

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра физической и коллоидной химии

Рахимова Азиза Орипжон кизи

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОКРЕМНИЯ**

Научный руководитель:
ф/м.ф.н. Мухторов А. П.

ТАШКЕНТ – 2014

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ МИРЗО УЛУҒБЕК НОМЛИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ
КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ**

Физикавий ва коллоид кимё кафедраси

Рахимова Азиза Орипжон қизи
БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

НАНОКРЕМНИЙ СИРТНИНГ КАТАЛИТИК ХУСУСИЯТЛАРИ

Илмий раҳбар:

ф/м.ф.н. Мухторов А. П.

Тошкент – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений, единиц и терминов	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. Обзор исследований свойств нанокремния	10
1.1. Кремниевые наночастицы, структура и свойства	10
1.2. Способы получения наночастиц кремния	12
ГЛАВА II. Теоретические основы катализа и каталитических свойств наночастиц кремния	17
2.1. Теоретические основы катализа	17
2.2. Квантовохимическая теория катализа	25
ГЛАВА III. Исследование закономерностей поверхностной активности n-Si и ее влияния на каталитические процессы	37
3.1.. Влияние формы наночастицы на поверхностную активность	37
3.2. Влияние реконструкции поверхности на поверхностную активность	45
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ	50
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	51

Список условных обозначений, единиц и терминов

1. ХФ – Приближение Хартри-Фока
2. МСС – Метод сильной связи
3. НМСС – Нестандартный метод сильной связи, разработанный авторами отчета
4. АО – Атомная орбиталь
5. МО – Молекулярная орбиталь
6. ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь
7. НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь
8. HF – метод Хартри-Фока
9. МД – Молекулярная динамика
10. GPСА – Предиктор-корректор алгоритм Гера
11. VVA – Алгоритм скорости Верлета
12. *ab initio* – эмпирические методы расчетов электронной структуры
13. E_{coh} – энергия когезии

Введение

Кремниевые нанокластеры являются основным материалом современной наноэлектроники, и с момента разработки продвинутых технологий по их синтезу нанокластеры стали объектом активных экспериментальных и теоретических исследований. В зависимости от метода приготовления можно получить как квантовые точки, так и нанонити, и сферические клатраты различной длины и ширины запрещенной зоны. Свойства наноразмерных кластеров обычно резко отличаются от их объемных аналогов, число атомов в них, в отличие от случая объемных материалов, может существенным образом влиять на их структуру, внешнюю форму и другие свойства. В первую очередь, это касается видимой люминесценции наночастиц. Характерные размерные эффекты наиболее ярко проявляются в интервале примерно до 100 нм.

Большое значение кривизны поверхности и наличие оборванных связей на ней могут сильно искажать тетраэдрическую координацию атомов в ядре кластера. Химическая адсорбция и реконструкция поверхности также трансформируют форму наночастиц и меняют длину ковалентных связей, что, в свою очередь, влияет на их электронные свойства. В отличие от объемных материалов проблема в случае кластеров заключается в отсутствии подходящих моделей, описывающих энергетически выгодные поверхностные структуры. В представленном отчете моделируется несколько возможных вариантов реконструкции поверхности наноразмерных кремниевых кластеров и исследуются структурные характеристики полученных моделей наночастиц.

В настоящее время удалось синтезировать наночастицы кремния, излучающие практически во всем диапазоне видимого света. Ядро люминесцирующих Si кластеров предполагается алмазоподобным, где каждый атом кремния окружен симметрично четырьмя другими атомами Si, так что образуют совершенный тетраэдрон. Считается, что наименьшая модель (1 нм в диаметре) частиц кремния, испускающих голубой цвет, представляет собой насыщенную водородом структуру с одним кремниевым тетраэдром внутри, то есть $\text{Si}_5\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$. Однако детальное ab initio моделирование такого кластера показывает, что конкуренция

между поверхностной и внутренней реконструкциями может привести к некристаллическому кластеру с двойным тетраэдром внутри.

Таким образом, несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, выполненных в области получения и исследования наночастиц, существует немало пробелов в этих исследованиях, которые не позволяют создавать целостную картину о каталитической активности поверхности кремниевых наночастиц.

Актуальность темы. Актуальность темы исследований обусловлена тем, что адекватное понимание механизма каталитической активности поверхности наночастиц кремния крайне важна для получения материалов на основе нанокремния в синтетической химии, которая важна для технологических нужд современной микроэлектроники, медицины, и.т.д.

Целью выпускной работы является систематическое квантово-химическое моделирование явления поверхностной активности наноразмерных кластеров кремния и изучение влияния различных факторов, таких как форма наночастицы и характер поверхности на ее каталитическую активность.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

–моделирование кластеров кремния различной формы нестандартным методом сильной связи;

–исследование изменения поверхностной реконструкции и ее влияния на поверхностную активность кластеров кремния;

–выявление роли поверхностной активности кластеров кремния в определении ее каталитической активности.

Объект и предмет исследований. Объектом исследований в настоящей работе являются структурные и энергетические свойства наноразмерных кластеров кремния различного размера и формы. Предметом исследований является

установление закономерностей влияния формы и поверхности кластера на ее каталитические свойства.

Методы исследований. Исследование структурных и энергетических свойств наноразмерных кластеров кремния осуществлялось с использованием нестандартного самосогласованного метода сильной связи, комбинированного методом молекулярной динамики.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые обнаружено, что в кластерах сферической формы заряд на поверхностном атоме заряжен более положительно по сравнению с кластерами продолговатой и трубчатой формы. Приведено объяснение различия сферической и продолговатых форм и ее влияния на поверхностный атомный заряд.
2. Показано, что трубчатые структуры обладают большими реакционными способностями по сравнению сплошными сферическими и продолговатыми структурами.
3. Выявлено, что заряд на димеризованных поверхностных атомах меньше чем в идеальных кластерах. Показано, что это связано с тем, что атомы на реконструированной поверхности образуя дополнительные ковалентные связи между собой, частично связывают свои свободные, несвязанные электроны, вследствие чего отток электронной плотности к центру кластера уменьшается.
4. Найдено, димеризованные обладают меньшими реакционными способностями по сравнению идеальными сферическими структурами.

Основные результаты, выносимые на защиту:

1. Заряды, суммарные порядки связей поверхностных атомов в кластерах различной формы, размера и с поверхностной реконструкцией.
2. Факт о том, что в кластерах сферической формы заряд на поверхностном атоме заряжен положительно и по величине больше по сравнению с кластерами продолговатой и трубчатой формы.
3. Результаты анализ суммарных порядков связи, которые показывают, что трубчатые структуры обладают большими реакционными способностями по сравнению сплошными сферическими и продолговатыми структурами.
4. Выводы о том, что в кластерах с димеризацией поверхностных атомов поверхностный слой атомов заряжен менее положительно по сравнению с идеальными кластерами.

Научная и практическая значимость работы определяется тем, что полученные результаты вносят заметный вклад в понимание поверхностной активности кластеров кремния; способствуют развитию представлений о роли поверхности наночастиц в ее каталитической активности, что очень важно для создания научных основ нанохимии, и может быть учтено при синтезе с участием этих наночастиц.

Реализация результатов. Исследования являются фундаментальными. Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных по каталитическим реакциям с участием наночастиц кремния, при исследовании кинетики нанокатализа кремния.

Апробация работы.

Опубликованность результатов. Основные результаты и выводы выпускной работы опубликованы в 2 печатных работах. В работе использованы результаты исследований при ее непосредственном участии.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и выводов и содержит 54 страниц машинописного текста, включая 8 рисунков, 5 таблиц, а также список цитированной литературы из 32 наименований.

Во введении обоснованы актуальность и важность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по наночастицам кремния, их определению, уникальным свойствам, способам получения.

Вторая глава посвящена квантовохимическим исследованиям каталитических свойств наноразмерных кластеров кремния.

В третьей главе представлены результаты исследования поверхности нанокластеров кремния и влияния на нее формы, размера, и структуры поверхности кластера, а также взаимосвязи поверхностной активности нанокремния на ее каталитические свойства.

В заключении формулируются основные выводы и заключения выпускной работы.

Основные результаты диссертации опубликованы в периодических журналах и сборниках в виде научных статей:

1. H. Ibadullaeva, A.O. Rahimova, A.P. Mukhtarov, M. Isakulova. Carbon and Hydrogen impurities in Silicon nanoparticles. E-MRS 2014 Spring Meeting, Symposium E : Defect-induced effects in nanomaterials, France, May 26 to 30, 2014.
2. Рахимова А.О., Усманова С.А., Рузметова М., Мухтаров А.П. Компьютерное моделирование структурных дефектов в углеродных нанотрубках. Научно-практическая конференция "Олий таълим ва ишлабчиқаришда инновациялар ва инновацион технологиялар", город Андижан, 2013, 16-17 мая.

ГЛАВА I. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ НАНОКРЕМНИЯ

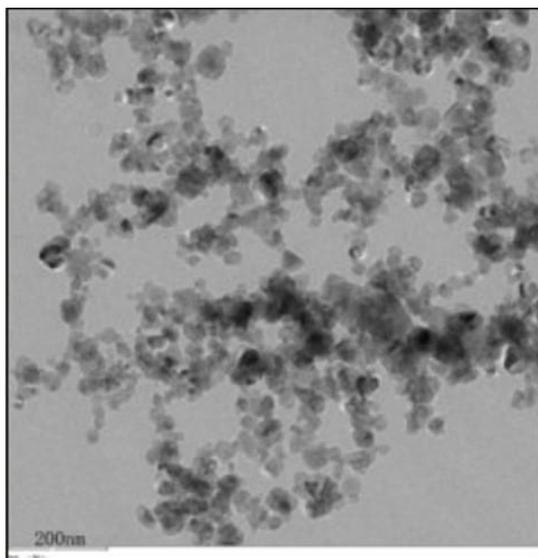
1. Кремниевые наночастицы, структура и свойства

Физико–химия твердотельных наноструктур как бы является мостиком между такими традиционными областями, как атомная физика, где изучают свойства отдельных атомов, и физико–химией концентрированного состояния, в

рамках которого изучают твердотельные вещества, количество атомов в которых практически бесконечно. По сути, наноструктура – это очень маленький фрагмент твердого тела. Однако оказывается, что при таких малых размерах свойства наноструктур очень сильно отличаются от свойств объёмных материалов.

Объекты нанотехнологий, с одной стороны, могут иметь характеристические размеры указанного диапазона: наночастицы, нанопорошки (объекты, у которых три характеристических размера находятся в диапазоне до 100 нм) нанотрубки, нановолокна (объекты, у которых два характеристических размера находятся в диапазоне до 100 нм) наноплёнки (объекты, у которых один характеристический размер находится в диапазоне до 100 нм). С другой стороны, объектом нанотехнологий могут быть макроскопические объекты, атомарная структура которых контролируется создаётся с разрешением на уровне отдельных атомов.

Нанотехнологии качественно отличаются от традиционных дисциплин, поскольку на таких масштабах привычные, макроскопические, технологии обращения с материей часто неприменимы, а микроскопические явления, пренебрежительно слабые на



привычных масштабах, становятся намного значительнее: свойства и взаимодействия отдельных атомов и молекул или агрегатов молекул, квантовые эффекты. При работе с такими малыми размерами проявляются квантовые эффекты и эффекты межмолекулярных взаимодействий, такие как Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Каковы основные причины, инициирующие необычные свойства у наносистем? В чем особенности таких нанообъектов? Нам представляется, что можно выделить два основных фактора, влияющих на формирование свойств наносистем – это изменение термодинамического состояния наносистем по сравнению с классическим и появление квантово-размерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов.

Теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы. Вследствие столь малых размеров они имеют высокую величину поверхности раздела. Как следствие, такие нанообъекты проявляют высокую физико-химическую активность. Высокая реакционная способность наночастиц часто приводит к потере их индивидуальности.

Наночастицы размером менее 10 нм обладают избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером около 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, приводящие к образованию наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими элементами, обуславливающие получение веществ с новыми свойствами. Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняют тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. Образование наночастиц из атомов сопровождается двумя процессами: формирование металлических ядер разного размера и взаимодействие между частицами, которое способствует созданию из них ансамблей, представляющих наноструктуру. Избыточная энергия таких объектов определяется в первую очередь некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Под термином «поверхность» или «межфазная граница» обычно понимают слой вещества конечной толщины, разделяющий объемные фазы. Его толщина, как правило, составляет несколько атомных слоев. Если количество вещества на поверхности в объеме становятся соизмеримыми, то роль поверхности как более активной составляющей существенно возрастает [1].

Электронные свойства наноразмерных систем отличаются от известных объемных свойств материала, из которого они сделаны. Одной из основных особенностей низкоразмерных систем является модификация их электронной структуры при ограничении размеров системы в одном или нескольких координатных направлениях до размеров, сравнимых с длиной волны де-Бройля. В

этом случае в направлении, где происходит ограничение размеров, имеет место переход от непрерывной электронной структуры валентной зоны к дискретной электронной структуре. Это связано, прежде всего, с проявлением квантово-механических явлений.

В целом у наносистем, начиная с определенного момента, появляется, т.н. размерный эффект, т.е. зависимость свойств наносистем от размера наночастиц.

1.2. Способы получения наночастиц кремния

Все методы получения наночастиц можно разделить на две группы. Первая объединяет способы от крупного к мелкому, путем измельчения. Вторая группа включает методы, позволяющие получать наночастицы из атомов, молекул и отдельных частей.

Получение наночастиц в газовой фазе включает следующие процессы: испарение - конденсация (испарение в электрической дуге и в плазме); осаждение; топохимические реакции (восстановления, окисления, разложение частиц твердой фазы). Этот способ позволяет получать частицы размером от двух до нескольких сотен нанометров. Основным достоинством другого метода молекулярных пучков является возможность достаточно точно регулировать интенсивность пучка и управлять скоростью подачи частиц в зону конденсации [2]. Метод молекулярных пучков малой интенсивности часто комбинируют с химическими способами осаждения. Осаждение осуществляют вблизи холодной поверхности аппарата или непосредственно на ней при контролируемой температуре и пониженном давлении для уменьшения вероятности столкновения частиц.

При газофазном получении наночастиц применяются установки, различающиеся способами подвода и нагрева испаряемого материала, составом газовой среды, методами осуществления процесса конденсации и отбора получаемого порошка.

В методе газофазных химических реакций синтез наноматериалов происходит за счет химических превращений, протекающих в атмосфере паров легколетучих веществ. При проведении газофазных химических реакций исходные реагенты должны быть легколетучими. В качестве исходных реагентов широко используются галогениды (особенно хлориды металлов), оксихлориды металлов MeO_nCl_m , алкооксиды $Me(OR)_n$, алкильные соединения $Me(R)_n$, пары металлов и так далее. Этим методом можно получать наноматериалы бора, газовой сажи, металлов, сплавов, нитридов, карбидов, силицидов, сульфидов и других соединений.

Получению нанопорошков в газовой фазе способствует относительно низкое поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ; увеличение поверхностного натяжения приводит к уплотнению наночастиц в агрегате. В то же время высокая температура ускоряет диффузионные процессы, что способствует росту частиц и образованию твердотельных мостиков между частицами. Главная проблема рассматриваемого способа заключается в отделении наночастиц от газовой фазы в условиях, когда концентрация частиц в газовом потоке мала, а температура газа достаточно высокая. Для улавливания наночастиц применяют специальные фильтрующие устройства (например, металлокерамические фильтры, электрофильтры), центробежное осаждение твердых частиц в циклонных аппаратах и гидроциклонах, специальные газовые центрифуги.

Получение наночастиц в жидкой фазе химическими методами получения наночастиц и ультрадисперсных систем известны достаточно давно. Агрегативная устойчивость золя объясняется образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело-раствор и возникновением электростатической составляющей расклинивающего давления, являющегося основным фактором стабилизации данной системы.

Наиболее простым и часто используемым способом является синтез наночастиц в растворах при протекании различных реакций. Для получения

металлических наночастиц применяют реакции восстановления, при которых в качестве восстановителя используют алюмо- и борогидриды, тетрабораты, гипофосфиты и многие другие неорганические и органические соединения.

В методе осаждения в растворах, общие закономерности образования наночастиц в жидких средах зависят от множества факторов: состава и свойств исходного вещества (раствора, расплава); характера диаграммы равновесия фаз рассматриваемой системы; способа создания пересыщения раствора или расплава; используемого оборудования и режимов его работы. Исходные вещества и растворитель выбирают так, чтобы побочные продукты можно было полностью удалять из целевого продукта при промывании и последующей термообработке без загрязнения окружающей среды. С одной стороны, для увеличения производительности реактора растворимость исходных веществ должна быть большой. Однако при получении наночастиц это будет повышать их массовое содержание в образующейся суспензии и вероятность объединения в агрегаты. С другой стороны, для обеспечения высокой степени неравновесности процесса зародышеобразования твердой фазы необходимо использовать насыщенные растворы исходных веществ. Чтобы при этом сохранить малую долю наночастиц в суспензии, целесообразно использовать малорастворимые исходные вещества. При этом производительность реактора будет уменьшаться. Методом осаждения можно получать оксидные металлические и металлоксидные материалы, композиции на их основе, различные ферриты и соли.

Золь-гель метод включает несколько основных технологических фаз. Первоначально получают водные или органические растворы исходных веществ. Из растворов образуют золи (коллоидные системы) с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой для получения золя используют, например, гидролиз солей слабых оснований или алкоколятов. Можно использовать и другие реакции, приводящие к образованию стабильных и концентрированных зольей (например, применение пептизаторов – веществ, препятствующих распаду агрегатов частиц в дисперсных системах). Эффективным является нанесение на

наночастицы в процессе гидролиза защитного слоя из водорастворимых полимеров или ПАВ, добавляемых вместе с водой в процессе гидролиза. В дальнейшем золь переводят в гель при удалении из него части воды нагреванием, экстракцией соответствующим растворителем. В ряде случаев проводят распыление водного золя в нагретую несмешивающуюся с водой органическую жидкость. Переводя золь в гель, получают структурированные коллоидные системы. Твердые частицы дисперсной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, которая содержит в своих ячейках жидкую дисперсионную среду, лишая текучести систему в целом. Контакты между частицами легко и обратимо разрушаются при механических и тепловых воздействиях. Гели с водной дисперсионной средой называются гидрогелями, а с углеводородной – органогелями. Высушиванием геля можно получать аэрогели или ксерогели – хрупкие микропористые тела (порошки). Порошки используют для формования изделий, плазменного напыления и так далее. Гель можно использовать непосредственно для получения пленок или монолитных изделий. В настоящее время золь-гель метод широко используется для получения наночастиц из неорганических неметаллических материалов.

Одним из самых распространенных химических методов получения ультрадисперсных порошков металлов, нитридов, карбидов, оксидов, боридов, а также их смесей является плазмохимический синтез. Для этого метода характерны очень быстрое (за $10^{-3} - 10^{-6}$ с) протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при относительно малой скорости их роста. При плазмохимическом синтезе используют низкотемпературную (400-800 К) азотную, аммиачную, углеводородную, аргонную плазму, которую создают с помощью электрической дуги, электромагнитного высокочастотного поля или их комбинации в реакторах, называемых плазмотронами. В них поток исходных веществ (газообразных, жидких или твердых) быстро пролетает через зону, где поддерживается плазма, получая от нее энергию для проведения реакций химического превращения. Плазмообразующим газом может быть и само исходное вещество. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья,

технологии синтеза и типа плазмотрона; их частицы являются монокристаллами и имеют размеры 10-100 нм и более [3].

ГЛАВА II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

2.1. Теоретические основы катализа

Воздействие катализатора открывает новый реакционный путь, обычно с большим числом стадий, на котором катализатор входит в состав активного комплекса по крайней мере одной из стадий. Если при этом скорость реакции становится больше, чем в отсутствие катализатора, то катализ называют положительным. Возможен и обратный случай, когда происходит отрицательный катализ: в присутствии катализатора исключается один из возможных путей реакции и остаются лишь медленные, в результате чего реакция замедляется или даже практически подавляется.

В зависимости от того, находится катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или образует самостоятельную фазу, говорят о гомогенном или гетерогенном катализе.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующее вещество образуют одну однородную систему, граница между катализатором и реагирующим веществом отсутствует.

При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно происходит на поверхности твердого тела - катализатора, поэтому активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. На практике катализатор обычно наносят на твердый пористый носитель. Механизм гетерогенного катализа сложнее, чем у гомогенного.

Механизм гетерогенного катализа включает пять стадий, причем все они обратимы.

1. Диффузия реагирующих веществ к поверхности твердого вещества.
2. Физическая адсорбция на активных центрах поверхности твердого вещества реагирующих молекул и затем хемосорбция их.
3. Химическая реакция между реагирующими молекулами.
4. Десорбция продуктов с поверхности катализатора.
5. Диффузия продуктов с поверхности катализатора в общий поток.

Катализаторы классифицируют исходя из природы реакции, которую они ускоряют, их химического состава или физических свойств. Каталитическими свойствами обладают в той или иной степени практически все химические элементы и вещества – сами по себе или, чаще, в различных сочетаниях. По своим физическим свойствам катализаторы делятся на гомогенные и гетерогенные. Гетерогенные катализаторы – это твердые вещества, гомогенные диспергированы в той же газовой или жидкой среде, что и реагирующие вещества.

Многие *гетерогенные* катализаторы содержат металлы. Некоторые металлы, особенно относящиеся к VIII группе периодической системы элементов, обладают каталитической активностью сами по себе; типичный пример – платина. Но большинство металлов проявляют каталитические свойства, находясь в составе соединений; пример – глинозем (оксид алюминия Al_2O_3). Необычным свойством многих гетерогенных катализаторов является большая площадь их поверхности. Они пронизаны многочисленными пораами, суммарная площадь которых иногда достигает 500 м^2 на 1 г катализатора. Во многих случаях оксиды с большой площадью поверхности служат подложкой, на которой в виде небольших кластеров осаждаются частички металлического катализатора. Это обеспечивает

эффективное взаимодействие реагентов в газовой или жидкой фазе с каталитически активным металлом. Хотя многие гетерогенные катализаторы обладают большой площадью поверхности, обычно они имеют лишь небольшое число активных центров, на долю которых приходится малая часть суммарной поверхности.

Гомогенные катализаторы имеют различную химическую природу – кислоты (H_2SO_4 или H_3PO_4), основания (NaOH), органические амины, металлы, чаще всего переходные (Fe или Rh), в форме солей.

Свойства катализаторов подразделяются на несколько групп:

1. *Специфичность* действия: каждая химическая реакция или группа реакций может ускоряться только вполне определенным катализатором. Наиболее ярко специфичность катализаторов проявляется в том, что они могут определять направление реакции – из одних и тех же веществ в зависимости от вида катализатора образуются различные продукты.
2. *Селективность* – способность катализатора ускорять или уменьшать скорость протекания реакции в зависимости от условий процесса (температуры напр.).
3. *Каталитическая активность* – разность скоростей одной и той же реакции, измеренных при одних и тех же условиях, в присутствии и отсутствии катализатора.
4. *Стабильность* – устанавливает целесообразность использования катализатора в том или ином процессе.

Явление катализа не связано с изменением свободной энергии катализатора, и воздействие катализатора не может поэтому смещать положение равновесия химической реакции. Вблизи состояния равновесия катализаторы в равной степени ускоряют, как прямую, так и обратную реакцию.

Все каталитические реакции – самопроизвольный процесс, т.е. протекают в направлении убыли энергии Гиббса – убыли энергии системы.

Основным фактором, определяющим скорость химического превращения является, является энергия активации (E) – разность энергий активного комплекса и расходных реагирующих молекул. Если предположить, что реакция не разрушает равновесного распределения энергий между молекулами, то вероятность образования активного комплекса, а следовательно и скорость реакции в первом приближении пропорциональна $\exp(-E/RT)$, где R – газовая постоянная, равная 1,987 кал/град · моль; T – абсолютная температура. Данное соотношение известно, как закона Аррениуса (1889):

$$V = V_o \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где V – скорость реакции; V_o – константа, или предэкспоненциальный множитель; R - газовая постоянная, равная 1,987 кал/град·моль, T - температура в градусах шкалы Кельвина; e - основание натуральных логарифмов.

Из (1) следует, что скорость реакции тем больше, чем меньше E , и в следствии экспоненциальной зависимости возрастает значительно, даже при наибольшем снижении E .

$$n = V/V_o, \quad (2)$$

где n – степень катализа ($n = 10m \dots 100m$, $m = 1, 2, \dots$).

Чтобы найти величину энергии активации E , изучают скорость реакции при разной температуре и находят для каждого значения T величину константы скорости. Поскольку уравнение (1) содержит две неизвестные величины – V_o и E , то поступают следующим образом. Логарифмируют (1):

$$\ln V = \ln V_o - E/RT. \quad (3)$$

строят график зависимости $\ln(V)$ от $1/T$ (рис.1) и определяют угловой коэффициент, который равен E/R .

С законом Аррениуса связано широко распространенное в химии символическое изображение пути реакции в виде энергетической диаграммы, показанной на рис. 2. На данном рисунке представлено изменение энергии без катализа (кривая 1) и при участии катализатора (кривые 2 и 3). Кривая 2 с двумя максимумами соответствует образованию одного промежуточного продукта. Число стадий и промежуточных продуктов бывает часто значительно больше.

Взаимодействие реагирующих веществ с катализатором может и не приводить к образованию стабильной формы промежуточного соединения (кривая 3). Но и в этом случае катализатор входит в состав активного комплекса и взаимодействие реагирующих веществ с катализатором определяет реакционный путь. Если энергии активных комплексов всех стадий реакционного пути с участием катализатора ниже энергии активного комплекса реакции без катализатора (т.е. E_2' , E_2'' и E_3 ниже E_1), то участие катализатора приведет к увеличению скорости (положительный катализ). Во многих случаях каталитическое ускорение реакции достигается благодаря появлению богатых энергией частиц в процессе самой реакции, причем их концентрация может превосходить равновесную.

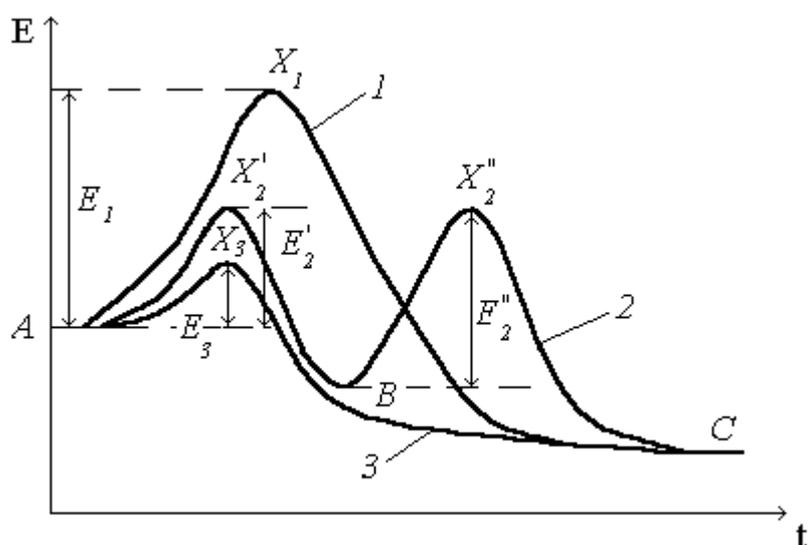


Рис. 2 Изменение энергии реакционной системы вдоль пути реакции. A – исходное состояние; состояния, соответствующие образованию: B – промежуточного соединения, C – конечных продуктов; X_1 , X_2' , X_2'' , X_3 – активных комплексов.

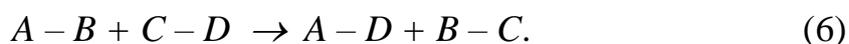
Из анализа кривых на рис.2 видно, что два любых состояния всегда разделены некоторым энергетическим барьером с высотой, равной энергии активации E , и чем ниже высота барьера, тем больше скорость реакции в соответствии с уравнением Аррениуса (ур.1). Это возрастание не беспредельно: даже при отсутствии барьера ($E = 0$) реакция будет протекать с некоторой конечной (а не бесконечно большой) скоростью, так как при $E = 0$ одновременно

$$\exp(0) = 1; \quad V = V_0. \quad (5)$$

Важным свойством энергетической диаграммы является то, что исходный и конечный уровни не зависят от высоты барьера. Можно произвольно менять высоту барьера E (если, конечно, мы знаем, как это сделать практически), но при этом уровни останутся без изменения, если заданы определенные внешние условия – температура, давление и т. п. Иначе говоря, существуют в принципе различные пути, по которым могут перемещаться молекулы из одного фиксированного состояния в другое, в том числе и такие, на которых энергетический барьер равен нулю; не может быть только такого случая, когда $E < 0$.

Закон Аррениуса - экспериментально установленный факт. Он утверждает, что скорость реакции возрастает с увеличением температуры для преобладающего большинства реакций, но он ничего не говорит о том, каким именно способом преодолевает реакционная система энергетический барьер. Для рассмотрения этой проблемы вводят следующее модельное представление.

Пусть есть простая реакция обменного взаимодействия

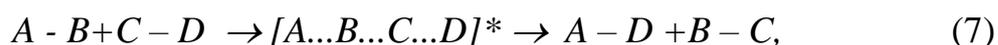


Если бы было возможным расчленить взаимодействие молекул на отдельные элементарные акты – разрыв старых связей $A - B$ и $C - D$ и образование новых связей $B - C$ и $A - D$, то наблюдалась бы следующая картина: вначале реакционная система поглощала энергию извне, необходимую для разрыва исходных химических связей, а затем происходило выделение ее за счет образования новых связей. На энергетической диаграмме это отразилось бы некоторой кривой, максимум которой соответствовал энергии диссоциации старых связей.

В действительности же энергия активации всегда ниже энергии диссоциации. Следовательно, реакция протекает таким образом, что энергия разрыва связей частично компенсируется энергией, выделяющейся при образовании новых связей. Физически это могло бы происходить, например, следующим образом. В момент сближения атомов B и C происходит формирование связи $B...C$ и одновременно разрыхление связей $A - B$ и $C - D$. При этом происходит процесс перераспределения энергии. При сближении реагирующих

атомов наступает рано или поздно такой момент, когда все связи находятся в одинаково разрыхленном состоянии (состояние Поляни – Эйринга). Это состояние называют переходным и приписывают ему все свойства обычных молекул, за исключением того что колебания атомов вдоль линии, по которой идет сближение и разрыв связей ведут к образованию конечных продуктов.

Исходя из вышесказанного в схему реакции вводится некоторое переходное состояние



отвечающее вершине энергетического барьера, «взобраться» который могут только те молекулы, которые обладают определенным запасом внутренней энергии. Эту энергию они приобретают в результате столкновений с другими молекулами. Те из них, которые не набрали нужного количества энергии, «скатываются» обратно для пополнения своих запасов. Достигнув вершины барьера, молекула проходит его, и чем больше молекул на вершине, тем выше скорость реакции. Эти простые рассуждения позволяют представить скорость реакции в виде произведения двух величин:

$$V = a \cdot K, \quad (8)$$

одна из которых a – константа мономолекулярного превращения активированного комплекса в продукты реакции, имеющая размерность частоты, а вторая K – константа равновесия образования переходного комплекса.

В общем случае реакция может идти от исходных веществ к конечным продуктам различными путями, т.е. через различные энергетические барьеры (величины энергии активации). Однако, как правило, реакция идет по пути, где энергетические затраты наименьшие.

В большинстве случаев роль гетерогенных катализаторов в процессе окисления сводится к адсорбции органического соединения и кислорода с образованием на поверхности катализатора адсорбированного комплекса этих веществ. Такой комплекс разрыхляет связи компонентов и делает их более реакционноспособными. В некоторых случаях катализатор адсорбирует лишь один компонент, который диссоциирует на радикалы. Например, пропилен на закиси

меди диссоциирует с образованием аллильного радикала $CH_2 = \dot{C}H - CH_2$, легко вступающего затем в реакцию с кислородом.

Помимо химических проявлений, в гетерогенном катализе следует учитывать наличие объема твердого тела (большого количества атомов) и ряд особенностей поверхности.

1. Поверхность с макроскопической точки зрения является объектом с очень сложным рельефом, а твердое тело обычно имеет развитую пористую структуру. Это очень хорошо демонстрирует электронно-микроскопическая фотография поверхности активированного угля (типичный катализатор или носитель в гетерогенном катализе). Даже на поверхности монокристаллов металлов существуют площадки, выступы, ступеньки и трещины. Это сказывается на геометрии окружения различных атомов и, естественно, на их реакционной способности.

2. В случае металлического катализатора атом металла (или группа атомов) на поверхности реагирует как локальный активный центр с молекулой реагента, однако этот атом окружен другими атомами, которые меняют свойства реагирующего атома. Так же влияют атомы кислорода на свойства металла в оксиде.

3. В решетке оксида металла присутствуют различные дефекты, примеси, что приводит к появлению небольшого количества ионов металла в более низких или в более высоких степенях окисления (в объеме и на поверхности). Например, в оксиде хрома (Cr_2O_3) могут присутствовать ионы Cr_2^+ (лишние электроны) и ионы Cr_4^+ , Cr_5^+ , Cr_6^+ (электронные вакансии). При этом реагент (молекула углеводорода, например) реагирует с Cr_2^+ и Cr_4^+ по-разному, образуя гидрид-ион в первом случае ($Cr_3 + H^-$) и протон во втором ($Cr_3 + OH^+$) и радикал R (свободный или связанный с ионами хрома).

4. Свойства поверхностных соединений (двухмерный адсорбционный слой) отличаются от свойств тех же соединений, образующих обычную (трехмерную) фазу.

5. Объемная фаза твердого тела в ряде случаев также участвует в каталитическом акте. Происходит диффузия атомов из решетки к поверхности (Н, О), а также возможен перенос электронов через объемную фазу от одного центра поверхности к другому.
6. Роль локальных свойств активного центра и роль коллективных свойств твердого тела определяется типом катализатора и механизмом реакции.
7. В случае смешанных оксидов металлов или сплавов металлов концентрации компонентов в объеме и на поверхности различаются: поверхностный монослой атомов может заметно обогащаться одним из элементов (металлов). [4,5]

2.2. Квантовохимическая теория катализа

В соответствии с установившимися представлениями определяющую роль в механизмах катализа играют промежуточные химические взаимодействия реагирующих молекул с некоторыми структурно выделенными группами атомов катализатора, называемыми активными центрами (АЦ) [6, 7]. Выяснение атомарной и электронной структуры АЦ в катализаторах разного типа, а также изучение химических свойств АЦ – центральная задача науки о катализе, так как на основе этих данных можно предвидеть каталитические свойства веществ и сознательно управлять ходом каталитических превращений.

Химическая природа АЦ весьма разнообразна. Ими могут быть бренstedовские и льюисовские кислотные центры (БКЦ и ЛКЦ); кислотно-основные пары ионы переходных металлов с низкими координационными числами; атомные группировки разнообразных структурных дефектов на поверхности твёрдых веществ, например, адатомы и атомы ступенек на поверхности металлов, структурные дефекты в области выхода дислокаций на поверхность и т.п. Некоторые АЦ могут присутствовать в катализаторе изначально, другие – формироваться в результате предварительной координации или хемосорбции различных веществ (растворителей, добавок или реагентов) либо в процессе деструкции первых порций реагентов. При этом для

осуществления каталитического превращения может быть необходимо присутствие нескольких типов АЦ.

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.

Отметим в качестве примера несколько подходов, которые в ряде случаев могут быть полезными и позволяют сравнительно легко получать простые качественные выводы. Один из них можно назвать 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. Примеры применения такого подхода к описанию активации реагентов в кислотно-основных реакциях на оксидных катализаторах можно найти в [5-8].

Дальнейшее развитие этого подхода было сделано в работах [8, 9], в которых было предложено анализировать также изменение вибронных взаимодействий в молекулах при координации с катализатором. Последнее даёт представление о возникающих при координации внутримолекулярных силах, действующих на отдельные атомы и, следовательно, о возможных деформациях молекулы и о тенденциях в изменении 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 расчёте 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 яженный центр), можно оценивать это влияние с помощью простых электростатических моделей [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, 12].

Важным аспектом приложения методов квантовой химии в катализе является расчёт 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 расчётов. На поверхности могут реализоваться весьма разнообразные структурные образования, порой не имеющие прямых аналогов с традиционными молекулярными структурами. Поэтому для структурной интерпретации остаётся лишь привлекать результаты достаточно корректных квантовохимических расчётов.

В методическом плане проведение квантовохимических расчётов хемосорбции сталкивается с принципиальной трудностью, состоящей в необходимости учитывать взаимодействие молекулы с неограниченной поверхностью твёрдого тела. Первоначальный этап развития теории хемосорбции характеризовался повышенным вниманием к чисто твердотельным 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 твёрдого тела. Подробный критический анализ этой проблемы дан в монографии [13].

Развитие экспериментальных и теоретических исследований хемосорбции привело к заключению, что хемосорбцию следует трактовать скорее как образование химических поверхностных соединений. 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 катализатора (кластера). Такой способ позволяет непосредственно использовать методы квантовой химии разного уровня.

Кластерное приближение очень удобно в квантовохимических расчётах поверхностных структур. Оно позволяет без труда конструировать молекулярные модели любых структурных и примесных дефектов на поверхности, модели поверхностных функциональных групп, описывать поверхность аморфных твёрдых тел и сплавов. Кластерное приближение привлекательно и тем, что в нём акцентируется внимание на химической природе хемосорбции и катализа. 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 [14].

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

Однако, в расчётах хемосорбции, где определяющими являются локальные взаимодействия, кластерный подход оказывается вполне удовлетворительным. Так, даже в особенно трудном для кластерного подхода случае металлов, где в

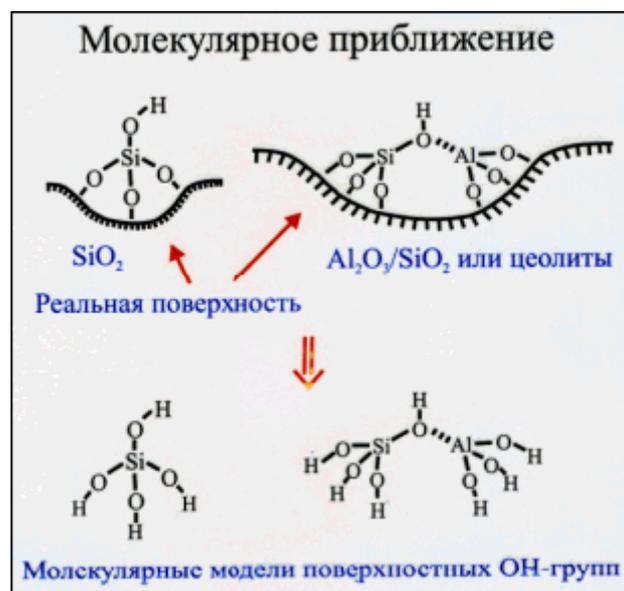
кластерном расчёте появляется запрещённая зона, расчёты хемосорбции для сравнительно небольших кластеров позволяют получить ряд полезных результатов. Достаточно хорошо предсказывается предпочтительность мест хемосорбции молекул, геометрия, энергетические и частотные характеристики хемосорбционных структур. Так, например, в сравнительных расчётах хемосорбции атомарного водорода на Ве при переходе от кластера Ве_{22} к кластеру Ве_{36} изменения равновесного расстояния Ве-Н и частоты валентного колебания этой связи составляют 4%, изменение энергии хемосорбции $\sim 20\%$. Относительная стабильность хемосорбционных со

Первая задача, с которой встречается исследователь, использующий кластерное приближение в вопросах гетерогенного катализа, это выбор структуры кластера. Последнее в решающей степени зависит от типа системы (поверхность металла, оксида, нанесенный металл на ту или иную подложку, смешанный оксид и т.д.), которую предстоит рассматривать. Важную роль здесь будет играть и тип кристаллической решетки рассматриваемой системы либо ее композитов. При выборе размеров кластера, т.е. фрагмента структуры катализатора, приходится искать компромисс между необходимостью учесть все компоненты строения активного центра, которые нужны для корректного рассмотрения поставленной расчетной задачи, и стремлением минимизировать размер кластера (число учитываемых атомов структуры) для упрощения расчетов: с этим также связана и возможность использовать более высокий уровень квантовохимического подхода. Здесь очень непросто предложить набор четких рекомендаций на основании общих соображений; в реальной практике выбор обычно делается на основании накопленного литературного опыта подобных расчетов и личного опыта исследователя. Некоторые рекомендации на этот счет могут быть основаны на симметричных соображениях и желаниях сохранить определенную преимущество электронного строения выбранного кластера и зонной структуры кристалла [15, 16]. Часто в задаче расчета спектральных характеристик выделенного адсорбционного центра, например, атома примесного переходного элемента на оксидной подложке (SiO_2 , Al_2O_3 и т.п.), можно ограничиваться сравнительно небольшими кластерными структурами, правильно

восприимчивыми координационное окружение и окислительное состояние выделенного атома; это же относится и к расчетам адсорбции малых молекул [17]. Последняя задача часто возникает при обсуждении результатов ИК исследования активных центров адсорбцией молекул-тестов: CO, NO, N₂, NH₃ и т.д. Вместе с тем расчеты адсорбции протяженных молекул уже требуют рассмотрения расширенных кластерных структур.

Простейший прием, который позволяет минимизировать влияние граничных эффектов на электронную структуру кластера состоит в выборе для него стехиометрического состава. Такое выделение особенно просто сделать для оксидов с простой кубической кристаллической решеткой, например, оксида магния, для которого удобно выделять фрагменты состава (MgO)_n. Последнее, кстати, является одной из важных причин популярности этого оксида в теоретических исследованиях хемосорбции и поверхностных явлений. Расчет может быть уточнен учетом поля Маделунга отброшенной части кристаллической решетки, для чего можно воспользоваться модельной системой точечных зарядов, расположенных в местах нахождения катионов и анионов оксида. Проблеме расчета дальнедействующего влияния кристаллического поля в кластерных расчетах оксидов было посвящено в литературе достаточно много работ, здесь и вопросы выбора величины зарядов ионов, и определенные сложности с проведением суммирования вкладов от решеточных ионов, поскольку речь идет об условно сходящихся рядах, см., например, [18]. Еще одна особенность такого расчета связана с возможностью ошибок, возникающих из-за переоценки поляризации граничных анионов кластера ближайшим положительным точечным зарядом окружения; последнее возникает при использовании широких базисных наборов с диффузными компонентами и может приводить к искусственному распространению электронной плотности из кластера в область расположения точечных зарядов. В [19] разработана схема введения модельных катионов, вместо указанных выше точечных зарядов, с помощью эффективных остовных потенциалов. Во многих случаях из-за особенностей типа кристаллической решетки оксида оказывается затруднительным выбор стехиометрического кластера

(Al_2O_3 , TiO_2 и т.д.), поскольку это будет приводить к большому числу низкокоординированных катионов на границах кластера. В принципе, возможен выбор и нестехиометрического состава кластера, но тогда, в соответствии с ионной схемой структуры оксида, приходится принимать заряженные кластеры. Это иногда нежелательно, особенно в задачах, где целью являются расчеты энергетики адсорбции. Поэтому большее распространение получил прием введения на границах кластера дополнительных вспомогательных атомов. Достоинством такого подхода оказывается и то обстоятельство, что он физически более оправдан для оксидов с заметной долей ковалентной связи (SiO_2 , цеолиты и т.п.). На рисунке это проиллюстрировано выделением кластеров, содержащих терминальную гидроксильную группу оксида кремния и мости-ковую кислотную группу в цеолитах, в качестве вспомогательных (граничных) атомов, насыщающих оборванные связи (“dangling bonds”) выступают атомы H.



Такая методика вначале применялась для расчётов точечных дефектов в гомоатомных кристаллах алмаза и кремния. В работе [20] такой же подход с успехом использован в расчётах хем-осорбции атомарного водорода на поверхности графита. В [21] был предложен подход, в котором насыщение граничных валентностей производилось с помощью одновалентных атомов А, квантово-химические параметры которых (форма АО, электроотрицательность и

т.д.) подбирались из условий наилучшего воспроизведения тех или иных характеристик (стехиометрического распределения заряда, ширины запрещённой и валентной зоны и дна зоны проводимости, некоторых экспериментально установленных свойств поверхностных групп). Такие ограничивающие кластеры получили название псевдоатомов. Соответствующие схемы расчёта были развиты в рамках метода MINDO/3 [22].

Схема с граничными псевдоатомами может реализовываться в разных вариантах. Так, в методе орбитально-стехиометрического кластера [23] используется граничный атом с одной $3s$ -, либо sp^3 -орбиталью атома кремния с ориентацией АО по направлению химической связи. В литературе предлагались и другие возможные методы введения псевдоатомов на основе мнововалентных граничных атомов и эффективных потенциалов, см., например, обсуждение этого вопроса в [24], но они не получили пока широкого применения.

Помимо очевидной рекомендации расширения кластера для улучшения результатов расчётов можно предложить учесть влияние его окружения, т.е. остальной части решётки твёрдого тела. К настоящему времени в литературе предложено и апробировано большое число рекомендаций на этот счёт. Заметим, что уже введение граничных псевдоатомов отчасти решает эту задачу. Далее, как выше уже отмечалось, в случае оксидных систем можно на модельном уровне учесть кристаллическое поле отброшенной части кристалла. Правда, в случае кластера с дополнительными граничными атомами корректная схема такого расчета сталкивается с определенными трудностями. Дело в том, что граничные атомы будут моделировать как ковалентное, так и электростатическое взаимодействие с ближайшими атомами окружения, и добиться здесь сбалансированного описания очень непросто; тем не менее, попытки в этом направлении в литературе предпринимались [25].

В качестве ещё одного способа выбора кластерной схемы отметим приём, основанный на замыкании «оборванных валентнограничных атомов. 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 [26]. Этот прием в ряде случаев оказывается удобным, однако он зачастую приводит к довольно искусственным кластерам, возможность применения которых должна иметь физически убедительную аргументацию в аспекте решаемой расчетной задачи. По-существу, это тот же самый вопрос о трудности выбора стехиометрического состава кластера для некоторых кристаллических решеток, что уже затрагивался выше.

При моделировании влияния окружения на кластер наиболее перспективным с точки зрения точности описания несомненно является учета этого окружения на каком-то более приближенном и легче реализуемом расчетном уровне. Так мы приходим к схеме включенного (embedding) кластера. Внешняя, по отношению к выделенному кластеру, часть кристалла, которая моделируется кластером больших размеров, может рассчитываться методами молекулярной механики (ММ) с использованием специально подбираемых аналитических потенциалов (методы силовых полей-FF), тогда как для расчета кластера используется квантовохимический метод достаточно высокого уровня, обычно метод DFT. Такой подход получил в литературе наименование QM/MM. Можно также использовать для описания кластерного окружения полуэмпирические квантовохимические методы либо тот же квантовохимический метод, что и для кластера, но с менее широкими базисами. Последний вариант расчета применялся в расчетах кластеров металлов. Обсуждаемую расчетную схему еще можно было бы назвать методом оболочек и включать в нее большее число внешних оболочек, например, две. Заметим, что в рамках метода оболочек все равно остается необходимым введение дополнительных атомов на границах кластеров; для центрального кластера эти атомы называют также связующими (link) атомами и проблема их выбора та же самая, что уже была обсуждена выше. Обозначим центральный кластер, рассматриваемый в рамках более строгого квантовохимического подхода как X , внешнюю оболочку, рассчитываемую более приближенным методом, как Y . Тогда энергия всей системы может быть представлена очевидным соотношением

$$E(X+Y) = E_{\text{high}}(X) + E_{\text{low}}(Y) + E_{\text{int}}(X, Y) \quad (11)$$

где $E_{\text{int}}(X, Y)$ – взаимодействие между кластером и окружением, такую расчетную схему называют связанной (“connection scheme”) [27]. В этой схеме главной проблемой оказывается подход к расчету $E_{\text{int}}(X, Y)$. Один из удобных способов решения этой задачи состоит в дополнительном рассмотрении всей системы $X+Y$ на приближенном уровне, тогда

$$E(X+Y) = E_{\text{high}}(X) + E_{\text{low}}(X + Y) - E_{\text{low}}(X) \quad (12)$$

Эту схему расчета называют также экстраполяционной и относят к семейству методов ONIOM [28], включенных во многие широко распространенные программные комплексы, например, GAUSSIAN 98 (03).

Одна из важных задач, которую решают подобные оболочечные схемы, состоит в возможности более корректной оценки возможности твердотельных структур к изменению (релаксации) геометрии при тех или иных изменениях в системе, например, при адсорбции реагентов. Учет этой геометрической релаксации и связанных с ней изменений в энергии адсорбента, как правило, необходим в задаче достаточно точной оценки энергии адсорбции. В свою очередь, это требует проведения расчетов с оптимизацией геометрии адсорбента. Представим, теперь, что для моделирования адсорбента мы выбираем не очень большой кластер, что часто необходимо для обеспечения достаточно высокого уровня квантовохимического расчета адсорбции и поверхностной реакции. Тогда, при проведении полной оптимизации геометрии кластера мы рискуем получить (и так оно часто и бывает в действительности) геометрию, сильно отличающуюся от первоначально выбранной структуры кластера, которая была принята на основании известных кристаллографических данных о геометрии решетки. Очевидно, что такая постановка задачи о расчете хемосорбции неоправдана. Желательно, чтобы исходная геометрия кластера перед адсорбцией отражала главные особенности геометрии кристаллической решетки, а рассчитанные геометрические изменения активного центра при адсорбции действительно соответствовали бы реальной лабильности данной кристаллической решетки. Один из наиболее часто

применяемых здесь приемов состоит в том, что вначале выбирается геометрия кластера адсорбента на основании кристаллографических данных. Далее, она дополняется граничными атомами, расположенными по направлениям оборванных связей. После этого проводится квантовохимический расчет при фиксированной (исходной) структуре кластера и оптимизации длин связей граничных атомов с кластером. Затем уже фиксируется найденное положение граничных атомов и проводится расчет с оптимизацией структуры кластера. При тех же фиксированных положениях граничных атомов проводится расчет адсорбционного комплекса и химических перестроек. Хотя, в целом, такой подход оказывается достаточно эффективным, вопрос о том, насколько хорошо он передает реальную лабильность решетки, остается открытым. Между тем ответ на этот вопрос иногда может оказаться очень важным в понимании механизма действия активных центров в адсорбции и катализе. В качестве примера можно привести случай Ti-силикалитов, являющихся эффективными катализаторами окисления углеводородов гидроперекисью. В этих катализаторах изолированный ион титана находится в решеточной позиции силикалита и тетраэдрически-координирован ионами кислорода. В принципе, можно представить различные пути активации молекулы гидроперекиси в данной системе, по одному из них происходит предварительная координация молекулы H_2O_2 ионом титана с деформацией его координационного окружения в решетке и освобождением для этого свободного координационного пространства, по другому-прямой гидролиз силоксановой связи с образованием активного пероксидного фрагмента Ti-OOH. Наконец, возможен третий вариант, при котором активным является дефектный центр, например, уже содержащий гидроксильную группу Ti-OH, тогда активация H_2O_2 сводится к замещению гидроксильной группы фрагментом – OOH и образованию молекулы воды. В расчетном плане корректный ответ на вопрос о приоритетности этих каналов в немалой степени зависит от правильности учета лабильности решетки силикалита в месте расположения иона титана. Более подробное обсуждение затронутой проблемы можно найти в наших обзорных статьях [29, 30]. Применение оболочечной расчетной схемы в данном случае является весьма желательным. В

заклучение следует отметить, что недостаток такой схемы в варианте (12) состоит в неучете влияния электростатического поля от окружения Y при расчетах электронного строения X , по-существу передается только влияние окружения кластера на возможности его геометрической релаксации.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ n-Si И ЕЕ ВЛИЯНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. Влияние формы наночастицы на поверхностную активность

Для исследования поверхностных свойств кластеров кремния нами были выбраны три кластера, вырезанные из объемной кремниевой структуры (рис. 1.1). Первый – хорошо известный кластер из 29 атомов Si, центрированный на атоме кремния, второй – центрированный на Si-Si связи кластер, состоящий из 38 атомов, который может рассматриваться как два объединенных кластера первого типа, причем центральные атомы последних являются первыми ближайшими соседями в

кластере второго типа. Третий кластер с числом атомов 58 также центрирован на атоме кремния.

Оптимизацию кластеров проводили молекулярно-динамическим моделированием при $T = 0$ для сохранения их идеальных структур. Локальные минимумы находили при полной диссипации кинетической энергии кластеров более 10 раз, каждый раз, когда кластер проходил локальный минимум, который обнаруживали началом уменьшения кинетической энергии. В этот момент искусственно отбиралась кинетическая энергия системы (уменьшаются и зануляются скорости атомов), чтобы она не проскочила минимум. Моделирование заканчивается, когда максимальная кинетическая энергия кластера становится менее 0.001 эВ. Начальные геометрии имели энергии примерно на 3×7 эВ выше, чем конечные, так что каждый



Рис. 1.1. – Геометрическая структура алмазоподобных кластеров (выделены центральные атомы).

кластер первоначально обладал достаточным потенциалом, чтобы избежать наиболее мелких минимумов, даже без нагревания их до высоких температур, как при моделировании стимулированным отжигом.

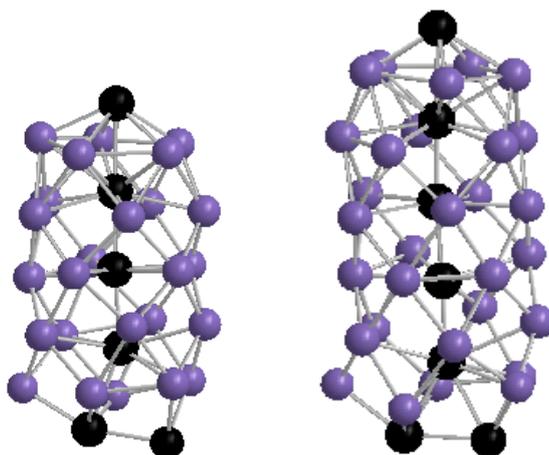
Расчеты повторяются для различных стартовых конфигураций кластера и на основе сравнения полной энергии полученных геометрий кластеров с заданным числом атомов устанавливаются стабильные и метастабильные структуры. Все это

позволило нам описать геометрии, энергии связи, потенциалы ионизации, а также электронные сродства кластеров кремния, содержащих до 20 атомов, практически с точностью строгих первопринципных методов.

Локальные минимумы находили при полной диссипации кинетической энергии кластеров 10 и более раз, каждый раз, когда кластер проходил локальный минимум, который обнаруживали началом уменьшения кинетической энергии. Это обычно не делалось для нескольких первых шагов расчетов, чтобы избежать захвата первым, возможно мелким, минимумом. В самом деле, это менее вероятно из-за невозможности точной идентификации максимума кинетической энергии целой системы одновременно. Этот максимум может быть обусловлен только частью атомов в кластерах, которые сдвигаются к новым позициям, вынуждая двигаться и другие атомы, и следующие диссипации кинетической энергии были также примерно 0.5-1 эВ и более. Моделирование заканчивается, когда максимальная кинетическая энергия кластера становится менее 0.001 эВ. Начальные геометрии имели энергии примерно на 3-7 эВ выше, чем конечные геометрии, так что каждый кластер первоначально обладал достаточным потенциалом, чтобы избежать наиболее мелкие минимумы, даже без нагревания их до высоких температур, как при моделировании стимулированным отжигом.

На рис. 4.2 и 4.3 показаны геометрии оптимизированных квазиодномерных кластеров, содержащих до 37 атомов. Некоторые характеристики этих кластеров даны в табл. 4.1. Искажение растет с увеличением размера кластеров из-за накопления напряжения в связях между атомами кремния вдоль центральной оси кластеров. Эти атомы показаны как черные шарики для ясности. В идеальных кластерах эти связи гораздо короче, чем ожидалось из значений их координационных чисел, и близки к длине связи молекулы Si_2 ($\approx 2.25 \text{ \AA}$). Такие короткие расстояния были обусловлены связями поверхностных атомов от различных пентагонов. Расстояния между последними атомами, в отличие от расстояний между атомами на центральной оси, были ($\approx 2.25 \text{ \AA}$), как ожидалось из значений их координационных чисел ($n \approx 4$).

Таким образом, конкуренция между увеличением энергии связи кластера при нахождении оптимальных длин связей и углов для поверхностных атомов и уменьшением этой энергии из-за вынужденного сокращения длин связей (по сравнению с оптимальными длинами) между атомами вдоль центральной оси кластера определяет поведение этого квазиодномерного кластера. Сокращение



Si31

Si37

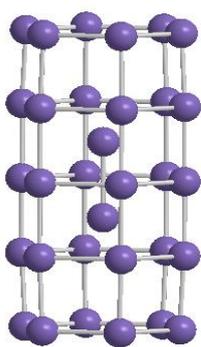
поверхности кластеров вдоль направления роста вынуждает атомы на центральной оси приблизиться друг к другу. Для уменьшения сил отталкивания между ними эти атомы отклоняются от своих идеальных положений на прямой линии по оси кластера. В результате формируется зигзаг, который, в свою очередь, приводит к искажению пентагонов, образованных поверхностными атомами. Однако в объемах малых кластеров пространство для формирования зигзага весьма ограничено, и это тем самым вызывает сильное искажение одного конца кластера Si_{25} , предотвращая дальнейший рост одномерного канала на этом конце кластера. В больших кластерах этот конец служит в качестве стока накапливающихся с ростом кластера напряжений между связями.

Исходные полые кремниевые структуры строились так, чтобы воспроизвести топологию известных углеродных кластеров. Длины $Si-Si$ -связей задавались одинаковыми и соответствовали средней длине связи объемного кремния. Основания построенных полых кластеров служили правильные многоугольники, состоящие из четырех, пяти, шести и семи атомов. Для каждого кластера рассматривались два изомера – с расположением атомов в основаниях друг над

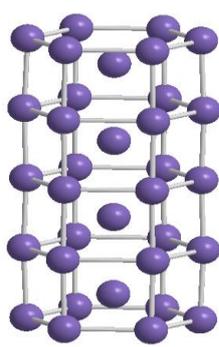
другом (a), так что боковые грани являлись призмами, и с развернутыми друг относительно друга основаниями (b), атомы боковых граней которых образовывали правильные треугольники.

Рассчитанный нами кластер $Si_{24}(a)$ представляет интерес в качестве возможного кандидата структурной единицы нанотрубок, растущих в пучке. Этот кластер имеет лишь одно направление роста вдоль центральной оси, благодаря присутствию оборванных связей в торцевых плоскостях. В атмосфере водорода или в пучке такой кластер продолжает расти, сохраняя полую топологию. Мы протестировали такую возможность, моделируя кластер Si_{30} а-типа с пассивированными водородом вершинными (трехкоординированными) атомами. Оптимизированный кластер $Si_{30}H_{12}$ (а-тип), приведенный на рис. 3.6, имеет полую топологию. Длины связей между атомами кремния в гексагональной (горизонтальной) плоскости меняются немонотонно от 2.4595 Å до 2.3305 Å, в то время как между гексагонами (в вертикальной плоскости) длины связей имеют значения в области 2.2385–2.3705 Å. Длины Si-H связей не меняются и остаются равными 1.4895 Å. Другие характеристики приведены в таблице 3.2. Кластер $Si_{36}H_{12}$ (а-тип) также был оптимизирован и имел такую же полую топологию.

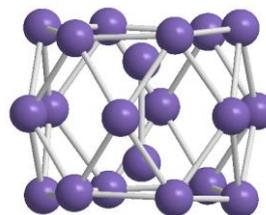
Таким образом, деформированный кластер Si_{30} сохраняет полую топологию при дальнейшем росте при условии насыщения вершинных атомов водородом.



$Si_{30}(a)+2Si$



$Si_{30}(a)+4Si$



$Si_{18}(b)+2Si$

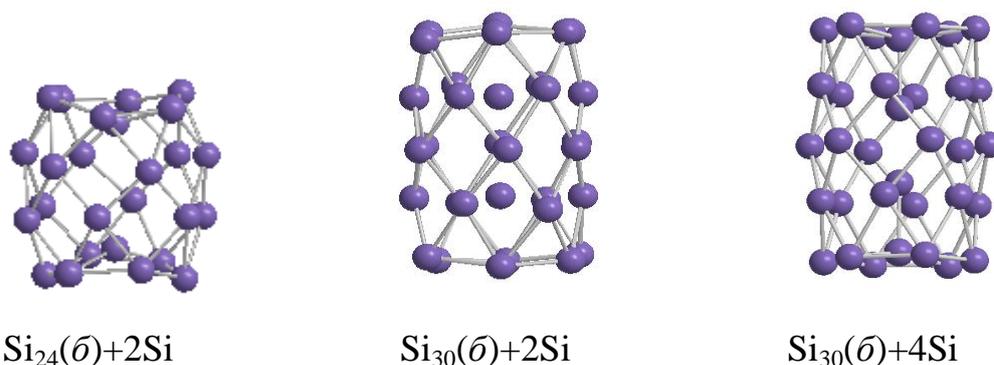


Рис. 3.10. Структуры кластеров *a*- и *b*-типа, содержащих дополнительные атомы кремния вдоль центральной оси.

Для стабилизации кластеров *b*-типа мы использовали хорошо известный эффективный способ стабилизации полых структур, а именно: внедрение дополнительных кремниевых атомов внутрь полой структуры вдоль его центральной оси. Оптимизированные кластеры с внедренными в объем атомами кремния показаны на рис. 3.10, их характеристики представлены в таблице 3.3. Дополнительные атомы кремния расположены вдоль центральной оси кластеров.

Таблица 3.3. Структурные и энергетические характеристики оптимизированных кластеров с внедренными в объем атомами Si (*R* – расстояние между внедренными атомами).

Кластер	$R_{\text{гориз}}$, Å	$R_{\text{верт}}$, Å	R , Å	Энергия связи на атом, эВ
$\text{Si}_{30}(a)+2\text{Si}$	2.2675 (2.3795*)	2.2795 (2.3025*)	2.3485	4.2117
$\text{Si}_{30}(a)+4\text{Si}$	2.3295 (2.4125*)	2.3025	2.5323	4.3346
$\text{Si}_{18}(\bar{b})+2\text{Si}$	(2.4032) (2.8375*)	□		4.122
$\text{Si}_{24}(\bar{b})+2\text{Si}$	2.4022	□		4.1447

	(2.9070*)			
$\text{Si}_{30}(\beta)+2\text{Si}$	2.3510 (2.7990*)	□	3.8880	4.3612
$\text{Si}_{30}(\beta)+4\text{Si}$	2.4245 (2.8795*)	□	2.4045, 2.5760	4.3015

*Длины связей среднего слоя.

Все кластеры β -типа имеют фуллереноподобную структуру. Кластеры $\text{Si}_{18}(\beta)+2\text{Si}$ и $\text{Si}_{24}(\beta)+2\text{Si}$ обладают симметричной полый структурой. Оптимизированная геометрия кластера $\text{Si}_{30}(\beta)+2\text{Si}$ с двумя внутренними атомами имеет небольшое уширение в центральной части, однако один из атомов разрывает связи и отрывается, если же дополнительно внедренные 2 атома кремния расположить в верхней и нижней плоскостях, такой кластер остается аморфизированным.

Среди исследованных кластеров β -типа наибольший интерес представляет кластер $\text{Si}_{30}(\beta)+4\text{Si}$. Он состоит из двух кластеров $\text{Si}_{18}(\beta)+2\text{Si}$. Между внутренними атомами происходит симметричный разрыв на две двухатомные цепочки. Расстояние между цепочками равно 2.5760 Å, а между атомами в одной цепочке – 2.4045 Å.

Для исследования поверхностной активности рассмотренных кластеров, мы выбрали три параметра, такие как заряды на поверхностных атомах, порядок связи атома на поверхности и ее сравнение с объемным атомом и значение уровня высшей занятой молекулярной орбитали. Эти величины играют важную роль в процессе катализа, так например, на первом этапе молекула притягивается к заряду поверхности путем физической адсорбции посредством кулоновского взаимодействия с поверхностным атомом, затем на втором этапе молекула химически связывается с атомом поверхности в зависимости от химической ненасыщенности данного атома, следовательно на этом этапе нами принимается для сравнения параметр ненасыщенности атома, например, сумма порядков связи атома. Следует заметить, что первая кулоновская составляющая является

дальнодействующим потенциалом и играет определяющую роль на больших расстояниях от поверхности, тогда как вторая, степень ненасыщенности является очень сильным определяющим фактором и вступает в силу на близких расстояниях от поверхностного атома.

Молекулярные орбитали формируются атомными орбиталями:

$$\Psi_k = \sum_i c_{ki} \chi_i \quad \text{где } \chi_i \text{ – орбиталь } i \text{ атома.}$$

выражение

$$P_{\mu\mu} = \sum_i n_i c_{\mu i}^2$$

называют электронной плотностью на μ -м атоме.

Величину

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i}$$

называют порядком связи между атомами μ и ν .

Заряд атома определяется выражением

$$q_\mu = \eta_\mu - P_{\mu\mu} \quad \text{где } \eta_\mu \text{ – число электронов, вносимых атомом } \mu \text{ в общую электронную систему.}$$

Таблица 1. Основные показатели поверхностной активности кластеров кремния различного размера и формы

	Si24	Si29	Si30	Si31	Si37	Si38	Si59
Заряд атома	-0,05	+0,14	+0,02	+0,01	-0,01	+0,17	+0,21
Суммарный порядок связи	3,04	3,18	3,06	3,27	3,34	3,22	3,25
Энергия ВЗМО	-9,11	-8,73	-9,25	-8,87	-8,88	-9,03	-9,18

Из приведенной таблицы видно, что в кластерах сферической формы заряд на поверхностном атоме заряжен положительно и по величине больше по сравнению с кластерами продолговатой и трубчатой формы. По видимому, это связано с тем,

что в кластерах сферической формы, внутренние атомы притягивая электроны поверхности вовнутрь, образуют сферический диполь, тогда как малое значение расстояние до внутренних атомов в продолговатой форме и отсутствие центральных внутренних атомов в трубчатых структурах приводит к отсутствию миграции электронного облака с поверхности.

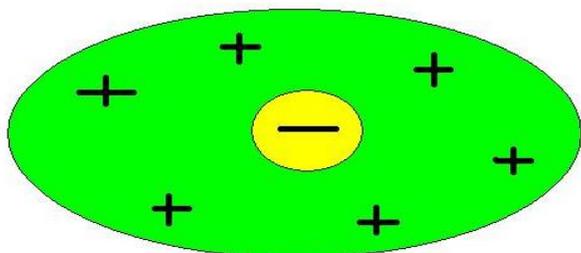


Рис. 1.8. – Двухполюсная модель кластера Si₂₉

Как видно из рис.1.8, кремниевые кластеры образуют сферический диполь, состоящий из внутреннего отрицательного ядра кластера и положительной оболочки состоящей из одного или нескольких координационных сфер. Толщина положительно заряженного слоя зависит от степени насыщенности поверхностных атомов кремния атомами водорода. Данный факт подтверждает данные расчетов другими авторами [31]. В этих работах кластеры рассматриваются как частицы, состоящие из ядра и оболочки вокруг него. Причем отрицательно заряженное ядро кластера уподобляется металлу, так как на этом слое атомы легко могут быть ионизированы и а положительная оболочка проявляет диэлектрические свойства.

Анализ суммарных порядков связи показал, что трубчатые структуры обладают большими реакционными способностями по сравнению сплошными сферическими и продолговатыми структурами. Они более подвержены к возникновению процесса хемосорбции.

Анализ положения и динамики высших занятых молекулярных орбиталей не выявило существенных изменений положения ВЗМО в зависимости от формы и размера нанокластера.

3.2. Влияние реконструкции поверхности на поверхностную активность

Оптимизированные геометрии чистых кластеров с первоначально алмазоподобным остовом получены с использованием различной поверхностной реконструкции. Наиболее нежелательные поверхностные атомы в кластерах, показанных на рис. 1.1, двухкоординированные. Для их устранения мы формировали из них димеры и тримеры, хорошо известные структуры на поверхности объемного кремния. Мы также моделировали другой вид кластеров, внедряя дополнительные атомы на поверхность исходных кластеров таким образом, чтобы каждый из них занимал позицию, соответствующую тетраэдрической междуузельной позиции в объемном кремнии. После оптимизации геометрии таких кластеров мы получили из них третий тип кластеров удалением нескольких поверхностных вершинных атомов в возможно напряженных конфигурациях.

Димеризованный кластер Si38D показывает более сильные поверхностные реконструкции, которые приводят к образованию пентагоноподобных структур на поверхности. Последнее стало возможным из-за сильного искажения (сгибания) димеров, так что один из атомов в каждой паре стал трехкоординированным вершинным атомом. Расстояние между двумя центральными атомами $\approx 2.293 \text{ \AA}$.

Все три рассмотренных кластера сохраняют тетраэдрическую координацию атомов ядра, однако длины Si-Si связей уменьшаются, что приводит к сжатию кластеров. Это особенно заметно в кластере Si29D. Когезивная энергия на один атом увеличивается с ростом числа атомов в кластере, наибольшую величину (4.355 эВ) имеют тримеризованные кластеры.

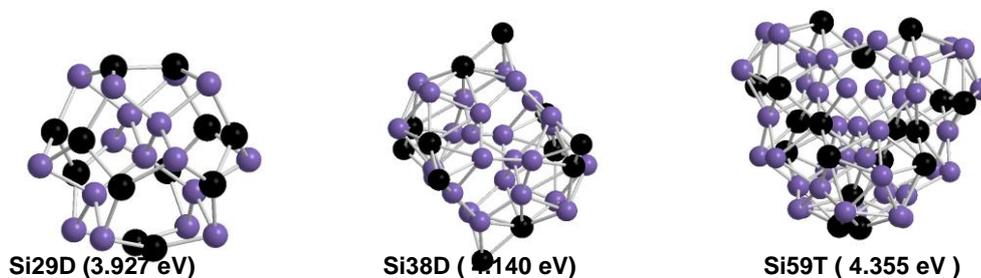


Рис. 1.2. – Оптимизированные геометрии алмазоподобных кластеров: с поверхностной реконструкцией типа димеризации (Si29D, Si38D) и тримеризации (Si59T). Димеризованные и тримеризованные атомы в верхнем ряду, внедренные атомы в среднем и нижнем ряду показаны черными шарами. В скобках обозначены энергии связи на атом.

В табл. 1.1 даны некоторые структурные и энергетические характеристики рассмотренных кластеров. Кроме того, энергии кластеров из этих двух семейств не проявляют регулярной зависимости от числа атомов в кластере (рис. 1.3), но у них в целом координационное число (КЧ) больше, чем у кластеров первого семейства. На рис. 3.4 показана реконструированная структура ядра оптимизированных кластеров Si29E и Si38E (a), Si38S и Si32S (b).

Таблица 1.1. ВЗМО-НСМО щель ($\square E$), среднее КЧ, среднее расстояние между ближайшими соседями ($R_{\text{сред}}$) и диаметр (D) кластеров с первоначально алмазоподобным ядром.

Кластер	Si29D	Si38D	Si59T
КЧ_{aver}	3.172	5.105	5.017
$R_{\text{aver}}, \text{Å}$	2.285	2.417	2.434
$D, \text{Å}$	7.826	10.426	10.592
$\square E, \text{эВ}$	0.028	0.098	0.166

Результаты расчетов показывают, что в чистом кластере тримеризация поверхностных атомов оказывается наиболее выгодной. В процессе тримеризации, несвязанные орбитали трех ближайших друг к другу поверхностных атомов кремния образуют между собой связь, образуя при этом треугольную структуру. Ранее нами было показано [32], что треугольные структуры является энергетически стабильными конфигурациями в малых кластерах и составляют основу многих циклических структур ненасыщенных малых кластеров. Однако образованные химические связи в такой структуре подвержены сильной напряженности из-за

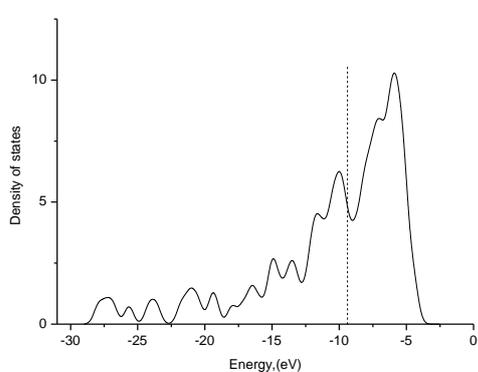
большого отклонения орбиталей от первоначального направления. Запрещенная зона энергетического спектра тримеризованного кластера не имеет четко определенных границ (см. рис.3.4.б). Распределение зарядов на атомах кремния показывает уплотнение заряда на атомах 1-координационной сферы (табл.1.1).

Димеризованные и тримеризованные кластеры имеют удлиненную форму, причем их внутренняя структура является неупорядоченной, несколько близкой к строению аморфного кремния. Димеризованные орбитали вносят примесную зону в середине запрещенной зоны кластера (см. рис.1.3).

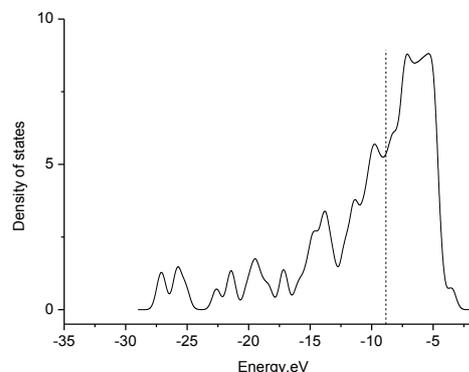
Табл. 1.2. – Зависимость размера кремниевого ядра кластера и распределения зарядов на атомах по координационным сферам различных кластеров.

Типы кластеров Si29	Диаметр кремниевого остова кластеров, А	Заряды на координационных сферах кластеров			
		Централь- ный атом	1- сфера	2- сфера	3- сфера
Идеальный Si29	8,47	-0,24	0,04	0,07	0,02
Димериз. Si29	9,05-4,99*	-0,22	-0,10	0,00	0,12
Тримериз. Si29	7,91-5,55*	-0,06	-0,13	0,01	0,01

*) кластеры имеют удлиненную форму, где первая цифра соответствует большому диаметру, вторая – малому.



а



б

Рис. 1.9. Распределение плотности энергетических состояний кластеров Si₂₉D(a), Si₂₉T(б). Сплошной линией показано общее распределение, прерывистой линией – атомов кремния. Вертикальной пунктирной линией показана верхняя граница заполненных орбиталей.

Исследование плотности электронных состояний кластеров Si₂₉ и Si₃₈ с частичным и полным насыщением поверхностных оборванных связей показало, что основной вклад в плотность состояний в окрестности щели дают атомы кремния. Это видно из графиков распределения плотностей электронных состояний кластеров Si₃₈ (рис. 1.12). (Характер изменения плотностей электронных состояний для кластеров Si₂₉ такой же. Именно ненасыщенные связи поверхностных атомов кластера приводят к размыванию границ ВЗМО и НСМО и узкой щели между ними.

Таблица 2. Основные показатели поверхностной активности кластеров кремния различного размера и формы

	Si₂₉	Si₂₉D	Si₂₉T	Si₃₈	Si₃₈D
Заряд атома	+0,14	+0,08	+0,03	+0,17	+0,15
Суммарный порядок связи	3,18	3,76	3,83	3,22	3,79
Энергия ВЗМО	-8,73	-9,57	-9,64	-9,03	-9,36

Из таблицы видно, что в кластерах с димеризацией и тримеризацией поверхностных атомов поверхностный слой атомов заряжен менее положительно по сравнению с идеальными кластерами. Это объясняется тем, что в атомы на реконструированной поверхности образуя дополнительные ковалентные связи между собой, частично связывают свои свободные, несвязанные электроны, вследствие чего отток электронной плотности к центру кластера уменьшается.

Общий порядок связи показал, что димеризованные и тримеризованные обладают меньшими реакционными способностями по сравнению идеальными сферическими структурами. Они менее активны по отношению процесса хемосорбции.

Анализ положения и динамики высших занятых молекулярных орбиталей выявило, что в димеризованных и тримеризованных структурах уровень ВЗМО выше по сравнению с идеальными кластерами.

ВЫВОДЫ

1. В кластерах сферической формы заряд на поверхностном атоме заряжен положительно и по величине больше по сравнению с кластерами продолговатой и трубчатой формы. По видимому, это связано с тем, что в кластерах сферической формы, внутренние атомы притягивая электроны поверхности вовнутрь, образуют сферический диполь, тогда как малое значение расстояние до внутренних атомов в продолговатой форме и отсутствие центральных внутренних атомов в трубчатых структурах приводит к отсутствию миграции электронного облака с поверхности.
2. Анализ суммарных порядков связи показал, что трубчатые структуры обладают большими реакционными способностями по сравнению сплошными сферическими и продолговатыми структурами. Они более подвержены к возникновению процесса хемосорбции.
3. В кластерах с димеризацией и тримеризацией поверхностных атомов поверхностный слой атомов заряжен менее положительно по сравнению с идеальными кластерами. Это объясняется тем, что в атомы на реконструированной поверхности образуя дополнительные ковалентные связи между собой, частично связывают свои свободные, несвязанные электроны, вследствие чего отток электронной плотности к центру кластера уменьшается.
4. Общий порядок связи показал, что димеризованные и тримеризованные обладают меньшими реакционными способностями по сравнению идеальными сферическими структурами. Они менее активны по отношению процесса хемосорбции.\

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев М. Нанотехнология — ключ к бессмертию и свободе. // Компьютерра, 1997, № 41, с. 48-50
2. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. пособие для вузов. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 325 с.
3. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 224 с.
4. Г.К. Боресков. «Гетерогенный катализ». М.: Наука. **1986**.
- 5.Н.Д. Чувылкин, Г.М. Жидомиров, В.Б. Казанский. Кинетика и катализ. **1973** С.943.
- 6.Н.S. Taylor. Proc.Roy.Soc. **1925**. 108. P.105
- 7.Г.К. Боресков. ЖВХО XXII. **1977**. С.495.
- 8.Н.Д. Чувылкин, Г.М. Жидомиров, В.Б. Казанский. Кинетика и катализ. **1977**. 18. С.610.
- 9.А.П. Свитин, С.С. Будников, И.Б. Берсукер, Д.В. Корольков. Теор. и эксперим. химия **1982**. 18. С.694.
- 10.В.Б. Казанский, Н.Д. Чувылкин. Докл. АН СССР. **1979**. 223. С.910.
11. К. Fukui. J.Am.Chem.Soc. **1975**. 97. P. 4445.
- 12.А. Imamura, Т. Hirano. J.Am.Chem.Soc. **1975**. 97. P.4192
- 13.С. Моррисон. Химическая физика поверхности твёрдого тела. М.: Мир. **1980**.
- 14.Н.Д. Чувылкин, Г.М. Жидомиров. Ж.физ.химии. **1981**. 55. С.1.
15. Под ред. Д.М.Смита. Теория хемосорбции. М.: Мир. **1983**.
16. Р.А. Эварестов. Квантовохимические методы в теории твёрдого тела. Л.:ЛГУ. **1982**.
17. С. Sousa, J. Casanovas, J. Rubio, F. Illas. J.Comput.Chem. **1993**. 14. P.680.
- 18.Н.Д. Чувылкин, Г.М. Жидомиров. Ж.физ.химии. **1981**. 55. С.1

19. И.В. Юданов. Дис.на соискание уч.степени канд.хим.наук. Новосибирск: Институт Катализа. **1997**.
20. Н. Hauns. Theor.Chim.Acta. **1975**. 39. P.61.
21. I.D. Mikheikin, I.A. Abronin, G.M. Zhidomirov, V.B. Kazansky. J.Molec. Catal. 3 **1977/78**. 3. P.435.
22. А.Г. Пельменщиков, И.Д. Михейкин, Г.М. Жидомиров. Кинетика и катализ. **1981**. 22. С.1427.
23. А.О. Литинский. Ж.структ.химии. **1982**. 23. С.40.
24. G.A. Dilabio, M.M. Hurley, P.A. Christiansen. J.Chem.Phys. **2002**. 116. P.9578.
25. M. Allavena, K. Seiti, E. Kassab, Gy. Ferenczy, J.G. Angyan. Chem.Phys.Lett. **1990**. 168. P.461.
26. A.G. Pelmeshnikov, G.M. Zhidomirov. React.Kinet.Catal.Lett. **1983**. 23. P.295.
27. J. Gao, in K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.) Reviews in Computational Chemistry. v.7. New York: VCH. **1995**. P.119.
28. S. Dapprich, I. Komaromi, K. Suzie Byun, K. Morokuma, M.J. Frisch. J.Molec.Str. (Theochem) **1999**. No.1. P.461-462.
29. G.M. Zhidomirov, A.L. Yakovlev, M.A. Milov, N.A. Kachurovskaya, I.V. Yudanov. Catal. Today. **1999**. 51. P.397.
30. G.M. Zhidomirov, A.A. Shubin, R.A. van Santen, in C.R.A. Catlow, R.A. van Santen, B. Smit (Eds) "Computer Modelling of Microporous Materials" ELSEVIER, Academic Press, Amsterdam. **2004**. P.201.
31. E.M. Buckelhaupt, E.J. Baerends. Revs.Comput.Chem. **2000**. 15. P.1.
32. Р.А. Эварестов. Квантовохимические методы в теории твёрдого тела. Л.:ЛГУ. **1982**.

