

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1986 г.

ТОМ LV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КАТАЛИЗЕ

*Жидомиров Г. М., Чувылкин Н. Д.*

Рассмотрены методы и различные приближения, применяемые в квантовохимических исследованиях хемосорбции и гетерогенного катализа; охарактеризованы основные направления и задачи таких исследований. Особое внимание уделено концепции локальных центров в гетерогенном катализе и ее реализации на модельных квантовохимических расчетах. Рассмотрены различные типы активных центров на поверхности металлов и окислов и обсуждены вопросы их квантовохимического описания. Дан обзор квантовохимических расчетов хемосорбционных и каталитических свойств бренстедовских и льюисовских кислотных центров алюмосиликатов и родственных систем.

Библиография — 90 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	353
II. Квантовохимические методы . . . . .	356
III. Кластерное приближение . . . . .	359
IV. Квантовохимические исследования хемосорбции и катализа на металлах . . . . .	361
V. Квантовохимические исследования хемосорбции и катализа на окислах . . . . .	363

### I. ВВЕДЕНИЕ

Теория химического катализа — одна из наиболее трудных областей химической науки. По существу, здесь сходятся многие проблемы органической, неорганической и металлокомплексной химии. В случае гетерогенного катализа возникают дополнительные проблемы, связанные с учетом свойств поверхности твердого тела. Пожалуй, только в последнее десятилетие стало понятно, насколько это сложный в структурном отношении и лабильный по своим свойствам объект. Неудивительно, что детальное экспериментальное исследование механизмов гетерогенных каталитических реакций сталкивается с большими трудностями: сложная структура и многообразие активных центров (даже в пределах одной системы), ведущих реакцию, их возможная модификация в ходе реакции, разнообразие реализующихся в системе промежуточных структур, наложение различных реакционных каналов, смена механизмов реакции и т. д. — все это приводит к усложнению полной кинетической схемы и затрудняет понимание каталитических процессов на молекулярном уровне, так что обычно такая трактовка бывает неоднозначной.

Главным направлением в задаче исследования механизмов каталитических реакций являются прямые кинетические эксперименты (особый интерес представляет исследование нестационарных кинетических режимов). Большие надежды в то же время связываются с применением различных физических методов изучения каталитических систем. Опре-

деленную помощь здесь призваны оказать и квантовохимические расчеты.

Настоящий обзор не преследует цели представить полную и систематическую картину состояния дел в области применения квантовой химии в катализе. Сейчас это уже и невозможно сделать в рамках одной статьи из-за большого объема опубликованных расчетных данных. Однако следует отметить, что квантовохимические расчеты отдельных систем носят все еще фрагментарный характер; порой разные авторы приходят к разным выводам, которые зависят от применяемых квантовохимических методов и от моделей активных центров. Это обстоятельство тоже является пока серьезным препятствием на пути целостной систематизации результатов исследований. Поэтому далее мы ограничимся некоторой общей характеристикой основных задач и применяемых методов, и в большей степени уделим внимание концепции активных центров. В обзоре практически не затронуты такие важные вопросы, как расчеты поверхностных состояний и перестройки структуры поверхности, хемосорбции на элементных полупроводниках, латеральных взаимодействиях адсорбированных молекул. Лишь в очень ограниченной степени мы коснемся вопросов расчета хемосорбции и реакций на металлах.

Следует подчеркнуть, что в общей теории катализа, кроме квантовохимических методов, роль которых весьма ограничена, используются методы статистики и термодинамики, физической и химической кинетики. Кроме того, большое значение имеет формально-структурное описание и т. д.

Можно выделить три аспекта приложения методов квантовой химии к каталитическим системам. Во-первых, квантовая химия предлагает наиболее последовательный язык для описания строения каталитических систем и процессов, происходящих в них, на электронном уровне. Вряд ли возможно в настоящее время обсуждать отдельные стадии каталитического процесса без представлений о взаимодействиях по  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронной системе, ковалентном, ионном и донорно-акцепторном типах связей и т. д. Все это формирует некоторую основу для понимания характера взаимодействий в каталитических системах на качественном уровне строгости, и эту роль квантовой химии нельзя недооценивать, хотя она часто маскируется конкретными приложениями. В этом плане квантовая химия пока еще не исчерпала себя.

Отметим в качестве примера несколько подходов, которые в ряде случаев могут быть полезными и позволяют сравнительно легко получать простые качественные выводы. Один из них назовем методом «модифицированной» молекулы. В этом случае анализируются те изменения в электронной структуре молекулы (изменения зарядов, энергий отдельных связей и т. д.), которые вызываются контактом с катализатором. Такой прием используется достаточно широко во многих работах, например, в проведенном авторами данного обзора цикле исследований, связанном с кислотно-основными реакциями на окислах [1—5].

Дальнейшее развитие этого подхода было сделано в работах [6, 7], в которых было предложено анализировать также изменение vibrational взаимодействий в молекулах при координации с катализатором. Такой подход дает представление о возникающих при координации внутримолекулярных силах, действующих на отдельные атомы и, следовательно, дает информацию о возможных деформациях молекулы и о тенденциях в изменении некоторых химических свойств. В исследованиях подобного типа роль катализатора сводится либо к передаче электрона на молекулу, либо, наоборот, к захвату электрона от молекулы, или же при расчете в явной форме учитывается модельная функциональная группа катализатора, например,  $H^+$ ,  $OH^-$  и т. п. В тех случаях, когда влияние на адсорбат со стороны адсорбента носит в основном электростатический характер (например, сильно гетерополярная подложка, либо отдельный заряженный центр), можно оценивать это влияние с помощью простых электростатических моделей [8].

Для кубических ионных кристаллов удастся получить явные выражения для электростатического потенциала на регулярной поверхности [9], в более общем случае можно воспользоваться схемой точечных кулоновских зарядов [10].

Отметим также способ описания влияния катализатора на химические превращения, основанный на концепции граничных молекулярных орбиталей. В этом случае обычно используется теория возмущений. Такая схема в применении к каталитическим задачам была развита в [11], см. также [12].

В катализе, как гомогенном, так и гетерогенном, большое место занимают металлокомплексные системы. Поэтому в качественной квантовохимической теории катализа особое внимание уделяется анализу координационного связывания [13], более глубокому пониманию природы таких химических связей, как связь металл—карбен (или карбин), или взаимодействия  $M \cdots H-C$ , имеющих большое значение для катализа. Особое значение здесь приобретают различные аспекты координационного связывания водорода в металлокомплексах [14].

Во-вторых, конкретные приложения методов квантовой химии к катализу, прежде всего, связаны с исследованием элементарного акта той или иной стадии каталитической реакции, включая и стадию хемосорбции (координации). Структурные задачи, которые здесь возникают, можно разбить на следующие три группы:

а) расчеты электронного строения предполагаемых активных центров (АЦ), в качестве которых выступают, как правило, разные структурные и примесные дефекты и поверхностные функциональные группы. Сюда же относятся расчеты изменения электронного строения этих активных центров при тех или иных химических модификациях поверхности катализатора;

б) оценка мест хемосорбции атомов и молекул, геометрии и энергетики хемосорбции, сравнение предпочтительности хемосорбционных состояний, оценка величин энергетических барьеров для переходов между этими состояниями. Выяснение характера хемосорбции (молекулярная или диссоциативная, активированная или безактивационная), определение степени ковалентности и ионности в хемосорбционном связывании, и анализ модификации этих характеристик при изменении заполнения поверхности и т. п. Решение вопроса о возможности образования при хемосорбции структур с переносом ионов или заряженных молекулярных фрагментов (типа карбониевых ионов, карбаннонов и т. п.);

в) непосредственный анализ различных путей в реакциях адсорбированных молекул на поверхности либо в реакциях адсорбируемых молекул с поверхностными структурами. Сопоставление механизмов Или — Ридила и Лэнгмюра — Хиншельвуда. Рассмотрение отдельных и слитных механизмов реакции и исследование зависимости этих каналов от тех или иных модификаций катализатора, использование найденных расчетных данных для планирования эксперимента.

И, наконец, третьим важным аспектом приложения методов квантовой химии в катализе является расчет физических характеристик поверхностных центров. Выше уже отмечалась большая роль физических методов исследования катализаторов, в частности, спектроскопических — ЯМР-, ЭПР-, ИК-, УФ-, фото- и рентгеноэлектронная спектроскопия и т. д. Структурная информативность таких исследований существенно повышается при проведении параллельных квантовохимических расчетов. На поверхности могут реализоваться весьма разнообразные структурные образования, порой не имеющие прямых аналогов с традиционными молекулярными структурами. Поэтому остается лишь привлекать результаты достаточно корректных квантовохимических расчетов.

В методическом плане проведение квантовохимических расчетов хемосорбции сталкивается с принципиальной трудностью, состоящей в необходимости учитывать взаимодействие молекулы с неограниченной

поверхностью твердого тела. Первоначальный этап развития теории хемосорбции характеризовался повышенным вниманием к чистотвердотельным особенностям системы, к анализу типов, симметрии и свойств зонных поверхностных состояний. На этом пути были получены многие важные результаты, в частности, определены условия появления поверхностных состояний Тамма и Шокли. При таком подходе упорядоченная хемосорбция рассматривалась как изменение структуры поверхностных состояний, а адсорбция изолированных молекул — как появление точечных дефектов на поверхности с тенденцией захвата на этот дефект электрона (или дырки) из зонных состояний твердого тела. Подробный критический анализ этой проблемы дан в работе [15], и мы не будем далее на ней останавливаться.

Развитие экспериментальных и теоретических исследований хемосорбции привело к заключению, что хемосорбцию следует трактовать скорее как образование химических поверхностных соединений. В теории гетерогенного катализа это нашло отражение в химической концепции катализа [16]. Выяснение локального характера возникающих при хемосорбции электронных перестроек сказалось и на квантовохимической теории хемосорбционных явлений. Стремление к корректному описанию локальных химических связей и пренебрежение эффектами дальнего порядка привело к появлению кластерного подхода, который состоит в выделении конечного (обычно небольшого) фрагмента поверхности (кластера). Такой способ позволяет непосредственно использовать методы квантовой химии.

Кластерное приближение очень удобно в квантовохимических расчетах поверхностных структур. Оно позволяет без труда конструировать молекулярные модели любых структурных и примесных дефектов на поверхности, модели поверхностных функциональных групп, описывать поверхность аморфных твердых тел и сплавов. Кластерное приближение привлекательно и тем, что в нем акцентируется внимание на химической природе хемосорбции и катализа. В настоящее время в абсолютном большинстве работ, связанных с расчетами хемосорбции, используется это приближение. Различные варианты кластерного приближения, его недостатки и методы улучшения его эффективности будут рассмотрены ниже. Некоторые вопросы, связанные с выбором «минимальных» кластеров при моделировании активных центров гетерогенного катализа обсуждены в работе [17].

## II. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В настоящее время в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур применяется практически весь диапазон методов квантовой химии, начиная от простейших полуэмпирических и кончая достаточно совершенными вариантами неэмпирического подхода. На наш взгляд, эта ситуация оправдана и сохранится еще достаточно длительное время. Связано это, во-первых, с особенностями объектов исследования: кластерные структуры, моделирующие реальную поверхность, оказываются весьма протяженными молекулярными структурами. Кроме того, всегда существует неопределенность при кластерном моделировании. Поэтому обычно бывает целесообразно проанализировать ряд вариантов и оценить стабильность результатов расчетов при расширении кластера, что связано с необходимостью проведения большого числа отдельных расчетов. Все это требует привлечения полуэмпирических методов, по возможности более экономичных.

Вместе с тем, совсем нередки ситуации, когда нужен ответ, полученный с достаточной степенью достоверности. Например, такая ситуация возникает при анализе возможности диссоциативной адсорбции, либо при решении вопроса о реальности некоторых хемосорбционных структур. Хотя экспериментальные методики постоянно совершенствуются, все же в такой сложной и лабильной системе, как поверхность, выяснение ряда структурных вопросов остается за пределами возможности

эксперимента, и здесь могут быть полезными достаточно надежные квантовохимические расчеты, выполненные с привлечением неэмпирических методов. Кроме того, по данным неэмпирических расчетов малых молекулярных систем можно подбирать и улучшать параметризацию полуэмпирических методов. Такой подход в задачах, связанных с поверхностью, находит все большее применение.

Расчетные схемы в квантовой химии традиционно основываются либо на методе молекулярных орбиталей (МО), либо на методе валентных связей [18]. Молекулярная орбиталь  $\varphi_i$  определяется как одноэлектронная волновая функция, описывающая движение электрона в некотором эффективном электрическом поле ядер и остальных электронов. Обычно  $\varphi_i$  представляют как линейную комбинацию (ЛКАО) атомных орбиталей (АО)  $\chi_k$

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (1)$$

Многочастичная волновая функция  $\Psi$  молекулярной системы выражается как антисимметризованное произведение спин-орбиталей, и для замкнутых оболочек ее удобно представлять в виде слейтеровского детерминанта. Такой подход называется ограниченным методом Хартри—Фока (ОХФ). Аналогичный подход, в котором, однако, не наложено условие равенства пространственных частей спин-орбиталей  $\varphi_i^\alpha$  и  $\varphi_i^\beta$  для электронов со спином  $\alpha$  и  $\beta$ , называется неограниченным методом Хартри—Фока и часто используется при расчетах систем с открытыми оболочками (свободные радикалы, триплетные и другие состояния и т. п.).

Принципиальным недостатком метода Хартри—Фока является неучет кулоновской корреляции движения электронов. Уточнить расчет можно методом конфигурационного взаимодействия (КВ), в котором полная волновая функция  $\Phi$  представляется как суперпозиция слейтеровских детерминантов  $\Psi$  для разных конфигураций. В случае достаточно широкого базиса в разложении (1) и учета большого числа конфигураций можно рассчитывать на хорошую точность; и, действительно, современные расчеты малых молекул по точности уже конкурируют с экспериментальными исследованиями.

В задаче настоящего обзора не входит детализация квантовохимических расчетных схем, см. например [19]. Поэтому мы ограничимся их формальной систематизацией, акцентируя внимание на тех методиках, которые достаточно широко применяются в расчетах хемосорбции и катализа.

К группе простых полуэмпирических методов МО ЛКАО относятся расширенный метод Хюккеля (PMX, ЕНТ) [20] и его модификация [21], в которой проводится дополнительный учет основного отталкивания. Автор работы [21] стремился получить более обоснованные значения полной энергии, чем в обычном варианте PMX, для того, чтобы проводить оптимизацию геометрии молекулярных систем. Этот подход (метод АSED) специально разрабатывался для задач хемосорбции и поверхностных реакций, и в целой серии последующих работ (расчеты хемосорбции и катализа на металлах) неплохо зарекомендовал себя. Однако применение указанной выше модификации PMX к окисным системам, характеризующимся достаточно высокой ионностью, формально менее оправдано.

Следующую группу полуэмпирических методов МО ЛКАО составляют методы так называемого нулевого дифференциального перекрытия. Выделим здесь две подгруппы, которые условно назовем физической и химической. К первой относятся методы ППДП/2 (CNDO/2) и ЧПДП (INDO), а также некоторые их модификации [19]. Эти методы ориентированы на расчеты электронных характеристик: распределения заряда, дипольных моментов, поляризуемостей, спиновой плотности, электронных спектров и т. д., т. е. в основном физических свойств. Особенности схемы параметризации в этих методиках позволяют без особых затруднений распространить ее на соединения тяжелых элементов,

в том числе  $3d$ ,  $4d$  и  $5d$  переходных элементов (см., например, работу [22]).

Ко второй подгруппе относятся методы ППДП/БУ (CNDO/BW) и МЧПДП/3 (MINDO/3), ориентированные на расчеты полной энергии, теплот атомизации, барьеров конформационных переходов и геометрии молекулярных систем. Именно эти характеристики особенно важны и интересны в задачах хемосорбции и катализа, однако разработка параметризации связана здесь с существенно большими трудностями, чем в первом случае. В настоящее время в литературе описана параметризация для соединений элементов II периода (до фтора). В работе [23] была предложена упрощенная процедура оценки параметров в методе ППДП/БУ, основанная на корреляциях с параметрами метода ППДП/2.

В работе [24] в рамках общей схемы разрабатывалась параметризация метода ППДП/БУ для расчетов хемосорбции соединений, содержащих атомы H, C, N, O, на алюмосиликатах. Метод ППДП/БУ дает хорошие результаты при расчетах хемосорбции на окислах, прежде всего потому, что в этом методе удовлетворительно описываются водородные связи. Однако одним из существенных недостатков метода ППДП/БУ является неудовлетворительное описание сопряженных органических соединений, что приводит к необходимости введения специальных поправок. Этого недостатка, вообще говоря, лишен метод МЧПДП/3, однако применение этого метода при расчетах хемосорбции требует расширения параметризации на элементы III и следующих периодов. В работе [25] эта задача была решена для атомов Si и Al в приложении к хемосорбции на алюмосиликатах.

Проблемой расширения параметризации метода МЧПДП/3 на элементы  $3d$  переходной группы занято сейчас одновременно несколько научных центров. Так, в работе [26] предложены параметры для расчетов хемосорбции водорода на железе, а в [27] — на никеле. В методе МЧПДП/3, однако, недостаточно хорошо описываются донорно-акцепторные связи, в особенности водородные. Учитывая отмеченные выше ограничения методов ППДП/БУ и МЧПДП/3, целесообразно для контроля надежности результатов проводить параллельные расчеты этими методами [25]. Большую помощь здесь могут оказать и некоторые контрольные расчеты, проводимые неэмпирическими методами, а также методами типа MNDO.

Следующую группу методов составляют расчетные схемы, в которых используется локальная аппроксимация обменного потенциала:  $X_\alpha - \text{PB}$  ( $X_\alpha - \text{SW}$ ) и  $X_\alpha - \text{ДВ}$  ( $X_\alpha - \text{DV}$ ) [19]. По формальной классификации эти методики занимают своеобразное промежуточное положение между полуэмпирическими и неэмпирическими методами. Метод  $X_\alpha - \text{PB}$  оказался весьма эффективным в расчетах потенциалов ионизации и электронных спектров, и для этих целей сейчас широко применяется в кластерном анализе фото- и рентгеноэлектронных спектров хемосорбционных структур. В силу некоторых особенностей этот метод мало пригоден, например, для расчетов полной энергии и геометрии таких структур. Однако эти же особенности приближают его к методикам, применяющимся в большинстве зонных расчетов в кристаллах. Метод  $X_\alpha - \text{ДВ}$  также приводит к достаточно надежным результатам при расчетах электронных спектров (хотя он менее экономичен по сравнению с  $X_\alpha - \text{PB}$ ). Главным преимуществом метода  $X_\alpha - \text{ДВ}$  является возможность проведения достаточно хороших расчетов энергий и геометрии. Однако для реализации этой возможности требуются очень мощные ЭВМ. Тем не менее метод  $X_\alpha - \text{ДВ}$  начинает все более широко применяться в расчетах поверхностных структур и хемосорбции.

Неэмпирические (*ab initio*) методы составляют вершину этой квантовохимической пирамиды. Поскольку в катализе основной интерес представляют адсорбенты, содержащие в своем составе многоэлектронные атомы (например, переходные металлы и их окислы), то для эффективного использования неэмпирических квантовохимических рас-

четов целесообразна разработка псевдопотенциального приближения для электронов остова. Большинство неэмпирических расчетов хемосорбции на металлах сейчас проводится в рамках этого подхода. К настоящему времени опубликованы результаты первых расчетов с использованием псевдопотенциала для алюмосиликатов [28]. Другой важной задачей в неэмпирических расчетах является учет корреляции движения электронов. Помимо традиционной схемы КВ отметим здесь методики, в которых проводится частичный учет электронной корреляции. Из таких методик сравнительно широкое применение в расчетах хемосорбции нашла схема обобщенного метода валентных связей ОВС (GVB) [29], которая ориентирована на решение задач, связанных с поверхностью и хемосорбцией.

### III. КЛАСТЕРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Главный недостаток кластерного подхода состоит в появлении разрыва химических связей граничных атомов кластера с остальной решеткой. Результатом этого является возникновение искусственных «поверхностных состояний», располагающихся частично в запрещенной зоне, искажение зарядового распределения и т. д. В кластере получается слишком много «поверхностных» атомов. К сожалению, чтобы достигнуть более правильного отношения поверхность/объем, нужно рассматривать настолько протяженные кластеры, что сам подход теряет смысл. Расчетные характеристики электронной структуры, в которых важны коллективные свойства твердого тела, с ростом размеров кластеров сходятся медленно. Это относится к энергии уровня Ферми, потенциалам ионизации, сродству к электрону, энергии атомизации.

Однако в расчетах хемосорбции, где определяющими являются локальные взаимодействия, кластерный подход оказывается вполне удовлетворительным. Так, даже в особенно трудном для кластерного подхода случае металлов, где в кластерном расчете появляется запрещенная зона, расчеты хемосорбции для сравнительно небольших кластеров приводят к хорошим результатам. Достаточно хорошо предсказывается предпочтительность мест хемосорбции молекул, геометрия, энергетические и частотные характеристики хемосорбционных структур. Так, например, в сравнительных расчетах хемосорбции атомарного водорода на Ве при переходе от кластера Ве<sub>22</sub> к Ве<sub>36</sub> изменения равновесного расстояния Ве—Н и частоты валентного колебания этой связи составляют 4%, изменение энергии хемосорбции ~20%. Относительная стабильность хемосорбционных состояний правильно оценивается уже для кластера Ве<sub>13</sub> [30].

Помимо очевидной рекомендации расширения кластера для улучшения результатов расчетов можно предложить учесть влияние его окружения, т. е. остальной части решетки твердого тела. К настоящему времени в литературе предложено и апробировано большое число рекомендаций на этот счет. В качестве обзорной литературы по этому вопросу укажем работы [31–33]. Возникающая здесь иерархия вариантов кластерного приближения позволяет, в принципе, перекинуть мостик к зонным расчетам [32]. Вместе с тем, в литературе, особенно в приложении к химическим задачам, используются, как правило, простые модельные способы учета окружения кластера; только на них мы далее остановимся.

Один из первых способов учета окружения кластера основан на введении граничных атомов, которые использовались для насыщения обрванных внешних валентных связей кластера («висячих валентностей»). Такая методика вначале применялась для расчетов точечных дефектов в гомоатомных кристаллах алмаза и кремния, причем в качестве насыщающих атомов использовались атомы Н. В работе [34] такой же подход с успехом использован в расчетах хемосорбции атомарного водорода на поверхности графита. В [23] развит подход, в котором насыщение граничных валентностей производилось с помощью одновалент-

ных атомов, квантовохимические параметры которых (форма АО, электроотрицательность и т. д.) подбирались из условий наилучшего воспроизведения тех или иных характеристик электронной структуры твердого тела (стехиометрического распределения заряда, ширины запрещенной и валентной зон, орбитального состава вершины валентной зоны и дна зоны проводимости, некоторых экспериментально установленных свойств поверхностных групп). Такие ограничивающие кластер атомы получили название псевдоатомов. Соответствующие схемы расчета были развиты в рамках методов ППДП/БУ [23] и МЧПДП/З [25], а также в рамках неэмпирического метода [28].

Первоначально [23] такая расчетная схема была применена к описанию поверхностных гидроксильных групп силикагеля. Параметры псевдоатомов А подбирались из условия стехиометрического распределения заряда в кластере, имитирующем «объем»  $\text{Si}(\text{OA})_4$ . Логическая последовательность схемы была проверена с помощью анализа стабильности расчетных электронных характеристик (распределение заряда, положение одноэлектронных уровней) по отношению к расширению кластера — при последовательной замене псевдоатомов А на  $\text{Si}(\text{OA})_3$  [35]. Результаты расчета ИК-спектроскопических характеристик валентных колебаний ОН-связи в кластере  $(\text{HO})\text{Si}(\text{OA})_3$  хорошо соответствуют экспериментальным данным в области как основной колебательной полосы  $\nu_{\text{OH}}$ , так и обертонов, и описывают известные тенденции свойств ОН-групп окислов: сравнительно слабую зависимость  $\nu_{\text{OH}}$  от кислотности поверхностной ОН-группы и заметное усиление этой зависимости при адсорбции основных молекул [36].

Схема с граничными псевдоатомами может реализовываться в разных вариантах. Так, в методе орбитально-стехиометрического кластера [37] используется граничный атом с одной  $3s$ -, либо  $3p$ -, либо  $sp$ -орбиталью атома кремния с ориентацией АО по направлению химической связи.

При попытке распространить рассмотренную выше схему введения граничных атомов в кластере (назовем ее схемой ковалентного кластера) на решетки с высокими координационными числами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , окислы переходных металлов) появляются определенные трудности. В этом случае более удобным оказывается выделение ионного кластера, соответствующего ионной модели решетки. По существу, избыточные (по отношению к нейтральному кластеру) электроны (либо недостающие) как раз и служат для компенсации «висячих валентностей», хотя, конечно, эта терминология в данном случае достаточно условна. Компенсировать результирующий избыточный электронный заряд с тем, чтобы иметь в целом нейтральный кластер, можно соответствующим подбором заряда остова граничных ионов [38].

В связи с обсуждением этих двух схем выбора кластеров (ковалентной и ионной) интересно сопоставить результаты расчетов для одной и той же системы. Такое сравнение проводилось на примере гидроксильной группы на поверхности  $\text{SiO}_2$  [39], магнитно-резонансных параметров парамагнитных поверхностных структур [40] и ряда моделей хемосорбции [41]. Несмотря на некоторые различия, обе схемы в целом дают близкие результаты. Для более категоричных заключений следует провести более широкие сравнительные исследования. По-видимому, для плотноупакованных окисных структур в ряде случаев будут предпочтительны стехиометрические кластеры (например,  $\text{Mg}_{2n}\text{O}_{2n}$ ), хотя и в этих случаях целесообразно учитывать поле Маделунга от ближайшей части остальной решетки.

В качестве еще одного способа выбора кластерной схемы отметим прием, основанный на замыкании «висячих валентностей» внутри кластера. Такой подход удобен при сопоставлении хемосорбционной и каталитической активности активных центров одной природы в разных системах; он был с успехом использован при сравнении кислотных центров в алюмосиликатах и алюмофосфатах [24].



#### IV. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ

В настоящее время квантовая химия катализа на металлах делает самые первые шаги. Это проявляется в том, что абсолютное большинство расчетов касается проблем хемосорбции, и пока лишь в очень немногих работах обсуждаются проблемы химических превращений и каталитических реакций. Однако по некоторым тенденциям в теоретической литературе можно ожидать определенного поворота к химической тематике в недалеком будущем.

В квантовохимических исследованиях в кластерном приближении рассматривались разнообразные металлы. Наибольшее число опубликованных теоретических работ относится к Li, Be, Al, Ni, Cu, Pt, в меньшей степени к Na, Fe, Ti, Ag. В основном исследовалась хемосорбция атомов (H, C, O и некоторых других), двухатомных молекул ( $H_2$ ,  $O_2$ , CO,  $N_2$ , NO) и простых органических молекул: ацетилена, этилена и т. д. Рассматривалась хемосорбция на различных местах некоторых граней монокристаллов, например, для грани (100) исследовалась атомарная адсорбция на атоме, на связи и в четырехкоординированном  $C_{4v}$ -положении.

В ряде случаев обсуждается вопрос о возможности приповерхностной атомарной адсорбции и об оценке величины барьера перехода из состояния атома над поверхностью в приповерхностное состояние. В качестве примера приведем работу [42], где проведен неэмпирический расчет адсорбции атомов Li, O и Na на грани (111) кристалла Al, которая моделировалась трехслойным кластером  $Al_{19}$  со структурой (12, 6, 1); цифры означают числа атомов Al в отдельных слоях. Расчет проводился с использованием псевдопотенциала для остовных электронов, так что каждый атом Al моделировался трехэлектронной системой (только в этом приближении оказалось возможным рассмотреть столь протяженный кластер). Расчеты для  $Al_{19}O$  выполнены для системы  $C_{3v}$ -симметрии с локализацией атома O на оси симметрии z, перпендикулярной поверхностной грани кластера. Найдено два локальных энергетических минимума, которым отвечают одно хемосорбционное состояние, расположенное выше поверхности, а другое — под ней с октаэдрической координацией кислорода. Оба состояния имеют близкие энергии связи. Однако теоретическая оценка энергии перехода под поверхность для атома кислорода ( $\sim 2,4$  эВ) заметно больше экспериментальной оценки этой величины ( $\sim 1$  эВ). По-видимому, это расхождение связано с отсутствием учета электронной корреляции. В случае атомов Li и Na не найдено хемосорбционных связанных состояний под поверхностью. В качестве другого примера исследований подобного типа можно привести работу [43], где в рамках метода  $X_\alpha$  — ДВ рассчитывалась адсорбция атомов S, Se и Te на кластерах Ni, моделирующих грани (100), (110), (111).

В расчетах адсорбции двухатомных (и многоатомных) молекул на металлах особый интерес для катализа имеет вопрос о диссоциативной адсорбции и фрагментации молекул. Эти задачи в основном рассматривались с привлечением полуэмпирических методов расчета. В качестве иллюстрации отметим работу [44], в которой метод ППДП/2 применен в кластерных расчетах диссоциативной хемосорбции  $H_2$  на Ni, а также работу [45], в которой диссоциативная хемосорбция  $O_2$  на Ni рассматривалась в рамках РМХ. Однако в тех случаях, когда есть хорошее псевдопотенциальное приближение для остовных электронов, появляется возможность и для проведения неэмпирических расчетов такого типа. Например, в работе [46] рассматривалась задача о разложении метанола на Ni(100), расчет проводили методом ОВС для кластера  $Ni_{20}$ . Отметим также работу [47], в которой результаты квантовохимических расчетов используются для решения вопроса о роли d-орбиталей атомов металла в диссоциативной адсорбции водорода на металлических поверхностях.

Из работ, посвященных теоретическому исследованию фрагментации органических молекул на металлических поверхностях, укажем работу [48], в которой в рамках оригинальной модификации РМХ рассмотрена локализация различных углеводородных фрагментов ( $\text{CH}_n$  и  $\text{C}-\text{CH}_n$ , где  $n=1, 2, 3$ ) на грани (111) монокристалла Pt. Расчет проводили в кластерном и зонном вариантах; сделан вывод, что учет зонных эффектов не сказывается существенно на результатах расчетов. На основании сравнения энергетики различных хемосорбционных состояний для указанных фрагментов авторы [48] приходят к так называемой ковалентной модели хемосорбционного связывания, в которой наиболее выгодны структуры с полным насыщением валентности углеводородных фрагментов; так, например, для  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  реализуются трех-, двух- и однокоординационные состояния по атомам платины.

С точки зрения обсуждения каталитических свойств металлических поверхностей особый интерес представляет квантовохимическое исследование электронной структуры и химических проявлений адсорбированных атомов и других структурных дефектов, например, ступенек, вакансий. В литературе принято мнение об особой роли таких структур, как активных центров в катализе. Действительно, как показывают кластерные квантовохимические расчеты, с наличием адсорбированных атомов могут быть связаны некоторые особенности электронной структуры адсорбента, которые благоприятствуют реакции. Так, в работе [49] в кластерном расчете в рамках метода  $X_\alpha - \text{ДВ}$  было найдено, что адсорбированный атом Fe на поверхности Fe (111) приводит к появлению вблизи уровня Ферми новых занятых состояний симметрии  $e$ , что может способствовать диссоциации молекулы CO; такого эффекта не обнаружено для случая адсорбции атома Si на Si (111).

Обсуждение повышенной химической активности ступенчатых дефектов на поверхности Pt проведено в работе [50], в которой применялся метод  $X_\alpha - \text{РВ}$ . Расчет показывает ярко выраженную координационную ненасыщенность таких дефектных структур; в электронном спектре идентифицируется ряд орбитальных состояний, лежащих вблизи верхушки валентной зоны и имеющих направленную локализацию «от поверхности». С появлением этих ненасыщенных валентностей и можно связать повышенную хемосорбционную и каталитическую активность ступенчатых дефектов поверхности.

Формирование центров повышенной активности на поверхности металлов может быть связано не только со структурными дефектами, но и с химическими примесями. В [45] рассмотрен вопрос о влиянии на хемосорбцию  $\text{O}_2$  атомарного кислорода, находящегося в приповерхностной области Ni (111). Было найдено, что в этом случае должно происходить изменение ряда предпочтительности адсорбционных состояний, и наиболее выгодной оказывается одноточечная адсорбция с перпендикулярной ориентацией молекулы. Конечно, этот пример говорит лишь о существенности такого влияния, однако оно может проявляться и в катализе.

В работе [51] проведен кластерный расчет (метод ASED) диссоциативной адсорбции CO на Ni (111) с целью анализа влияния на диссоциацию модификации поверхности электронодонорными (K, Na) и электроноакцепторными (Cl, S) добавками. Из эксперимента известно, что первые активизируют, а вторые ингибируют процесс. Рассматривались кластеры Ni, в структуру которых вводился затем атом K или Cl, что качественно по-разному меняет профиль энергии вдоль реакционного пути, причем эффект проявляется заметно лишь в том случае, если модифицирующий атом входит в ближайшее окружение активного центра, т. е. носит достаточно локальный характер. С качественной точки зрения, наличие, например, атома K приводит к большей заселенности МО кластера никеля, с которой при хемосорбции CO происходит частичный перенос электронной плотности на разрыхляющую  $2\pi^*$ -орбиталь молекулы CO, что и способствует ее диссоциации. Действитель-

но, расчет предсказывает появление отрицательного заряда на молекуле CO и увеличение длины ее связи при такой адсорбции.

Роль модифицирующих добавок могут играть адсорбированные реагенты, промежуточные комплексы и продукты реакции. Это, вероятно, один из путей влияния состава реакционной смеси на протекание каталитической реакции на поверхности. Здесь открываются большие возможности для применения методов квантовой химии. Так, с помощью квантовохимических расчетов можно искать хемосорбционные состояния с повышенной химической активностью; в качестве примера приведем работу [52], где в кластерном расчете (метод ОВС) было найдено квазирадикальное адсорбционное состояние атома O на поверхности Ni.

Как уже отмечалось выше, в литературе пока еще немного работ, где проводится квантовохимическое рассмотрение поверхностных реакций на металлах. Характерным примером может служить работа [53], авторы которой методом ASED рассчитывали адсорбцию CO и O на Pt (111); расчет проводили для кластеров Pt<sub>4</sub> и Pt<sub>9</sub>. Сопоставлялись механизмы Лэнгмюра — Хиншельвуда и Или — Ридила для реакции CO + O → CO<sub>2</sub>. Сделан вывод, что по энергетическим характеристикам оба канала реакции близки; оцененная величина энергии активации для образования CO<sub>2</sub> из адсорбированных CO и O составила ~1,6 эВ, что близко к экспериментальной (~1 эВ). В другой работе [54] обсуждалась хемосорбция Cl, Cl<sub>2</sub> и HCl на Fe (100) и реакция HCl + O(s) → OH(s) + Cl, где (s) — поверхностная форма; поверхность моделировали кластерами Fe<sub>n</sub>, где n=4–21.

В заключение отметим, что накопленные в литературе данные квантовохимических расчетов, вместе с данными экспериментальных исследований иногда привлекаются для общего анализа важных классов каталитических реакций. Иллюстрацией может служить работа [55], в которой обсуждалось каталитическое гидрирование CO на переходных металлах.

## V. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА НА ОКИСЛАХ

В этой главе основное внимание будет уделено хемосорбционным и каталитическим активным центрам на поверхности кремнезёмов и алюмосиликатов. Лишь в небольшой степени будут обсуждаться другие окислы. Это в какой-то степени отражает и тематическое распределение квантовохимических работ в этой области [56]. Остановимся прежде всего на серии работ, связанных с квантовохимическими расчетами адсорбции на SiO<sub>2</sub>. На рис. 1 представлены различные возможные формы адсорбции молекулы H<sub>2</sub>O на SiO<sub>2</sub>. По поводу относительной стабильности двух форм адсорбции H<sub>2</sub>O на терминальной OH-группе в силикагеле в литературе возникла дискуссия. Полуэмпирический расчет методом ППДП/БУ с использованием кластерной схемы с граничными псевдоатомами [23] привел к заключению о предпочтительности формы (I), что качественно согласовывалось с экспериментальными данными о слабом возмущении частотных характеристик гидроксильной группы при адсорбции воды. Впоследствии [57] в рамках неэмпирического расчета СТО-3Г был получен другой результат. Однако следует отметить, что в качестве граничных атомов в кластере использовались атомы H.

Разработка схемы включения псевдоатомов в неэмпирические расчеты [28] позволила провести это исследование в более совершенном варианте. В результате был подтвержден вывод, полученный в полуэмпирическом расчете. Такой же вывод был получен в расчетах адсорбции H<sub>2</sub>O на терминальной гидроксильной группе в SiO<sub>2</sub> [58]. В этом случае применяли метод ППДП/2 с последовательным расширением размера кластеров.

Систематические расчеты адсорбции H<sub>2</sub>O на терминальных и вицинальных парах OH-групп силикагеля были предприняты в работе [59]. Энергия хемосорбции молекулы H<sub>2</sub>O на гидроксильной группе в крем-

неземах оценена равной  $\sim 10$  ккал/моль. При этом возник вопрос о том, может ли адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$  по атому кремния оказаться более энергетически выгодной (рис. 1, форма (IV)). Из неэмпирических расчетов [28, 60] не вытекает возможность хемосорбции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  по атому Si (что иногда предполагается). Такая хемосорбция становится выгодной лишь при заметной деформации геометрии кремнекислородного тетраэдра (удлинение связей Si—O, увеличение валентного угла O—Si—O), т. е. лишь на сильно дефектных структурах либо на специально приготовленных поверхностях. С нашей точки зрения, в этом и состоит, по-видимому, решение вопроса, обсуждавшегося в литературе (в плане интерпретации как экспериментов, так и результатов разных квантовохими-

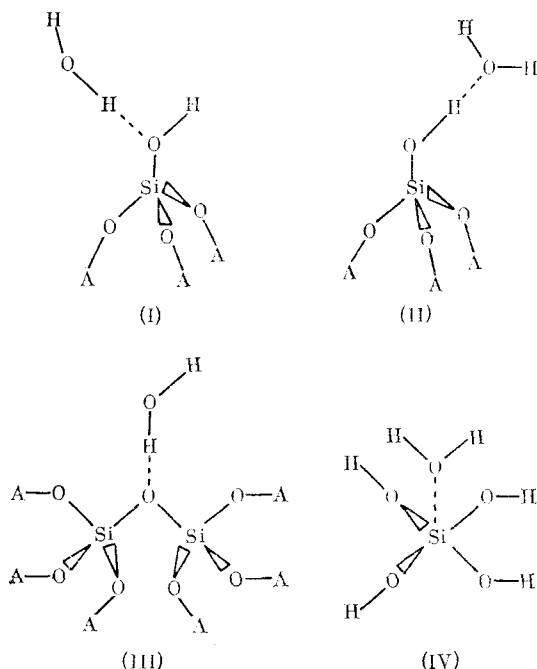


Рис. 1. Кластерные модели возможных форм адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности  $\text{SiO}_2$ ; здесь и далее А — моновалентный псевдоатом

ческих расчетов) о реализации, стабильности и распространенности такой формы координационного связывания  $\text{H}_2\text{O}$  на кремнеземах. Мы не можем более подробно входить здесь в детали этой дискуссии, некоторая библиография по этому вопросу приведена в [28, 60].

В работе [61] описанная выше расчетная схема ППДП/БУ применялась в расчетах хемосорбции  $\text{NH}_3$  по гидроксильной группе в  $\text{SiO}_2$ . В этом случае наиболее выгодной форме адсорбции соответствует образование водородной связи между атомом азота аммиака и атомом водорода поверхностной гидроксильной группы. Расчет в целом хорошо соответствует результатам исследований адсорбции  $\text{NH}_3$  на кремнеземах методом ИК-спектроскопии. Расчетам адсорбции на кремнеземах молекул тиюфена и тиюфана была посвящена работа [62], в которой использовался метод ППДП/2.

Квантовохимические расчеты синхронного механизма поверхностных реакций изотопного H/D-обмена между терминальной OH-группой в  $\text{SiO}_2$  и молекулами воды и водорода проводились в [23]. В работе [63] было проведено систематическое исследование влияния вариации кислотности гидроксильной группы на реакцию изотопного H/D-обмена с водой. Наиболее существенным выводом этих работ было заключение о сравнительно низких энергетических барьерах таких механизмов и, следовательно, о возможности протекания таких процессов при низких

температурах. При этом оказалось, что более низкую энергию имеет переходное состояние симметрии  $C_{2v}$  (по сравнению с  $C_{3v}$ ). Распространение этого вывода на другие системы привело к заключению, например, о том, что реакция изотопного обмена гидроксильной группы с молекулой ацетилена (здесь возможно образование  $C_{2v}$ -переходного состояния) должна протекать более легко, чем аналогичная реакция с молекулой этилена (где возможно существование только  $C_{3v}$ -переходного состояния); это заключение впоследствии было подтверждено прямым расчетом в работе [64]. Качественные зависимости рассмотренных механизмов от кислотности поверхностной группы и от свойств молекулы, получаемые в таких квантовохимических расчетах, могут подсказать направления экспериментальных исследований [63].

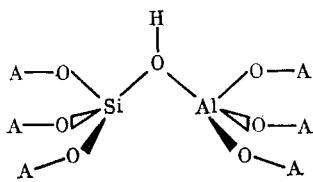


Рис. 2

Рис. 2. Кластерная модель бренstedовского кислотного центра в алюмосиликате

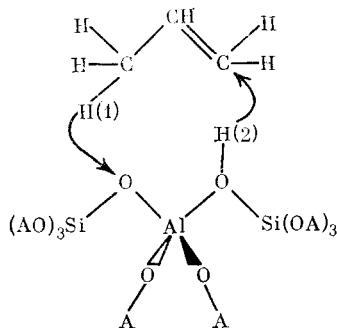


Рис. 3

Рис. 3. Кластерная схема механизмов изомеризации пропилена на поверхности алюмосиликата

Перейдем к квантовохимическим исследованиям бренstedовских кислотных центров (БКЦ) и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) в алюмосиликатах. Простейший кластер, который можно использовать для описания мостиковой гидроксильной группы в алюмосиликатах, представлен на рис. 2. Из результатов расчета вытекает, что эта группа должна иметь существенно более высокие кислотные свойства, чем терминальная OH-группа на  $SiO_2$  (оценка по энергии отрыва протона). В рамках кластерного расчета было показано, что вариация химического состава второй сферы (по отношению к OH-группе, например, замена Si на  $Al+H$ ) приводит к заметному уменьшению кислотности OH-группы; естественно, такой расчет требует расширения кластера, представленного на рис. 2. Систематические расчеты подобного плана в сочетании с учетом правила Левенштейна дали возможность проинтерпретировать изменение бренstedовской кислотности в ряду цеолитов с разным отношением Si/Al [65].

Проводились кластерные расчеты (метод ППДП/БУ) хемосорбции  $H_2O$  [59] и  $NH_3$  [61] на мостиковых OH-группах в алюмосиликатах. В [66] для расчета хемосорбции  $H_2O$  на мостиковых группах в алюмосиликатах применялся неэмпирический метод. Заметим, что даже в случае адсорбции такого сильного основания, как  $NH_3$ , на кислой мостиковой гидроксильной группе, из расчета не следует возможность образования обособленного иона  $NH_4^+$  (т. е. переноса протона на  $NH_3$ ). По предварительным результатам, такую форму может стабилизировать только двухточечная адсорбция  $NH_4^+$  на основных центрах поверхности. Это указывает на возможность легкого образования карбониевых ионов в таких системах, которые часто постулируются при обсуждении механизмов кислотного катализа. По-видимому, в случае малых степеней покрытия, когда можно пренебречь эффектами сольватации в адсорбционном слое, перенос протона на органические молекулы (спирты, олефины) должен требовать заметных энергетических затрат. Это, в

свою очередь, ставит вопрос о возможной конкуренции синхронного механизма в таких реакциях, в частности, при понижении температуры.

В работе [67] проводилось сравнение карбкатионного, карбанионного и синхронного механизмов перемещения двойной связи в олефинах, катализируемого мостиковой гидроксильной группой в алюмосиликатах. На рис. 3 представлен рассмотренный кластер, карбкатионный механизм соответствует первоначальной реализации перемещения атома Н(2), карбанионный — атома Н(1), а синхронный — их одновременному перемещению. В работе [68] рассматривался синхронный механизм дегидратации этилового спирта на таком же БКЦ (рис. 4).

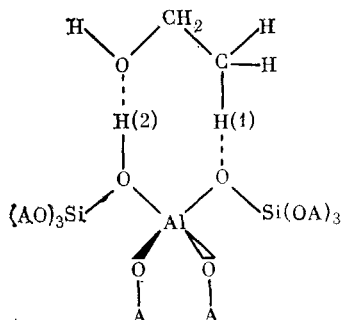


Рис. 4

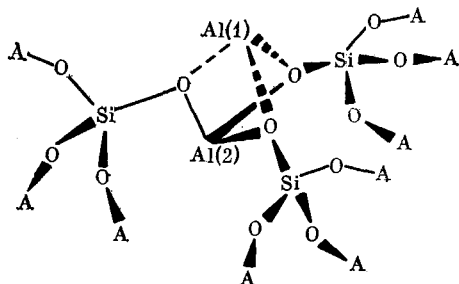


Рис. 5

Рис. 4. Кластерная схема синхронного механизма дегидратации  $C_2H_5OH$  на поверхности алюмосиликата

Рис. 5. Кластерная модель льонсовского кислотного центра в алюмосиликате

Как уже отмечалось выше, наиболее интересны в таких исследованиях выводы о возможности (или затрудненности) синхронных механизмов, о факторах, которые им благоприятствуют (например, подходящая геометрия адсорбционного центра), и предсказание тех или иных качественных зависимостей. К числу последних относится, например, заключение о сравнительно слабой зависимости таких механизмов от кислотности гидроксильной группы; качественно это можно понять, если учесть, что в синхронном механизме участвует кислотно-основная пара, при изменении кислотности в одну сторону противоположно изменяются характеристики основного центра и имеет место эффективная компенсация.

Несомненный интерес для катализа может представить теоретическая оценка сравнительной удельной каталитической активности (в пределах одной системы) разных активных центров одной природы, например БКЦ, имеющих разную структуру. Это требует, помимо сравнения силы разных активных центров, также и оценки их относительной концентрации, и определенной информации о механизме реакции. Первая попытка такого рода на полуколичественном уровне была предпринята в работе [69], в которой сравнивались БКЦ на алюмосиликатах трех типов: мостиковая гидроксильная группа, координированная по атому Al молекула воды и адсорбированный гидроксониевый ион. Предложена кластерная схема для такого расчета. Сделан вывод, что два первых БКЦ имеют сравнимую активность, тогда как концентрация гидроксониевых ионов слишком мала. Все рассмотрения проводились для реакции дегидратации бутиловых спиртов. Аналогичное по постановке задачи квантовохимическое исследование разных возможных БКЦ в алюмофосфатах [70] привело к заключению о малой вероятности в таких системах образования мостиковых гидроксильных групп. В соответствии с экспериментом расчет предсказывает образование терминальных Р—ОН-групп в таких системах. В рамках кластерного подхода удалось провести сравнение силы БКЦ в алюмосиликатах и алюмофосфатах,

сделан вывод о большей кислотности мостиковой ОН-группы в алюмосиликатах по сравнению с Р-ОН-группой в алюмофосфатах.

Отдельная серия работ была посвящена кластерному моделированию ЛКЦ в алюмосиликатах [71–73]. Было показано, что раскрытый трехкоординированный атом Al (1) в пирамидальной конфигурации (см. рис. 5) проявляет все характерные свойства ЛКЦ [72]: имеет низко лежащую вакантную орбиталь, в основном локализованную на Al, и качественно проявляет соответствующие ЛКЦ хемосорбционные свойства. Однако оценки энергий адсорбции на таком центре (для молекул  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$ ), как молекулярной, так и диссоциативной, привели к неожиданно высоким значениям (несколько сотен кДж/моль). Расчет проводился методом ППДП/БУ. Проведение неэмпирических оценок не изменило существенно этого вывода.

Однако, как было отмечено впоследствии [73], хемосорбционные свойства Al в решетке окисла могут сильно уменьшаться за счет структурной координации анионами. При этом возможна ситуация, в которой реализуется только активированная адсорбция. Последний случай проиллюстрирован на рис. 5: локализация Al в положении 2 оказывается более выгодна по энергии, что вызвано структурной координацией Al в решетке. Адсорбируемая молекула может стабилизировать атом Al в положении 1, однако переход  $Al(2) \rightarrow Al(1)$  требует, вообще говоря, преодоления энергетического барьера.

Таким образом, можно сделать общий вывод о сильной зависимости типов ЛКЦ от жесткости решетки, вероятности достаточно большой дисперсии свойств ЛКЦ даже в пределах одной системы, а заключение о возможности активированной адсорбции может быть предметом направленных экспериментальных исследований. Сравнение силы структурной координации Al в алюмосиликатах и алюмофосфатах [70] позволило сделать заключение о большей силе ЛКЦ в алюмосиликатах.

Развитие представлений о структурной нежесткости рассматриваемых систем позволило подойти несколько нетрадиционно к вопросу квантовохимической оценки термической стабильности цеолитов [74]. Обычный подход здесь состоит в выделении наиболее слабого элемента структуры. Таким элементом в цеолитах является донорно-акцепторная связь  $Al \dots O$ . В квантовохимических расчетах различие прочности  $Si-O$ - и  $Al-O$ -связей проявляется, например, в различии индексов Виберга  $P$  этих связей. Рассчитывая изменение индексов Виберга  $P_{AlO}$  при различных модификациях структуры цеолита, можно надеяться проследить за характером изменения стабильности цеолитной структуры. Такой подход, например, широко использовался в серии работ [75–78], посвященных кластерному моделированию структурных колец в цеолитах, в которых исследовалось влияние химической природы центрального катиона и его эффективного заряда. Хотя указанный подход, несомненно, имеет свои достоинства, он по существу игнорирует тот факт, что стабильность данной структуры определяется не только ее прочностью, но и наличием (или отсутствием) близких по энергии других структурных конформаций.

Рассмотрение проблемы термической стабильности цеолитов в рамках сопоставления энергий конкурирующих структур открывает новые возможности [74]; в частности, отсюда сразу следует вывод о меньшей стабильности боралитов по сравнению с цеолитами.

Еще одним типом активных центров в цеолитах могут быть катионы в катионных позициях (различного типа цеолитных окнах). Этим центрам посвящена большая серия работ Бера на с соавторами (см. [76–78]). Расчеты проводились методом ППДП/2, рассматривались кластеры, моделирующие четырех- и шестичленные «окна» в цеолитах с включенными в них катионами. Мы не имеем возможности анализировать здесь весь этот цикл исследований; некоторые ссылки на эти работы приведены выше, более подробно они рассмотрены в [33].

В заключение остановимся кратко на квантовохимических расчетах активных центров, хемосорбции и реакций на других окислах. Как уже

отмечалось, кластерное моделирование поверхностных центров окисных решеток с высокими координационными числами сталкивается с определенными трудностями. (По-видимому, с этим обстоятельством связана сравнительная немногочисленность подобных расчетов.) К указанному типу относится и поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В этом случае квантовохимическими методами исследовались свойства поверхностных гидроксильных групп, а также ЛКЦ, связанных с поверхностными кислородными вакансиями. Отметим работы [79–81], в которых в рамках орбитально-стехиометрического кластера, объединяющего атомы Al в октаэдрической и тетраэдрической позициях, были изучены некоторые поверхностные дефекты и их хемосорбционные свойства. Установлено, что образование кислородных вакансий приводит к появлению ЛКЦ. Рассмотрена адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$ , HF, KOH,  $\text{NH}_3$ . Расчет показывает, что фторирование усиливает льюисовскую активность, а добавление щелочи и аммиака — ослабляет, что согласуется с экспериментальными данными. В работе [81] в рамках этого же подхода была рассмотрена зависимость льюисовской кислотности от степени дегидроксидирования  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Различные дефектные центры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием простых ионных кластеров обсуждались в работах [82, 83], в которых использовался РХМ и метод  $X_\alpha - \text{PW}$ . В [24] в рамках кластерных расчетов (метод ППДП/2), а также простой качественной квантовохимической схемы, проведено систематическое рассмотрение частот валентных колебаний  $\nu_{\text{OH}}$  поверхностных гидроксильных групп на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от их ближайшего окружения. В работе [84] кластерный подход (метод ППДП/2) применен для расчета хемосорбции этилового спирта на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; рассмотрена молекулярная и две формы диссоциативной адсорбции.

Вопрос о возможности диссоциативной адсорбции  $\text{H}_2$  на поверхности  $\text{MgO}$  (001) обсужден в работе [85], в которой проводились расчеты эмпирическим методом в рамках минимального ионного кластера. При этом учитывалось поле Маделунга. Сделан вывод, что диссоциация  $\text{H}_2$  на бездефектной поверхности  $\text{MgO}$  невозможна.

Большой и важный класс катализаторов составляют окислы переходных металлов. Квантовохимические расчеты поверхностных центров и реакций на этих системах только начинаются. В качестве примера отметим работы [86, 87], в которых рассмотрены кластеры, моделирующие ион  $\text{V}^{5+}$  в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении ионов кислорода. В этих работах проанализирован характер электронных перестроек, происходящих при возбуждении в синглетное и триплетное состояние. Постановка этой задачи была связана с некоторыми вопросами фотокатализа.

В работе [88] предпринята попытка использовать кластерный подход для изучения реакции  $\text{NO}$  с  $\text{NH}_3$  на поверхности окиси ванадия; использовался метод ППДП/2. Рассмотрены различные хемосорбционные структуры и последовательный ряд состояний вдоль реакционного пути; сделан вывод о реализации механизма Или—Ридила. Определенным недостатком расчета является то, что «висячие валентности» кластера замыкались на атомы H, что вряд ли оправдано для такой системы. Однако в пользу корректности качественных заключений говорит то, что результаты существенно не изменились при переходе к более протяженному кластеру.

Большая область приложений квантовохимических методов может быть связана с нанесенными системами, но пока здесь имеется совсем мало работ [89, 90].

\* \*  
\*

Подводя общий итог, можно сказать, что применение методов квантовой химии в теории поверхностных явлений и катализа уже оформилось в отдельное научное направление, имеющее свою методологию, определенный опыт, свои успехи и неудачи. Это направление сейчас



очень активно развивается. Перед ним стоят большие методические проблемы, которые заключаются в необходимости совершенствования расчетных схем (прежде всего кластерного приближения) и повышения эффективности программ (прежде всего, для неэмпирических расчетов и расчетов по методу  $X_\alpha$ -ДВ). Большие усилия предстоит приложить и для определения оптимальных направлений таких исследований в катализе. Последнее в сильной степени зависит от прогресса в экспериментальном исследовании механизмов каталитических реакций, и должно проводиться в тесном контакте с экспериментом.

Следует ожидать усиление взаимного влияния квантовохимических и кинетических исследований. Несомненно, главные задачи и главные успехи в применении квантовохимических методов в исследовании хемосорбции и катализа еще впереди.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 943.
2. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1973, т. 14, с. 1579.
3. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1975, т. 16, с. 92.
4. Chuvylkin N. D., Zhidomirov G. M., Kazansky V. B. J. Catalysis, 1976, v. 44, p. 76.
5. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 610.
6. Берсукер И. Б., Будников С. С., Димогло А. С. Там же, 1982, т. 23, с. 1454.
7. Свитин А. П., Будников С. С., Берсукер И. Б., Корольков Д. В. Теор. и эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 694.
8. Казанский В. Б., Чувылкин Н. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 223, с. 910.
9. Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2920.
10. Михайкин И. Д., Абронин И. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1975, т. 49, с. 1306.
11. Fukui K., Inagaki S. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4445.
12. Imamura A., Hirano T. Ibid., 1975, v. 97, p. 4192.
13. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
14. Багатурьянц А. А. Ж. физ. химии, 1983, т. 57, с. 1100.
15. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
16. Боресков Г. К. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 495.
17. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1.
18. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
19. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979.
20. Hoffman R. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1397.
21. Anderson A. B. Ibid., 1975, v. 62, p. 1187.
22. Baba-Ahmed A., Gayoso J. Theor. Chim. Acta, 1983, v. 62, p. 507.
23. Mikhelkin I. D., Abronin I. A., Zhidomirov G. M., Kazansky V. B. J. Molec. Catal., 1977/78, v. 3, p. 435.
24. Пельменичков А. Г. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1984.
25. Пельменичков А. Г., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1427.
26. Blyholder G., Head J., Ruetter F. Surface Sci., 1983, v. 131, p. 403.
27. Ruetter F., Blyholder G., Head J. Ibid., 1984, v. 137, p. 491.
28. Зеленковский В. М. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1984.
29. Goddard III W. A. Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 383.
30. Bagus P. S., Schaefer H. F., Bauschlicher C. W. (Jr.) J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 1390.
31. Теория хемосорбции/Под ред. Смита Д. М.: Мир, 1983.
32. Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л.: ЛГУ, 1982.
33. Жидомиров Г. М., Михайкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических расчетах хемосорбции и поверхностных структур. Итоги науки и техники. Сер. «Строение молекул и химическая связь М.: Изд. ВИНТИ, т. 9, 1984, с. 3.
34. Hayns H. Theor. Chim. Acta, 1975, v. 39, p. 61.
35. Михайкин И. Д., Лумтов А. И., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1050.
36. Михайкин И. Д., Абронин И. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1977, т. 18, с. 1580.
37. Литинский А. О. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, с. 40.
38. Корсунов В. А., Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1152.
39. Корсунов В. А., Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1980, т. 21, с. 402.
40. Чувылкин Н. Д., Корсунов В. А., Казанский В. Б. Там же, 1983, т. 24, с. 832.

41. Пельменичиков А. Г., Сенченя И. Н., Жидомиров Г. М. Там же, 1983, т. 24, с. 827.
42. Cox B. N., Bauschlicher C. W. (Jr.) Surface Sci., 1982, v. 115, p. 15.
43. Pei-liu Cao, Ellis D. E., Freeman A. J. Phys. Rev. B, 1982, v. 25, p. 2124.
44. Bohl M., Müller H. Surface Sci., 1983, v. 128, p. 104.
45. Halachev T., Ruckenstein E. J. Molec. Catal., 1982, v. 16, p. 149.
46. Upton T. H. J. Vac. Sci. Techn., 1982, v. 20, p. 527.
47. Satoko C., Tsukada M. Surface Sci., 1983, v. 134, p. 1.
48. Minot C., Van Have M. A., Samorjai G. A. Ibid., 1982, v. 127, p. 441.
49. Paul J., Rosen A. Ibid., 1983, v. 127, p. 493.
50. Balaze A. C., Johnson K. H. Ibid., 1982, v. 114, p. 197.
51. Tomanek D., Bennemann K. H. Ibid., 1983, v. 127, p. 4111.
52. Upton T. U., Goddard III W. A. Phys. Rev. Letters, 1981, v. 46, p. 1635.
53. Ray N. K., Anderson A. B. Surface Sci., 1982, v. 199, p. 35.
54. Debnath N. C., Anderson A. B. J. Vac. Sci. Techn., 1982, v. 21, p. 945.
55. Bonzel H. P., Krebs H. J. Surface Sci., 1982, v. 117, p. 639.
56. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.
57. Hobza P., Sauer J., Morgeneyer G., Hurych J., Zahradnik R. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 4061.
58. Лыгин В. И., Магомедбеков Х. Г., Лыгина И. А. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 156.
59. Сенченя И. Н., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 591.
60. Зеленковский В. М., Аникин Н. А. Там же, 1983, т. 24, с. 997.
61. Сенченя И. Н., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1981, т. 22, с. 1174.
62. Лыгин В. И. и др. Вестн. МГУ, Химия, 1982, т. 23, с. 278.
63. Сенченя И. Н., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 785.
64. Сенченя И. Н., Михайкин И. Д., Лумпов А. И., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1979, т. 20, с. 495.
65. Михайкин И. Д., Лумпов А. И., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1978, т. 19, с. 1053.
66. Zelenkovskii V. M., Zhidomirov G. M., Kazansky V. B. React. Kinet. Cat. Letters, 1983, v. 24, p. 15.
67. Лумпов А. И., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 811.
68. Сенченя И. Н., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1980, т. 21, с. 1184.
69. Pelmenishchikov A. G., Zhidomirov G. M., Zamaraev K. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, p. 115.
70. Pelmenishchikov A. G., Zhidomirov G. M. Ibid., 1983, v. 23, p. 295.
71. Гагарин С. Г., Жидомиров Г. М., Плеханов Ю. В., Сенченя И. Н. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 15.
72. Сенченя И. Н., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Трохимец А. И. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 35.
73. Пельменичиков А. Г., Сенченя И. Н., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1983, т. 24, с. 233.
74. Пельменичиков А. Г., Жидомиров Г. М. В кн.: Советско-японский семинар по катализу. Сб. докладов. Иркутск, 1983, с. 52.
75. Beran S., Jiru P., Wichterlova B. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1951.
76. Beran S. Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1982, v. 47, p. 1282.
77. Beran S. J. Phys. Chem. Sol., 1982, v. 43, p. 221.
78. Beran S., Jiru P., Wichterlova B. Zeolites, 1982, v. 2, p. 252.
79. Гохберг П. Я. и др. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1169.
80. Литинский А. О., Гохберг П. Я., Шатковская Д. Б., Болотин А. Б., Литинская Н. Н., Попов Г. П. Теор. эксперим. химия, 1981, т. 19, с. 486.
81. Литинский А. О. и др. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 230.
82. Гагарин С. Г., Колбановский Ю. А., Плеханов Ю. В. Там же, 1980, т. 21, с. 919.
83. Гагарин С. Г., Тетерин Ю. А., Губский А. Л., Ковтун А. П., Баев А. С. Теор. и эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 507.
84. Корсунов В. А., Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 930.
85. Collbourn E. A., Mackrodt W. C. Surface Sci., 1982, v. 117, p. 571.
86. Корсунов В. А., Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 572.
87. Корсунов В. А., Чувылкин Н. Д., Казанский В. Б. Там же, 1984, т. 25, с. 808.
88. Miyamoto A., Inomata M., Hattori A., Ui T., Murakami Y. J. Molec. Catal., 1982, v. 16, p. 315.
89. Horsley J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2870.
90. Haberlandt H., Ritschl F. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 3244.

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск  
 Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
 АН СССР, Москва