов), оцененных по результатам независимых неэмпирических расчётов. Показано в аналитическом виде, что изменения свободного члена и коэффициента наклона аппроксимирующей линейной зависимости свойства молекулы от межъядерной координаты малы. Численно проверка малости возмущения свойств адсорбированной молекулы H_2 выполнена в рамках разработанной нами итерационной схемы учёта колебательного

возмущения свойств.

6) Предложена модель цеолитной системы, свойства атомов которой (радиусы, поляризуемости, дисперсионные постоянные) зависят от атомных зарядов в форме, взятой по литературным данным, и рассчитываются из величины ионности данного цеолита, определённой по спектроскопическим данным или на основании неэмпирических расчётов. По совпадению рассчитанной СПП H_2 с экспериментом оценена ионность серии моделей цеолитов. Для данной серии, центры адсорбции H_2 в которой описаны неоднородной моделью Изинга на кубической решётке, впервые получено полуколичественное описание коэффициентов орто-пара-разделения в области малых и средних заполнений цеолитов типа А.

7) Найдено, что захват молекулярного кислорода оксидными кластерами MeO_XMe щелочноземельных (ЩЗ) металлов, $X = 1 - 4$, протекает экзотермически с превращением в $MeO_{X+n}Me$. В случае $Me = Ca$ эндо- или экзотермичность отдельных стадий более глубокого окисления до Ca_2O_4 зависит от типа цеолита (FAU или MOR) или выбранного для него кластера. Стабилизация кластеров MeO_XMe , $X = 1 - 4$, $Me = Mg, Ca, Sr$ и Ba , была подтверждена с использованием ПХФ и ПФП решений в атомных (пакет CRYSTAL) и плосковолновых (пакет VASP) базисах, с помощью которых получены и оценки энергии активации окисления CO на MeO_XMe , $X > 1$. Оценена как чрезмерно высокая (около 6 эВ) энергия образования карбоната с участием кислорода каркаса из разных позиций.

8) Дана интерпретация спектрам карбонатов ЩМ, образующихся в цеолитах при адсорбции CO_2 , и качественному эффекту, обнаруженному экспериментально [24] – адсорбции CO_2 на NaKA при катионном составе ($([K^+]/([Na^+]+[K^+])) > 0.4$), при котором достигается полный обмен Na^+ на K^+ в катионной позиции II и запрещена адсорбция CO_2 . Показана связь эффекта с подвижностью катионов ЩМ, которые смещаются вместе с HCO_3^- или CO_3^{2-} от катионной позиции II, что увеличивает эффективный диаметр окон между полостями, лимитирующий адсорбцию. Другой экспериментальный результат - образование HCO_3^- в KY и CsY, но не в LiY и NaY – также является результатом стабилизации HCO_3^- дрейфующими объёмными катионами ЩМ (K^+ и Cs^+), менее прочно удерживаемыми в катионных позициях II из-за больших размеров, чем Li^+ и Na^+ .

9) Показано, что в ЩЗ формах кластеры MeO_XMe , $X = 1 - 3$, являются источниками

третьего атома кислорода для превращения CO_2 в карбонат. Рассчитанные спектры продуктов реакций CO_2 с MeOMe или MeO_3Me согласуются с экспериментальными спектрами карбонатов в цеолитах типов X.

10) Противоположные тенденции упругих постоянных (объёмного модуля и модуля Юнга) относительно гидратации были отмечены для алюмосиликатных форм цеолитов с катионами щелочных металлов, с одной стороны, и щелочноземельных металлов, с другой стороны. В качестве причины снижения упругих постоянных щелочных форм показаны смещения катионов от каркаса, вследствие конкурирующей координации катионов кислородами молекул воды и, как и в случае образования карбонатов, приводящих к миграции катионов ЩМ, экранирующих образующийся карбонат- или гидрокарбонат-анион от анионного каркаса цеолита. В щелочноземельных формах цеолитов координация менее подвижных катионов возрастает и приводит к росту упругих свойств системы.

Личный вклад автора. Постановка задач и целей исследования, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулировка научных положений и выводов, которые выносятся на защиту принадлежат лично автору настоящей работы. Все работы, связанные с выполнением квантовохимических и эмпирических расчётов и статистическим анализом полученных данных, описанные в диссертации, выполнены автором в сотрудничестве с сотрудниками, аспирантами и студентами МГУ, Университетов г. Намюра, Парижа, Турина и Стокгольма. Участие профессора Веркаутерена Д.П. (Намюр, Бельгия) заключалось в обсуждении результатов и подготовке материалов к публикации. Первый проект “Распределённые мультипольные моменты в цеолитных решётках”, поддержанный бельгийской межуниверситетской ассоциацией РАІ 3-49, был самостоятельно написан автором данной диссертационной работы. Н.с. Рыбаков А.А. и Брюханов И.А. участвовали в расчётах и обсуждении материалов 3-ей и 4-ой глав диссертации. Г.М. Жидомиров выступал как консультант, участвуя в обсуждении результатов 3-ей и 4-ой глав диссертации.

Теоретическая и практическая значимость. Создан аппарат для моделирования эффектов влияния дальнедействующих кулоновских сил на процессы физи- и хемосорбции в цеолитных системах большой размерности. Введено координатное пространство в терминах локальной геометрии для сравнения АММ, относящихся

к атомам в разных структурах, и на порядок уменьшено число требуемых для их описания параметров, которые, как правило, применимы и для оценки АММ таких же атомов другой системы того же или близкого состава. Для описания АММ произвольного цеолита предложена компактная форма из $8N' + 4N_c + 5N_a$ параметров, из которых можно определить все компоненты АММ в сферических или декартовых координатах (при учёте от зарядов до гексадекапольных моментов $L = 4$), где N' – число типов атомов (Si, Al, O, ...) сита, N_c и N_a – число типов атомов в его катионной (Si, Al, ..) и анионной (O) подрешётках, соответственно. Данный ограниченный набор заменяет $N \times \sum_{L=0}^4 (2L+1)$ величин, где $(2L + 1)$ проекций моментов для каждого из L моментов всех $N = \sum_{j=1}^{N''} N_j$ атомов цеолита в ячейке, N_j - число атомов каждого вида из N'' кристаллографически независимых типов. Полученные зависимости применимы для моделирования релаксирующей или колеблющейся структуры цеолита. Найденный способ коррекции потенциала позволяет сбалансировать его при гибридных расчётах цеолитов, разные фрагменты которых рассчитываются с базисами разного уровня. Показана возможность коррекции ЭПО как при гибридных, так и при градиентных ПФП методах расчёта. Найдены эмпирические выражения для зависимостей величин атомных зарядов от окружения в $AlPO_4$, ПКЦ, аморфной SiO_2 и протонных формах.

Обосновано применение газофазных зависимостей свойств H_2 для определения параметров цеолита по сдвигу полосы в адсорбированном состоянии, что существенно упрощает эмпирические оценки при сохранении хорошей точности. Написан пакет CHARGE, работающий под Windows, UNIX и LINUX, позволяющий рассчитывать сдвиги и тонкую структуру полос колебательных переходов в H_2 , N_2 , O_2 и CO, адсорбированных в произвольном цеолите в рамках эмпирической схемы.

Предложен новый способ внедрения кислорода в виде биядерных кластеров в ЩЗ формах цеолитов, позволяющий связать окислительную способность этих форм и появление синглетного молекулярного кислорода при фото- и термоинициации. Модель биядерных кластеров позволяет определить источник внекаркасных атомов кислорода для образования карбонатов из CO_2 в ЩЗ цеолитах. Объяснено влияние карбонатов на положение катионов и процессы

разделения газов, приводящих к ненулевой адсорбции CO_2 в К-формах узкопористых цеолитов (с каналами из окон 8R, D8R типов) и повышению теплоты адсорбции CO_2 в CsY при малых заполнениях. Рекомендовано с учётом подвижности карбонатов ЦМ проводить измерения коэффициентов разделения в бинарных смесях, а не по изотермам отдельных компонентов.

Методология и методы диссертационного исследования. Результаты главы 1 получены с помощью собственного программного обеспечения в виде пакета CHARGE и свободно распространяемого пакета LEVELS. Теоретический аппарат главы 1 включает стационарную теорию возмущений. Результаты главы 2 получены с помощью лицензионного программного обеспечения в виде пакета CRYSTAL и свободно распространяемого пакета TOPOND. Теоретический аппарат главы 2 включает методы распределённого мультипольного анализа (РМА) в рамках схемы Саундерса и др. [1]. Результаты глав 3 и 4 получены с помощью лицензионного программного обеспечения (VASP, CRYSTAL, GAUSSIAN, GULP) и свободно распространяемых пакетов Bader и VTST. Визуализация и анимация выполнены с помощью свободно распространяемых программ MOLDRAW и wxMacMolPlt.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) экстраполяция данных расчёта атомных мультипольных моментов в цеолитах с небольшой ячейкой может быть применена для расчётов АММ, электростатического поля и потенциала в цеолитах с ячейкой произвольного размера;
- 2) электростатические потенциалы подсистем, рассчитанных с использованием разных подходов и базисов в рамках единой системы, могут быть скорректированы линейным преобразованием поверхностей электростатического потенциала;
- 3) для эмпирических расчётов ПКЦ, алюмосиликатного цеолита или алюмофосфатного сита адсорбция двухатомных молекул может быть описана с моделью, все свойства атомов которой (поляризуемости, радиусы) которой определяются одним параметром - ионностью (средний заряд атома кислорода решётки);
- 4) сдвиг полосы колебательного перехода физически адсорбированного молекулярного водорода и его изотопических модификаций вычисляется с

хорошей точностью по двум точкам рассчитанной энергии взаимодействия «молекула-адсорбент»;

5) кластерные щелочно-земельные структуры MeO_xMe , где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, x изменяется от 1 до 4, стабилизированные в катионных позициях цеолитов, проявляют окислительные свойства (изученные по отношению к CO);

6) кластеры MeO_xMe в щелочно-земельных структурах являются центрами внедрения кислорода в цеолитах;

7) нестабильность цеолитов, содержащих фрагменты $\text{Al-O}(\text{Me}^{2+})\text{-Al}$ (правило Ловенштейна), имеет термодинамический характер;

8) образующиеся карбонаты приводят к частичному открытию пор щелочных форм ($\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) цеолитов, образованных 8-членными окнами или призмами из двух 8-членных окон;

9) гидратация катионных форм цеолитов приводит к противоположному характеру изменений упругих свойств (модуль Юнга, объёмный модуль) для щелочно-земельных (рост) и щелочных (уменьшение) форм;

10) барьеры активации реакций гидратации CO_2 зависят от выбора параметров элементарных ячеек (цеолиты типа X).

Достоверность результатов проведенного исследования подтверждается согласием результатов работы с теоретическими и экспериментальными данными, полученными другими исследователями, использованием известных уравнений и методов квантовой химии, молекулярной динамики, проверенными базисами и функционалами, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждениями на международных и российских научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работ были доложены на 10-ой, 13-ой, 14-ой, 16-ой и 17-ой Int. Zeol. Conf. (1994, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2001, Montpellier, France, 2004, Cape Town, South Africa, 2010, Sorrento, Italy, 2013, Москва, Россия), 50-ой Int. Symp. Mol. Spectr. (1995, Ohio, Columbus, USA), Conf. of BPS and NSF (1997, Limburg, Belgium), 1-ой Int. Conf. Inorg. Mater. (1998, Versailles, France), 16th и 17th Meetings of French Zeolite Group (1999, Montpellier, France; 2001, Marseilles, Belgium), Ломоносовских Конференциях (2000, 2009, Москва), 8th Int. Conf. Theor. Aspects of Heterog. Catal. (2000, La Colle sur Loup, France), 10-ой и 13-ой Int. Cong. Quantum Chem. (2000, Menton, France и 2009, Helsinki, Finland), Annual Meeting

DZA/WFO on Zeolitic Materials (2001, Antwerp, Belgium), 2-ой FEZA Conf. (2002, Taormina, Italy), Gordon Conf. on Electron Density (2002, Boston, USA), Euroconf. on Isomorphous Substitution by Trans. Metals (2002, Obernai, France), 8-ой, 9-ой и 10-ой Российских Конференциях по квантовой химии (2004, 2005, Новгород, 2006, Казань), 6th European Conf. Comp. Chem. EUCO-CC6 (2006, Tales, Slovakia), 38-ом, 42-ом, 45-ом, 47-ом и 49-ом Sanibel QTP Symposium (1998, 2002, 2005, 2007 и 2009, St. Simons Island, USA), 6th World Congress Oxidation Catalysis (2009, Lille, France), Satellite Symposia of XIIIth Int. Conf. Quantum Chem., Materials Oriented Modeling - Catalysis and Interactions in Solid and Condensed Phases (2009, Stockholm, Sweden), 239th ACS Meeting (2010, San-Francisco, США). Результаты работы докладывались на семинарах лаборатории молекулярных пучков кафедры физической химии МГУ, кафедры физических исследований Университета Париж-6 (1993, Париж, Франция), химического факультета Университета г. Намюра (1996-2006, Бельгия), кафедры физической химии Университета Турина (1997, Италия), лаборатории катализа и адсорбции Университета Литтораль (2001, Дюнкерк, Франция), лаборатории LCM³B Университета А. Пуанкаре (2001, Нанси, Франция), центра «Берцелиус» Университета Стокгольма (2009, 2010, Стокгольм, Швеция).

Публикации. Основные результаты представлены в 55 публикациях, из них 54 опубликованы в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности, и в главе из книги «Practical Aspects of Computational Chemistry I. An Overview of the Last Two Decades and Current Trends».

Список используемых сокращений

АММ – атомные мультипольные моменты

КК - кумулятивная координата

НЦ - «неловенштейновские» цеолиты

ОМНК – метод относительных наименьших квадратов

ПКЦ – полностью кремниевый цеолит (состава SiO₂)

ПФП - метод функционала плотности с периодическими граничными условиями

ПХФ - метод Хартри-Фока с периодическими граничными условиями

РМА - распределённый мультипольный анализ

РСА - рентгеноструктурный анализ

СП - силовое поле

СПП - сдвиг полосы колебательного перехода

ЩЗ - щелочноземельный

ЩМ - щелочной металл

ЭВ - энергия взаимодействия

ЭП - электрическое поле

ЭПЛ - электронная плотность

ЭПО - электростатический потенциал

ЭЯ - элементарная ячейка

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

EF - электрическое поле

EP - электростатический потенциал

FAU - цеолит фожазит (список других IZA сокращений названий цеолитов, используемых в данной работе, приведены в табл. Б1, Б3 Приложений)

MOR - цеолит морденит

PCB – метод Паккиони-Коглиандро-Багуса

PHI - цеолит филлипсит

Структура и объём диссертации. Диссертация содержит введение, четыре главы, заключение, результаты и выводы, список литературы из 708 ссылок и четыре приложения, содержит 25 таблиц и 52 рисунка, написана на 379 страницах.

Глава 1. Расчёт распределения зарядов в ситах с использованием данных ИК спектроскопии. Оценка ионности цеолитов.

Модели распределения зарядов, полученные неэмпирическими методами, нуждаются в проверке по сравнению с их аналогами, построенными по результатам прямых экспериментальных методов. К последним можно отнести ИК спектроскопию адсорбированных двухатомных молекул. В данной главе рассмотрены вопросы расчёта сдвигов полос колебательных переходов и ЭВ молекулы с цеолитом и построения эмпирической модели цеолита. Величины СПП H_2 велики по сравнению с таковыми в более тяжёлых гомоядерных молекулах. Поэтому надёжность определения параметров цеолита с использованием H_2 выше,

чем с N₂ и O₂.

Расчёт ЭВ как функции $U_{tot}(\rho)$ от межъядерного расстояния ρ , выполнялся при следующих допущениях. 1) Учитываются электростатическая, индукционная, дисперсионная, отталкивательная ЭВ. 2) Центральной характеристикой модели является ионность или средний заряд ионов одного знака формульной единицы цеолита. 3) Модель предполагает зависимость радиусов и поляризуемостей ионов решётки от их заряда, что соответствует, например, приближению Ткаченко-Шеффлера [25]. 4) Анизотропные дисперсионные постоянные «молекула - ион» выражены через поляризуемости с помощью интеркомбинационных соотношений, дающих оценки сверху (правило Кирквуда-Мюллера) и снизу (модифицированное правило Слэйтера-Кирквуда), а анизотропные отталкивательные постоянные – из условия существования минимума ЭВ пары «молекула – ион».

Наиболее распространённым методом расчёта СПП является метод Бэкинга [26], следуя которому другие методы также оперируют с кубическим членом ангармоничности в качестве колебательного возмущения [27]. Для его проверки применительно к изотопам водорода, свойства которых наиболее точно оценены теоретически, была использована оценка величины СПП перехода между колебательными состояниями v и v' в рамках основного электронного состояния молекулы по результатам решения одномерного колебательного уравнения Шредингера. Схема решения основана на алгоритме Нумерова-Кули, реализованного в пакете LEVELS:

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{d\rho^2} + V(\rho) - E_v \right\} |v\rangle = 0 \quad (1)$$

где собственные значения $E_v = E_v^{ads}$ для $V(\rho) = V_0(\rho) + U_{tot}(\rho)$ в адсорбированном состоянии, где $U_{tot}(\rho)$ – ЭВ молекулы с адсорбентом, а $V_0(\rho)$ – потенциальная энергия молекулы в газовой фазе [28], аппроксимирующая результат численного расчёта [29] энергии в газовой фазе $E_v = E_v^{gas}$ при $V(\rho) = V_0(\rho)$. Тогда величина СПП:

$$\Delta\nu_{v'-v} = (E_{v'}^{ads} - E_v^{ads}) - (E_{v'}^{gas} - E_v^{gas}) + \Delta\nu_{g,v} + \Delta\nu_R \quad (2)$$

где $\Delta\nu_{g,v}$, $\Delta\nu_R$ составляют вклады от изменения энергии вращательных состояний и энергии движения центра масс молекулы. Нами было показано, что метод Бэкинга для расчёта СПП приводит к ошибке (20%) для H_2 . Причиной является то, что H_2 и его изотопы характеризуются большими колебательными квантами, так что первое возбуждённое колебательное состояние лежит выше максимума кубической кривой. Поэтому учёт только кубической поправки в потенциале H_2 недостаточен.

Погрешность метода Бэкинга заставила нас и оценить численное решение (2), и разработать упрощённый (двухточечный) метод. Суть последнего - в использовании близкой к линейной зависимости ЭВ H_2 с NaA или $U_{tot}(\rho)$:

$$U_{tot}(\rho) = K_0 + K_1\Delta\rho \quad (3)$$

где $\Delta\rho = \rho - \rho_e$, константы K_0 и K_1 рассчитываются численно для каждой величины ионности q_0 для цеолита NaA состава $NaAlSiO_4$ ($q_0 = (q(O_I) + 2q(O_{II}) + q(O_{III}))/4$). По стационарной теории возмущений с линейным возмущением в виде $U_{tot}(\rho)$ (3), применимом к изотопам водорода, достаточен учёт взаимодействий состояния $|v^g\rangle$ только с соседними $|v+1^g\rangle$ и $|v-1^g\rangle$. В гармоническом приближении при линейной функции $U_{tot}(\rho)$ (3) вклады второго порядка в величину СПП компенсируются. Тогда выражения СПП упростятся до первого порядка или разности двух ЭВ, рассчитанных при межъядерных расстояниях ρ_v и $\rho_{v'}$:

$$\Delta\nu_{v-v'} = \langle v|U_{tot}(\rho)|v\rangle - \langle v'|U_{tot}(\rho)|v'\rangle \approx \sum_i \{U_i(\rho_v) - U_i(\rho_{v'})\} \quad (4)$$

При расчёте СПП H_2 в цеолите NaA ошибка по данной схеме (4) составила менее 6 % по 2-м точкам по сравнению с ошибкой 20 % по трём точкам методом Бэкинга. Поэтому все предварительные расчёты СПП проводились по выражению (4), а окончательная величина определялась как (2).

Для учёта вклада в СПП сдвига вращательных состояний ($\Delta\nu_{g,v}$) и сдвига состояний колебания центра масс ($\Delta\nu_R$) по радиальной переменной, соединяющей

центр масс H_2 и ближайший катион, были отдельно решены вращательная и колебательная задачи в предположении, что соответствующие движения не взаимодействуют с внутримолекулярным колебанием. Для решения задачи о заторможенном вращении H_2 был использован потенциал Сэмса-Мак-Рури [30], которым аппроксимировали рассчитанные поверхности ЭВ:

$$V(\vartheta, \varphi) = \lambda \cos^2(\vartheta) + \mu(1 - \cos(n\varphi)) \quad (5)$$

где ϑ – угол поворота оси молекулы в плоскости, содержащей, кроме оси, вектор $\vec{r}$ между центром фрагмента цеолита и центром масс молекулы, φ – угол поворота оси в плоскости, перпендикулярной к вектору $\vec{r}$, величина n зависит от симметрии позиции возле катионов NaI и NaIII в NaA ($n = 2$) и катионов CaI в NaCaA ($n = 3$). Для тестирования программы были решены тестовые примеры авторов алгоритма [30] и задача о вращении молекулы азота в кластере с бензолом ($n = 6$), и было получено количественное совпадение с экспериментальными данными для линий вращательной структуры полосы электронно-вращательного перехода. Дополнительным аргументом в пользу предложенного решения вращательной задачи является описание экспериментального расщепления ($\sim 5 \text{ см}^{-1}$) СПП H_2 в NaA. Сдвиги $\Delta \nu_R$ колебательных состояний движения центра масс молекулы при внутримолекулярном колебательном переходе H_2 были оценены с помощью пакета LEVELS в рассчитанных сечениях поверхности ЭВ по R .

Расчёт $U_{tot}(\rho)$ требует знания зависимости свойств молекул (поляризуемостей, мультипольных моментов и пр.) от межъядерной координаты ρ . Очевидно, что в адсорбированном состоянии зависимости свойств могут измениться относительно зависимостей, рассчитанных для газовой фазы. Поэтому использование газофазных данных требует обоснования, полученного нами для H_2 двумя независимыми способами.

В первом из них были получены в рамках стационарной теории возмущений аналитические оценки изменения параметров линейных зависимостей $X(\rho) = a + b \times \Delta \rho$, которые аппроксимируют рассматриваемые свойства $X(\rho)$ молекулы H_2 в газовой фазе. Величины a , b в адсорбированном состоянии были выражены через

их аналоги в газовой фазе. Например, для оценки изменения величины первой производной b свойства $X(\rho)$ при адсорбции анализировалось отклонение от допускаемого равенства (6) величин b в адсорбированном состоянии (индекс «а» в левой части (6)) и газе (индекс «g» в правой части (6)), выраженных через конечные разности:

$$\frac{\langle v+1^a | X | v+1^a \rangle - \langle v^a | X | v^a \rangle}{\langle v+1^a | \rho | v+1^a \rangle - \langle v^a | \rho | v^a \rangle} = \frac{\langle v+1^g | X | v+1^g \rangle - \langle v^g | X | v^g \rangle}{\langle v+1^g | \rho | v+1^g \rangle - \langle v^g | \rho | v^g \rangle} \quad (6)$$

где $|v^g\rangle$ и $|v^a\rangle$ - колебательные функции в газовой фазе и адсорбированном состоянии, соответственно. Линейное поведение (3) для случая H_2 позволило оценить изменения свойств с учётом всего двух членов второго порядка ТВ. При условии, что энергия по абсолютной величине невелика, было показано, что тип функциональной зависимости свойства (экспоненциальная, степенная, ...) от ρ влияет на степень отклонения данного свойства в адсорбированном состоянии от его поведения в газовой фазе.

Изменение свободного члена a при адсорбции было выражено через сумму двух членов:

$$a^a = a^g \times \left(1 + \sum_{v'=v-1}^{v+1} \frac{K_1 \rho_e \langle v^g | \xi | v'^g \rangle^2}{E_v^{0g} - E_{v'}^{0g}} \right) \quad (7)$$

где ρ_e - равновесное расстояние Н - Н, $\xi = (1 - \rho/\rho_e)$, E_v^{0g} – энергии v -колебательных состояний нулевого приближения в газовой фазе. Полученные оценки вариаций b и a , указывают, что изменение любого из свойств X при адсорбции H_2 мало и составляет менее 2 %. Таким образом, получена количественная оценка соответствующей погрешности в описании свойства X в адсорбированном состоянии на базе газофазных данных. Данные малые возмущения b и a в адсорбированном состоянии указывают на ту особенность, что средние значения данного свойства X_v при средних значениях ρ_v находятся на той же аппроксимирующей прямой, что и газофазные величины H_2 (рис. 1.1 диссертации)

Это важное следствие оправдывает применение газозависимостей при адсорбции H_2 .

Второй способ оценки изменения зависимости данного свойства X от ρ в адсорбированном состоянии был реализован в виде итерационной схемы с последовательным «колебательным» (в рамках одного электронного состояния молекулы адсорбата) возмущением свойств при переходе в адсорбированное состояние. Каждое новое приближение для средней величины свойства X_v^i в v -состоянии находится из усреднения зависимости данного свойства как функции от ρ по волновым функциям из решения (1) с уже возмущённым потенциалом, отвечающим решению с $U_{tot}(X^{i-1}(\rho))$ со всеми свойствами X , зависимости которых были изменены на предыдущем i -этапе:

$$X_v^i(\rho) = \frac{\langle v^i | X^{i-1}(\rho) | v^i \rangle}{\langle v^i | v^i \rangle} \quad (8)$$

Новый набор пар (ρ_v^i, X_v^i) использовался для построения зависимости свойства X^{i+1} на следующей $(i+1)$ -итерации. На первом этапе использовались величины в газовой фазе по результатам неэмпирических расчётов. Оказалось, что такая итерационная схема для H_2 , адсорбированного на цеолите NaA, характеризуется быстрой сходимостью за 3-4 итерации. Малое изменение возмущённых свободного члена и коэффициента наклона аппроксимирующих линейных зависимостей свойств молекулы были в согласии с аналитической оценкой.

Полученный результат означает, что если справедливо линейное приближение к описанию свойств H_2 (поляризуемостей, мультипольных моментов), то они описываются одними прямыми и в газе, и в адсорбированном состоянии, в том ρ -интервале, в котором справедлива линейная аппроксимация. Важно, что разность средних межъядерных расстояний $\Delta\rho_{10} = \rho_1 - \rho_0$ между состояниями перехода $1 \leftarrow 0$ для H_2 в адсорбированном состоянии практически не изменяется по сравнению с газовой фазой. Так, следует, что разность $\Delta\rho_{10}$ изменяется от 0.096 а.е. в газе (с приближённой потенциальной кривой Waech-Bernstein [28]) до 0.098 а.е. в адсорбированном состоянии по результатам предложенной итерационной

процедуры. Точная величина в газе отвечает 0.0967 а.е. [31]. Это сохранение $\Delta\rho_{10}$ означает, что ошибка, вносимая использованием газофазных зависимостей свойств молекулы H_2 в адсорбированном состоянии, мала.

Для применения данного подхода к расчёту ЭВ гетероатомных молекул с цеолитом был предложен метод расчёта отталкивательного потенциала CO с ионом кислорода и оценена погрешность расчёта ЭВ. Важным результатом расчётов адсорбции оксида углерода следует считать показанную ограниченную применимость метода РСВ [13] калибровки электростатического поля (ЭП) к цеолитам, содержащим большие однозарядные катионы. В их относительно слабом поле доминирует дисперсионное взаимодействие CO с ионами кислорода, что приводит к координации CO к стенке полости. В данном положении поле определяется катионом в существенно меньшей степени, чем предполагает метод РСВ. Поэтому оценка РСВ величины поля по СПП CO может приводить к ошибкам, примеры которых для CO приведены в главе 1 (часть 1.5.3). Две группы методов оценки ЭП в цеолитах, одну из которых составляет РСВ метод для адсорбированной CO, а методы второго типа основаны на интегральной интенсивности полос колебательных переходов в двухатомных молекулах [11, 12], сравниваются и показано, что они дают нижнюю и верхнюю границы оценок ЭП, соответственно.

Предложенная нами модель расчёта дисперсионной ЭВ позволила впервые методами атом-атомного попарного суммирования показать в катионных формах с большими катионами ЦМ (NaRbY) наличие центров адсорбции двухатомных молекул (CO, N_2), связанных не только с одним катионом, но и с каркасом, что позже было подтверждено на PBE/PAW уровне с периодическими граничными условиями для CO.

Используя предложенные алгоритмы расчёта СПП и ЭВ, были выполнены оценки ионности из СПП H_2 для цеолитов $Na_{12}A$ (или 4A), Na_4Ca_4A (или 5A) и по СПП оксида углерода CO в фожазитах NaY и NaRbY. Средний заряд атомов кислорода или ионность моделей цеолитов составили от -0.95 до -0.98 *e* для NaA, -1.4 до -1.87 *e* для NaCaA, -1.19 *e* для NaY), -0.8 *e* для NaRbY. Оценки находятся в разумном соотношении с результатами ПФП моделирования ПКЦ: от -0.747 *e* (PHI) до -1.032 *e* (CHA) и -1.037 *e* (TON) и катионных форм: от -1.18 и -1.28 *e* в серии

Zn-форм (рис. 2.5 главы 2, табл. Б3) до $-1.179 e$ в MgPHI с наиболее насыщенными базисами. Их соотношение показывает на возрастание ионности для формы, содержащей двухвалентный катион Ca^{+2} по сравнению с одновалентной формой, так же как и на её уменьшение при замещении Na^{+1} на большой однозарядный катион Rb^{+1} .

Глава 2. Разработка метода «кумулятивной» координаты (КК).

В данной главе представлен аппарат для аппроксимации атомных мультипольных моментов (АММ), включая заряды, и моделирования ЭПО, электрического поля (ЭП) в новых системах, для которых полагается известной только геометрия. Два ограничения были учтены при разработке оценки АММ: тип малликеновского распределения электронной плотности (ЭПЛ), для которого есть метод расчёта АММ в периодической кристаллической системе [1], и невозможность использования матрицы плотности, матричные элементы которой нельзя оценить без прямого расчёта. Схема распределённого мультипольного анализа является продолжением малликеновской схемы распределения ЭПЛ. Как было показано в рамках аналогичной схемы мультипольного анализа [32], АММ L -порядка изолированной молекулы может быть заменён серией АММ того же и меньших порядков $S \leq L$ на другом i -центре. В данной главе исследована корреляция между АММ $Q_L^m(A)$ до порядка $L = 4$ атома A и только величинами АММ нулевого порядка (малликеновскими зарядами $Q_0^0(i)$) соседних i -атомов первого и второго слоёв вокруг атома A . На основе выражения Стоуна предложена форма связи АММ с соседними зарядами, как наиболее важными для полуионных цеолитных структур:

$$Q_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) Y_L^m(A, i) \quad (9)$$

где индекс i нумерует соседей атома A , $Y_L^m(A, i)$ - сферические гармоники в декартовом представлении, зависящие от вектора $\vec{d}_{iA}$ между произвольным i -центром и атомом A , $d_{iA} = ((X_i - X_A)^2 + (Y_i - Y_A)^2 + (Z_i - Z_A)^2)^{1/2}$. Иначе, АММ (9)

для количественного описания был представлен линейной функцией, определяемой зарядами и положением соседей

$$Q_L^m(A) = a_{Lm} R_L^m(A) + b_{Lm} \quad (10)$$

где a_{Lm} и b_{Lm} рассматривались как подгоночные параметры, а функция $R_L^m(A)$ далее называемая как кумулятивная координата (КК):

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_i^0 X_L^m(A, i) \quad (11)$$

где $X_L^m(A, i)$ соответствует ненормированным полиномам Лежандра (выражения приведены в табл. Б26 Приложения), применяемым в рамках метода [1]. Выполненная подгонка с выражениями (10) показала, что полученные коэффициенты a_{Lm} совпадают или близки для всех m , так что $a_{Lm} \cong a_L$ и $b_{Lm} \cong b_L$ для любого m . Величина b_L близка к нулю, однако, далее нами учитывается, так как в некоторых случаях b_L больше погрешности её определения. Как следствие того, что $a_{Lm} \cong a_L$ и $b_{Lm} \cong b_L$ для любого m , единая функция (10) аппроксимирует любые m -компоненты АММ L -порядка, даже если их выражения не рассчитываются пакетом CRYSTAL.

Использование единой формы (10) для всех $Q_L^m(A)$ с $R_L^m(A)$ в виде (11) не было одинаково удачным для описания всех АММ, требующихся для количественного описания электростатического потенциала. Поэтому выражение (11) было модифицировано нами с учётом различной зависимости АММ разных порядков от межатомного расстояния d_{iA} . Мы использовали КК-формулу $R_L^m(A)$, масштабированную по расстоянию d_{iA} :

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_i^0 X_L^m(A, i) d_{iA}^{-K} \quad (12)$$

где $K = GL + 1$. Как было показано, оптимизация G для разных L в выражении (12) позволяет повысить точность подгонки ЭПО и ЭП. Если найти достаточно точные функции для описания малликовских зарядов в зависимости от геометрии, то

можно использовать полученные величины зарядов $Q_0^0(i)$ на соседних N атомах для поиска корреляций на базе исходного выражения для новых систем с известной или предполагаемой геометрией. Выражения (10-12) описывают отклик электронного распределения на данном А-центре на возмущение в виде изменения заряда или изменения положения i -соседа.

Изучена степень локальности АММ. Были построены КК с учётом до 3-ей оболочки атомов ($N = 20$ для Si и $N = 14$ для О в (12)). Найдено, что две оболочки составляют достаточную систему для построения КК. Большая или меньшая степень локальности данного АММ может быть качественно определена через степень удалённости слоя зарядов, коррелирующих с ним наилучшим образом. В рамках подхода КК (10-12) это означает, что для более «локальных» АММ абсолютная величина коэффициента корреляции максимальна по ближайшим зарядам ($G > 0$), для более делокализованных - относительно зарядов второго слоя, напр., случай ПКЦ ($G < 0$). Обе ситуации были использованы для аппроксимации ЭПО и ЭП в ПКЦ, алюмофосфатах и катионной форме MgPHI.

Две сферы атомов вокруг кислорода, требуемые для надёжных оценок АММ по методу КК, также достаточны для обеспечения экспериментальной ширины запрещённой зоны в аморфной SiO_2 ($\alpha\text{-SiO}_2$) [33]. Так как положение края зоны проводимости определяется незанятыми молекулярными орбиталями, построенными, в основном, из p -орбиталей кислорода, то наличие у него всех шести О-соседей второго слоя обеспечивает ширину запрещённой зоны¹ модели, рассчитываемую для бездефектной $\alpha\text{-SiO}_2$. Сама $\alpha\text{-SiO}_2$ отличается большей величиной разброса углов О-Si-O, напр., -6.0° , $+6.7^\circ$ в 192-атомной модели $\alpha\text{-SiO}_2$ [34] по сравнению с таковыми в кристаллических ПКЦ (STI, $\pm 4^\circ$). Мы показали, что метод КК и зарядовые зависимости (см. ниже) применимы и к $\alpha\text{-SiO}_2$, что создаёт перспективу для моделирования в ней дефектов методом погруженного кластера.

Модели, основанные на разложении только по атомным центрам, могут стать недостаточными, если заселённость связей существенно возрастает в более насыщенных базисах. Было показано, что электронная плотность в критических

¹ Используемый авторами [33] метод расчёта приводил к меньшей величине, чем экспериментальная ширина запрещённой зоны 8.9 эВ.

точках связей Si-O, Al-O и P-O возрастает несущественно при переходе к базисам высокого качества и не приводит к ограничению метода КК для анализа ЭПЛ. Анализ ЭПЛ в критических точках связей Al-O и P-O в алюмофосфате АТО (Al/P = 1), определённых по методу «атомы в молекулах», был выполнен с помощью программы TOPOND96 с гибридным функционалими B3LYP (30 % обменного хартри-фоковского взаимодействия) и GGA PBE с базисами качества, которое обеспечивает аккуратное описание электрического поля внутри пор ПКЦ. Эта оценка может считаться оценкой сверху с большим запасом, поскольку изменения ионности между более полными базисами меньше. Поэтому она подтверждает достаточность выбора только атомных центров для мультипольного анализа ЭПЛ в цеолитах. Близость поведения ЭПЛ в алюмофосфатах и ПКЦ позволяет рассчитывать и на малое изменение ЭПЛ в точках Si-O связей в ПКЦ с более насыщенными базисами. Поэтому усовершенствование базисов не ограничивает применения метода КК.

После того, как коэффициенты КК получены на тестовой серии цеолитов, все АММ более высокого порядка, чем нулевой (заряды), могут быть построены для нового цеолита по его зарядам и геометрии (10, 12). Поэтому возможность аппроксимации и предсказания атомных зарядов имеет важное значение и приводится здесь как необходимая часть схемы построения модели цеолита. Следует отметить два важных связанных аспекта, возникающих в рамках такой схемы: выбор переменных, определяющих заряды, и степень локальности зарядов. Ограничения на выбор аппроксимирующих переменных определены только возможностью их расчёта для произвольной новой структуры, ЭП и ЭПО которой должны быть оценены. Мы использовали более доступные геометрические характеристики и показали, что заряды большинства атомов решётки определяются положением ближайших соседей.

Для аппроксимации зарядов Al, P, Si и O атомов алюмофосфатов и ПКЦ в зависимости от положения ближайших соседей, рассчитывались средние расстояния

$$R = \left(\sum_{i=1}^N |X-Y_i| \right) / N \quad (13)$$

где $N = 4$ для $X = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ и $N = 2$ для $X = \text{O}$ атомов. И для Т, $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$, и для О атомов мы оценивали влияние на заряд (а) разницы ΔR между максимальным и средним расстоянием до атомов ближайшего окружения и (б) среднего заряда $Q_{\text{сред}} = (\sum_{i=1} Q_i)/N$ соседей ближайшего окружения. С учётом угла Т-О-Т' (9) это приводит к 7-параметрической зависимости для О атомов:

$$Q_0^0(R, \vartheta, \Delta R, R_2) = a_1 e^{a_2 R} + a_3 e^{a_4 \Delta R} \cos(\vartheta - \vartheta_0) + a_5 e^{a_6 Q_{\text{сред}}} \quad (14)$$

где a_i и ϑ_0 – подгоночные параметры. Введение $Q_{\text{сред}}$ связано с тем, что знания только геометрии не всегда достаточно для точной аппроксимации зарядов. В частности, такая ситуация встречается для Р атома в алюмофосфатах. Как было нами показано, учёт зарядового окружения фосфора качественно повышает точность аппроксимации. Для оценки степени корреляции «заряд - заряд» мы сравнивали две переменные, характеризующие величины зарядов соседей ближайшего окружения. Помимо более точной $Q_{\text{сред}}$, вторая соответствует отношению максимального из всех ближайших N зарядов Q_m к среднему, т.е., $R_m = Q_m/Q_{\text{сред}}$. Обе переменные были тестированы и для О, и для Т атомов. Для последних была введена переменная, описывающая отклонение от тетраэдрической симметрии TO_4 в виде комбинации строк α_{ijkl} деформационного колебания, отвечающего неприводимому представлению F_2 группы симметрии T_d :

$$R_{Td} = (\sum_{(ij)(kl)} |\alpha_{ijkl}|)/3 \quad (15)$$

где $\alpha_{ijkl} = \beta_{ij} - \beta_{kl}$, а β_{ij} является $\text{O}_i\text{-T-O}_j$ углом. R_{Td} обращается в 0 при сохранении строгой T_d симметрии. Конечное выражение для зарядов Т атомов имело вид:

$$Q_0^0(R, R_{Td}, Q_{\text{сред}}) = a_1 e^{a_2 R} + a_3 e^{a_4 R_{Td}} + a_5 e^{a_6 Q_{\text{сред}}} \quad (16)$$

где a_i – подгоночные параметры. Относительно большое уменьшение МНК ошибки при подгонке со средним зарядом $Q_{\text{сред}}$ было получено для атомов Р в алюмофосфатах. Для последнего уменьшение среднеквадратичного отклонения

составляет от 1.27 до 0.71% при базисе STO-3G и от 1.07 до 0.54% при базисе 6-21G* при учёте последнего члена (14) для набора из 13 зарядов. Учёт корреляции «заряд - заряд», как для атома фосфора, при оценке зарядов для новой системы требует построения итерационной процедуры, в которой последние члены выражений (14, 16) учитывались только на второй и следующих итерациях до получения быстро сходящихся величин зарядов.

Важное значение имеет классификация типов Si и O атомов, требуемая для адекватной подгонки величин зарядов в виде (14, 16) для алюмосиликатов. Чем меньше разных типов, тем более удобным является применение данных выражений, но тем менее точным может оно оказаться. Нами рассматривались по отдельности две группы O атомов, отличающиеся ближайшими соседями (O_{as} или Si-O-Al и O_{ss} или Si-O-Si), и пять типов Si атомов, отличающиеся соседями второго окружения (Si_nAl_{4-n} , $n = 0 - 4$). Такое разделение на группы Si атомов вытекает из различных величин сдвигов линий в ЯМР спектрах для ^{29}Si [35] и ^{17}O атомов [36].

Достоинством метода КК является его применимость к широкому классу объектов независимо от метода оптимизации их геометрии. Нами была показана применимость метода КК не только к отдельному классу цеолитов, геометрия которых оптимизирована исключительно аккуратно, а для широкого набора моделей цеолитов. Более точно, показана возможность подгонки единого набора параметров для КК при аппроксимации АММ цеолитов, построенных как по РСА данным, так и с разными оптимизирующими процедурами, включая эмпирические (с использованием силовых полей) или неэмпирические (ПХФ) и на базе ПФП (Рис. 1).

Показано, что применение силовых полей может создавать ограничения для оценки зарядов. При анализе зарядов в ПКЦ с базисами уровня 88-31G*(Si)/8-411G*(O) параметры зависимостей (14, 16) подгонялись по данным для структур двух групп: а) оптимизированных с силовым полем и б) РСА моделей. Из-за крайне узкого интервала межъядерных Si-O расстояний для оптимизированных моделей мы заключили, что определение параметров зависимостей (14, 16) следует проводить по атомам РСА моделей. Для определения параметров аппроксимации АММ относительно КК (10, 12) такой выбор между набором РС моделей или оптимизированных с силовым полем не принципиален (рис. 1).

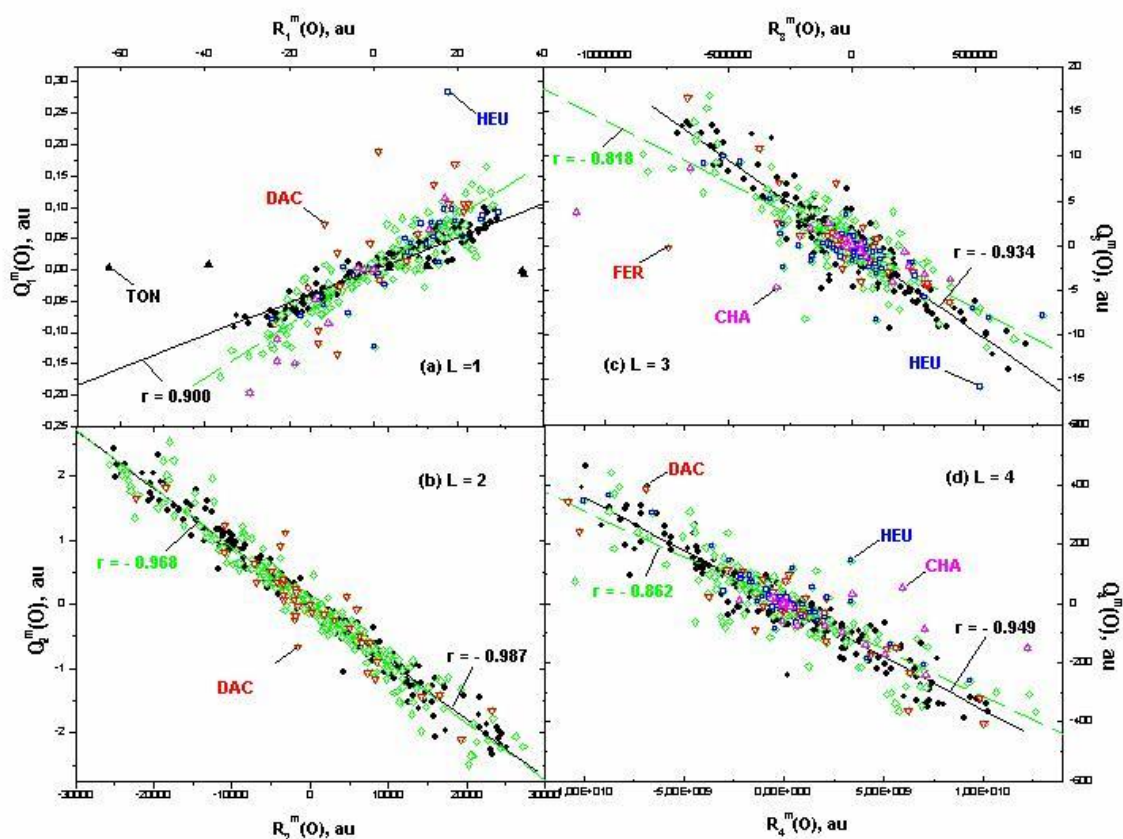


Рисунок 1. КК-аппроксимация (10, 12) диполей (а), квадруполей (б), октуполей (с), гексадекаполей (д) атомов кислорода, полученная (корреляция показана возле КК-прямых) по серии ПКЦ, оптимизированных с пакетом GULP и силовым полем Сьерки-Зауера (чёрные символы) на уровне B3LYP/88-31G*(Si)/8-411G*(O) в приложении к моментам рентгеноструктурных моделей (серые символы).

С целью исследования причин нестабильности цеолитов, включающих фрагменты Al-O-Al [37], проведены неэмпирические расчёты для наиболее выгодного случая компенсации заряда Al-O-Al двухвалентным катионом Me^{2+} в дегидратированных магниевых и цинковых формах филлипсита (PHI) и бревстерита (BRE). Впервые показано на уровне периодических ПХФ и ПФП расчётов, что и такие «неловенштейновские» цеолиты (НЦ) менее стабильны, т.е., причина имеет термодинамическую природу. Причины их нестабильности объяснены непропорциональным изменением кинетической энергии U_{kin} и потенциальной U_{pot} энергии электронов в НЦ, при включении в них фрагментов Al-O(Mg^{2+})-Al, по сравнению с энергией цеолитов MgPHI и MgBRE, полностью оптимизированных на B3LYP/86-1G*(Mg)/88-31G*(Si,Al)/8-411G*(O) уровне без данных групп. Для полной оптимизации базиса проводилась минимизация полной энергии подгонкой единого масштабирующего параметра для волновых функций, которая не изменила относительной нестабильности НЦ форм при близком

удовлетворении вириальному отношению для всех типов структур (рис. Б28б-в диссертации). Ранее фундаментальная роль уменьшения U_{kin} для образования стабильной связи обсуждалась для H_2^+ и H_2 [38, 39]. В рассмотренной системе возрастание кинетической энергии U_{kin} электронов наблюдается при сокращении среднего расстояния Mg-O или $R_{av} = (\sum_{i=1}^n |Mg-O_i|)/n$, где n - число соседей атома Mg.

Развиваемый подход к описанию ЭПО, поля (ЭП) и более высоких производных ЭПО в произвольных цеолитных системах акцентирован на количественном или полуколичественном рассмотрении. Поэтому была выполнена оценка погрешности ЭПО или ЭП при базисе, выбранном для расчета АММ, относительно расчёта с базисом более высокого уровня. До настоящего времени сходимость ЭПО или ЭП относительно повышения уровня базиса при периодическом расчёте на уровне уравнения Хартри-Фока (ПХФ) и/или функционала плотности (ПФП) исследована не была. Лимитирующий этап анализа сходимости ЭПО и ЭП - оптимизация геометрии. Учитывая малое изменение в рамках периодических расчётов геометрии с базисом [40], приближённый ответ относительно сходимости по качеству базиса был получен при единых фиксированных координатах атомов каркаса (без оптимизации на уровне каждого базиса). Координаты ионов катионных, H-форм или их ПКЦ аналога (MgPNI или PNI, HBRE или BRE) были выбраны по результатам эмпирической оптимизации с СП Катлоу (всех атомов, кроме Mg), СП Буша (Mg) и пакетом GULP1.2 [41], который приводит к хорошему согласию с экспериментом для ПКЦ [40]. Координаты катионов и протонов, менее жёстко связанных с каркасом, были переоптимизированы при смене базиса.

Нас интересовало изменение ЭПО в порах при смене базиса, поэтому были рассчитаны средние значения ЭПО и ЭП по пространству, доступному молекуле адсорбата. Приближённым критерием такого ограничения была выбрана отрицательная величина ЭПО. При смене базиса анализировались изменения средних ЭПО и ЭП, относящихся к базисам *BSL* и *BSN*, и относительная среднеквадратичная ошибка (ОМНК):

$$RRMS(BSN) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (V_i^{BSN} - V_i^{BSL})^2}{\sum_{i=1}^M (V_i^{BSL})^2}} \quad (17)$$

где V_i^{BSN} – величины ЭПО или ЭП, рассчитанные с базисом BSN , а величина V_i^{BSL} отвечает наиболее полному BSL базису ($L = 8$ или 10 для ПКЦ, 13 для Н-форм бревстерита (HBRE), шабазита (HCHA) и 14 для Mg-формы филлипсита MgPHI).

ПКЦ. Отклонение ЭП от величины наиболее точного расчёта с наиболее полным базисом не превышает 15% для ПКЦ CHA и TON типов и 20% для ПКЦ PHI, 15% для протонных и 20% для катионной (MgPHI) форм, соответственно, начиная с базиса выше некоторого минимального уровня. Для всех объектов не было обнаружено сходимости потенциала. Однако, была найдена достаточно высокая линейная корреляция ЭПО и зарядов или ионности q_0 , рассчитанной при каждом базисе как средний заряд атома кислорода $Q_{0,aver}^0(O)$ (рис. 2). Корреляция «ЭПО - ионность» возрастает при отбрасывании ряда минимальных базисов для всех типов цеолитов (базис BS1 на рис. 2б).

Протонные формы. Было изучено поведение поля в аналогичных оптимизированных каркасах с разным составом решётки или замещении части атомов и добавлении компенсирующих протонов и катионов. Было показано, что возрастание величин ЭП в одинаковом сечении при переходе от ПКЦ к протонной форме (1.25 раза между CHA и HCHA) значительно меньше увеличения ЭП (2.0 – 2.8 раза) между ПКЦ PHI и катионной формой MgPHI. Возрастание ЭП не существенно в аналогичном пространственном сечении алюмофосфата ($AlPO_4$ -34) относительно ПКЦ изоморфного типа (CHA), как и между ПКЦ и протонной формой. Это указывает на принципиальную роль катиона в возрастании поля, а не замещённых атомов каркаса. Линейная корреляция в координатах «ЭПО – заряд (или ионность q_0)» имеет для Н-форм тот же вид, как и для ПКЦ и алюмофосфатных сит. Наклон прямых $q_0^{BSN} = a \times \overline{EP}_{i,cal}^{BSN} + b$ в разных сечениях одного и того же цеолита, не проходящих через области узких пор, недоступных молекулам, характеризуется близкими величинами углового коэффициента a по сравнению с другими цеолитами (рис. 2а). Это указывает на однородное изменение ЭПО по пространству пор при смене базиса, что позволило ввести

перемасштабирование однажды рассчитанной ЭПО-поверхности ($EP_{i,cal}^{BSN}$), полученной при базисе BSN более низкого качества, в виде её сдвига к таковой $EP_{i,app}^{BSL}$ для базиса BSL более высокого качества:

$$EP_{i,app}^{BSL}(x_i, y_i) = EP_{i,cal}^{BSN}(x_i, y_i) + \frac{1}{a}(q_0^{BSL} - q_0^{BSN}) \quad (18)$$

Для сдвига достаточно оценить ионности q_0^{BSN} и q_0^{BSL} при каждом из N - и L -базисов, чего можно достичь, например, применяя зависимости O зарядов от геометрии.

Катионные формы. Анализ сходимости проводился для наиболее стабильной катионной формы $MgPnI$ из серии моделей, оптимизированных с пакетом GULP. Было показано в серии из 14-ти базисов, что, начиная с базиса 86-1G(Mg)/6-21G(T)/6-311G*(O) уровня (или BS4), отклонения величин ОМНК EP_{cal}^{BSN} (17), соответствующего каждому базису, не превышают 12% от ОМНК EP_{cal}^{BS14} для наиболее полного базиса BS14. Позже выполненная полная оптимизация с CRYSTAL06 и теми же базисами не привела к изменению относительного порядка по энергии моделей $MgPnI$, полученных с СП.

Для сравнения ЭП и ЭПО в $MgPnI$ с их величинами в ПКЦ PnI , для последней структуры были выполнены расчёты с 10-ю базисами, полученными из 14-ти, использованных для $MgPnI$. Достаточное число типов атомов кислорода позволило дать оценку сходимости градиента поля и анизотропии градиента поля как 20 и 30%, соответственно, при базисе лучшего качества, чем BS7 (85-11G(Mg, Al)/8-31G(Si)/8-411G*(O)). Две ПКЦ структуры типа PnI были рассмотрены для сравнения градиента поля при замене атома Al на Si и удалении Mg в $MgPnI$: в первой все координаты атомов и параметры ячейки были фиксированы, а во второй – полностью оптимизированы пакетом GULP. Два типа ПКЦ позволили сравнить влияние релаксации и катионов или замещённых атомов каркаса на изменение градиента поля и его анизотропии ^{17}O в ЯМР спектрах. Оба данных параметра могут быть определены из ЯМР спектров.

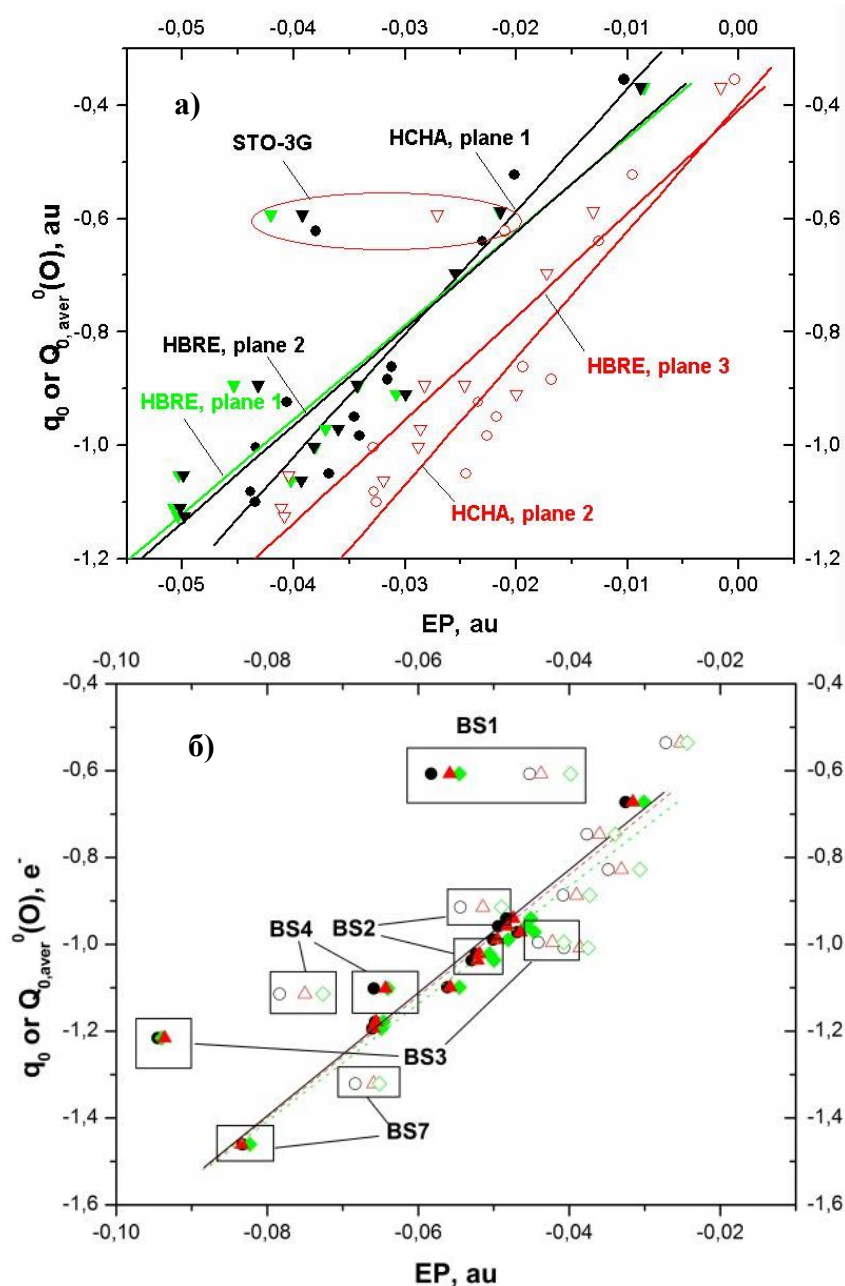


Рисунок 2. Линейная корреляция ионности q_0 относительно ЭПО (или EP) в виде $q_0 = a \times EP + b$, рассчитанные на уровне ВЗLYP с пакетом CRYSTAL98 для (а) Н-форм HBRE (треугольники) и HCHA (кружки), (б) MgPHI (заштрихованные символы, три типа символов относятся к разным сечениям) и ПКЦ PHI (незаштрихованные символы) в сериях из 13, 14 и 10 базисов, соответственно. Показаны эллипсами (а) базис STO-3G и прямоугольниками (б) базисы BS1 и BS3, выпадающие из общей тенденции.

Показано применение КК метода в ПКЦ, позволяющее решать задачу аппроксимации ЭПО для произвольного базиса высокого качества, для которого нельзя получить зависимости для всех АММ (10, 12, 14, 16), но может быть оценена ионность. Все использованные выше приближения (10, 12, 14, 16) были применены при новой ионности, исправленной так, чтобы отвечать ионности

базисов BS7 – BS9 для ПКЦ систем, используемых здесь для демонстрации метода КК и построения смещённой ЭПО согласно (18). Была пересчитана ионность, изменены заряды и высшие АММ всех атомов до $L = 4$ и построена поверхность $EP_{i,app}^{BSL}$, отвечающая ионности наиболее полного базиса BS14. Сравнение подобия форм ЭПО, рассчитанных с разными базисами, было выполнено в виде ОМНК разности (17) относительно ЭПО, отвечающего наиболее полному базису BS14. Если не рассматривать базисы BS1-BS3 невысокого качества, для которых отношения «ионность – ЭПО» отличаются от линейной зависимости (рис. 3), то ОМНК разница между ЭПО, отвечающим BS14, и ЭПО, смещённым по выражению (18) не превышает 20 % при любом из $N = 4 - 13$ и 10 % при любом из $N = 8 - 13$. Надо отметить, что «сдвиг» (18) не уменьшает ОМНК ошибку до 0%. Остающаяся разница между рассчитанной $EP_{i,cal}^{BSN}$ и сдвинутой $EP_{i,app}^{BSL}$ поверхностями, $N = 4 - 13$, связана с изменением поля и проявляет тот же характер сходимости относительно качества базиса, что и ЭП.

Предположение о слабом изменении геометрии с базисом было проверено для протонов (в HCHA) и катионов Mg (в MgPHI), менее жёстко связанных с каркасом. В обоих случаях удалось свести оптимизацию к одномерному случаю. Для О-Н колебания в цеолитах с относительно низкочастотными модами каркаса и пространственно удалёнными О-Н группами, О-Н колебания вполне могут быть рассмотрены как независимые. Поэтому О-Н длины были оптимизированы как независимые для четырёх базисов их тех, в которых отклонение ЭП от величины наиболее точного расчёта (без О-Н оптимизации) не превышает 15 %, начиная с базиса качества 21G*(H)/6-21G*(T)/6-31G*(O). Расчёт ОМНК разностей ЭПО и ЭП был повторен при положениях протона, оптимизированных для каждого из четырёх базисов. Этот шаг позволил показать практическое совпадение величин ОМНК ЭПО и ЭП с результатами без оптимизации положения протона в обоих HBRE и HCHA цеолитах и тем оправдать возможность анализа сходимости ЭПО и ЭП при фиксированной геометрии каркаса.

В случае катионной формы, для четырёх базисов была проведена оптимизация положения катиона. Такую оптимизацию удалось свести к одномерному случаю вследствие положения катиона в специальной позиции $y_{Mg} = 0.25$. Положение скорректированного минимума энергии отличается менее чем на 0.01 Å с любым

из базисов относительно расстояния, найденного с GULP/Катлоу СП. Для данных базисов также были рассчитаны величины ОМНК ЭПО и ЭП, и показано, что, начиная с базиса 86-1G(Mg)/6-21G(T)/6-311G*(O), отклонения среднего ЭП, соответствующего каждому базису, также не превышают 12 % от уровня расчёта с наиболее полным базисом.

Глава 3. Моделирование химических процессов образования карбонатов в молекулярных ситах и влияние карбонатов на свойства системы

Разделение смесей CO_2 с другими газами становится одним из важных направлений решения глобальной задачи по захвату и хранению углерода. Связывание выделенного на молекулярных ситах CO_2 доступными природными силикатами в форме карбонатов является одной из перспективных схем [42]. На степень разделения смесей могут влиять хемосорбированные молекулы CO_2 в форме карбонат-анионов, изменяя положение катионов, блокирующих каналы узкопористых цеолитов (8R, D8R). Степень такого влияния определяется отношением числа анионов к числу блокирующих катионов. Существующие модели не позволяют объяснить значительную адсорбцию CO_2 при высокой доле обмена K/Na в цеолите типа NaKA [24]. Расчёты Кудера и др. [43], Навроцкой и др. [44] не подтвердили возможность смещения катиона в комплексе с молекулами CO_2 (модель «trapdoor»), предложенную для цеолита MeCHA, где Me – катион ЩМ [45]. Реакция образования анионов CO_3^{2-} и HCO_3^- в цеолитах подобного типа (NaKA, MeRHO, где Me – катион ЩМ) и широкопористых цеолитов (MeY, MeX) была изучена автором на уровне кластерных моделей и с периодическими граничными условиями, как и её последствия для макроскопических (упругих) свойств цеолита. Подтверждением разблокирования 8R окон стало моделирование методами *ab initio* молекулярной динамики поведения K^+ при образовании CO_3^{2-} и HCO_3^- в той же самой псевдо-ячейке NaKA из двух α -полостей. Если в отсутствие карбонатов движение K^+ ограничено плоскостью 8R (рис. 3а), то введение HCO_3^- (рис. 3б) или CO_3^{2-} (рис. 3с) приводит к удалению катиона от плоскости 8R. Расстояние C- K^+ претерпевает меньшие отклонения от равновесного из-за более сильной связи с CO_3^{2-} (рис. 3с), чем с HCO_3^- (рис. 3б). Однако, степень удаления

катиона с HCO_3^- от окна (рис. 3b) может быть больше, чем с CO_3^{2-} (рис. 3с). Добавление молекул CO_2 в одну из двух α -полостей не изменяет ситуацию с движением K^+ локализованным в плоскости 8R (как в пустой элементарной ячейке (ЭЯ) на рис. 3а).

Кинетические факторы образования HCO_3^- нами были проверены с помощью расчёта профилей реакций его образования в разных катионных формах ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) цеолита типа X при условии, что катионный обмен Na/Me приводит к изменению объёма и параметров ЭЯ. Было впервые показано, что рассчитываемый барьер гидратации CO_2 чувствителен к оптимизации объёма ЭЯ, а при заниженных параметрах ЭЯ может приводить к безбарьерной реакции (для Rb и Cs на рис. 4а). Данный эффект объяснён высокой подвижностью тяжёлых катионов щелочных металлов даже в масштабах перемещения по такой относительно широкопористой структуре как цеолиты типа MeX.

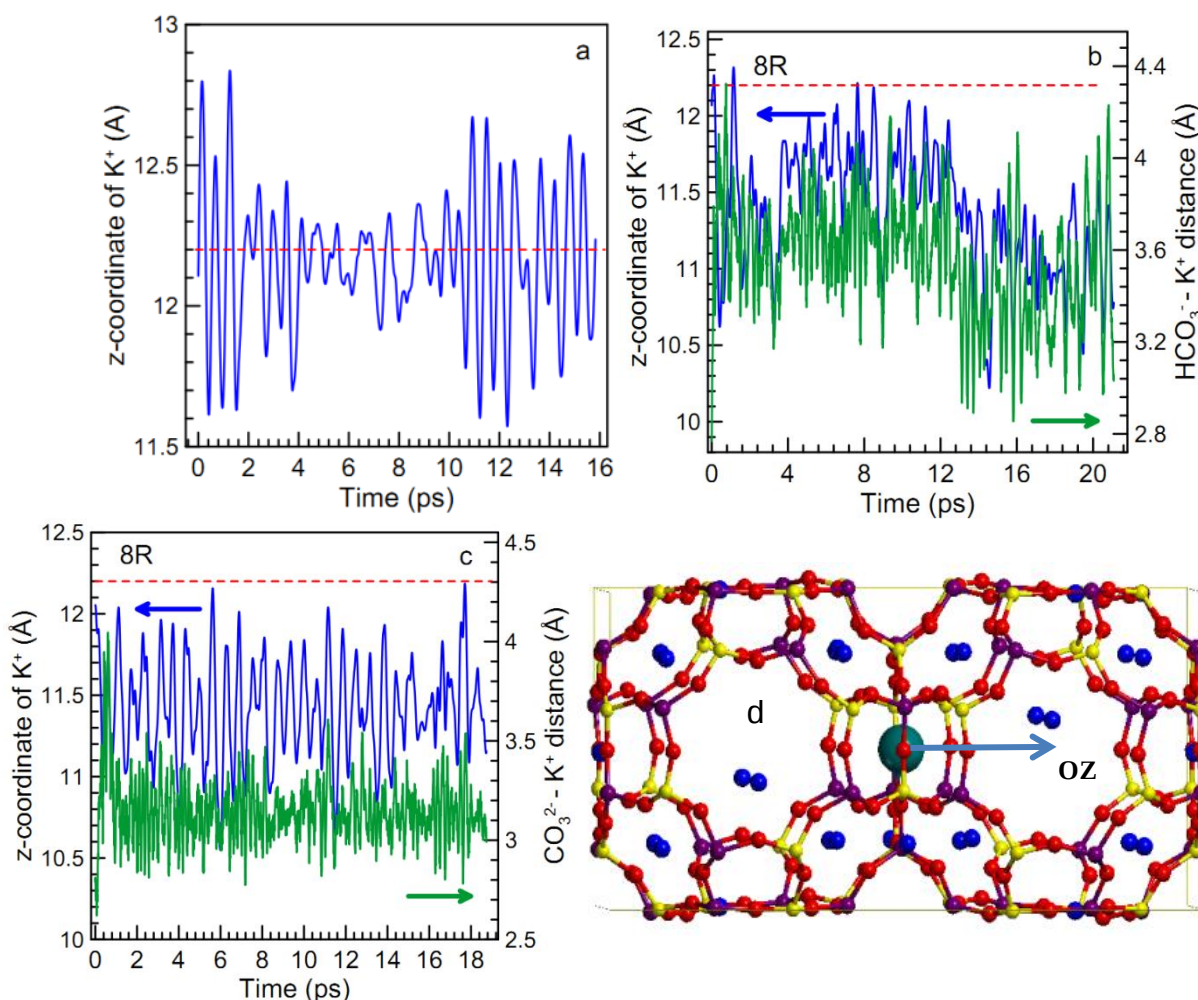


Рисунок 3. Временная зависимость (пс) смещений K^+ при 300 К по оси OZ (синяя линия, левая ось) в пустом NaKA (a), и расстояние C- K^+ distance (зелёная линия, правая ось на b-c)) в NaKA с HCO_3^- (b), CO_3^{2-} (c). Показана структура псевдо-ЭЯ из

двух α -полостей и направлением OZ (d). Положение плоскости 8R окна отвечает 12.20 Å (штриховая линия). Атомы O, Na, Al, Si, K на (d) обозначены красным, синим, фиолетовым, желтым, тёмно-зелёным цветами, соответственно.

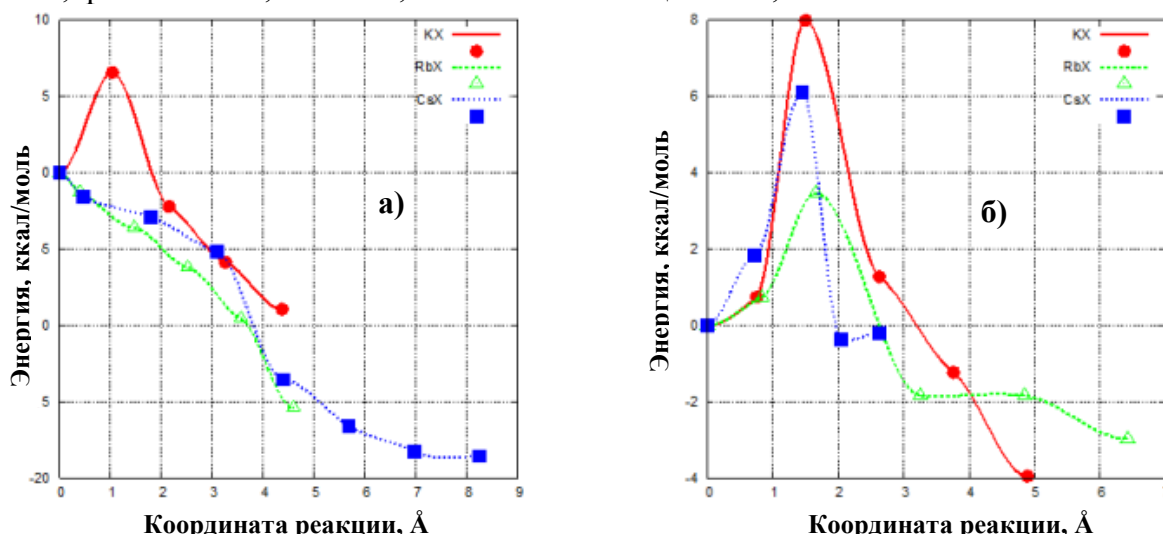


Рисунок 4. Профили реакций образования HCO_3^- в MeX цеолите при (а) фиксированных или (б) оптимизированных параметрах ЭЯ на уровне PBE/PAW: Me = K (кружки), Rb (треугольники), Cs (квадраты).

Другое следствие высокой подвижности тяжёлых катионов ЩМ в каркасах того же типа FAU, но с большим Si/Al модулем, было подтверждено на термодинамическом уровне – стабилизация HCO_3^- для MeY, Me = K, Cs, и большой эндотермический эффект для LiY и NaY (рис. 5а). Во всех формах MeY рассчитан большой эндотермический эффект образования CO_3^{2-} (рис. 5б). Было показано, что в случае CsY высокая концентрация HCO_3^- может привести к экспериментально наблюдаемой повышенной энергии адсорбции CO_2 при малых заполнениях из-за более высокой ЭВ CO_2 с более компактным HCO_3^- , чем с большим катионом Cs.

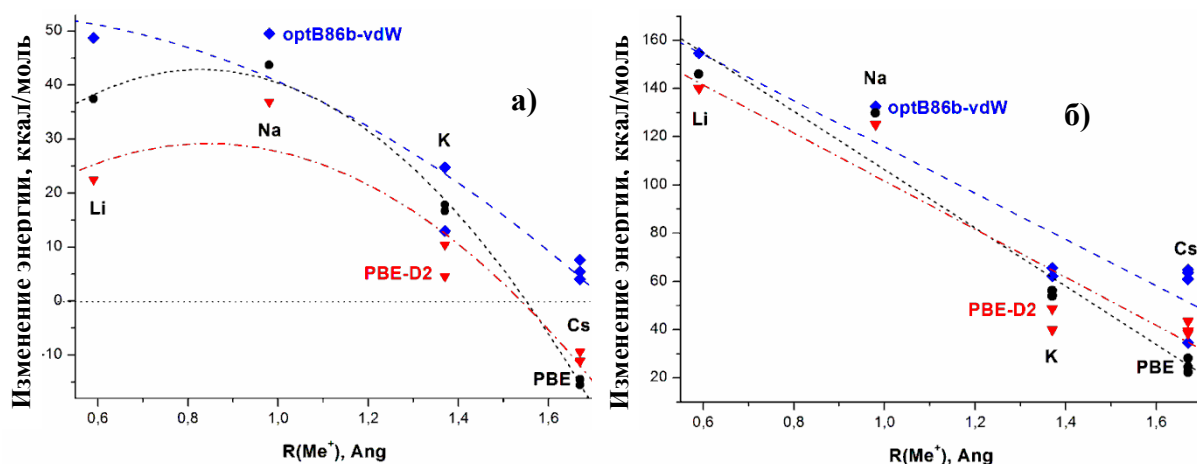


Рисунок 5. Энергии образования (ккал/моль) HCO_3^- (а) и CO_3^{2-} (б) в цеолитах MeY, Me = Li, Na, K, Cs, оптимизированных на разных уровнях ПФП (кружки - PBE, треугольники - PBE-D2, ромбы - optB86b-vdW) и PAW псевдопотенциалами

относительно ионных Me^+ радиусов (Å). Квадратичная (а) и линейная (б) аппроксимации показаны штриховой (optB86b-vdW), короткой штриховой (PBE), штрих-пунктирной (PBE-D2) линиями.

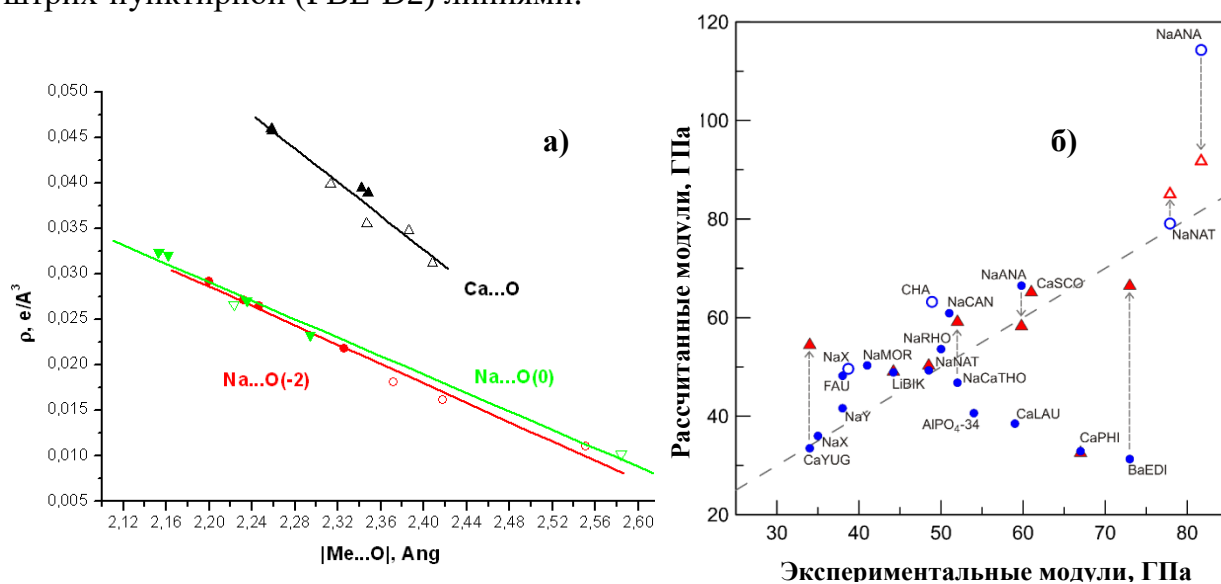


Рисунок 6. (а) Электронная плотность (ρ) в критических точках связей $Me...O$ для $Me = Ca$ (треугольники вверх) и Na (кружки, треугольники вниз) катионов с кислородом каркаса (незаштрихованные символы) или карбоната (заштрихованные символы), рассчитанные в нейтральных $NaCO_3Na(6R+4R)$ и $CaCO_3Ca(8R)$ или заряженных ($-2e$ в скобках) $NaCO_3Na(6R+4R)$ кластерах на MP2/6-31G* уровне. (б) Расчетные и экспериментальные значения (ГПа) объемного модуля (заштрихованные символы) и модуля Юнга (пустые символы) гидратированных (треугольники) и дегидратированных (кружки) моделей цеолитов. Вертикальными стрелками указано изменение модуля от дегидратированной к гидратированной (экспериментальной, как правило) форме цеолита. Штриховая линия отвечает совпадению с экспериментом.

Дрейф катионов ЦМ под влиянием CO_3^{2-} и HCO_3^{2-} приводит к эффектам, похожим на влияние воды при гидратации катионов. Прочность связывания катионов ЦЗ- и ЦМ-форм кислородами каркаса и карбоната была изучена из сопоставления величин ЭПЛ в критических точках их связей в рамках моделей изолированного кластера (рис. 6а). Систематически более высокие величины ЭПЛ по связям «катион - О карбоната» позволяют кислородам более подвижного HCO_3^- конкурировать с кислородами каркаса за координацию катионов. При этом близкие величины ЭПЛ в критических точках связей катионов с кислородами каркаса и воды были автором показаны ранее в рамках ПХФ с применением пакетов CRYSTAL95 и TOPOND96. С другой стороны, связи ЦЗ катионов (Ca-O) с каркасом и карбонатами прочнее, чем связи Na-O, что видно по большей величине ЭПЛ на связях Ca-O (рис. 6а). Поэтому воде удаётся в большей степени смещать

катионы ЩМ, в меньшей – ЩЗ катионы. На уровне макросвойств это и приводит к разному поведению ЩЗ- и ЩМ-форм цеолитов при гидратации - к повышенной координации ЩЗ катионов с их меньшей диффузией между позициями как более прочно удерживаемых. Наоборот, катионы ЩМ в большей степени мигрируют при сохранении координационного числа, которое обеспечено дополнительной координацией воды или карбонатов. В рамках единого подхода (PBE/PAW) оценены последствия гидратации, образования CO_3^{2-} или HCO_3^{2-} и деалюминирования (на примере НУ) для упругих свойств цеолитов. Деалюминирование НУ с прямым разрушением каркаса вызывает в 2-3 раза более сильные изменения, чем образование карбонатов и миграция катионов при сохранении всех связей каркаса. Разная подвижность ЩЗ катионов и катионов ЩМ приводит к противоположным влияниям гидратации на упругие свойства ЩЗ (рост) и щелочных (уменьшение) форм цеолитов (рис. 6б).

Глава 4. Образование катионных оксидных биядерных кластеров и их свойства.

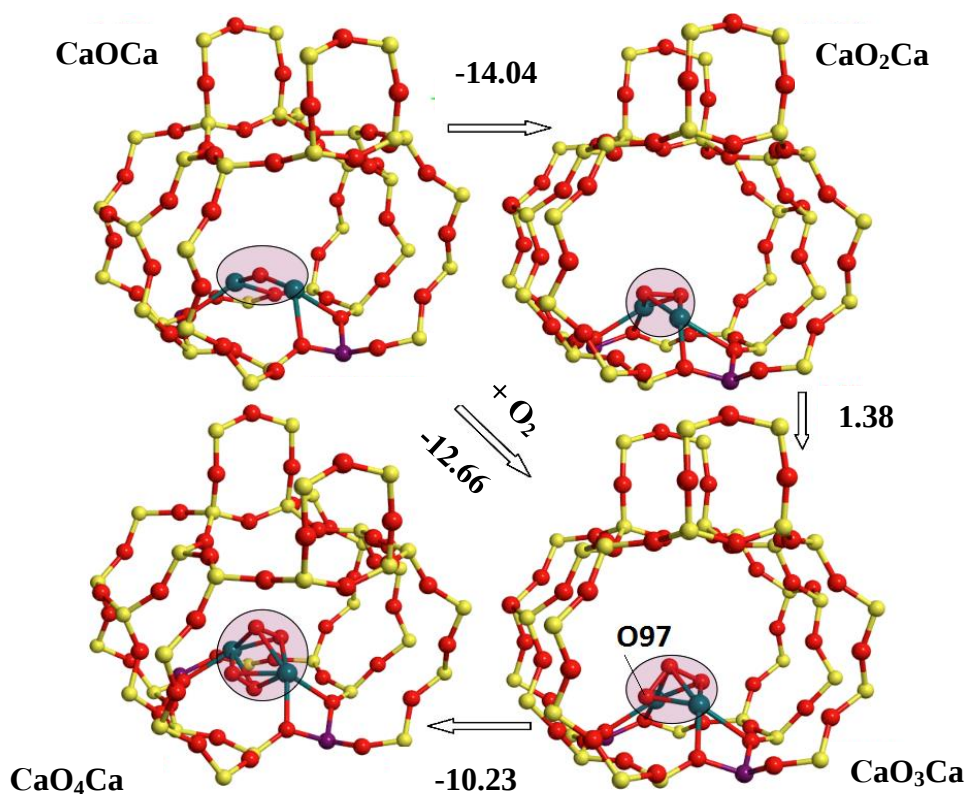


Рисунок 7. Оптимизированные структуры кластеров CaO_XCa ($X = 2 - 4$) в CaMOR и теплоты реакций $\text{CaO}_{X-1}\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{}^3\text{O}_2 \rightarrow \text{CaO}_X\text{Ca}$ (ккал/моль, возле стрелок) как рассчитано на уровне PW91 теории с пакетом VASP5.2. Кластеры CaO_XCa

показаны в эллипсах. Цвета атомов: Si - жёлтый, Al - фиолетовый, O – красный, Ca – зелёный.

В качестве модельных реакций для будущего применения КК-метода мы проанализировали большой набор реакций, для которых можно предположить существенную роль электростатических характеристик системы. Нами были изучены цеолиты мордениты (MOR), фожазиты (Y или FAU), филлипситы (PHI) с двухзарядными катионами ЩЗ металлов, для которых электростатические эффекты кажутся важными. В серии экспериментальных исследований, ведущихся с 60-х гг., было показано, что ЩЗ формы цеолитов являются активными катализаторами окисления алканов, алкенов, ароматических соединений, CO и т.д. молекулярным кислородом. Предлагавшийся в литературе механизм этих реакций, объясняется либо стабилизацией электрическим полем комплекса «O₂ – окисляемая молекула» с переносом заряда на одиночных катионах [46], либо ускорением образования молекулярного синглетного кислорода в электрическом поле поверхностных катионов [47]. Как модельная реакция для проверки окислительной способности биядерных комплексов ЩЗ катионов (MeO_XMe)²⁺, было рассмотрено окисление CO.

Нами впервые был предложен путь стабилизации молекулярного кислорода в щелочноземельных (ЩЗ) формах цеолитов в форме биядерных комплексов катионов металлов (MeO_XMe)²⁺, локализованных в катионных позициях цеолита, для которых, в зависимости от типа катиона, энергетически разрешены величины $X = 2 - 4$ (рис. 7). Минимальные в этой цепи кластеры MeOMe, Me = Ca, Sr, впервые были обнаружены по данным PCA при дегидратации цеолита MeX [21]. Расчёты проводились методами функционала плотности в рамках кластерного подхода (GAUSSIAN03) для моделей 8R и 6R+4R, вырезанных из цеолитов морденита и фожазита. Найдено, что для случая Me = Ca захват кластерами молекулярного кислорода протекает экзотермически с формированием структур Ca₂O_X(8R) и Ca₂O_X(6R+4R), где $X = 2 - 4$, более стабильных в синглетном состоянии. На кластерном уровне расчёта эндо- или экзотермичность образования комплекса Ca₂O₄ зависит от типа фрагмента цеолита. В рамках периодических решений стабилизация кластеров Me₂O, Me₂O₂ и Me₂O_X до $X = 4$, Me = Ca, Sr, Ba была подтверждена с использованием ПФХ и ПФП методов в атомных (CRYSTAL06) и

плосковолновых (VASP5.2) базисах (MePHI и MeMOR, Me = Mg и Ca). Хотя на рис. 7 указаны и эффекты добавления $\frac{1}{2}^3\text{O}_2$, но более вероятным представляется путь захвата одной молекулы $^3\text{O}_2$, при котором возможно и её превращение в более стабильную синглетную форму, что отвечает реакциям по диагонали на рис. 7.

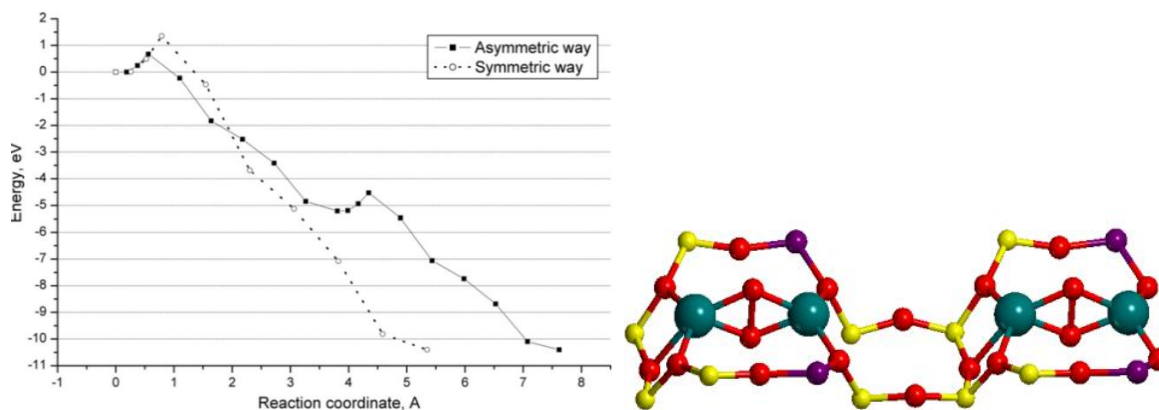


Рисунок 8. (слева) Координата реакции окисления CO на кластере MgO_2Mg в канале цеолита MgPHI. Симметричный и асимметричный пути реакции отвечают сохранению симметрии MgPHI ($P2_1/m$) или группе $P1$, соответственно, при которых реакции на двух MgO_2Mg в ЭЯ (справа) выполняются одновременно или последовательно. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 7, но зелёным цветом показан Mg.

Для проверки энергии активации реакций, оцененных в приближении изолированного кластера, была решена и периодическая задача с расчётом профиля реакций окисления CO на MgO_2Mg в Mg-формах филлипсита (MgPHI) и морденита (MgMOR) и на CaO_2Ca в Ca-форме (CaMOR) с помощью climbing image nudged elastic bands (ciNEB) алгоритма с пакетом VASP5.2. Показано, что оптимальная геометрия реакционного комплекса окисления CO достигается не для всех кластерных или периодических моделей, что, по-видимому, связано с ориентацией и деформацией MeO_xMe . Минимальная энергия активации окисления CO 15.3 ккал/моль получена в задаче для MgPHI с периодическими граничными условиями (рис. 8) вследствие того, что CO безбарьерно встраивается в связь Mg-O на стадии реагентов, приближаясь к геометрии переходного состояния.

Изучены изомеры MeO_3Me , Me = Zn, Ca, отличающиеся геометрией O_3 группы и их относительная стабильность. Показано, что в ЦЗ формах кластеры MeO_xMe , $x = 1 - 3$, являются источниками третьего атома кислорода для превращения CO_2 в карбонат в виде безбарьерной реакции MeO_xMe с CO_2 . Реакция MeO_xMe с CO_2 и образование карбонатов, координировавшихся по двум ЦЗ катионам одновременно, является одним из косвенных признаков присутствия

MeO_xMe в ЦЗ формах цеолитов, поскольку иначе трудно объяснить причины сближения двухзарядных ЦЗ катионов. Спектры карбонатов интерпретировались ранее на основании модели координации по одному ЦЗ катиону. В рамках последней модели симметричное колебание остаётся более интенсивным и отвечает существенно высокочастотной полосе колебаний ($\nu_{\text{вч}}$). Модель карбоната с близко расположенными ЦЗ катионами в цеолитах, как было нами показано, приводит к обратному положению пиков симметричного и асимметричного колебаний и количественному согласию с экспериментом отношения интенсивностей $I_{\text{нч}}/I_{\text{вч}} \approx 1.45 - 1.55$ высокочастотного ($I_{\text{вч}}$) и низкочастотного ($I_{\text{нч}}$) пиков для катионов ЦЗ [23] и ЦМ [24].

Заключение. В конце диссертации приведены результаты данного исследования и выводы, очерчены области практического использования полученных результатов.

Основные результаты и выводы

- 1) Разработан метод предсказания физико-химических характеристик в ситах близкого состава с элементарной ячейкой произвольного размера с помощью аппроксимации атомных мультипольных моментов (АММ) в ячейках небольшого размера, рассчитанных с периодическими граничными условиями. Предложена «кумулятивная» координата, выражающая взаимосвязь распределения зарядов в соседних слоях, которая коррелирует с АММ и позволяет путём экстраполяции оценивать АММ, электростатический потенциал и поле в аналогичных ситах. Данная координата задаёт пространство для сравнения АММ и оценки их переносимости между родственными системами. Возможности предложенного подхода проиллюстрированы анализом электронных распределений в AlPO₄, полностью кремниевых цеолитах (ПКЦ) и катионных формах.
- 2) Построен метод оценки электростатического потенциала систем состава SiO₂ и AlPO₄ по данным о геометрических параметрах и электронных распределениях, полученных для аналогичных систем методами квантовой химии. Переносимость АММ не зависит от плотности каркасов рассматриваемого набора ПКЦ и алюмосиликатных цеолитов, тогда как в алюмофосфатах эту возможность следует

проверять на границе плотности $18 \text{ TO}_4/1000 \text{ \AA}^3$.

3) Разработан метод унификации значений электростатических потенциалов при использовании разных базисов АО для разных фрагментов системы, исключающий нарушение гладкости потенциала при моделировании процессов в сложных структурах. Метод основан на линеаризации зависимости средних значений электростатического потенциала в объёме пор, доступном молекулам, от среднего заряда атома кислорода решётки (ионности, q_0). Показано, что расширение базиса обеспечивает сходимость оценок электрического поля.

4) Предложен метод расчёта сдвигов полос колебательных переходов в молекуле H_2 , позволяющий существенно уменьшить объём расчетов всего до двух величин энергии её взаимодействия с цеолитом. Как малые возмущения оценены изменения свойств молекулы H_2 при физисорбции, и оправдано применение зависимостей свойств H_2 в газовой фазе (поляризуемостей, мультипольных моментов), построенных по результатам неэмпирических расчётов, для оценок энергии взаимодействия в адсорбированном состоянии.

5) Предложена модель цеолитной системы, свойства атомов которой (радиусы, поляризуемости, дисперсионные постоянные) зависят от атомных зарядов в форме, взятой по литературным данным, и рассчитываются из величины среднего заряда атома кислорода решётки (ионности, q_0), определённой по спектроскопическим данным или на основании неэмпирических расчётов. В рамках модели, построенной по совпадению рассчитанного сдвига полосы поглощения H_2 с экспериментальным, впервые получены коэффициенты орто-пара-разделения H_2 , полуколичественно совпадающие с экспериментом в области малых и средних заполнений цеолитов типа А.

6) Возможность адсорбции CO_2 на цеолите NaKA при относительно большой доле катионов K^+ ($[\text{K}^+]/([\text{Na}^+]+[\text{K}^+]) > 0.4$ [24]) объяснена дрейфом катиона K вместе с образующимся карбонатом, тем самым разблокирующего 8-членное окно. Найдено в результате квантовохимических расчётов, что смещение более объёмных щелочных катионов K^+ и Cs^+ , менее прочно удерживаемых каркасом из-за больших размеров, чем Li^+ и Na^+ , приводит к образованию HCO_3^- в KY и CsY при максимальной интенсивности полос колебаний HCO_3^- в CsY, подтверждаемой экспериментально.

7) Моделирование щелочных и щелочноземельных форм алюмосиликатов позволило обнаружить и объяснить противоположное поведение их упругих модулей при гидратации. В этом процессе объёмный модуль и модуль Юнга уменьшаются у цеолитов с катионами щелочных металлов и увеличиваются у щелочноземельных форм. Снижение упругих постоянных в щелочных формах вызвано смещением катионов от каркаса вследствие конкурирующей координации их молекулами воды и аналогично координации к карбонат-анионам, также понижающей упругие модули. В щелочноземельных формах сит координация молекул воды к менее подвижным двухзарядным катионам приводит к их стабилизации и росту упругих модулей.

8) В щелочноземельных формах кластеры MeO_XMe , $X = 1 - 3$, являются источниками третьего атома кислорода для превращения CO_2 в карбонат. CO_2 как продукт окисления CO на MeO_XMe , $X > 1$, безбарьерно превращается в карбонат.

9) Реакция захвата молекулярного кислорода оксидными кластерами MeO_XMe щелочноземельных металлов является экзотермической (в случае $\text{Me} = \text{Ca}$ до продуктов захвата с $X = 4$). Стабилизация кластеров MeO_XMe , $X = 1 - 4$, $\text{Me} = \text{Mg}$, Ca , Sr и Ba , подтверждена результатами неэмпирических расчётов и позволяет объяснить способность цеолитов, в том числе, щелочноземельных форм, накапливать кислород и выделять его при термо- и фотоинициации.

Список цитируемой литературы

1. Saunders V.R. et al. et al. On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in gaussian functions // Mol. Phys. 1992. Vol. 77, № 4. P. 629–665.
2. Kosov D.S., Popelier P.L.A. Atomic Partitioning of Molecular Electrostatic Potentials // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104, № 31. P. 7339–7345.
3. Jakobsen S., Jensen F. Systematic Improvement of Potential-Derived Atomic Multipoles and Redundancy of the Electrostatic Parameter Space // J. Chem. Theory Comput. 2014. Vol. 10, № 12. P. 5493–5504.
4. Fletcher T.L., Popelier P.L.A. Transferable kriging machine learning models for the multipolar electrostatics of helical deca - alanine // Theor. Chem. Acc. 2015. Vol. 134, № 11. P. 135/1-16.

5. Hernandez-Huesca R., Díaz L., Aguilar-Armenta G. Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites // Sep. Purification Technol. 1999. Vol. 15. P. 163–173.
6. Zhang S. et al. Methanol to olefin over ca-modified HZSM-5 zeolites // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49, № 5. P. 2103–2106.
7. Yarulina I. et al. Structure–performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process // Nat. Chem., 2018. Vol. 10, № 8. P. 804–812.
8. Dutta Chowdhury A. et al. Surface enhanced dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectroscopy sheds light on Brønsted–Lewis acid synergy during the zeolite catalyzed methanol-to-hydrocarbon process // Chem. Sci. 2019.
9. Lillestolen T.C., Wheatley R.J. Atomic charge densities generated using an iterative stockholder procedure // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131, № 14. P. 144101/1-6.
10. Krige D.G. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand // J. Chem. Metall. Min. Soc. South Africa. 1951. Vol. 52, № 6. P. 119–139.
11. Stéphanie-Victoire F., Cohen De Lara E. Adsorption and coadsorption of molecular hydrogen isotopes in zeolites. II. Infrared analyses of H₂, HD, and D₂ in NaA
Adsorption and coadsorption of molecular hydrogen isotopes in zeolites . II . Infrared analyses of H₂, HD, and D₂ in NaA // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 15. P. 6469–6475.
12. Bulanin K.M., Lobo R.F., Bulanin M.O. Low-Temperature Adsorption of N₂, O₂, and D₂ on LiX, NaX, and NaLiX Zeolites Studied by FT-IR Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 104, № 6. P. 1269–1276.
13. Pacchioni G., Cogliandro G., Bagus P.S. Molecular orbital cluster model study of bonding and vibrations of CO adsorbed on MgO surface // Int. J. Quantum Chem. 1992. Vol. 42, № 5. P. 1115–1139.
14. Peri J.B. Oxygen exchange between carbon dioxide (oxygen-18) and acidic oxide and zeolite catalysts // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79, № 15. P. 1582–1588.
15. Mirodatos C., Pichat P., Barthomeuf D. Generation of Catalytically Active Acidic OH Groups upon CO₂ Neutralization of Basic Sites in Mg- and Ca-Y Zeolites. 1976. Vol. 80, № 12. P. 1335–1342.

16. Gensse C., Anderson T.F., Friplat J.J. Study of Oxygen Mobility in Some Synthetic Faujasites by Isotopic Exchange with COP // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 84. 3562–3567 p.
17. Jacobs P.A. et al. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 1. - Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1973. Vol. 69. P. 1056–1068.
18. Ganjkhani Y. et al. Study on thermal stabilities and symmetries of chemisorbed species formed on K-zeolites upon CO₂ adsorption by TPD and in situ IR spectroscopy // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. Vol. 133, № 1. P. 355–364.
19. Rzepka P. et al. CO₂-Induced Displacement of Na⁺ and K⁺ in Zeolite [NaK]-A // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122, № 30. P. 17211–17220.
20. Rzepka P. et al. Site-Specific Adsorption of CO₂ in Zeolite NaK-A // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122, № 47. P. 27005–27015.
21. Olson D.H. X-ray evidence for residual water in calcined divalent cation faujasite-type zeolites // *J. Phys. Chem.*, 1968. Vol. 72, № 4. P. 1400–1401.
22. Uytterhoeven J.B. et al. Studies of the hydrogen held by solids: XVI. Infrared spectroscopy of X- and Y- type zeolites containing univalent and divalent cations // *J. Catal.* 1969. Vol. 13, № 4. P. 425–434.
23. Jacobs P.A. et al. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 1.—Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1973. Vol. 69. P. 1056–1068.
24. Liu Q. et al. NaKA sorbents with high CO(2)-over-N(2) selectivity and high capacity to adsorb CO(2) // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, 2010. Vol. 46, № 25. P. 4502–4504.
25. Tkatchenko A., Scheffler M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, № 7. P. 073005/1-4.
26. Buckingham A.D. Solvent effects in vibrational spectroscopy // *Trans. Faraday Soc.*, 1960. Vol. 56, № 0. P. 753–760.
27. Chen Z., Lin Y., Strauss H.L. Raman Spectra of D₂ in Water and Ice † // *J. Phys. Chem. B.*, 2000. Vol. 104, № 14. P. 3274–3279.

28. Waech T.G., Bernstein R.B. Calculated Spectrum of Quasibound States for $H_2(1\Sigma_g^+)$ and Resonances in $H + H$ Scattering // J. Chem. Phys., 1967. Vol. 46, № 12. P. 4905–4911.
29. Kołos W., Wolniewicz L. Potential-Energy Curves for the $X\ 1\Sigma_g^+$, $b_3\Sigma_u^+$, and $C\ 1\Pi_u$ States of the Hydrogen Molecule // J. Chem. Phys., 1965. Vol. 43, № 7. P. 2429–2441.
30. MacRury T.B., Sams J.R. Hindered rotation of adsorbed diatomic molecules. I. Eigenvalues and eigenstates of the hindered rotator // Mol. Phys. 1970. Vol. 19, № 3. P. 337–352.
31. Kołos W., Wolniewicz L. Polarizability of the hydrogen molecule // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46, № 4. P. 1426–1432.
32. Stone A.J. Distributed multipole analysis, or how to describe a molecular charge distribution // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 83, № 2. P. 233–239.
33. Neaton J.B., Muller D.A., Ashcroft N.W. Electronic properties of the Si/SiO₂ interface from first principles // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85, № 6. P. 1298–1301.
34. Drabold D.A. Topics in the theory of amorphous materials // Eur. Phys. J. B. 2009. Vol. 68, № 1. P. 1–21.
35. Lippmaa E. et al. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR // J. Am. Chem. Soc., 1980. Vol. 102, № 15. P. 4889–4893.
36. Schramm S., Kirkpatrick R.J., Oldfield E. Observation of high-resolution oxygen-17 NMR spectra of inorganic solids // J. Am. Chem. Soc., 1983. Vol. 105, № 8. P. 2483–2485.
37. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates // Am Miner. 1954. Vol. 32. P. 92–96.
38. Ruedenberg K. The Physical Nature of the Chemical Bond // Rev. Mod. Phys., 1962. Vol. 34, № 2. P. 326–376.
39. Ruedenberg K., Schmidt M.W. Why Does Electron Sharing Lead to Covalent Bonding ? A Variational Analysis. 2007. Vol. 28, № 1. P. 391–410.
40. Civalleri B. et al. A periodic ab initio study of the structure and relative stability of silica polymorphs // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 292, № 4–6. P. 394–402.

41. Gale J.D., Henson N.J. Derivation of interatomic potentials for microporous aluminophosphates from the structure and properties of berlinite // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. Vol. 90, № 20. P. 3175–3179.
42. Alexander G., Mercedes Maroto-Valer M., Gafarova-Aksoy P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation // Fuel. 2007. Vol. 86, № 1–2. P. 273–281.
43. Coudert F.-X., Kohen D. Molecular Insight into CO₂ “Trapdoor” Adsorption in Zeolite Na-RHO // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, № 7. P. 2724–2730.
44. Guo X., Corbin D.R., Navrotsky A. Thermodynamics of H₂O and CO₂ Absorption and Guest-Induced Phase Transitions in Zeolite RHO // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 35. P. 20366–20376.
45. Shang J. et al. Discriminative Separation of Gases by a “Molecular Trapdoor” Mechanism in Chabazite Zeolites. // J. Am. Chem. Soc., 2012. Vol. 134, № 46. P. 19246–19253.
46. Blatter F., Frei H. Selective Photooxidation of Small Alkenes by O₂ with Red Light in Zeolite Y // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116, № 5. P. 1812–1820.
47. Udalova O. et al. Thermal generation of singlet oxygen by zeolites and its role in the oxidation of olefins // Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 77. P. 912–916.

Список публикаций по теме диссертации

Научные статьи автора, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности.

1. Larin A.V., Parbuzin V.S. Theoretical estimate of ortho-para separation coefficients for H₂ and D₂ on A-type zeolites for small and medium coverage // Mol. Phys., 1992, V. 77, No 5, P. 869-891 (IF = 1.704).
2. Larin A.V., Poljanskii S.V., Trubnikov D.N. Assignment of Torsional Structure of O₀⁰ band of Electronic Transition B_{2u} ← A_{1g} in van-der-Waals Clusters of the C₆H₆-X (X = N₂, CO, CO₂) Type // Chem. Phys. Lett., 1993, V. 213, No 5/6, P. 619-626 (IF = 1.860).

3. Larin A.V., Cohen de Lara E. Method of the frequency shift calculation for diatomic molecules. Application to the H₂ adsorbed on the zeolite Na₁₂A // J. Chem. Phys., 1994, V. 101, No 9, P. 8130-8137 (IF = 2.843).
4. Larin A.V., Jousse F., Cohen de Lara E. Vibrational frequency shifts of adsorbed diatomic molecules // Stud. Surf. Sci. Cat., 1994, V. 84, P. 2147-2154 (IF = 0.307).
5. Larin A.V., Influence of the intramolecular potential of adsorbed hydrogen on frequency shift calculation // Chem. Phys. Lett., 1995, V. 232, P. 383-386 (IF = 1.860).
6. Larin A.V., Cohen de Lara E. Ionicity estimation the zeolite Na₁₂A basing on the frequency shift calculation of H₂ adsorbed // Mol. Phys., 1996, V. 88, No 5, P. 1399-1410 (IF = 1.704).
7. Jousse F., Larin A.V., Cohen de Lara E. IR spectra of O₂ adsorbed in the zeolites type A. 2. Calculation of vibrational frequency shift // J. Phys. Chem., 1996, V. 100, No 1, P. 238-248 (IF = 4.484).
8. Larin A.V., Jousse F., Leherste L., Vercauteren D.P. Theoretical estimation of the vibrational perturbations of the molecular properties of H₂ adsorbed within the zeolite A framework // Chem. Phys. Lett., 1997, V. 274, P. 345-353 (IF = 1.860).
9. Larin A.V., Leherste L., Vercauteren D.P. Approximation of the Mulliken type charges for the oxygen atoms of all-siliceous zeolites // Chem. Phys. Lett., 1998, V. 287, P. 169-177 (IF = 1.860).
10. Larin A.V., Vercauteren D.P. Approximation of the Mulliken charges for the oxygen and silicon atoms of zeolite frameworks with a periodic HF scheme // Int. J. Quantum Chem., 1998, V. 70, P. 993-1001 (IF = 2.568).
11. Larin A.V., Vercauteren D.P. Approximation of the Mulliken charges for the silicon atoms of all-siliceous zeolites // Int. J. Inorg. Mater., 1999, V. 1, No 1, P. 201-207 (IF = 1.397).
12. Larin A.V., Leherste L., Vercauteren D.P., Trubnikov D.N., Linear dependency of the interaction energy with internuclear distance of adsorbed or clustered molecular hydrogen // Mol. Phys., 2000, V. 98, P. 1433-1439 (IF = 1.704).
13. Larin A.V., Vercauteren D.P. Cumulative coordinates for approximation of atomic multipole moments within cationic forms of aluminosilicates // Stud. Surf. Sci. Cat., 2001, V. 135, P. 263 (IF = 0.307).

14. Larin A.V., Vercauteren D.P. Low order atomic multipole moments for the oxygens of “small size” H-form aluminosilicate frameworks // J. Mol. Cat. A, 2001, V. 168, No 1, P. 123-138 (IF = 2.814).
15. Larin A.V., Vercauteren, Quadrupole coupling constants C_{qq} for ^2H , ^{17}O , and ^{27}Al atoms for understanding the geometry of H-form aluminosilicates // Int. J. Quantum Chem., 2001, V. 82, P. 182-192 (IF = 2.568).
16. Larin A.V., Vercauteren D.P., Cumulative coordinates for approximations of high-order atomic multipole moments in aluminosilicate and aluminophosphate sieves // Int. J. Quantum Chem., 2001, V. 83, P. 70-85 (IF = 2.568).
17. Larin A.V., Vercauteren D.P. Approximation of the Mulliken atomic charges and dipole moments for the oxygens of aluminophosphate sieves // J. Mol. Cat. A, 2001, V. 166, No 1, P. 73-85 (IF = 2.814).
18. Larin A.V., Vercauteren D.P. Comparison of Small Alumino- and Borosilicates with Periodic Hartree-Fock // Surf. Stud. Sci. Cat., 2002, V. 142B, P. 1987-1994 (IF = 0.307).
19. Larin A.V., Leherste L., Vercauteren D.P. Interaction between probe molecules and zeolites. I. Pair-wise addition scheme applied to the calculation of the interaction energy of CO and N_2 adsorbed in $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{A}$ // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, V. 4, No 11, P. 2416-2423 (IF = 4.123).
20. Larin A.V., Vercauteren D.P., Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Interaction between probe molecules and zeolites. II. Interpretation of the IR spectra of CO and N_2 adsorbed in NaY and NaRbY zeolites // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, V. 4, No 11, P. 2424-2433 (IF = 4.123).
21. Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., Influence of hydrogen bonding on the properties of water molecules adsorbed in zeolite frameworks // Int. J. Quantum Chem., 2003, V. 92, No 1, P. 71-84 (IF = 2.568).
22. Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., Approximation of electrostatic potential in aluminophosphate sieves // Rus. J. Phys. Chem., 2005, V. 79, No 6, P. 986-992 (IF = 0.549)
23. Larin A.V., Hansenne C., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., Evaluation of electric field within pores of aluminophosphate sieves // Int. J. Quantum Chem., V. 105, No 6, P. 839-856, 2005 (IF = 2.568).

24. Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., The correlation “atomic multipole moment *versus* the charges of surrounding atoms” as a way of approximation of electrostatic field in aluminophosphate sieves, *Rus. J. Phys. Chem.*, 2005, V. 79, No 11, P. 1709-1719 (IF = 0.549)
25. Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., Improvements of the X-ray diffraction geometry of water physisorbed in zeolites on the basis of periodic Hartree-Fock calculation // *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, V. 102, No 3, P. 971-979 (IF = 2.568).
26. Larin A.V., Parbuzin V.S., Vercauteren D.P., Cumulative coordinate technique for approximation of high atomic multipole moments of aluminophosphate sieves on the basis of electron densities calculated with DFT methods // *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, V. 101, No 6, P. 807-815 (IF = 2.568).
27. Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., The method of cumulative coordinate for approximation of electrostatic potential and field in silica polymorphs, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2007, 81 (12), 2003-2009 (IF = 0.549)
28. Larin A.V., Semenyuk R.A., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., Electrostatic potential and field approximation for aluminosilicates in cation substituted forms, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2007, 81 (4), 495-509 (IF = 0.549)
29. Larin A.V., Mortier W.J., Vercauteren D.P., Quick scheme for evaluation of atomic charges in arbitrary aluminophosphate sieves on the basis of electron densities calculated with DFT methods // *J. Comp. Chem.*, 2007, V. 28, No 10, 1695-1703, 2007 (IF = 4.05).
30. Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., *Ab initio* QM calculation of the electric field convergence *versus* atomic basis sets in periodic models of proton substituted zeolites // *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, V. 107, No 15, P. 3137-3150 (IF = 2.568).
31. Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. Electric field convergence in all-siliceous zeolites *versus* basis sets // *J. Comp. Chem.*, 2008, V. 29, No 1, P. 130-138 (IF = 4.05).
32. Larin A.V., Sakodynskaya I.K., Trubnikov D.N., Convergence of electric field and electric field gradient *versus* atomic basis sets in all-siliceous and Mg substituted phillipsites // *J. Comp. Chem.*, 2008, V. 29, No 14, P. 2344-2358 (IF = 4.05).

33. Rybakov A.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., DFT investigation of mechanism of CO oxidation over Mg exchanged zeolite, *Comp. Theor. Chem.*, 2011, V. 964, P.108–115 (IF = 1.228).
34. Larin A.V., Point atomic multipoles for simulation of electrostatic potential and field in all siliceous zeolites, *J. Comp. Chem.*, 2011, 32, 2459–2473 (IF = 4.05).
35. Larin A.V., Zhidomirov G.M., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., Ion-exchanged binuclear Ca_2O_x clusters, $x = 1 - 4$, as active sites of selective oxidation over MOR and FAU zeolites // *J. Comp. Chem.*, 2009, V. 31, P. 421-430 (IF = 4.05).
36. Zhidomirov G.M., Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., Ion-exchanged binuclear clusters as active sites of selective oxidation over zeolites // *J. Phys. Chem. C*, 2009, V. 113, No 19, P. 8258–8265 (IF = 4.484).
37. Larin A.V., Mace A., Rybakov A.A., Laaksonen A., Carbonate “door” in the NaKA zeolite as the reason of higher CO_2 uptake relative to N_2 // *Microp. Mesop. Mater.*, 2012, 162, 98-104 (IF = 3.365).
38. Larin A.V., Rybakov A.A., Zhidomirov G.M., A. Mace, A. Laaksonen, Vercauteren D.P., Oxide clusters as the source of third oxygen atom for the formation of carbonates in alkaline earth dehydrated zeolites // *J. Catal.*, 2011, V. 281, No 2, P. 212-221 (IF = 6.759).
39. Larin A.V., The Loewenstein rule: the increase of electron kinetic energy as the reason of instability of the Al-O-Al linkage in aluminosilicate zeolites // *Phys. Chem. Miner.*, 2013, 40, 171-179 (IF = 1.73).
40. Larin A.V., Point charges and atomic multipoles of Si and O in amorphous SiO_2 for estimation of electrostatic field and potential, *Journal of Structural Chemistry*, 2014, 55, No 3, pp 398-408 (IF = 0.521)
41. Larin A.V., Bryukhanov I.A., Rybakov A.A., Kovalev V.L., Vercauteren D.P., Theoretical identification of carbonate geometry in zeolites from IR spectra, *Microp. Mesop. Mater.*, 173 (2013) 15–21 (IF = 3.365).
42. Rybakov A.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M., Influence of alkaly cations on the inter-conversion of EFAL species in dealuminated zeolites, *Microp. Mesop. Mater.*, 189, 2014, 173–180 (IF = 3.365)

43. Larin A.V., Zhidomirov G.M., Structure Of Bi- And Trinuclear Clusters Of Aluminum Ions At The Cationic Sites Of Mordenite, *Journal of Structural Chemistry*, 2014, V. 55, No 4, pp. 583-594 (IF = 0.521)
44. Larin A.V., Deblocking effect of carbonates and hydrogen carbonates in the alkali form zeolites with narrow pores, *Microp. Mesop. Mater.*, 2014, 200, 35-45 (IF = 3.365).
45. Bryukhanov I.A., Rybakov A.A., Kovalev V.L., Larin A.V., Influence of carbonate species on elastic properties of NaX and NaKX zeolites, *Microp. Mesop. Mater.*, 195, 2014, 276-283 (IF = 3.365).
46. Bryukhanov I.A., Rybakov A.A., Kovalev V.L., Larin A.V., Zhidomirov G.M., Chemical reduction of the elastic properties of zeolites: a comparison of the formation of carbonate species versus dealumination, *Dalton Transactions*, 2015 (6), 44, 2703-2711 (IF = 4.097)
47. Larin A.V., Role of cation size for hydrogen carbonate stabilization and modification of the zeolite-CO₂ interaction energy: computational analysis in alkali Y zeolites, *Microp. Mesop. Mater.*, 2016, 228, 182–195 (IF = 3.365).
48. Rybakov A.A., Bryukhanov I.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M., Theoretical Aspects of Methanol Carbonylation on Copper-Containing Zeolites, *Petroleum Chemistry*, 2016, V. 56, No 3, pp. 259-266 (IF = 0.932)
49. Rybakov A.A., Bryukhanov I.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M., Carbonates in zeolites: formation, properties, reactivity, *Int. J. Quantum Chem.*, 2015, 115, No 24, 1709 – 1717 (IF = 2.568).
50. Rybakov A.A., Bryukhanov I.A., Trubnikov D.N., Larin A.V., The influence of spatial limits on the modeling chemical reactivity: the example of CO₂ hydration in MeX zeolites (Me = K, Rb, Cs), *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, том 119, № 5, c. e25820 (IF = 2.568).
51. Rybakov A.A., Larin A.V., Vercauteren D.P., CO diffusion as re-orientation mechanism in NaY zeolite, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19, 20930-20940 (IF = 4.123)
52. Bryukhanov I.A., Rybakov A.A., Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P., The role of water for the elastic properties of aluminosilicate zeolites: DFT investigation, *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23, 68/1-12 (IF = 1.507).

53. Rybakov A.A., Bryukhanov I.A., Larin A.V., Zhidomirov G.M., Theoretical Analysis of Oxidative Carbonylation of Methanol: Saegusa's Scheme of Dimethylcarbonate Synthesis Over Bi-Nuclear Cationic Oxo-Clusters in CuNaX Zeolite, *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122 (10), pp 5366–5375 (IF = 4.484).
54. Bryukhanov I.A., Rybakov A.A., Larin A.V., Carbonate Promoted Drift Of Alkali Cations In Small Pore Zeolites: Ab Initio Molecular Dynamics Study of CO₂ in NaKA zeolite, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, pp 2191–2195 (IF =8.709).

Прочие публикации по теме диссертации

55. Zhidomirov G.M., Shubin A.A., Larin A.V., Malykhin S.I., Rybakov A.A., Molecular models of active sites of zeolite catalysts, in *Practical Aspects of Computational Chemistry I. An Overview of the Last Two Decades and Current Trends*, Eds. J. Leszczynski, M.K. Shukla, Springer Science+Business Media B.V., 2012, XV, 680 p..