МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Ларин Александр Владимирович

Моделирование молекулярных сит эмпирическими и

неэмпирическими методами

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание учёной степени доктора химических наук

Москва - 2019

Оглавление	
Введение	8
Список используемых сокращений	19
Глава 1. Расчёт распределения зарядов в ситах с использованием данных ИК	
спектроскопии	22
1.1 Литературный обзор	23
1.1.1 Модели цеолитов, построенные эмпирическими методами	23
1.1.2 Расчёт сдвигов полос колебательных переходов (СПП) в двухатомных	
молекулах	29
1.1.3 Метод Бэкингэма	30
1.1.4 Численное решение	31
1.1.5 Численное решение для движения центр масс молекулы (ЦММ)	
и вращения оси Х2	32
1.1.6 Выводы по результатам обзора	36
1.2 Основные приближения в рамках эмпирического моделирования	37
1.3 Детали расчёта	39
1.4 Численное решение	39
1.5 Приближённый метод расчёта СПП для H ₂	40
1.5.1 Зависимости свойств H ₂ от R = H-H в рамках теории возмущений (TB)	41
1.5.2 Возмущение зависимости свойства от R с помощью итерационной схемы	46
1.5.3 Оценка СПП в модели Паккиони-Коглиандро-Багуса (РСВ)	49
1.6 Описание расщеплений полос колебательных переходов	53
1.7 Выводы по результатам главы 1.	54
Глава 2. Разработка метода «кумулятивной» координаты (КК)	58
2.1 Литературный обзор	58
2.1.1 Методы распределённого мультипольного анализа (РМА) для	
молекулярных систем	59
2.1.1.1 Пространственно-ориентированные методы РМА	61
2.1.1.2 Метод РМА по Стоуну	65
2.1.1.3 Метод кумулятивных атомных мультипольных моментов (КАММ)	70
2.1.1.4 Методы РМА с ограниченными порядками AMM	73
2.1.1.5 Методы РМА на базе полуэмпирических методов	78
2.1.2. Методы РМА для твердотельных систем	79
2.1.2.1 Метод РМА по Саундерсу	79
2.1.2.2 Метод КАММ	80

2.1.2.3 Метод Хансена-Коппенса	81			
2.1.2.4 Fast multipole method (FMM) или быстрый мультипольный метод				
2.1.3 Методы экстраполяции АММ для новых систем				
2.1.3.1 Построение аналитических функций зависимости АММ от				
конформационных углов	84			
2.1.3.2 Кригинг-метод и нейронные сети	87			
2.1.3.3 Методы выравнивания электроотрицательностей (ЕЕМ и SQE),				
зарядов (QEq)	88			
2.1.3.4 Методы подгонки зарядов с целевой фукцией из теории информации	92			
2.2 Выводы по литобзору	94			
2.3 Постановка задачи	100			
2.4 Выбор координаты для аппроксимации АММ	101			
2.5 Применение КК метода к описанию АММ в полностью кремниевых				
цеолитах (ПКЦ) и катионных формах	106			
2.6 Анализ вкладов АММ соседних центров в ПКЦ и катионных формах	111			
2.7 Анализ вкладов АММ соседних центров в алюмофосфатах	113			
2.8 Учёт координации катионов в катионных формах цеолитов	113			
2.9 Применение КК метода к описанию АММ в аморфном диоксиде кремния	119			
2.9.1 АММ кремния	119			
2.9.2 АММ кислорода	120			
2.10 Аппроксимация атомных зарядов	122			
2.10.1 Анализ Si зарядов в ПКЦ	122			
2.10.2 Анализ О зарядов в ПКЦ и катионных формах	126			
2.10.3 Анализ Si и O зарядов в аморфной <i>a</i> -SiO ₂	127			
2.11 Поведение электростатического потенциала (ЭПО), поля (ЭП)				
и градиента поля (ГЭП) относительно повышения уровня базиса	128			
2.11.1 Корреляция ионности (q ₀) и ЭПО в ПКЦ и катионных формах	135			
2.11.1.1 Сходимость ЭП и ЭПО в катионных формах	139			
2.11.1.2 Сравнение подобия форм ЭПО, рассчитанных с разными базисами				
в MgPHI	141			
2.11.1.3 Оптимизация положения катиона	142			
2.11.1.4 Поведение ЭП в катионной форме MgPHI	143			
2.11.2 Сходимость ЭП и ЭПО в Н-формах	145			
2.11.2.1 Н-формы с фиксированными О-Н связями	147			
2.11.2.2 Н-формы с оптимизированными длинами О-Н связей 3	148			

2.11.3 Применение сдвига ЭПО для корректировки КМ/ММХ решений	150			
2.11.4 Сходимость градиента поля (ГЭП) относительно повышения качества				
базиса в ПКЦ, протонных и Mg-формах				
2.11.4.1 Сходимость ГЭП в Н-формах	155			
2.11.4.1.1 Атомы ¹⁷ О	155			
2.11.4.1.2 Атомы ²⁷ Al и ² D	157			
2.11.4.2 Сходимость ГЭП в Mg-формах РНІ	159			
2.11.4.2.1 Атомы ²⁷ Al	159			
2.11.4.2.2 Атомы ¹⁷ О	160			
2.12 Правило Ловенштейна	165			
2.13 Выводы по результатам главы 2	166			
Глава 3. Моделирование химических процессов образования карбонатов				
в молекулярных ситах и влияние карбонатов на свойства системы	171			
3.1 Литературный обзор	171			
3.1.1 Важность электростатических эффектов в ситах по результатам расчётов				
неэмпирическими методами	172			
3.1.2 Общее рассмотрение экспериментальных и теоретических работ				
по разделению газовых смесей СО2 на молекулярных ситах	178			
3.1.3 ИК спектроскопия карбонатов в цеолитах	181			
3.1.4 Адсорбция в системах, содержащих карбонатоподобные структуры	185			
3.2 Выводы по результатам литературного обзора к Главе 3	192			
3.3 Образование карбонат- и гидрокарбонат-анионов (ГК) в цеолитах	193			
3.3.1 Методы расчёта	193			
3.3.2 Построение геометрии системы	194			
3.3.3 Кинетические и термодинамические аспекты образования катионно-				
карбонатного комплекса	195			
3.3.3.1 Образование гидрокарбоната в цеолите NaX и отнесение частот	195			
3.3.3.2 Влияние оптимизации параметров ячейки фожазитов MeX на				
рассчитываемый барьер реакции образования карбонатов	197			
3.3.3 Цеолиты MeCsRHO	200			
3.3.3.4 Цеолиты МеҮ	202			
3.3.3.5 Динамическое исследование поведения ГК в цеолите NaKA	206			
3.3.4 Влияние образования карбонат- и гидрокарбонат-анионов на свойства				
цеолитов NaX и NaKX	209			
3.3.4.1 Причины понижения упругих модулей	214			

3.3.4.2 Выбор шкалы для сравнения изменения упругих свойств: цеолит НУ при				
деалюминировании	218			
3.3.4.3 Изменения упругих свойств цеолита НҮ при деалюминировании				
3.3.4.4 Анализ электронной плотности для описания подвижности катионов	223			
3.4 Поведение упругих модулей цеолитов при гидратации катионов.				
Аналогии между влиянием воды и карбонатов	224			
3.4.1 Оптимизация геометрии	224			
3.4.2 Расчеты упругих свойств цеолитов при гидратации	227			
3.5 Выводы по результатам главы 3	233			
Глава 4. Образование катионных оксидных биядерных кластеров и их свойства	236			
4.1 Литературный обзор	236			
4.1.1 Образование кластеров MeO _X Me щелочно-земельных катионов, Cu и Zn	236			
4.1.2. Неэмпирическое моделирование биядерных кластеров	239			
4.1.3 Кислотно-основные свойства оксидных кластеров	242			
4.1.4 Обзор данных по механизмам синтеза диметилкарбоната (ДМК)	242			
4.1.5 Выводы по литературному обзору главы 4	249			
4.2 Окисление на биядерных кластерах	250			
4.2.1 Методы расчётов	250			
4.2.2 Карбонатный механизм карбонилирования метанола	251			
4.2.3 Теоретическое моделирование схемы Саегюсы синтеза				
диметилкарбоната на биядерных кластерах меди в цеолитах NaCuX	256			
4.3 Рост щелочно-земельных катионных кластеров в реакциях с О2.				
Окисление СО	260			
4.4. Оценка теплового эффекта образования CO32- из О атомов				
каркаса (через карбоксилатоподобные структуры)	267			
4.5 Выводы по результатам главы 4	269			
Заключение	270			
Результаты и выводы	271			
Список литературы	274			
Приложение А.	309			
А1. Расчёт энергии взаимодействия между адсорбатом и цеолитом	309			
А2. Пространственная модель СО	312			
Приложение Б.	322			
Б1. Оптимизация геометрии сит	322			
Б1.1 Оптимизация геометрии Mg-форм	325			

Приложение В.	362
В1. Методы оценок упругих свойств поликристаллов по упругим свойствам	
составляющих их зёрен	362
Приложение Г.	372
Г1. Образование катионных оксидных биядерных кластеров (оксакластеров)	
и их свойства	372
Г1.1. Процедура расширения в расчётах методом изолированного кластера	372

Введение

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

Аккуратное описание ЭПО необходимо для расчётов реакций с образованием из CO₂ заряженных частиц, например, карбонатов, стабилизируемых, в том числе, энергией взаимодействия ЭПО с зарядом аниона. Актуальные проблемы, обусловленные возросшим вниманием к CO₂, охватывают обмен кислорода каркаса

с CO₂ и O₂ молекулами, структуру и локализацию продуктов хемосорбции CO₂, механизмы блокировки ими поверхности сит и части пор, демонстрируемой экспериментально, структуру и стабильность оксидных кластеров катионов металлов и т.п.. Роль карбонатов, способных блокировать до 19 % объёма пор цеолитов [4], стала экспериментально изучаться лишь с 2017-2018 г. как в традиционных ситах, так и с нанесёнными аминами, и требует детального исследования. Важным классом задач по связыванию и химии СО2, требующим аккуратного представления электростатического потенциала и поля, является образование карбонат- и гидрокарбонат-анионов в анионном алюмосиликатном каркасе, стабилизированном катионами. Одним из интригующих является вопрос об источнике третьего атома кислорода для превращения CO₂ в CO₃⁻² или HCO₃⁻, которое может протекать в щелочных формах цеолитов при комнатной температуре. В случае катионов Ме щелочноземельных металлов оксидные биядерные кластеры MeO_xMe являются возможным донором кислорода, участие которых в захвате О₂ из воздуха также не было предметом исследований, как и максимальное число Х атомов кислорода в стабильной форме кластера. Перераспределение кислых протонов и подавление образования ароматических соединений с помощью Me(OH)_XMe кластеров щелочноземельных (ЩЗ) металлов, участие которых ещё требует интерпретации, делает кластеры важным компонентом коммерчески используемых синтезов из метанола непредельных [5],[6],[7] и предельных [8] углеводородов и алкилирования [9].

Степень разработанности темы исследования. После работы Лиллестолена и Уитли [10] гиршфельдовская схема стала наиболее популярной для распределения электронной плотности отдельной молекулы в терминах АММ низших порядков благодаря её экономичности и независимости от выбора начального приближения к заданию границ атома в молекуле. Существующие подходы к экстраполяции AMM более высоких порядков для отдельной молекулы используют кригинг-метод [11] построения тренируемой системы, в которой параметры гауссовых функций, аппроксимирующих AMM, определяются по известным расчётным данным для колебательно-возбуждённой молекулы [12]. Пренебрежение корреляцией с AMM соседних атомов (переопределённость системы) на порядок увеличивает потребности в ресурсах [12]. Аналогичного решения с периодическими

граничными условиями для поиска параметров гауссовых функций, аппроксимирующих AMM высоких порядков, пока не было предложено, но и при его разработке остаётся актуальным поиск связи между AMM соседних атомов в форме функции отклика AMM на изменения в окружении атома.

Возможность наблюдения в электрических полях в порах цеолитов колебательных переходов в гомоядерных двухатомных молекулах вместе с особенно большим сдвигом в молекуле H₂ сделали последний (и D₂) важными объектами исследований для оценки электростатических свойств цеолитов по величинам интегральной интенсивности полос переходов [13], [14], в то время как анализ сдвигов полос больше был связан с молекулой CO [15]. Для оценки величины сдвигов полос колебательных переходов в простых молекулах используется численная оценка решения одномерного колебательного уравнения Шредингера, основанная на алгоритме Нумерова-Кули или теория возмущений в форме метода Бэкингэма, оперирующего с кубическим членом ангармоничности. Если в первом случае хорошая точность требует большого числа расчётов энергия взаимодействия (ЭВ), то точность метода Бэкингэма, которому требуется небольшое число рассчитанных величин ЭВ, не исследовалась.

Электростатические эффекты имеют более важное значание для процессов образования заряженных частиц, таких как карбонаты. Хотя работы Пери [16], Бартоломью и др. [17], Фрипья и др. [18] показали роль карбонатов для обмена кислорода каркаса с CO₂ молекулами, источник О атомов часто относили к каркасу, следуя схемам, предложенным Иттерховеном и др. [19]. Структура продуктов хемосорбции CO₂ в допированных (импрегнированных) К-формах цеолитов стали предметом экспериментальных исследований (ИК параллельно с термогравиметрией) только в 2017 г. [20], а в обменных формах цеолитов (с удалением избытка катионов щелочного металла (ЩМ)) – с 2018 г. (ИК, ¹³С ЯМР, РСА, нейтронная дифракция) [21,22]

Впервые предложенная Олсоном структура биядерного кластера CaOCa [23] была поддержана Иттерховеном и др. [24], но последний не рассматривал в поздних работах [19] внекаркасный кислород кластера как компонент для образования карбонатов. Современный интерес к биядерным кластерам ЩЗ металлов обусловлен их ролью в перераспределении типов протонов по характеру

кислотности [6,7], что приводит к подавлению нежелательных побочных реакций (отложение полиароматических соединений), обусловленных, как правило, высокой кислотностью.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются пористые полиморфные модификации разного химического состава (SiO₂, AlPO₄, алюмосиликаты и т.п.) и соответствующие катионные и протонные формы. Предметом исследования являются свойства данных систем, образующихся в них внерешёточных образований и физикохимические процессы с участием физи- и хемосорбированных частиц.

Цели и задачи работы. Одна из целей работы - создание метода, позволяющего предсказывать электростатический потенциал и электрическое поле (ЭП) в ситах полуионного характера с элементарными ячейками большой размерности, используемых как адсорбенты или катализаторы и являющихся полиморфными модификациями разного химического состава (SiO₂, AlPO₄, алюмосиликаты и т.п.). Реализация такого проекта позволит теоретически оценивать адсорбционную и реакционную способности перспективных материалов данных классов. Основной задачей для достижения целей работы является анализ АММ указанных пористых кристаллов, данные для аппроксимации которых предлагается получить из решения прямой задачи для серии кристаллических структур с меньшим размером ячейки. Такая серия должна охватывать все специфические типы кристаллографически независимых атомов рассматриваемого цеолита. На базе квантовомеханических расчётов с периодическими граничными условиями предполагается определить вид координаты для единого описания АММ одного элемента В разных системах близкой природы И определить границы переносимости АММ между разными системами. С учётом поведения потенциала, поля и градиента поля относительно улучшения качества базиса рассчитать АММ в базисах требуемого уровня и преобразовать данные к точному положению атомов в системах большой размерности, для которых квантовомеханические расчёты исключительно трудоёмки или даже невозможны.

Вторая цель работы заключается в построении с эмпирическими потенциалами моделей сит, пригодных для описания физико-химических свойств молекул, физисорбированных с малым переносом заряда, при умеренных заполнениях. Для

решения данной задачи использовать экспериментальные данные по сдвигам полос колебательных переходов в двухатомных молекулах. Оценить возможные погрешности применения молекулярных данных, рассчитанных для газовой фазы, для точной оценки сдвигов в рамках колебательной задачи. Разработать экономный метод расчёта сдвигов полос колебательных переходов, адекватный для такой зондовой молекулы как H₂. Оценить ионность цеолитов, определённую из экспериментальных данных (сдвигов полос в спектрах адсорбированных молекул), и сравнить её с величинами, полученными из квантовомеханических расчётов.

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

Научная новизна. 1) Разработан способ аппроксимации АММ, рассчитанных с периодическими граничными условиями методами Хартри-Фока и функционала плотности, для экстраполяции АММ в аналогичных цеолитных системах близкого состава с произвольной геометрией. Найдена линейная зависимость между АММ и «кумулятивной» координатой (КК), которая выражается через заряды двух ближайших слоёв атомов и геометрические параметры в предложенной нами форме. Показано, что корреляция «АММ – заряд» как с ближайшим, так и со вторым слоем соседних атомов может быть использована для оценки АММ, ЭП и ЭПО в AlPO₄ [25], [26], полностью кремниевых цеолитов (ПКЦ) [27], [28] и катионных формах [26,29,30].

2) Построен замкнутый способ оценки электростатического потенциала и поля кристаллической системы состава SiO₂ и AlPO₄ с периодическими граничными

условиями по её известной геометрии на основе имеющихся данных расчётов градиентных и гибридных методов теории функционала плотности. Существование единой зависимости КК для атомов одного типа в каркасах с разной стереометрией решает проблему переносимости АММ. Показано, что точность аппроксимации АММ кислорода не зависит от плотности каркасов рассматриваемого набора алюмосиликатных цеолитов, тогда как для атомов Аl и P в алюмофосфатах этот фактор следует проверять раздельно для плотности менее или более 18 TO₄/1000 Å³ [25,26,30].

3) Показано, что для большинства атомов положение ближайших соседей определяет величину заряда атома. В случае атома фосфора в AlPO₄ корреляция «заряд – заряд» требует дополнительного учёта среднего заряда ближайших соседей [31]. Это указывает на зависимость заряда Р атома от положения атомов двух ближайших слоёв. Для подобных случаев разработана итерационная процедура расчёта зарядов системы с учётом корреляции «заряд – заряд» [31].

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

5) Для оценки ионности из ИК спектров предложен эффективный метод расчёта сдвигов полос колебательных переходов (СПП) по двум величинам ЭВ H₂ с цеолитом с большей точностью, чем обеспечивается методами, основанными на кубической учёте только члена ангармоничности потенциальной кривой адсорбированного H₂. Обосновано применение для расчёта ЭВ в рамках эмпирических методов газофазных зависимостей свойств H₂ (поляризуемостей, мультипольных моментов), оцененных результатам независимых ПО

неэмпирических расчётов. Показано в аналитическом виде, что изменения свободного члена и коэффициента наклона аппроксимирующей линейной зависимости свойства молекулы от межъядерной координаты малы [32]. Численно проверка малости возмущения свойств адсорбированной молекулы H₂ выполнена в рамках разработанной нами итерационной схемы учёта колебательного возмущения свойств [33].

6) Предложена модель цеолитной системы, свойства атомов которой (радиусы, поляризуемости, дисперсионные постоянные) зависят от атомных зарядов в форме, взятой по литературным данным, и рассчитываются из величины определяются из величины ионности данного цеолита, определённой по спектроскопическим данным [34–37] или на основании неэмпирических расчётов [28,38,39]. По совпадению рассчитанной СПП H₂ с экспериментом оценена ионность серии моделей цеолитов. Для данной серии, центры адсорбции H₂ в которой описаны неоднородной моделью Изинга на кубической решётке, впервые получено полуколичественное описание коэффициентов орто-пара-разделения в области малых и средних заполнений цеолитов типа A [34].

7) Найдено, что захват молекулярного кислорода оксидными кластерами MeO_XMe щелочноземельных (ЩЗ) металлов, X = 1 - 4, протекает экзотермически с превращением в MeO_{X+n}Me [40–42]. В случае Me = Са эндо- или экзотермичность отдельных стадий более глубокого окисления до Ca₂O₄ зависит от типа цеолита FAU или MOR выбранного для него кластера. Стабилизация кластеров MeO_XMe, X = 1 - 4, Me = Mg, Ca, Sr и Ba, была подтверждена с использованием ПХФ и ПФП решений в атомных (CRYSTAL) и плосковолновых (VASP) базисах, с помощью которых получены и оценки энергии активации окисления CO на MeO_XMe, X > 1 [43], [44]. Оценена как чрезмерно высокая (около 6 эВ) энергия образования карбоната с участием кислорода каркаса из разных позиций.

8) Дана интерпретация спектрам карбонатов ЩМ, образующихся в цеолитах при адсорбции CO_2 , и качественному эффекту, обнаруженному экспериментально [45] – адсорбции CO_2 на NaKA при катионном составе ([K⁺]/([Na⁺]+[K⁺]) > 0.4), при котором достигается полный обмен Na на K в катионной позиции II и запрещена адсорбция CO_2 . Показана связь эффекта с подвижностью катионов ЩМ, которые смещаются вместе с HCO_3^- или CO_3^{-2} от катионной позиции II, что увеличивает

эффективный диаметр окон между полостями, лимитирующий адсорбцию [46], [47]. Другой экспериментальный результат - образование HCO₃⁻ в KY и CsY, но не в LiY и NaY [48] – также является результатом стабилизации HCO₃⁻ дрейфующими объёмными катионами ЩМ (К и Cs), менее прочно удерживаемыми в катионных позициях II из-за больших размеров, чем Li и Na.

9) Показано, что в ЩЗ формах кластеры MeO_XMe , X = 1 - 3, являются источниками третьего атома кислорода для превращения CO_2 в карбонат [43], [44]. Спектры продуктов реакций CO_2 с MeOMe или MeO₃Me согласуются с экспериментальными спектрами карбонатов в цеолитах типов X.

10) Противоположные тенденции упругих постоянных (объёмного модуля и модуля Юнга) относительно гидратации были отмечены для алюмосиликатных форм цеолитов с катионами щелочных металлов, с одной стороны, и щелочноземельных металлов, с другой стороны [49,50]. В качестве причины снижения упругих постоянных щелочных форм показаны смещения катионов от каркаса, вследствие конкурирующей координации катионов кислородами молекул воды и, как и в случае образовании карбонатов [49,50], приводящих к миграции катионов ЩМ, экранирующих образующийся карбонат- или гидрокарбонат-анион от анионного каркаса цеолита. В щелочноземельных формах цеолитов координация менее подвижных катионов возрастает и приводит к росту упругих свойств системы.

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

А.А. и Брюханов И.А. участвовали в расчётах и обсуждении материалов 3-ей и 4ой глав диссертации. Г.М. Жидомиров выступал как консультант, участвуя в обсуждении результатов 3-ей и 4-ой глав диссертации.

Теоретическая и практическая значимость. Создан аппарат для моделирования эффектов влияния дальнодействующих кулоновских сил на процессы физи- и хемосорбции в цеолитных системах большой размерности. Введено координатное пространство в терминах локальной геометрии для сравнения АММ, относящихся к атомам в разных структурах, и на порядок уменьшено число требуемых для их описания параметров, которые, как правило, применимы и для оценки AMM таких же атомов другой системы того же или близкого состава. Для описания АММ произвольного цеолита предложена компактная форма из $8N' + 4N_c + 5N_a$ параметров, из которых можно определить все компоненты АММ в сферических или декартовых координатах (при учёте от зарядов до гексадекапольных моментов L = 4), где N' – число типов атомов (Si, Al, O, ...) сита, N_c и N_a – число типов атомов в его катионной (Si, Al, ..) и анионной (O) подрешётках, соответственно. Данный ограниченный набор заменяет $N \times \sum_{L=0}^{4} (2L+1)$ величин, где (2L + 1)проекций моментов для каждого из L моментов всех $N = \sum_{j=1}^{N^{"}} N_{j}$ атомов цеолита в ячейке, N_i - число атомов каждого вида из N'' кристаллографически независимых типов. Полученные зависимости применимы для моделирования релаксирующей или колеблющейся структуры цеолита. Найденный способ коррекции потенциала (ЭПО) позволяет сбалансировать ЭПО при гибридных расчётах цеолитов, разные фрагменты которых рассчитываются с базисами разного уровня. Показана возможность коррекции ЭПО как при гибридных, так и при градиентных ПФП методах расчёта. Найдены эмпирические выражения для зависимостей величин атомных зарядов от окружения в AlPO₄ [31,51], ПКЦ [52–55], аморфной SiO₂ [56] и протонных [29] формах.

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

переходов в H₂ [33,34,36,37,57], N₂ [35,58,59], O₂ [4, 7] и CO [58,59], адсорбированных в произвольном цеолите в рамках эмпирической схемы.

Предложен новый способ внедрения кислорода в виде биядерных кластеров в ЩЗ формах цеолитов, позволяющий связать окислительную способность этих форм и появление синглетного молекулярного кислорода при фото- и термоинициации. Модель биядерных кластеров позволяет определить источник внекаркасных атомов кислорода для образования карбонатов из CO_2 в ЩЗ цеолитах. Объяснено влияние карбонатов на положение катионов и процессы разделения газов, приводящих к ненулевой адсорбции CO_2 в К-формах узкопористых цеолитов (с каналами из окон 8R, D8R типов) и повышению теплоты адсорбции CO_2 в CsY при малых заполнениях. Рекомендовано с учётом подвижности карбонатов ЩМ проводить измерения коэффициентов разделения в бинарных смесях, а не по изотермам отдельных компонентов.

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

Положения, выносимые на защиту:

 экстраполяция данных расчёта атомных мультипольных моментов в цеолитах с небольшой ячейкой может быть применена для расчётов AMM, электростатического поля и потенциала в цеолитах с ячейкой произвольного размера;

2) электростатические потенциалы подсистем, рассчитаных с использованием разных подходов и базисов в рамках единой системы, могут быть скорректированы линейным преобразованием поверхностей электростатического потенциала;

3) для эмпирических расчётов ПКЦ, алюмосиликатного цеолита или алюмофосфатного сита адсорбция двухатомных молекул может быть описана с моделью, все свойства атомов которой (поляризуемости, радиусы) которой определяются одним параметром - ионностью (средний заряд атома кислорода решётки);

 сдвиг полосы колебательного перехода физически адсорбированного молекулярного водорода и его изотопических модификаций вычисляется с хорошей точностью по двум точкам рассчитанной энергии взаимодействия «молекула-адсорбент»;

5) кластерные щелочно-земельные структуры MeO_XMe , где Me = Mg, Ca, Sr, Ba, X изменяется от 1 до 4, стабилизированные в катионных позициях цеолитов, проявляют окислительные свойства (изученные по отношению к CO);

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

7) нестабильность цеолитов, содержащих фрагменты Al-O(Me²⁺)-Al (правило Ловенштейна), имеет термодинамический характер; 8) образующиеся карбонаты приводят к частичному открытию пор щелочных форм (K, Rb, Cs) цеолитов, образованных 8-членными окнами или призмами из двух 8-членных окон;

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

10) барьеры активации реакций гидратации CO₂ зависят от выбора параметров элементарных ячеек (цеолиты типа X).

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

Апробация работы. Результаты работ были доложены на 10-ой, 13-ой, 14-ой, 16ой и 17-ой Int. Zeol. Conf. (1994, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2001, Montpellier, France, 2004, Cape Town, South Africa, 2010, Sorrento, Italy, 2013, Москва, Россия), 50-ой Int. Symp. Mol. Spectr. (1995, Ohio, Columbus, USA), Conf. of BPS and NSF (1997, Limburg, Belgium), 1-ой Int. Conf. Inorg. Mater. (1998, Versailles, France), 16th и 17th Meetings of French Zeolite Group (1999, Montpellier, France; 2001, Massembre, Belgium), Ломоносовских Конференциях (2000, 2009, Москва), 8th Int. Conf. Theor. Aspects of Heterog. Catal. (2000, La Colle sur Loup, France), 10-ой и 13-ой Int. Cong. Quantum Chem. (2000, Menton, France и 2009, Helsinki, Finland), Annual Meeting DZA/WFO on Zeolitic Materials (2001, Antwerp, Belgium), 2-ой FEZA Conf. (2002, Taormina, Italy), Gordon Conf. on Electron Density (2002, Boston, USA), Euroconf. on Isomorphous Substitution by Trans. Metals (2002, Obernai, France), 8-ой, 9-ой и 10-ой Российских Конференциях по квантовой химии (2004, 2005, Новгород, 2006, Казань), 6th European Conf. Comp. Chem. EUCO-CC6 (2006, Tales, Slovakia), 38-ом, 42-ом, 45-ом, 47-ом и 49-ом Sanibel QTP Symposium (1998, 2002, 2005, 2007 и 2009, St. Simons Island, USA), 6th World Congress Oxidation Catalysis (2009, Lille, France), Satellite Symposia of XIIIth Int. Conf. Quantum Chem., Materials Oriented Modeling -Catalysis and Interactions in Solid and Condenced Phases (2009, Stockholm, Sweden), 239th ACS Meeting (2010, San-Francisco, США). Результаты работы докладывались на семинарах лаборатории молекулярных пучков кафедры физической химии МГУ, физических исследований Университета Париж-6 (1993, Париж, кафедры Франция), химического факультета Университета г. Намюра (1996-2006, Бельгия), кафедры физической химии Университета Турина (1997, Италия), лаборатории катализа и адсорбции Университета Литтораль (2001, Дюнкерк, Франция), лаборатории LCM³B Университета А. Пуанкаре (2001, Нанси, Франция), центра «Берцелиус» Университета Стокгольма (2009, 2010, Стокгольм, Швеция).

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

Структура и содержание работы. Данная работа состоит из четырёх глав, каждая

из которых включает отдельный литературный обзор, и четырёх Приложений А-Г к соответствующим главам 1-4. В конце каждой главы приводятся выводы. Перед Главой 1 даётся список используемых сокращений (на русском и английском языках), перед Приложениями приводятся «Заключение», «Результаты и выводы» и общий список литературы.

Список используемых сокращений

АВМ - атом в молекуле АГП - анизотропия градиента электрического поля АММ – атомные мультипольные моменты БЗ – бейдеровские заряды ГЗ – гиршфельдовские заряды ГК – гидрокарбонат ГЭП – градиент электрического поля ДМК - диметилкарбонат ДЭВ – дисперсионная энергия взаимодействия ИК - инфракрасная КАММ – метод кумулятивных атомных мультипольных моментов КК - кумулятивная координата КМ - квантовомеханический КМИ - карбометокси-интермедиат М - метокси ММ – мультипольные моменты МММ - молекулярный мультипольный момент MMX - молекулярномеханический МНК - метод наименьших квадратов НЦ - «неловенштейновские» цеолиты ОМНК – метод относительных наименьших квадратов ПГУ - периодические граничные условия ПК - плотность каркаса ПКЦ – полностью кремниевый цеолит (состава SiO₂) ПФП - метод функционала плотности с периодическими граничными условиями ПХФ - метод Хартри-Фока с периодическими граничными условиями РМА - распределённый мультипольный анализ РСА – рентгеноструктурный анализ

СП - силовое поле

ССП – метод самосогласованного поля

ТВ - теория возмущений

ТГА – термогравиметрический анализ

ХФ - метод Хартри-Фока

ЦММ - центр масс молекулы

ЩЗ - щелочноземельный

ЩМ - щелочной металл

ЭВ - энергия взаимодействия

ЭП - электрическое поле

ЭПЛ - электронная плотность

ЭПО - электростатический потенциал

ЭЭВ – электростатическая энергия взаимодействия

ЭЯ - элементарная ячейка

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

АІМ - атом в молекуле

CAS – метод полного активного пространства

DFT - метод теории функционала плотности

DMA – распределённый мультипольный анализ

EF - электрическое поле

ЕР - электростатический потенциал

ESP – метод расчёта зарядов, подогнанных по электростатическому потенциалу

EFP - метод эффективных потенциалов фрагментов

FAU - цеолит фожазит (список других IZA сокращений названий цеолитов,

используемых в данной работе, приведены в табл. Б1, Б3 Приложений)

FMM – быстрый мультипольный метод

КМО - Кирквуда-Мюллера

MDC – заряды, полученные из мультипольных моментов

MOR - цеолит морденит

МР2 – метод Мёллера-Плессе 2-ого порядка

PCB – модель Паккиони-Коглиандро-Багуса (Pacchioni-Cogliandro-Bagus)

PDC – метод расчёта зарядов, подогнанных по электростатическому потенциалу

РНІ - цеолит филлипсит

RRMS – метод относительных наименьших квадратов

SK - Слейтера-Кирквуда

TPD – времяпрограммируемая десорбция

XRD – рентгеноструктурный (дифракционный) анализ

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

Результаты, полученные в данной главе, изложены в работах автора [32,33,61,34–37,57–60].

Интерес к эмпирическим методам всегда существует при наличии объектов с элементарными ячейками большой размерности, как МОГ, или разупорядоченных и аморфных, как угли разных типов. В обоих случаях в рамках для неэмпирических подходов и метода Эвальда при наложении периодических граничных условий (ПГУ) требуются большие суперячейки, искусственно вводимые для разупорядоченных систем. В рамках подхода суперячейки можно отразить особенности объектов (в первую очередь, в форме функций распределения для каждого атома и/или отдельных фрагментов), что приводит к росту требуемых Модели распределения ЭПЛ, полученные ресурсов. эмпирическими или неэмпирическими методами, нуждаются в проверке с помощью наиболее прямых экспериментальных методов. К последним можно отнести ИК спектроскопию адсорбированных двухатомных молекул. Именно регистрация колебательных спектров гомоядерных двухатомных молекул, переходы в которых запрещены в ИК спектрах, стала первым подтверждением сильного электрического поля внутри цеолитов. Появление вследствие этого наведённого дипольного момента приводит к появлению полос в ИК спектрах, обычно регистрируемых Фурье ИКспектрометрами поглощения или спектрометрами диффузного рассеяния. Точность первых, как правило, выше и достигает 1-2 см⁻¹, чего вполне достаточно для тестовых расчётов, так как эта величина меньше, чем ошибка соответствующего расчёта. Регистрация колебательных спектров и спектрометрами поглощения (СО, H₂/CuBTC [62,63], N₂, O₂ и D₂/LiNaX [14]), и спектрометрами диффузного рассеяния (H₂/MOF-5(Zn) [64], H₂/HZSM-5, H₂/HMOR [65]) является одним из адсорбционных центров. способов определения Другие молекулы реже исследуются в этих целях (CO₂, NO, N₂ на CuBTC [62], N₂ и O₂ и D₂/LiNaX [14], N₂ и O₂ и D₂/NaX [66,67]) вследствие малых сдвигов полос (CO₂, N₂, O₂) и сложности интерпретации (CO₂, NO). Решение ряда моментов, которые традиционно

возникают в этой области, как, например, степень возмущения молекулярных свойств при физической адсорбции, либо не обсуждалось в литературе, либо требует учётом особенностей И свойств рассматриваемой развития С адсорбционной системы, как, например, точность методов расчёта сдвига полосы колебательного перехода (СПП) в двухатомных молекулах. Вместе с тем, возможность построения эффективных атомных зарядов, моделирующих мультипольные моменты (MDC) для органических молекул и ЭП вокруг них показывает, что такой выбор зарядов возможен [68] (часть 2.1). Поэтому попытки получить набор эффективных атомных зарядов из эксперимента представляют интерес и для цеолитов.

1.1 Литературный обзор

1.1.1 Модели цеолитов, построенные эмпирическими методами

Малость переноса заряда при адсорбции H₂ [69], N₂ [70] и ближайшим катионом на катионных формах, моделируемых в виде либо только катиона, либо фрагмента цеолита [71], делает обоснованным применение эмпирических потенциалов для расчёта ЭВ в цеолитах. Недостатки методов ПФП, часто используемых для цеолитов, привели к развитию аналитических методов [72–74] расчёта ДЭВ с более обоснованным выбором параметров для парных или тройных потенциалов. Это позволяет добиться более точного описания дисперсионных взаимодействий, важных для адсорбции на цеолитах, как было показано для СО на MgO [75] и цеолитах [76,77]. В настоящее время проблема построения молекулярномеханической (MMX) модели цеолита, на наш взгляд, не решена, и часто используются упрощённые подходы без обоснования и количественной оценки соответствующей ошибки. Интерес к развитию ММХ моделей обусловлен их успешным применением не только к ПКЦ [71,78,79], катионным формам алюмосиликатов [80–82], алюмофосфатов [83], [84], оксидам (с оценкой объёмных свойств и адсорбцией молекул метанола) [85], минералам [86], [87–89], но и к протонным формам, в которых протон образует ковалентную О-Н связь [90], [82], [84]. Реакционные СП (ReaxFF) успешно применяются к описанию диффузии воды в композиционнх материалах «цеолит-глина» [91], плавлению цеолитов в

присутствии примесей металла [92], реакций «метанол в олефин» на цеолитах [93] и пр.. Потребность в развитии таких моделей объясняется расширением подходов типа комбинированных квантовомеханических (КМ)/ММХ зон применительно к описанию химических процессов на цеолитах. С точки зрения КМ/ММХ, основной дефект ММХ моделей связан с неверным описанием баланса основных компонент ЭВ: 1) электростатической энергии взаимодействия (ЭЭВ) из-за неопределённой ионности цеолитов (среднего заряда катионной или анионной подрешёток); 2) ДЭВ из-за неточной оценки комбинационного соотношения для диполь-дипольной (урние А5), диполь-квадрупольной [74] и более высоких [74], [94] дисперсионных постоянных. Обычно ионные силовые поля с поляризуемой электронной оболочкой иона кислорода, как поле Сиерки-Зауера (заряды q(Na) = 1, $q_{sh}(O) = -1$ 2.818, $q_{core}(O) = 0.818$, q(Si) = 4, q(Al) = 3) [90] или Катлоу [81], отличающееся помимо параметров парных и тройных потенциалов, зарядами оболочки (q_{sh}(O) = -2.869) и ядра иона кислорода ($q_{core}(O) = 0.869$) [81], [83] и отсутствием модели «ядро-оболочка» для Н. Параметры потенциалов этих СП подогнаны к результатам DFT и XФ-расчётов, соответственно, выполненных для серий кластеров, имитирующих цеолитные фрагменты. Они часто наиболее точно оптимизируют геометрию цеолитов и используются для MMX моделей, напр., в рамках QmPotпакета [95].

Попытки использования менее ионных распределений зарядов были связаны с ЕЕМ подходами [79], [84] или с результатами расчётов в рамках гиршфельдовских и бейдеровских схем [96]. Последнюю можно сопоставить с результатами Делли и колл. [97]. В первой работе [96] было показано, что бейдеровская поверхность атомов даёт более аккуратное деление пространства и более точные диполи, чем гиршфельдовская. При всём разнообразии геометрии О атомов в MOR с Si-O-Si углами от 137.3 до 180° все гиршфельдовские О заряды, рассчитанные на уровне градиентного (GGA) функционала PW92 с численным базисом DND (пакет Dsolid/Dmol), практически не меняются (в интервале от -0.28 до -0.29 e) [97]. Хорошо известна связь среднего косинуса угла Si-O-Si по соседним О атомам вокруг данного ²⁹Si с его экспериментально измеряемым изотропным сдвигом [98]. Подобное сильное изменение угла Si-O-Si могло бы приводить и к заметному изменению АММ, подтверждаемому другими РМА методами для АММ

всех порядков [99]. Зависимость гиршфельдовских зарядов (ГЗ) от угла Si-O-Si характерных кластеров разных структур была сопоставима с зависимостью малликеновских зарядов на уровне гибридного DFT (B3LYP) с разными базисами (от 3-21G до 6-31G**) [100]. Так заряд О2 в 4R кольцах серии ПКЦ структур с изменяющимися Si-O-Si углами варьируется в интервале 19.3, 17.9 и 2.5 % для малликеновских, гиршфельдовских и бейдеровских зарядов, соответственно [100]. Слабая зависимость ГЗ от геометрии может быть менее важна для описания ЭПО на большом удалении от поверхности пор, но может быть неточной при описании адсорбции атомов и молекул на центрах разной геометрии. Поэтому выбор гиршфельдовских зарядов требует использования гибридного DFT функционала (B3LYP), как в работе [100] (где было реализовано для кластеров), с которым зависимость зарядов от геометрии выглядит более правдоподобной. Но гибридные DFT функционалы не всегда возможны для цеолитных систем в рамках работы с пакетом VASP, в котором время счёта с ними крайне велико. Поэтому с осторожностью следует относиться к независимости ГЗ [97] или БЗ [100] от величин углов рамках градиентных DFT подходов, не согласующейся с кластерными расчётами [100]. Последние показали такую слабую зависимость от геометрии для БЗ.

Близкий к полученному в сс. [97] диапазон изменения абсолютных величин зарядов был ранее получен Хиллом и Зауэром для полностью кремниевых кластеров на ХФ уровне с базисом DZP(H, Si)*/TZP(O)* [71]. Для зарядов была использована аппроксимация по типам связей (с учётом замыкания кластеров силанольными группами) как для не зависящих от геометрии атома в кластере, а только от типа соседей [71]. Общие величины зарядов были взяты как половина от рассчитанных на модельных кластерах, а дисперсионной энергией пренебрегали, описывая отталкивание через \mathbb{R}^{-9} . При переходе от полностью кремниевых кластеров [71] одно из первых СП с зарядами, зависящими от геометрии цеолита и подогнанными к данным ХФ-расчётов (также для серии кластеров), было предложено с зависимостью от T-O длин связей и без учёта изменения угловых переменных (T-O-T', O-T-O, T = Si, Al) [82]. Хилл и Зауэр рассматривали в Hформах для подгонки зарядов линейные функции одной переменной - расстояния R_{ii} для 10 типов атомов (по одному типу Si и Al, 3 типа протонов и 5 типов О

атомов), образующих 10 типов пар атомов, расстояния в которых табулированы [82]. Изменения «равновесных» атомных зарядов (отвечающих равновесным ХФгеометриям) между разными типами, например, Si-O-Si (0.2622 e) и Si-O-Al (0.2628 e), составляют 0.0006 e (Табл. 9 в сс. [82]). Зависимость атомных зарядов от угла Si-O-Si или Si-O-Al учтена не была. Позже, Зауер и Сиерка перешли к DFT оптимизации и ионным моделям ПКЦ и алюмосиликатов ($Q_0^0(Si) = 4, Q_0^0(Al) = 3,$ $Q_0^{0}(H) = 1 e$) с поляризуемой оболочкой О атомов (core-shell модель) без зависимости зарядов от геометрии атомного окружения [90]. Во всех работах группы Зауэра [71,82,90,101] диэлектрической проницаемость была принята как 1. Несмотря на слегка переоцененные с DFT длины связей и объёмы ЭЯ ПКЦ и алюмосиликатов, авторам [90] удалось описать температуру $\alpha \rightarrow \beta$ перехода между формами кварца и приблизиться к наблюдаемой разности частот (90 см⁻¹ = 3640 -3550 см⁻¹ [102] или 108 см⁻¹ = 3640 – 3532 см⁻¹ [103]) колебаний протона в двух наиболее энергетически выгодных H-O₁ и H-O₃ позициях фожазита (79 см⁻¹)¹ [90]. Разница частот 63 см⁻¹, рассчитанная вместе с этим же СП в рамках гибридного КМ/ММ подхода с пакетом QmPot [95], оказалась хуже относительно экспериментальной [102], [103] и величины 79 см⁻¹, полученной при использования только СП [90]. Это показывает, что СП могут быть удачными и без учёта зависимости зарядов от геометрии. В более поздних подходах зависимость зарядов, как и других АММ, от геометрии и углов была показана, но нам неизвестно других применение функций, кроме тригонометрических [99] или экспоненциальных [104], для описания их изменений. Важность их учёта может быть оценена по степени отклонения от одномерного сечения поверхности, аппроксимирующей величины зарядов, по одной из других (не угловых) переменных (напр., среднего расстояния Si-O) (см. главу 2 и сс. [55]).

Слабая зависимости ГЗ [97] или БЗ [100] от геометрии [97], [100], крайне малая разница между зарядами Si-O-Si и Si-O-Al в принятых СП (Хилла-Зауэра, напр. [82]), вместе с успехом СП без какого-либо учёта зависимости зарядов от геометрии атомного окружения [90], может создать впечатление о второстепенной роли зависимости зарядов от геометрии. Этому противоречит, как мы отмечали

¹ Авторы [95], [90] указывают экспериментальную разность частот в 73 см⁻¹ = 3623 – 3550 см⁻¹, которая относится к модифицированной поверхности НУ после десорбции пиридина [103].

выше, зависимость параметра экранирования ²⁹Si от углов Si-O-Si вокруг, которые определяют изотропный сдвиг в ЯМР спектре в ПКЦ [98]. Следует отметить некоторый разрыв между данными, которые привлекаются для тестирования СП [90], и теми областями, для которых могут использоваться СП, например, для адсорбции молекул. Для описания данных первой группы - колебаний отдельных групп (OH, напр.) или процессов перестройки самих цеолитов (перенос протона, фазовый переход, напр.) детали структуры ЭПО и ЭП, определяемые принятым СП вблизи поверхности пор, могут иметь меньшее значение. Эти детали, тем не менее, важны для адсорбции молекул, которые могут оказаться в указанной зоне, хотя их значение точности описания структуры ЭПО и ЭП будет падать по мере удаления от стенки цеолита, как и значение самих подходов РМА.

Одно из наиболее удачных силовых полей Бурчарта [79], [84], которое использовало небольшие заряды на атомах на основе ЕЕМ подхода и масштабирующую функцию (Тарег) спадающую до 0 (в интервале от 7 до 14 Å) для кулоновского потенциала (в среде с заданной диэлектрической проницаемостью 4.3) и потенциалов типа Букингема для ПКЦ и AlPO₄ не получило широкого распространения, будучи частью пакета MSI. Заряды были выбраны как достаточно малые (q(O) = -0.19 e, q(Al_{IV}) = 0.55 e, q(Al_V) = 0.56 e, q(P) = 0.23 e) для AlPO₄. Было достигнуто хорошее согласие по рассчитанным ИК спектрам (AlPO-5) и дифрактограмме PCA (SAPO-15).

Из-за различия зарядов атомов одного типа в КМ и ММХ зонах влияние ММХ-части системы на стабилизацию переходного состояния в КМ зоне искажено при моделировании реакций на цеолитах. ЭЭВ систем имеет важное значение в случае взаимодействия и заряженных, и нейтральных частиц. В случае, когда заряжена хотя бы одна из взаимодействующих частиц, ЭЭВ может доминировать над остальными членами ЭВ. Тогда даже упрощённая ММХ модель цеолита, пренебрегающая значительной частью дисперсионных взаимодействий (с участием ионов Si и Al), приводит к качественно правильным положению молекул, энергии адсорбции и активационной энергии диффузии. Модель Киселёва и др. (q(Na) = 1, q(O) = -0.25, q(Si) = q(Al) = 0) [Кис1], была применена для адсорбции бензола и его производных в натриевых цеолитах типа X и Y [105] с исправлением зарядов на q(Na) = 0.8, q(O) = -0.7, q(Si) = q(Al) = 1.2, но сохранением LJ потенциалов [106]

для ДЭВ. Противоречие модели Киселёва и др. [106] заключается в том, что, Si и Al, следует использовать полагая равными нулю заряды ионов соответствующие им величины поляризуемостей, принимающие максимальные значения при нулевом заряде Si и Al, большие, чем поляризуемость аниона кислорода O²⁻ [106] по результатам хартри-фоковских расчётов [107]. Но используя парамеризацию по завышенным зарядам бензола и производных, рассчитанным с базисом 3-21G, авторы [105] получают даже завышенную теплоту адсорбции бензола. Такая компенсация ошибок является типичной для многих ММХ подходов. Пренебрежение ДЭВ какого-либо типа атомов (как ионов Si и Al в модели Киселёва и др. [106]) приводит к изменяющемуся количеству электронов, участвующих в ДЭВ при изменении q₀ выбранной модели. Одним из вариантов учёта связи дисперсионных постоянных С₆ с зарядами взаимодействующих частиц является более поздняя схема Ткаченко-Шеффлера [72], в которой С₆ и радиусы атомов (последние нужны для расчёта демпфирующей функции в ДЭВ), входящие в интеркомбинационное правило по Лондону, пересчитываются через атомные объёмы в конкретной молекуле относительно стандартного состояния. Значение данного приближения для полуионых систем может быть существенно важнее, чем коррекция [72] для молекулярных, вследствие больших изменений атомных зарядов (и определяемых ими поляризуемостей и радиусов) в цеолитах. Помимо поляризуемости, эффективный ионный радиус также является функцией заряда (рис. 1 в [108]).

Ионные СП включают члены, описывающие ДЭВ, дающую основной вклад в ЭВ и для цеолитов. Последние характеризуются существенными атомными зарядами в протонной и катионной формах по результатам как *ab initio* схем [109], так и схем на базе мультипольного разложения по результатам РС анализа (РСА) [110]. Поэтому актуальность построения новых СП для КМ/ММ обусловлена как проблемой описания ЭЭВ, решаемой в рамках данной работы, так и сложностью аккуратного точного расчёта ДЭВ, которая требует в наиболее аккуратном варианте обращения к распределённым атомным поляризуемостям [111]. Их аккуратный расчёт на молекулярном уровне, В свою очередь, требует использования коррелированных базисных наборов высокого уровня, не адаптированных, как правило, к случаю *ab initio* расчётов с периодическими

условиями на цеолитах. Поэтому расчёты распределённых поляризуемостей для цеолитов не выполнялись. Этот способ описания ДЭВ не является целью работы по причинам вычислительного характера.

1.1.2 Расчёт сдвигов полос колебательных переходов (СПП) в двухатомных молекулах

Молекула H₂ длительное время оставалась объектом исследования методом матричной изоляции [112], в которых значительное внимание уделялось проблемам более тяжёлых молекул. При массах молекул, сопоставимых с массами атомов матрицы, движение ЦММ может взаимодействовать с колебаниями атомов матрицы и при существенной асимметрии молекулы (напр., в HCl) приводить к новому положению центра взаимодействия «молекула-матрица» и переориентации осей квантования вращательного движения [113]. Второй вопрос о переориентации осей более актуален для модификаций H₂, но он практически не рассматривался, а оси связывались с поверхностью или геометрией полости. Для H₂ наиболее частым методом расчёта колебательного сдвига является теория возмущений с возмущением в виде энергии взаимодействия (ЭВ) с твёрдым телом, используемая и в молекулярных кристаллах [114], при адсорбции на плоской поверхности галогенидов [115], оксидов [116], [117], льда [118], в растворах [119]. Возмущение в форме ЭВ, зависящей от ряда членов в разложении потенциала по Н-Н расстоянию, присутствует в большинстве использованных схем [112,115,118,119], но более универсальный вид данная схема получила в работе Бэкингэма [119], что дало возможность её использовать для более тяжёлых двухатомных молекул [120]. К этой же группе подходов, что и метод Бэкингэма, оперирующих с кубическим членом ангармоничности, следует отнести серию работ по расчетам СПП D_2 в воде и на поверхности льда разного изотопного состава [118]. Поэтому мы использовали данный метод для сравнения с точным решением [69,70] и для H₂, и для других молекул, включая СО. Для последней методы оценки развивались в направлении упрощений, связанных с основным дипольным вкладом в изменение ЭВ при колебательном переходе (или СПП) для молекул СО, адсорбирующихся на системе однородных центров [121,122], когда важное значение приобретает ЭВ СО-СО, или

на почти изолированном центре (катионе), с которым связываются основные электростатические эффекты [15], [123]. В последнем случае авторы [15] обращали внимание на ограниченность такого подхода и необходимость контроля за ЭВ молекулы с остальной системой кроме катиона. Метод более общего характера, чем РСВ [15], в виде зависимости СПП от длины С-О связи был использован для молекул СО на цеолите MeZSM-5, поскольку через изменение длины С-О линейная зависимость может учесть и зависимость других свойств СО от расстояния кроме диполя [124].

1.1.3 Метод Бэкингэма

Наиболее распространённым методом расчёта ЭВ и СПП является метод Бэкингэма. В его рамках была решена задача применения теории возмущений для наиболее частого случая при адсорбции, когда возмущение или энергия взаимодействия молекулы с адсорбентом того же порядка, что и расстояние между состояниями колебательного перехода (отношение теплоты адсорбции Qads к колебательному кванту $hc \omega_e$ дано в табл. 1. 1). Часть энергии взаимодействия U(R_0) молекулы X₂ с адсорбентом при фиксированном межъядерном расстоянии R₀, приводит к однородному сдвигу всех *v*-состояний нулевого приближения, поскольку в гармоническом приближении $R_v = R_0$ при любом v. Эта U(R_0) часть вносится в энергию колебательных состояний нулевого приближении. Тем самым, колебательная кривая начального приближения смещается вниз на величину энергии $U(R_0)$. Оставшаяся часть энергии, зависящая от изменения межъядерного расстояния $(R - R_0)^n$ существенно меньше, чем колебательный квант, и может быть рассмотрена как возмущение для всех простых молекул вида Х₂. В качестве ангармонической кривой в методе Бэкингэма использовалась кубическая функция (n = 3). Вычисление СПП (1.1) требует оценки первой (U') и второй (U'') производных ЭВ (U) по приведённой координате $\rho = (R - R_e)/R_e$

$$\Delta \omega = (\mathbf{B}_{e}/\mathbf{h} \mathbf{c} \omega_{e})(\mathbf{U}^{"} - 3\alpha \mathbf{U}^{"})$$
(1.1)

где $\Delta \omega$ – СПП, B_e – вращательная постоянная, ω_e – волновое число колебания в газовое фазе, h – постоянная Планка, с – скорость света. Она вполне удовлетворительна для относительно тяжёлых молекул и малых колебательных частот. Метод использовался для адсорбированных H₂, D₂, N₂, O₂ [120], но интервал оценок был очень широк по отношению к экспериментальным.

Таблица 1.1 Отношение теплоты адсорбции Q_{ads} (а.е. или E_h) к колебательному кванту $hc \omega_e$ (а.е. или E_h) для различных молекул, адсорбированных на NaA.

Адсорбат	$10^3 \times Q_{ads}/E_h$	10 ³ ×hcω _e /E _h [125]	ω _e , см ⁻¹	$Q_{ads}/hc\omega_e$
Н2	2.87 [126]	20.0	4161.3 ^{a)}	0.14
N2	7.11 [127]	10.6	2330	0.67
O ₂	5.87 [61]	7.10	1556	0.83
CO	9.74 [127]	9.76	2143	0.998

^{а)} 2993.6 см⁻¹ для D₂ [128];

1.1.4 Численное решение

Для оценки величины СПП перехода между колебательными состояниями v и v' в литературе была использована численная оценка решения одномерного колебательного уравнения Шредингера для колебания X-X, где X – атом молекулы X₂, основанная на алгоритме Нумерова-Кули, как реализовано в собственной программе авторов [70]:

$$\{-\frac{1}{2m}\frac{d^2}{d\rho^2} + V(\rho) - E_V\}/v > = 0$$
(1.2)

где собственные значения $E_v = E_v^{ads}$ для $V(\rho) = V_0(\rho) + U_{tot}(\rho)$ в адсорбированном состоянии или $E_v = E_v^{gas}$ для $V(\rho) = V_0(\rho)$ в газовой фазе, $V_0(\rho)$ - колебательная кривая молекулы в газовой фазе. Колебательная кривая молекулы в газовой фазе $V_0(\rho)$ рассчитывалась численно на ХФ и MP2 уровнях с базисами 6-31G* и 6-311G** [129], рассчитанная по схеме авторов в сс. [70]. В качестве $U_{tot}(\rho)$ использовалась энергия взаимодействия H₂ только с Na⁺ (без остальных атомов цеолита) как функция от межъядерного расстояния на тех же уровнях теории. Тогда величина СПП:

$$\Delta v_{\mathcal{V}'-\mathcal{V}} = (E_{\mathcal{V}'}ads - E_{\mathcal{V}}ads) - (E_{\mathcal{V}'}gas - E_{\mathcal{V}}gas)$$
(1.3)

Из-за ограничения только одним катионом авторам удалось получить качественно верные величины для H_2 (лучший СПП равен -67 см⁻¹ при MP2/6-311G** вместо экспериментального -83 см⁻¹) и N_2 (лучший 5 см⁻¹ при XФ/6-311G** вместо экспериментального 8 см⁻¹). При этом в случае H_2 совпадение с экспериментом растёт и с уровнем расчёта, и с качеством базиса. Более насыщенные базисы [11s8p4d2f] для N_2 и (11s8p5d) для D_2/H_2 , использованные в поздней работе [69] (по сравнению с [70]), привели при аналогичном решении (1.2-1.3) к практическому согласию для N_2 (лучший 7.8 см⁻¹ при XФ и MP2), хорошему совпадению для D_2 (-51.6 см⁻¹ при XФ и MP2 вместо экспериментального -55 см⁻¹), но не существенному улучшению для H_2 (-70.7 см⁻¹ при XФ и MP2) в паре X_2 с одним катионом Na^{\pm} .

Решение (1.3) было использовано в работах группы Фёрстера [130] с полным расчётом ЭВ «молекула - цеолит», как в [131], [132], [133], [120], но в [130] и др. работах группы, где указывались результаты эмпирического моделирования, не приведены детали расчётов и пр., а потому трудно чем-то подтвердить обычно хорошее согласие в данных работах экспериментального и расчётного СПП двухатомных [130], [134] и трёхатомных (СО₂, N₂O) [134] молекул.

1.1.5 Численное решение для движения ЦММ и вращения оси Х2

Относительная простота и адекватность выражений (2-3), используемых для расчёта вклада в СПП H_2/D_2 от внутримолекулярного колебательного перехода компенсируется необходимостью учёта вкладов в нулевую энергию (ZPE) от вращательного движения и частоты колебания ЦММ относительно цеолита (или катионов, с которыми молекула связана). Вследствие их малости такие ZPE оценки не требуются для более тяжёлых молекул. Более детальное рассмотрение структуры комбинационных подполос H_2 на серии X и Y форм ЩМ было

приведено в работе Казанского [65].

Традиционным приближение В современной практике является невзаимодействующих вращения и колебания центра масс молекулы (ЦММ). Попытка учесть взаимодействие по углу вращения перпендикулярно плоской поверхности и колебания ЦММ была предпринята Хиллом с атом-атомными потенциалами Леннард-Джонса (LJ) [135]. Вследствие данного взаимодействия барьер вращения может уменьшаться. Последовательное решение взаимодействия данных движений при свободном вращении параллельно поверхности было развито в работах Уайта и др. [116], [117]. В первой из них авторы использовали в $z^2 \cos^2 \theta$ первый перекрёстный ненулевой член качестве возмущения гармонического разложения ЭВ, построенной из суммирования атом-атомных потенциалов Морзе, где z - pасстояние от ЦММ X_2 до поверхности, $\theta - y$ гол между нормалью к поверхности адсорбента и осью X₂ [116]. Большего успеха в описании коэффициентов орто-пара- и изотопного разделения H₂ и D₂ на выщелоченном стекле при 77.4 К авторы [117] добились, используя полную форму суммарного потенциала ЭВ. Но сравнение в более широком Т-интервале (68.8-77.7 К) показало заметно более слабый рост коэффициентов орто-пара- и изотопного разделения с уменьшением температуры, чем в эксперименте. Также были занижены теплоты адсорбции орто-H₂ (меньше, чем для HD) также в противоречии с экспериментом.

Другой тип возмущения (в форме потенциала заторможенного вращения параллельно поверхности адсорбента $\cos(2\varphi)$) к решению Хилла [Hill3] был предложен Эветтом [136], которому удалось показать применимость модели к низкотемпературным величинам коэффициентов орто-пара-разделения H₂ и D₂ на Al₂O₃, допированном парамагнитными примесями. Эветт первым обратил внимание на важность члена $\cos(2\varphi)$, снимающего вырождение с состояний $|1, \pm 1>$ и сильно изменяющего структуру нижних заселённых вращательных состояний в отличие от $\cos(4\varphi)$ (снимающего вырождение только с состояния $|2, \pm 2>$ и выше) или $\cos(6\varphi)$ (с состояния $|3, \pm 3>$ и выше).

Из-за лёгкости H₂/D₂ соответствующие большие вклады ZPE существенно уменьшают теплоту адсорбции, а ангармонический характер потенциала колебания «ЦММ-цеолит» вносит поправку в координаты молекулы. Хотя не наблюдалась вращательная структура (О-, Р-, R-, S-ветви) колебательного перехода, подобная

газофазной по интенсивности, на разных цеолитах [13,120,130,134,137,138], авторы обычно ограничиваются предположением о свободном ротаторе, что приводит к завышению теплоты адсорбции, поскольку тогда нулевая вращательная энергия есть только у орто-Н₂ [139]. Кроме того, вращательные переходы в спектре свободного ротатора не отвечают данным нейтронного рассеяния для H₂ и его изотопов в серии цеолитов типа LTA разного катионного состава [140] и величине расщепления орто-Н₂ и пара-Н₂ в адсорбированном состоянии. ПИКОВ Комбинационные полосы внутримолекулярного колебания наблюдаются на более близком к Q-ветви расстоянии, чем возможная S-ветвь, в спектрах H₂ на цеолитах NaA, NaMOR, NaX, причём природа соответствующих низкочастотных мод неясна [137]. Давно было показано, что преимущественным центром в NaA для H₂ является позиция возле катиона NaIII [141]. По привёдённым в [141] зависимостям ЭП от расстояния легко оценить и максимальный градиент ЭП в направлении NaIII, важный для ЭВ квадруполя H₂. При этом молекула H₂ оказывается вблизи двух катионов (NaIII и NaII) и должна испытывать существенно заторможенное вращение. (В этом же положении возле NaIII была обнаружена при помощи порошкового PCA «хемосорбированная молекула» СО₂ [22], для физисорбции которой этот центр был также оценен как наиболее вероятный [133].) Решение вращательной задачи для подобного (Т-образного) заторможенного ротатора по двум углам было предложено в работе [142], но для цеолитов не использовалось [143]. В рамках работы показан переход от момента и проекции (J, m_J) к двум новым «хорошим» квантовым числам вращательного движения, а, именно, p = (- $1)^{j}$, $q = (-1)^{m_{j}}$ [142]. Авторы показали лучшее согласие с температурной зависимостью коэффициентов орто-пара-разделения H₂ и D₂ на Al₂O₃, чем предложенные в литературе [117], указывая, что точная величина возмущения μ×cos(2φ) неизвестна [142]. Эта вращательная часть решения задачи об адсорбции H₂ необходима для точной оценки нулевой энергии и отнесения пиков орто-H₂ и пара-H₂, между которыми часто наблюдается расщепление около 5 см⁻¹. Попытку аналитического расчёта сдвигов, интегральных интенсивностей и положения сателлитных пиков в ИК колебательных спектрах, полученных двумя разными группами, выполнила Бра при рассмотрении упрощённой структуры цеолита NaA, допускающей сохранение квантового числа проекции орбитального вращательного

момента m_J [144]. Помимо разрешённого лишь одномерного движения H₂ в полости соотношение зарядов в использованных пяти распределениях зарядов (в сумме нейтральных) должно было воспроизводить разные варианты величин поля и градиента, и в одном случае (распределение 1) — присутствие одного «выдвинутого» в полость NaIII катиона. Автор в результате склонился в пользу именно модели NaIII катиона [144].

Отметим попытки классически реализовать метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (GCMC) без учёта нулевой вращательной и колебательной энергий, которые в сумме могут составить более 50 % ЭВ, как будет показано ниже [145], [146]. Следствием этого (и заметной разницы нулевых вращательных энергий на разных центрах) в первой работе стали завышенные коэффициенты разделения в интервале 100-300 К и заниженные при 50 К (где должен использоваться QMC) [145]. Комбинируя наборы зарядов и параметров LJ потенциалов, авторы [146] выбрали набор зарядов, при котором учёт поляризации H_2 приводит к воспроизведению заполнений при температуре 293 К, кстати, обеспечивающей почти классическое поведение H_2 . Нам неизвестны другие работы в которых поляризационная (ориентационная) ЭВ H_2 с цеолитом (пример выражения в (А.4)) приводила бы к качественным изменениям результатов из-за её малости. Авторами получено равномерное заполнение ячейки NaA (по α -полости и содалитовым ячейкам) и совпадение рассчитанной адсорбции с экспериментом при давлениях 10-70 МПа [146].

Для рассмотрения более строго определённой вращательной задачи нами были рассмотрены цеолиты с ЩЗ катионами или ЩМ, не приводящие к о-пконверсии H₂, протекающей на катионах переходных металлов (ПМ). Например, скорость 25 % в час была измерена на Zn в MOF-5(Zn) [64]. Кроме того, на высокомодульных цеолитах с двухвалентными катионами ПМ (Co, Zn) наблюдается сложная структура хемосорбированых состояний H₂ [65], поэтому данные системы не являются предметом нашего ислледования в этой главе. Из других работ на катионных формах ПМ можно выделить отнесение на CuCHA большого «красного» (батохромного) сдвига (-1080 и -1031 см⁻¹), наблюдавшегося на CuZSM-5 [147]. Расчёт с пакетом CRYSTAL03 и адаптированным для расчётов с ПГУ базисом TZV качества для Cu⁺ и обычными для CRYSTAL остальными 6-

21G(p,d)(A1,Si)/6-31G(p,d)(O, H) на цеолите CuCHA привёл к чуть меньшим величинам -847 и -957 см⁻¹ (по абсолютной величине) по сравнению с кластерным расчётом и экспериментом [147]. Интерпретация большой величины красного сдвига была получена на кластерном уровне как эффект подачи электронов с Cu(3d_{π}) на разрыхляющие орбитали H₂(σ_u) [147].

Часть современных подходов развивается с максимально обобщенным описанием состояний H₂ в конкретной системе, предполагая универсальность применения, базирующуюся на технике решения больших матриц с рассеянными ненулевыми элементами [148]. В одном из таких подходов рассчитываются переходы между поверхностями, полученными при фиксированных состояниях v =0 и v = 1 [149] для H₂ в кластерах воды. При этом возмущениями колебательного состояния H₂ пренебрегают, рассматривая её как жёсткую молекулу. Подобные модели не всегда оправданы в крайне гибкой системе связей, как в кластерах воды [149], из-за частоты О-Н близкой к Н-Н, а, вследствие пренебрежения большим числом возможных инвариантов, характерных для жестких структур, как цеолиты или МОГ, усложняют задачу. Решение, предложенное в рамках данного подхода для MOF-5(Zn) [150], использовало ранее построенное СП [151], но для решения вращательной задачи были прямым расчётом (без СП) построены отдельные 2D поверхности на разных центрах. Было найдено делокализованное состояние H₂ при низких температурах (γ-центры выше на 0.001 эВ чем α-центр) в противоречии с экспериментом [150].

1.1.6 Выводы по результатам обзора

 H_2 и его изотопические модификации характеризуются большими колебательными квантами, как внутримолекулярного колебания, так и колебания центра масс. Высока и энергия переходов между состояниями вращения оси молекулы H_2 , также дающих вклад в общую величину СПП. Вследствие большой величины кванта внутримолекулярного колебания H_2 учёт только кубической ангармоничности, предложенный ранее для расчёта СПП и других параметров спектров двух- и многоатомных молекул [119], требует проверки, поскольку первое возбуждённое колебательное состояние H_2 находится выше максимума

кубической кривой (несвязная область). Кроме того, для H₂ подход Бэкингэма не обязателен, так как теплота адсорбции обычно много меньше энергии колебательного кванта (табл. 2.1). Или тот же подход (внесение ЭВ жёсткой молекулы с цеолитом в гамильтониан нулевого приближения) [119] может быть использован и для H₂. Поэтому целесообразно проверить точность метода Бэкингэма, используя точную кривую потенциальной энергии в газовой фазе и численное решение колебательной задачи. Такой подход с кубическим членом ангармоничности оправдан, скорее, для более тяжёлых двухатомных молекул (N₂, O₂, Cl₂, ...) с относительно невысокими частотами колебаний. Для последних молекул величины СПП малы и близки к ошибке эмпирического расчёта. Это является следствием отрицательной величины квадрупольного момента. Компонента ЭВ, пропорциональная квадруполю с отрицательной величиной, уменьшается в N_2 , O_2 при колебательном возбуждении и приводит к вкладу в сдвиг, отличному по знаку относительно других компонент ЭВ, что приводит к малой величине СПП, как результат противоположных изменений компонент ЭВ, и может быть порядка ошибки расчёта ЭВ. При малой величине квадрупольного момента СПП также мал, так как компонента ЭВ, пропорциональная квадруполю, обычно даёт существенный вклад. Поэтому надёжность определения параметров цеолита с использованием N_2 и O_2 ниже сравнительно с такими молекулами, как H_2 и СО. Поэтому использование N_2 и O_2 как зондов неоправдано.

Параметры атомов цеолита при расчёте ЭВ рассматриваются независимо в разных компонентах потенциалов ЭВ для ММХ части системы (ЭЭВ, ДЭВ и т.д.), т.е., заряд не связан с радиусом иона или поляризуемостью. Это приводит к искажению свойств при варьировании распределения зарядов в решётке из-за несогласованного изменения разных частей ЭВ.

1.2 Основные приближения в рамках эмпирического моделирования

Удобно работать с системой, состояние которой зависит от минимального числа параметров, поэтому важно ввести все известные корреляционные отношения известные для трёх характеристик иона (поляризуемость, радиус, заряд) решётки:
1) зависимость поляризуемостей [107,152,153] и ионных радиусов [108,154– 157] атомов от зарядов уменьшает число параметров от (3×N–1) до (N – 1) (аналогичное приближение Ткаченко-Шеффлера [72] для расчёта дисперсионной энергии было выполнено в отношении молекулы). В случае иона, заряд которого меняется более заметно в нашей задаче, пренебрежение таким существенным изменением приводит к ещё большей ошибке;

2) выбор отношений ионов одного знака по литературе [159] позволяет уменьшить от (N – 1) до одного – в форме средний заряд катионной или анионной подрешёток Забегая вперёд ИЛИ ионность. отметим, что данные рентгеноэлектронной спектроскопии [159] для силикатов (q(Al)/q(Si) = 0.975) оказались в очень хорошем согласии с результатами расчёта с пакетом CRYSTAL06 на цеолите MgPHI (0.917-0.974 [29], см. части 2.4, 2.11.3, Прил. Б1.1). Предложенные нами отношения зарядов О анионов $(0.5 < q(O_n)/q(O_m) < 1.25$ [34]) только в одной модели занижали нижнюю границу q(O_n)/q(O_m) по сравнению с результатами расчёта с пакетом CRYSTAL06 (0.77 < $q(O_n)/q(O_m) < 1.31$ [29]). Внутри данного интервала находились и отношения зарядов атомов кислорода, использованные для построения моделей CRY (по результатам расчётов с пакетом CRYSTAL, q(O) = -1.1 е для Si–O–Al типов и -1.0 е для Si–O–Si типов O атомов) и UDM (по оценкам EEM метода, заряды q(O) распределены от -0.89 до -1.12 е) [160] для цеолитов NaY и NaRbY [59]. Попытки ввести средний заряд атомов кислорода цеолита предпринимались в форме частичных атомных зарядов Сандерсона [161]. Однако, они занижены, и их трудно связать с результатами расчётов. В близком диапазоне величин к ним изменяются Гиршфельдовские заряды, но как можно заметить, они не показывают зависимости от геометрии (на уровне PW92/DND [97], что противоречит экспериментальным данным ЯМР ²⁹Si [98];

3) чтобы подогнать этот один параметр (ионность), возьмём молекулу–зонд с большой величиной сдвига полосы. Большая величина сдвига может быть связана с положительным квадрупольным моментом, как у H₂, при котором изменения всех компонент ЭВ происходят в одном направлении при колебательном переходе. Молекула H₂ с большой частотой колебательного перехода обеспечивает минимальное взаимодействие этой моды каркаса с остальными модами с более низкими частотами;

4) большим плюсом являются хорошо изученные газофазные зависимости параметров H₂ от расстояния H-H. Но необходимо доказать, что ошибки от применения для адсорбированного H₂ хорошо изученных газофазных зависимостей его параметров от расстояния H-H не приведёт к большим погрешностям.

1.3 Детали расчёта

При реализации данной задачи оценки зарядов по сдвигам полос двухатомных молекул были изучены и обоснованы две группы приближений. К вопросам первой группы относится проблема применения зависимостей свойств изолированной молекулы от межъядерной координаты к случаю адсорбированного состояния. Именно для свойств изолированной молекулы имеются расчёты высокого уровня, применение которых для количественного расчёта ЭВ и СПП при адсорбции требует обоснования. Вторая группа более многочисленна и включает: 1) конкретный выбор метода расчёта СПП и ЭВ для разных молекул, 2) модель цеолитной решётки. Ниже описаны два метода расчёта СПП, использованные нами. Выражения ЭВ для двухатомных молекул для эмпирического моделирования приведены в Приложении А. Все они анизотропны, включая ДЭВ (А.5) и отталкивательный член (А.8). Линейные зависимости (Табл. А1) введены на базе литературных данных для всех радиусов и поляризуемостей, кроме Si и Al, для которых применены экспоненциальные функции в наиболее широком интервале изменения зарядов (от 0 до 4 и 3, соответственно). Проблемы, связанные с отсутствием связанного состояния для пары О-СО в выражении (А9) было решено с помощью замены полной суммы производных выражениями (A10-A11), не обращающимися в ноль в указанной области (рис. A1).

1.4 Численное решение

Как основная оценка величины СПП перехода между колебательными состояниями v и v' было использовано численное решение одномерного колебательного уравнения Шредингера (1.2), основанное на алгоритме Нумерова-Кули, как реализовано в пакете LEVELS [162]. В роли колебательной кривой

молекулы в газовой фазе V_O(ρ) использовалась аппроксимирующая 32-членная аппроксимация Воша-Бернштейна [163] для результатов численного расчёта Колоса-Вольниевича [129]. В качестве $U_{tot}(\rho)$ использовалась энергия взаимодействия H₂ или других молекул с цеолитом (от 7 до 27 ячеек для цеолитов типа LTA и до 19 ячеек для цеолитов типа FAU) как функция от межъядерного расстояния ρ , рассчитанная по описанной ниже схеме. Нами было показано, что при $V_0(\rho)$ в форме [163] или улучшенного потенциала Морзе (6 параметров) метод приводит к совпадению с экспериментальной величиной при одинаковой ионности системы [57]. Наличие аналитической функции может существенно сокращать число точек при расчёте СПП (6 и более точек). В случае колебательной кривой молекулы СО в газовой фазе уже квартичный потенциал [164] позволил получить хорошее согласие (±1 см⁻¹) по величине рассчитанного СПП с экспериментальным потенциалом [165].

1.5 Приближённый метод расчёта СПП для Н2

Учитывая потребность в приблизительной и простой оценке СПП для H₂, нами был предложен способ, основанный на линейной зависимости ЭВ $U_{tot}(R) = K_0 + K_1 \Delta R$ от от межъядерного расстояния R и первом порядке теории возмущений, которая вполне адекватна H₂. Для неё можно выбрать хорошее ангармоническое приближение в газовой фазе, лучшим из которых является кривая Колоса-Вольниевича [129], и соответствующие ему свойства H₂, выраженные как функции от межъядерного расстояния R. Тогда выражения СПП в первом порядке TB упростятся до разности двух энергий взаимодействия, оцененных при межъядерных расстояниях в состояниях v и v' [37]:

$$\Delta v_{v \cdot v'} = \langle v/U_{tot}(R)/v \rangle - \langle v'|U_{tot}(R)/v' \rangle = \sum_{i} \{ U_i(R_v) - U_i(R_{v'}) \}$$
(1.4)

поскольку все U_i-члены ЭВ зависят линейно от *R*, что приводит к равенству:

$$\langle v/U_{tot}(R)/v \rangle = \int (K_0 + K_1 \Delta R) \psi_v^*(R) \psi_v(R) dR = K_0 + K_1 \times \langle v/\Delta R/v \rangle = U_{tot}(R_v)$$
(1.5)

По этой же причине во втором порядке ТВ соответствующие поправки сократятся (взаимодействия с двумя соседними состояниями /v-1> и /v+1> взаимно компенисируются) в гармоническом приближении, которое вполне адекватно для описания нижних состояний перехода в H₂ [37].

Основная проблема данного приближения - в точности использования оценок газофазных свойств молекулы для расчёта энергии взаимодействия молекулы U(R) в адсорбированном состоянии. Интерпретация ИК спектров требует знания зависимости свойств (компонент поляризуемости, квадрупольного и гексадекапольного моментов) от межъядерной координаты R. С их помощью рассчитывается зависимость ЭВ энергии от R. В адсорбированном состоянии зависимости могут измениться относительно величин, рассчитанных в газовой фазе. Поэтому использование газофазных данных требует обоснования. Нами такая проверка была выполнен двумя независимыми способами, ориентированными на случай H₂.

1.5.1 Зависимости свойств H₂ от R = |H-H| в рамках теории возмущений (TB)

Линейная зависимость ЭВ от R существенно упрощает применение TB, так как достаточно учесть вклады от двух ближайших состояний $/(v+1)^{g} > u /(v-1)^{g} > для /v^{g} >$, где индекс «g» означает газовую фазу. Поэтому для случая H₂ легче сделать оценки изменения свойств с учётом небольшого числа членов TB. При условии, что энергия по абсолютной величине невелика, было показано, что вид функциональной зависимости свойства от R влияет на степень отклонения данного свойства в адсорбированном состоянии от его поведения в газовой фазе.

Колебательные функции возмущённых состояний |v^a> в адсорбированном состоянии (а) могут быть выражены через колебательные функции нулевого приближения, относящиеся к газовой фазе (g):

$$|v^{a}\rangle = |v^{g}\rangle + \sum_{v'}^{'} \frac{\langle v'^{g}|U(R)|v^{g}\rangle}{Ev^{0} - Ev'^{0}} |v'^{g}\rangle$$
(1.6)

где E_v^0 - энергия колебательного v-состояния в нулевом приближении TB (газовая фаза), U(R) – возмущение или энергия взаимодействия, соответствующая межъядерному расстоянию *R* в адсорбированной молекуле.

Отношение теплоты адсорбции Q_{ads} к колебательному кванту $hc\omega_e$ может служить приблизительной оценкой, оправдывающей непосредственное применение TB для H₂ без модификации энергии начального состояния, использованной Бэкингэмом (Табл. 1.2). Линейность по *R* должна выполняться на узком интервале длиной около 0.05 Å (0.0967 а.е. [166]) обусловленном скачком среднего межъядерного расстояния между сотояниями перехода. Из-за его малости это требование выполняется для всех свойств H₂. Линейные зависимости свойства *X*(*R*) = $a + b\Delta R$ в адсорбированном и газообразном состоянии совпадут при равенстве коэффициента наклона *b* для H₂. Для описания ЭВ будем использовать приближенное $U(R) = K_0 + K_1 \Delta R$, где $\Delta R = R - R_{e'}$ константа которого $K_1 = -6.1 \ 10^{-3} E_{h} a_0$ отвечает ионности q₀ = 5.7 е для цеолита NaA состава NaAlSiO₄ и q₀ = q(Na) + q(Al) + q(Si) = 4|q(O)| (Puc. 4 из [37]).

Выразить условия равенства коэффициента наклона *b* свойства $X(R) = a + b\Delta R$ в адсорбированном состоянии и газе можно через конечные разности, оцененные через начальные $/v^g >$ и возмущённые $/v^a >$ функции ТВ. Условие равенства коэффициента наклона *b* в адсорбированном состоянии (слева) и газе (справа) будет:

$$\frac{\langle (v+1)^{a} | X | (v+1)^{a} \rangle - \langle v^{a} | X | v^{a} \rangle}{\langle (v+1)^{a} | R | (v+1)^{a} \rangle - \langle v^{a} | R | v^{a} \rangle} = \frac{\langle (v+1)^{g} | X | (v+1)^{g} \rangle - \langle v^{g} | X | v^{g} \rangle}{\langle (v+1)^{g} | R | (v+1)^{g} \rangle - \langle v^{g} | R | v^{g} \rangle}$$
(1.7)

Разности в числителе и знаменателе в правой части могут быть выражены через конечные разности, относящиеся к газовой фазе с использованием обычных выражений для функций возмущённых состояний (1.6). А, точнее, изменение свойства X(R) в колебательном состоянии $/v^a$ при адсорбции может быть определено как:

$$<\!\!v^a\!|X|v^a\!\!> - <\!\!v^g\!|X|v^g\!\!> = \sum_{v'=v-1}^{'v+1} \left(\frac{K_1R_e < v'^g |\xi|v^g >}{E_v^0 - E_{v'}^0}\right)^2 <\!\!v'^g\!|X|v'^g\!\!>$$

+
$$\sum_{v'=v-1}^{v+1} \frac{K_1 R_e < v'^g |\xi| v^g >}{E_v^0 - E_{v'}^0} < vg|X|v'g>$$
 (1.8)

где ξ = (R - R_e)/R_e. Членами первой суммы в правой части (1.8) можно пренебречь по сравнению со второй. Это выполняется, если для любого свойства X верно неравенство:

$$\left|\frac{}{E_{v}^{0} - E_{v'}^{0}}\right| << \left|\frac{2b}{K_{1}}\right|$$
(1.9)

которое справедливо для всех свойств молекулы H₂ в низших колебательных состояниях. Оценки производных можно получить из правой части (2) и данных Табл. или использовать точные величины по данным работ [167], [168]. Все величины производных *b* свойств H₂ изменяются от 1.2 - 1.3 (Θ , Φ) до 8 (α_{\parallel} , α_{\perp}) а.е., величины $E_1^0 - E_0^0 \approx hc \omega_e = 0.02 E_h$ и $K_1 = -6.1 \ 10^{-3} E_{h/a_0}$. Для возможности сравнения левой и правой частей (1.4) приведём здесь величины матричных элементов поляризуемостей и мультипольных моментов при J = J' = 0: $\langle 0^g |\Theta| | 1^g \rangle = 0.1758$ а.е., $\langle 0^g |\alpha_{\parallel}| 1^g \rangle = 1.1459$ а.е. [167], $\langle 0^g |\alpha_{\perp}| 1^g \rangle = 0.53589$ а.е. [168]. Как результат оценок, мы можем оставить в правой части (1.8) только вторую сумму для выражения левой части (1.7).

Комбинируя вариацию свойства (1.8) в каждом из колебательных состояний перехода при адсорбции, вариация свойства при переходе $v+1 \leftarrow v$ в адсорбированном состоянии:

$$<(v+1)^{a}|X|(v+1)^{a}> - = <(v+1)^{a}|X|(v+1)^{a}> - +$$

$$+ \sum_{v'}^{'} \frac{K_{1}R_{e} < v'^{g} |\xi| (v+1)^{g} >}{E_{v+1}^{0} - E_{v'}^{0}} < (v+1)g|X|v'g >$$

$$- \sum_{v'}^{'} \frac{K_{1}R_{e} < v'^{g} |\xi| v^{g} >}{E_{v}^{0} - E_{v'}^{0}} < vg|X|v'g >$$
(1.10)

Две последние суммы в правой части (1.10), обозначенные далее как S, соответствуют разности между числителями в правой и левой частях уравнения (1.7) разности между знаменателями, когда X = R, т.е., $a = R_e$ и b = 1. При подстановке выражения $X(R) = a + b\Delta R$ в правую часть, сумма S в системе с учётом а.е. принимает вид:

$$S = \frac{bK_1R_e^2}{2\pi c} \left(\frac{2 < (v+1)^g |\xi| v^g >^2}{\omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e} - \frac{< (v-1)^g |\xi| v^g >^2}{\omega_e - 2v\omega_e x_e} - \frac{< (v+2)^g |\xi| (v+1)^g >^2}{\omega_e - 2(v+2)\omega_e x_e} \right)$$
(1.11)

где $\omega_e x_e$ – постоянная ангармоничности H₂. Выражение S обращается в ноль в гармоническом приближении для матричных элементов $\langle vg/\xi/v'g \rangle$ [169] и пренебрегая членами $\omega_e x_e$ в знаменателе. Разумную оценку при использовании выражений энергии колебательных состояний в приближении ангармоничного осциллятора и членами $\omega_e x_e$ в знаменателе, приводящей к меньшему колебательному кванту:

$$S = \frac{bK_1R_e^2}{4\pi^2c^2\omega_e} \left(\frac{2(v+1)}{\omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e} - \frac{v}{\omega_e - 2v\omega_e x_e} - \frac{v+2}{\omega_e - 2(v+2)\omega_e x_e}\right) (1.12)$$

Легко заметить, что в числителе коэффициент при произведении ω_e^2 обращается в ноль, а ненулевым будет только коэффициент при максимальном члене $\omega_e \times \omega_e x_e$, которое при ω_e^3 в знаменателе даёт порядок для выражения в скобках $-4\omega_e x_e/\omega_e^2$. Учитывая, что $bK_1R_e/(4\pi^2c^2\omega_e) << 1$, малость S по сравнению с двумя первыми членами в правой части (1.10) очевидна. Знаменатель уменьшается с ростом *v*, поэтому точность оценки выше для низших колебательных состояний.

Оценка малости изменения свободного члена a молекулярного свойства $X(R) = a + b\Delta R$ от расстояния R выполняется похожим образом, что приводит к поправке из двух членов от соседних состояний (для основного состояния - из одного члена). Учитывая предыдущий результат, мы знаем, что приблизительная

зависимость должна быть вида $a' + b\Delta R$, где a' может отличаться от a. Правая часть (1.8) может быть переписана в виде:

$$\langle v^{a} | a' + b \Delta R | v^{a} \rangle - \langle v^{g} | a + b \Delta R | v^{g} \rangle =$$

= $a' - a + b(\langle v^{a} | R | v^{a} \rangle - \langle v^{g} | R | v^{g} \rangle)$ (1.13)

Тогда как правая часть уравнения (1.8) при X = R:

$$\sum_{v'=v-1}^{v+1} \left(\frac{K_1 R_e < v'^g |\xi| v^g >}{E_v^0 - E_{v'}^0} \right)^2 (a + b < v' \beta / \Delta R / v' \beta >) +$$

$$\sum_{v'=v-1}^{v+1} \frac{b K_1 R_e^2 < v'^g |\xi| v^g >^2}{E_v^0 - E_{v'}^0}$$
(1.14)

Вычитая из правой части (1.13) произведение члена (1.14) на *b*, сомножитель пропорциональный в при *X* = *R*:

$$<\nu^{a}/R/\nu^{a} > - <\nu^{g}/R/\nu^{g} > = \sum_{v'=v-1}^{v+1} \left(\frac{K_{1}R_{e} < v'^{g} |\xi| v^{g} >}{E_{v}^{0} - E_{v'}^{0}}\right)^{2} <\nu'^{g}/\Delta R/\nu'^{g} >$$
$$+ \sum_{v'=v-1}^{v+1} \frac{K_{1}R_{e}^{2} < v'^{g} |\xi| v^{g} >^{2}}{E_{v}^{0} - E_{v'}^{0}}$$
(1.15)

Мы находим, что разница (*a'* - *a*) соответствует членам из первой суммы в правой части уравнения (1.15):

$$a' = a(1 + \sum_{v'=v-1}^{v+1} \left(\frac{K_1 R_e < v'^g |\xi| v^g >}{E_v^0 - E_{v'}^0} \right)^2)$$
(1.16)

Сумма в скобках уже была опущена в (1.8) по причине малости при $K_I R_e \approx 10^{-2} E_h$.

Таким образом, получена количественная оценка соответствующей погрешности в описании свойства в адсорбированном состоянии на базе ТВ. Изменение свойства X мало при переходе в адсорбированное состояние, и количественная оценка (1.16) даёт величину около 2 %. Более точные величины свойств для H₂ можно получить при учёте нелинейного характера ЭВ, а для других молекул – при чуть более сложной процедуре. Процедура должна учесть однородное возмущение подобно тому, как выполнено в модели Бэкингэма, а затем выполнены оценки, аналогичные приведённым выше с учётом возможно большего

числа взаимодействующих состояний при проявлении существенно нелинейного поведения ЭВ с изменением R. Однако, линейное приближение к описанию и свойств, и ЭВ для двухатомных молекул обычно также справедливо, а изменения средних значений между колебательными состояниями обычно меньше во всех двухатомных молекулах по сравнению с H₂. Поэтому с большой вероятностью ту же процедуру можно реализовать и для других двухатомных молекул. Мы не реализовали эту возможность, так как сдвиги (СПП) остальных двухатомных молекул, кроме H₂, относительно малы по сравнению с точностью эмпирической схемы расчёта ЭВ.

Данные малые возмущения свойств в адсорбированном состоянии имеют, таким образом, ту особенность, что средние значения данного свойства H_2 при средних значениях R находятся на той же аппроксимирующей прямой, что и газофазные величины. Это важное последствие для применения газофазных величин при H_2 , хотя и в ограниченной области расстояний Изменение среднего расстояния по R при колебательном переходе остаётся при этом практически таким же, как и в газовой фазе, как было нами оценено с помощью итерационной процедуры.

1.5.2 Возмущение зависимости свойства от R с помощью итерационной схемы

Второй способ оценки изменения зависимости данного свойства от R в в адсорбированном состоянии был реализован в виде итерационной схемы. Предложенная итерационная схема была задумана следующим образом. Каждое новое приближение для средней величины свойства X_v^i в состоянии *v* находится из усреднения зависимости данного свойства от R, но по волновым функциям данного состояния, с уже возмущённым потенциалом, отвечающим решению (1.17) с $U_{tot}(R)$, изменённым при учёте зависимостей всех свойств выражения на предыдущем этапе:

$$X_{v}^{i} = \langle v^{i} | X_{v}^{i-1}(R) | v^{i} \rangle / \langle v^{i} | v^{i} \rangle$$
(1.17)

Новый набор пар (R_{v}^{i}, X_{v}^{i}) использовался для построения новой зависимости

свойства X для следующей итерации. На первом этапе использовались величины в газовой фазе по результатам неэмпирических расчётов [129]. Оказалось, что такая итерационная схема для H₂, адсорбированной на цеолите NaA, характеризуется быстрой сходимостью за 3-4 итерации. Малое изменение свободного члена и коэффициента наклона аппроксимирующих линейных зависимостей (1-2 %) свойств молекулы от межъядерной координаты были в соответствии с аналитической оценкой.

Для оценки точности изменения межъядерной координаты можно сравнить рассчитанные изменения ΔR_{01} в газовой фазе, рассчитанные нами (0.096 а.е.) и точными данными (0.098 а.е.) с величиной ΔR_{01} в газовой фазе из наиболее точного неэмпирического расчёта 0.0967 а.е. [166].

Таблица 1.2. Свойства молекулы H₂ как функция в газообразном и адсорбированном на NaA [33] состояниях; $\alpha_{||} =$ параллельная поляризуемость, $\alpha_{\perp} =$ перпендикулярная поляризуемость, $\Theta =$ квадрупольный момент, $\Phi =$ гексадекапольный момент, R = |H-H|.

Состояние	v	lpha	$\alpha_{\perp}/e^2a_0^2/E_h$	$\Theta/e{a_0}^2$	$\Phi/{ea_0}^4$	R/ a ₀
_{газ} а)	0	6.778	4.738	0.991	0.340	1.448
	1	7.550	5.053	1.103	0.464	1.544
	2	8.363	5.371	1.214	0.609	1.646
_{ra3} b)	0	6.7631	4.7393	0.9671	-	1.4487
	1	7.5420	5.0559	1.0703	-	1.5454
	2	8.3674	5.3756	1.1722	-	1.6461
NaAa)	0	6.857	4.775	1.003	0.350	1.459
	1	7.643	5.094	1.117	0.478	1.557
	2	8.472	5.417	1.230	0.628	1.660

а) итерационная процедура (1.17) [33]; b) теоретические величины в газообразном состоянии [166] для обеих компонент поляризуемости (близкие величины оценены как 6.7694, 4.7443 $e^2a_0^2/E_h$ при v = 0 [170]), из [171] для квадрупольного момента, и из [172] для межъядерной координаты.

Для сопоставления результатов итерационной схемы можно сравнить изменение межъядерного расстояния в адсорбированном состоянии H₂ (v = 0) как 1.459 – 1.448 = 0.011 а.е. (Табл. 1.2) или 0.0058 Å по сравнению с 0.005 Å при

расчёте геометрии H₂-Na⁺ на MP2/6-311G^{**} уровне [70] или XФ расчёте с базисами TZ качества [173], [174], 0.006 Å при расчёте на XФ/6-311G^{**}(Na)/(5s3pld)(H) уровне [175]. Последний результат показывает, что предложенная процедура (1.17) меняет параметры молекулы аналогично расчётам на хорошем уровне теории и базиса. Разумеется, модель с единственным катионом Na⁺ [70] не отражает сложной структуры расположения двух ближайших к молекуле катионов Na_{III}⁺ и Na_I⁺ в цеолите NaA, а также не учитывает вкладов в СПП H₂ от ЭВ с самим каркасом. В сумме все указанные вклады объясняют экспериментальные величины СПП -83 см⁻¹ [120] или -79.2 см⁻¹ [134] для p-H₂ в NaA вместо заниженных результатов -67 см⁻¹ [70] и -72 см⁻¹ [175] для пар Na⁺-H₂.



Рис. 1.1. Изменение параллельной поляризуемости (а, $X = \alpha_{\parallel}$), перпендикулярной поляризуемости (b, $X = \alpha_{\perp}$), квадрупольного момента (c, $X = \Theta$) относительно межъядерной координаты *R* (а.е.) в процессе итерации (1.17) с возмущением U (ЭВ H₂ c NaA), показанном точечной линией (d) как функции в газообразном и адсорбированном на [33] состояниях; величины в газовой фазе – квадраты, X_v^1 – кружки, X_v^2 – треугольники, X_v^1 – кружки, (d) показаны другие искусственные типы возмущающих потенциалов: $a(\Delta R)^2 + b \Delta R + c$ – длинной штриховой линией, $aR^{-2} + b$ – короткой штриховой линией, параметры даны в работе [33].

Однако, такая *ab initio* модель (H₂...Na⁺) описывает значительную часть СПП в отличие от модели адсорбции СО на цеолитах с большими однозарядными ЩЗ катионами как Rb [59] или Cs в виде (Me⁺...CO) (рис. 1.2). Из-за относительно

более слабого ЭП, чем для небольших катионов, дисперсионное взаимодействие молекулы с кислородами цеолитной полости доминирует настолько, что определяет и положение ЦММ молекулы. При этом поле в месте положения СО определяется не только одним катионом, но и кислородами каркаса. Абсолютные величины ЭП, рассчитанные по данной эмпирической схеме (табл. 1.3), заслуживают сравнения с экспериментальными данными, в том числе, полученными на поверхности галогенидов (NaCl [176]).

1.5.3 Оценка СПП в модели Паккиони-Коглиандро-Багуса (РСВ)

Величины поля 0.02105 а.е. и 0.0177 а.е. (Табл. 1.3, 0.00196 а.е. = 1 В/нм), полученные для NaY и RbNaY, соответственно, с правилом SK для дисперсионных постоянных по выражению (A7) чуть меньше аналогичных величин 0.02423 а.е. и 0.01903 а.е., полученных с правилом Кирквуда-Мюллера (KMU). С одной стороны, величины, оцененные из PCB модели [15] по измеренным сдвигам частоты CO на цеолитах RbNaY, заметно меньше, т.е., 0.0079 а.е. (Na⁺-CO) и 0.0047 а.е. (Rb⁺-CO) [177], или 0.0120 и 0.0053 а.е. на NaMOR и RbMOR, соответственно [178], и 0.0123 и 0.0064 а.е. на NaZSM-5 и RbZSM-5, соответственно [179]. Трёхкратная разница в величине поля Rb⁺ (0.0177 а.е.) с PCB оценками [15] объясняется тем, что поле катиона составляет небольшую часть в оптимизированном положении CO, точнее, 33.6 % (KMU) и 33.3 % (SK) (Табл. 1.3). Умножив полные величины поля на вклад катионов получим оценки 0.01903*0.336 = 0.0064 а.е. и 0.01771*0.333 = 0.0059 а.е., близкие к выведенным на базе PCB модели (0.0047 - 0.0064 а.е. [178], [177], [179]). Как следствие, приближение PCB «изолированной пары Rb⁺-CO» не является корректным для данной ситуации (Rb-форма Y).



Рис. 1.2. Положение молекул (а) СО и (б) N_2 над атомом Na или Rb в NaRbY модели с ионностью $q_0 = 9.5$ |e|. Параметры пространственной модели CO отвечают выбору A (табл. A7). Серым и белым оттенками показаны T (Si, Al) и O атомы.

Табл. 1.3. Влияние. интеркомбинационного правила Кирквуда-Мюллера (КМU) или Слейтера-Кирквуда (SK) (A7) на величину СПП (Δv), полной ЭВ (U_{tot}), электростатического поля |F| и расстояния R_X между СО и атомами каркаса X = O_i или Ме_{II} для NaRbY модели с ионностью q₀ = 9.5 |e| с/без учёта ближайшего Ме_{II} атома. Параметры пространственной модели СО отвечают выбору А (табл. A7).

Тип	Me	q(Me)	Δν, см ⁻¹	U _{tot} ×10 ³ , a.e.	F×10 ² , a.e.	R _{Me} , a.e.	Расстояние до ближайших О атомов R _{Oi} , a.e.
KMU	Na	0.80*	28.0	-15.992	2.423	5.88	8.19(O ₄), 8.37(O ₇), 8.43(O ₄),
				/-5.723	/0.628		8.45(O ₇), 8.49(O ₄), 8.74(O ₇)
	Rb	0.75*	13.6	-12.038	1.903	7.30	$7.87(O_2), 8.04(O_8), 8.74(O_1),$
				/-5.223	/1.263		8.80(O7)
SK	Na	0.70	26.8	-12.679	2.105	5.98	8.22(O ₄), 8.30(O ₇), 8.46(O ₄),
				/-4.766	/0.540		8.60(O ₇), 8.69(O ₄), 8.89(O ₇)
		0.80*	30.1	-14.410	-	5.88	8.19(O ₄), 8.37(O ₇), 8.43(O ₄),
				/-4.756			8.45(O ₇), 8.49(O ₄), 8.74(O ₇)
	Rb	0.70*	15.3	-8.681	1.771	7.09	8.06(O ₂), 8.20(O ₈), 8.32(O ₁),
				/-4.859	/1.181		8.64(O ₈)

Степень завышения оценки ЭП над катионом Na, в котором вклад Na⁺ составляет основную часть, меньше, a, точнее, 74.1 % (KMU) и 74.3 % (SK) (Табл.

1.3). После «перемастабирования» поля к модели «изолированной пары Na⁺-CO» РСВ мы получаем 0.02423*0.741 = 0.018 а.е. и 0.02105*0.743 = 0.0156 а.е. и приближаемся к максимальной РСВ оценке ЭП 0.0123 a.e. в NaZSM-5 [179]. Аргументом в пользу оценки поля около 0.01 а.е. в положении Na-CO над NaCl(100) указывает тот факт, что использование авторами [176] геометрии H₂ $(|Na-H_2| = 2.47 \text{ Å})$ [115] привело к величине поля |F| = 0.0185 a.e. над катионом Na^+ и, как результат, завышенной в 3 раза интегральной интенсивности колебательного перехода в H₂ по сравнению с измеренной в работе [176]. Величина интенсивности зависит от F^2 , поэтому, допустив уменьшение величины поля в $\sqrt{3}$, что приводит к $0.0185/\sqrt{3} = 0.0107$ a.e., можно добиться согласия с экспериментом авторов [176]. Однако, более прямые аналогичные оценки ЭП из интенсивностей полос N_2 , D_2 , O_2 в LiX, LiNaX [14], NaX, NaA [13], [66] показывают величины в интервалах 0.020-0.038 a.e. (LiX), 0.019-0.023 a.e. (LiNaX), 0.012-0.025 a.e. (NaX), 0.013-0.015 a.e. (NaA) при случайной ориентации молекулы относительно вектора ЭП. Эти величины находятся в согласии с рассчитанными нами для СО над катионом Na в NaRbY (табл. 1.3). Ещё большие величины ЭП (в 2 и более раз) оценены в работе [14] в предположении, что молекулы ориентированы перпендикулярно полю, что верно, как правило, для H₂, D₂, и, из-за малого квадруполя, отчасти, для O₂. Сравнивая детали эксперимента, необходимо отметить, что оценка ЭП из интенсивностей полос требует большей тщательности и дополнительной калибровки аппаратуры для оценки заполнений [13], [66], [14], что обычно не достигается в работах, использующих модель РСВ и оперирующих с серией изменяющихся давлений [178], MAR0, [179]. Суммируя аргументы, следует отметить, что в пользу завышеных величин в ЭП в NaRbY (табл. 1.3) указывают данные авторов [180] (от 0.014 в BaZSM-5 до 0.0068 а.е. в NaX), [178], [177], [179] (от 0.012 а.е. над Na до 0.0047 а.е. над Rb), использовавших для единственной молекулы СО на разных цеолитах модель РСВ [15], которая даёт, как правило, заниженные оценки поля (от 0.012 а.е. для Na до 0.0047 а.е. над Rb). В пользу значимости приведённых здесь оценок ЭП в NaRbY (табл. 1.3) говорят расчёты ЭП из интегральной интенсивности 4 разных молекул [14], [66], [13]. Чтобы оценить проблемы РСВ оценок, можно обратиться к табл. А10, в которой приведена декомпозиция СПП СО на NaY и NaRbY по компонентам ЭВ. Для NaY вся

величина экспериментального СПП 29 см⁻¹ приписывается дипольной компоненте СПП, или $\Delta v_{dip} \sim \Delta \mu_{01} F$, где $\Delta \mu_{01} -$ изменение диполя СО при колебательном переходе 0-1, хотя та существенно больше (50.3 см⁻¹), чем экспериментальный СПП. При этом весь вклад в ЭП приписывается одному катиону Na. Для CO/NaRbY разрыв между экспериментальной СПП (14 см⁻¹) и дипольной компонентой СПП (17.9 см⁻¹), уже меньше, но приписывать весь вклад одному катиону Rb некорректно по данным табл. 1.3. Наложение двух ошибочных допущений может привести к неочевидному результату, который будет зависеть от типа катиона. В нашем случае, если использовать долю вклада катиона в ЭП (1 - 0.628/2.423 = 0.741 для Na⁺ в первой строке табл. 1.3) и линейное по ЭП выражение для рассчитанных дипольных сдвигов ($\Delta v_{dip} \sim \Delta \mu_{01} F$), то перерасчёт дипольной компоненты с учётом табл. 1.3 даст «РСВ» оценки 50.3×(1 - 0.628/2.423) = 37.3 см⁻¹ вместо 29 см⁻¹ в NaY и 17.9×(1 - 1.181/1.771) = 6.0 см⁻¹ вместо 14 см⁻¹ в NaRbY (табл. A10). Таким образом, сдвиг будет переоценен в NaY (28.6 %) при оценке СПП по паре Na⁺-CO и недооценен в NaRbY (-57 %) при оценке по Rb⁺-CO. Поэтому нет однозначных аргументов, указывающих на переоцененное ЭП в данной работе для CO в NaRbY. Завышенные величины ЭП и над Na⁺, и над Rb⁺ могут быть следствием использования только АММ нулевого порядка (зарядов). Применение в AFN каркасе аппроксимации AMM до 4-ого порядка на всех атомах (включая заряды) уменьшает степень переоценки и приводит к заниженным величинам на 10-20 % по сравнению с расчётом поля при АММ до 3-его порядка на всех атомах [181], как будет показано ниже (Глава 2). В общем случае, для количественного моделирования ЭП и ЭПО в пределах ошибки в несколько процентов, нужных для расчёта сдвигов, с использованием только атомных центров требуются АММ до 4-ого порядка, как для малликеновской [182], так и для бэйдеровской схем распределения плотности [2].

Для полной модели CO/NaCaA была рассчитана величина СПП методом Бэкингэма (1.1), которая привела к более существенным ошибкам, чем для H₂ (20 % для NaA [37]). Она достигает 49 и 55 % для моделей A и B цеолита NaCaA, соответственно (Табл. A4). Эту ошибку нельзя отнести только к аппроксимации отталкивательных постоянных для пар O-CO (A10) или (A11), поскольку для

модели В с более равномерно распределёнными зарядами на ионах кислорода (табл. А5) для двух из трёх типов О атомов в области расчёта сдвигов ($\psi_1^2 - \psi_0^2 > 0$) используются величины (А9), рассчитанные по всем производным ЭВ (U_k').

Таким образом, в случае обоих NaY и NaRbY форм использование только зарядов приводит к завышению величин поля в эмпирическом расчёте, которые в рамках PCB модели компенсируются отбрасыванием части вкладов в ЭП от ионов каркаса. Особенно большая часть вкладов не учитается в тяжёлых щелочных формах из-за малого ЭП самого катиона. Поэтому использование калибровочных зависимостей PCB [15] для величины ЭПО по величине сдвига полосы CO становится ненадёжным, и в тем большей степени, чем более координирован катион к каркасу.

1.6 Описание расщеплений полос колебательных переходов

В рамках предложенной модели с параметрами ионов (поляризуемость, радиус), зависящими от зарядов, получены количественные оценки сдвигов и расщепления полос на NaA для H_2 [36,37,57] и качественные – для O_2 [61]. В первом случае расщепление связано с переходами в p- H_2 и o- H_2 , а во втором - с положением O_2 на двух наиболее энергетически выгодных адсорбционных центрах. Показано, что из-за малости квадрупольного момента, O_2 может занимать центры, отвечающие выгодному положению молекул как с положительным, так и с отрицательным квадрупольным моментами [36].



Рис. 1.3 Зависимость (а) СПП (Δv , см⁻¹) от ионности (q₀, е) и (б) расщепления

полосы $H_2(\Delta v, cm^{-1})$ от заряда катиона (е) [36]. (а) Заштрихованные кружки: численное решение (1.2) одномерного колебательного уравнения Шредингера (S) с пакетом LEVELS [162] без вкладов движения ЦММ и вращения оси; решение (1.2) с вкладами движения ЦММ и вращения оси для движения ЦММ и вращения оси) для о- H_2 (незаштрихованные кружки) и p- H_2 (треугольники). Экспериментальные величины СПП -79.2 см⁻¹ и -84.2 см⁻¹ (горизонтальные линии) [138]. (б) Линии: 1 – экспериментальное расщепление [138], 2, 3 – рассчитанные вращательные вклады о- H_2 и p- H_2 с потенциалом (1.18) [36], 4 – разность вращательных вкладов 2 и 3, 5 вклад движения ЦММ, оцененный численно с решением, аналогичным (1.2) для колебаний псевдомолекулы « H_2 – цеолит».

Объяснение расщепления полосы H₂ потребовало численного решения задачи о заторможенном вращении H₂ для определения энергии вращательных состояний с потенциалом Сэмса-Мак-Рури, константы которого были определены из численной аппроксимации ПЭВ молекулы с цеолитом [34], [36] и которым аппроксимировали рассчитанные поверхности ЭВ:

$$V(\mathcal{G}, \varphi) = \lambda Cos^{2}(\mathcal{G}) + \mu(1 - Cos(n\varphi))$$
(1.18)

где \mathscr{G} – угол поворота оси молекулы в плоскости, содержащей, кроме оси, вектор \vec{r} между центром фрагмента цеолита и центром масс молекулы, φ – угол поворота оси в плоскости, перпендикулярной к вектору \vec{r} , величина *n* зависит от симметрии позиции возле катионов NaI и NaIII в NaA (n = 2). Собственные решения |v, k, p, q > c потенциалом (1.18), где v – номер колебательного состояния H₂, k – номер квантового вращательного состояния, отвечающего новым «хорошим» квантовым числам $p = (-1)^J$, $q = (-1)^m$, J и m – квантовое число углового вращательного момента и его проекции. Для проверки собственого программного обеспечения по расчёту энергии вращательных состояний на основе алгоритма [183] решение было протестировано при n = 2 по данным авторов алгоритма для случаев $\lambda = 10$, $\mu = 1$, 4. Для n = 6 была решена тестовая задача о торсионной структуре полосы электронного перехода $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ в кластере $C_6H_6 - X$ ($X = N_2$, CO, CO₂) и получено почти количественное совпадение для случая $C_6H_6 - N_2$, наиболее адекватного предложенной модели заторможенного ротатора [60]. Аналогичный расчёт ЭВ по координате ЦММ был использован для оценки вклада в СПП от

изменения структуры соответствующих состояний, определённых с программой LEVELS [162].

1.7 Выводы по результатам главы 1.

Основные результаты, полученные автором в области моделирования СПП и непосредственно связанные с эмпирическими потенциалами, можно сформулировать следующим образом.

предположении линейного характера поведения ЭB 1) B относительно межъядерной координаты H₂ разработан метод расчёта СПП всего по двум величинам ЭВ. Показана его точность 6 % на примере H₂ в цеолите NaA [37] относительно решения колебательного уравнения Шредингера, основанного на алгоритме Нумерова-Кули (см. 1.2). Линейное поведение ЭВ является следствием близкого к линейному поведению свойств H₂ (поляризуемостей, мультипольных моментов, дисперсионных констант) внутри ограниченной области колебательных состояний H₂. Линейный характер ограничивает число взаимодействующих состояний в рамках теории возмущений до всего двух соседних, хотя подобные оценки возможны и для квадратичного поведения ЭВ, требуя увеличения числа точек в которых должен быть произведён расчёт ЭВ. Показано, что метод Бэкингэма для расчёта сдвигов полос переходов [119] приводит к ошибке около 20 % для H₂ в NaA, характеризующейся большим колебательным квантом, при котором учёт только кубической ангармоничности потенциала H₂ недостаточен [57]. Ошибка расчёта ещё больше для СПП СО на цеолите NaCaA (54.7 % и 48.8 % для моделей А и В молекулы СО, соответственно, в табл. А4);

3) В предположении линейного характера зависимости свойства H_2 от межъядерного расстояния, показано что изменения свободного члена и коэффициента наклона кривой зависимости свойств молекулы от межъядерной координаты при переходе в адсорбированное состояние малы и получена оценка данных изменений в аналитическом виде [32], используя метод конечных разностей. Для этой оценки мы также использовали линейное поведение ЭВ H_2 с цеолитом NaA. Этот вывод оправдывает применение для количественного расчёта СПП и ЭВ газофазных зависимостей свойств молекулы H_2 от межъядерной

координаты, для которых имеются расчёты высокого уровня теории и базисов высокого качества. Данный результат подтверждён с помощью итерационной схемы возмущения свойств молекулы H₂, адсорбированной на цеолите NaA [33]. В возмущений рамках стационарной теории изучено последовательное «колебательное» (в рамках одного электронного состояния молекулы адсорбата) возмущение свойств при переходе в адсорбированное состояние [33]. По данной схеме, колебательные волновые функции определялись численно при учёте возмущения, выраженного как функция расстояния Н-Н. На волновых функциях рассчитывались средние величины свойств в нижних колебательных состояниях. Данные средние величины использовались для расчёта зависимости возмущенных свойств молекулы от межъядерной координаты и расчёта ЭВ на следующей итерации и решения колебательного уравнения, которое приводило к новым возмущенным волновым функциям. Такая итерационная схема H_2 . ДЛЯ адсорбированной на цеолите NaA, характеризуется быстрой сходимостью за 3-4 итерации. Малое изменение свободного члена и коэффициента наклона аппроксимирующих линейных зависимостей свойств молекулы от межъядерной координаты были в соответствии с аналитической оценкой.

Полученный результат означает, что свойство описывается одной и той же прямой и в газе, и в адсорбированном состоянии, по крайней мере, в том интервале, в котором предположительно справедлива данная линейная аппроксимация. Важно, что разность средних межъядерных расстояний $\Delta R_{10} = R_1 - R_0$ между состояниями перехода для H₂ в адсорбированном состоянии практически не изменяется по сравнению с газовой фазой. Так, следует, что разность ΔR_{10} изменяется от 0.096 a.e. в газе (с приближённой потенциальной кривой Waech-Bernstein [163]) до 0.098 а.е. в адсорбированном состоянии по результатам предложенной итерационной процедуры (табл. 1.2). Точная величина отвечает 0.0967 а.е. [166]. Это сохранение ΔR_{10} означает, что ошибка, вносимая зависимостей свойств использованием газофазных молекулы H_2 ДЛЯ адсорбированного состояния, мала.

4) Вопрос об ионности также остаётся важным и требующим детального изучения в рамках ПХФ и ПФП расчётов. Причиной этого является то, что вопрос о наилучшем базисе или сходимости характеристик системы решается в рамках

распределения ЭП. Последняя разработана малликеновской схемы ЛО количественной оценки ЭП и ЭПО в твёрдом теле. По-видимому, оценка ЭП является менее точной при одинаковом и меньшем числе учитываемых малликеновских АММ по сравнению с использованием того же порядка бэйдеровских или гиршфельдовских АММ. Однако, необходимость учёта АММ до гексадекаполя также была показана и для бэйдеровской схемы на уровне расчёта для молекулярной системы [2]. По величинам сдвигов полос, включающих вклады от изменения состояний вращательного движения (для случая H₂) и колебаний центра масс молекулы в состояниях перехода по межъядерной координате, оценен средний заряд атомов кислорода в моделях цеолитов NaA (по сдвигу H₂), NaY, NaRbY (для двух последних - по сдвигу СО) как -0.95 или -0.98 (ионность 3.8 - 3.9 а.е. по рис. 2 [36]), -1.19 (ионность 9.5 а.е. по табл. 1.3), -0.8 а.е., соответственно. Данные оценки для NaA и NaY близки к величинам, экстраполированным по зарядам, рассчитанным нами с базисами высокого уровня для MgPHI (-1.179 е с базисом BS14 в табл. Б23) и NaNAT (-1.032 е с базисом 85-11G(Na)/ps-21G*(Al, Si)/8-411G*(O) [184], сравнительно с -1.016 е из мультипольной РСА модели [185]). 3) При адсорбции на формах цеолитов с обменными катионами большого размера становятся более значимыми члены дисперсионного взаимодействия с атомами кислорода каркаса. Следствием данной ситуации становится существенное приближение CO к «стенкам» полости, где важными становятся вклады в величину ЭП от атомов кислорода каркаса, что приводит к неверной оценке величины поля методом РСВ [15] по сдвигу полосы колебательного перехода молекулы СО, рассчитанным в предположении лишь вклада от энергии взаимодействия дипольного момента СО с полем [59]. Погрешности метода РСВ для оценки ЭП обсуждаются в главе 2.

4) Предложена и протестирована модель цеолитов со свойствами атомов цеолита (радиус и поляризуемость), зависящими от степени ионности. Такая модель позволяет проводить оценку ионности цеолита, как непрерывно изменяющейся функции, по экспериментальным данным. Введение таких корреляций позволяет уменьшить число независимых параметров и фиксировать постоянное число электронов, учитываемых в ДЭВ при изменении ионности q₀ (вследствие выбора альтернативной модели или при перераспределении заряда при адсорбции и пр.).

При учёте дисперсионного взаимодействия со всеми электронами, распределёнными между катионной и анионной подрешётками, можно связать величину ЭВ со сдвигом полосы перехода (СПП) для некоторых молекул, как для водорода. Тогда и ионность также становится связанной с СПП.

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

Результаты, полученные в данной главе, изложены в работах автора [25,26,52–54,56,181,186–188,27–31,38,39,51].

2.1 Литературный обзор

Повышение скорости квантовохимических расчётов и достижение линейной масштабируемости времени расчётов относительно увеличения размеров системы является одной из наиболее важных проблем вычислительной химии. Для ее решения методы приближённого расчёта двухэлектронных интегралов по орбиталям удалённых друг от друга атомов часто обращаются к представлению соответствующих электронных распределений в виде орбитальных мультипольных моментов (ММ), оболочечных (внутренних и внешних) ММ и атомных ММ (АММ) [182]. В пакете GAUSSIAN, начиная с версии 16 [189], подход fast multipole method (FMM), оперирующий с другим способом деления пространства на ячейки и расчётом ячеечных ММ [190], по умолчанию используется во всех типах расчётов для уменьшения числа двухэлектронных интегралов, то есть, для той же цели, что и метод Саундерса и др. [182] в пакете CRYSTAL [191] версии 95 и более поздних. Континуальные модели «раствор-растворённая молекула» оперируют с мультипольными разложениями для описания энергии взаимодействия [192]. Другая модель описания растворителя разработана в методе эффективных потенциалов фрагментов (EFP) [193] с учётом AMM до третьего порядка. Как было показано десятки лет назад [194], расчёт электростатической энергии через распределённые (по связям и атомам) ММ приводит к расширению точности её описания и скорости сходимости. Диапазон применения распределённого мультипольного анализа (РМА), таким образом, возрастает со временем.

Поскольку для целей данной работы представляют интерес области адсорбции и хемосорбции, то и основным объектом применения РМА являются молекулярные сита с каркасами разного состава и адсорбированные или хемосорбированные в них молекулы. Поэтому мы рассмотрим методы

(PMA) распределённого мультипольного анализа для молекулярных И твердотельных систем. Данные методы позволяют рассчитать атомные мультипольные моменты (АММ) нулевого порядка (заряды) и более высоких порядков.

2.1.1 Методы распределённого мультипольного анализа (РМА) для молекулярных систем

Модель точечного распределения электронной плотности (ЭПЛ) для описания электростатического потенциала (ЭПО) была впервые, по-видимому, реализована Халлом сначала для плавающих сферических гауссовых орбиталей sтипа на примере LiH [195,196], а потом и *p*-типа [197]. Идея представления молекул в виде характерных групп, переносимых между молекулами, для описания ЭПО была связана Томази и др. [198,199] с переносимыми локализованными орбиталями (электронными парами), положения центров для которых строятся в иерархической последовательности до достижения требуемой точности описания ЭПО. В первых подходах центры для построения АММ были сдвинуты от атомных на расстояние до 3 а.е. [198-200], но позже Бентли показал достоинства схемы с атомными центрами [201]. Малликеновское распределение зарядов центров перекрывания (поровну между ближайшими атомами) было использовано в большей части указанных методов вместе с подходом Шипмана, который требовал сохранения дипольного молекулярного момента [202]. Затем Стоун использовал модель точечного распределения центров перекрывания [195,196] и на базе теории сложения моментов [203] получил выражения для случая произвольной комбинации пар и типов (s-, p, d-, f-) орбиталей, симметрии молекул с учётом более широкой выборки типов центров (и центров связей помимо атомных центров) [194].

Преимущества перехода от одно- к многоцентровой модели молекулы для представления электростатической энергии её взаимодействия U_{el} связаны со значительным расширением области, в которой может быть получена аккуратная оценка U_{el} . Этот эффект иллюстрируется основным уравнением теории РМА для связи моментов [194]. Оно, например, может относиться к расчёту центрального

момента *L*-порядка $Q_L^m(A)$ изолированной молекулы, заменяемого серией AMM на другом(атомном) *i*-центре молекулы:

$$Q_L^m(A) = \sum_{S=0}^{L} \sum_{P=-S}^{S} \left[\binom{L+m}{S+P} \binom{L-m}{S-P} \right]^{1/2} Q_S^P(i) R_{L-S}^{m-P}(A,i)$$
(2.1)

где $R_{L-S}^{m-P}(A,i) = \left(\frac{4\pi}{2(m-P)+1}\right)^{1/2} r^{m-P} Y_{L-S}^{m-P}(\vartheta,\varphi)$ - шаровые сферические гармоники,

зависящие от вектора \vec{d}_{iA} ($|\vec{d}_{iA}| = r$) между произвольным *i*-центром и атомом А. Это уравнение отвечает замене AMM $Q_L^m(A)$ порядка *L* серией AMM $Q_S^p(i)$ разных порядков S = 0, ..., L на произвольном *i*-центре, таких, что их потенциал эквивалентен потенциалу, создаваемому одним $Q_L^m(A)$ [194]. Чем меньше расстояние *r* для переноса AMM в уравнении (2.1) относительно расстояния до точки, в которой оценивается потенциал, тем меньше характерное расстояние распределения заряда для данного центра и больше зона сходимости мультипольмультипольных взаимодействий. Хорошей иллюстрацией расширения зоны применимости мультипольных разложений является быстрый мультипольный (FMM) метод (см. часть 2.1.2.4) – постепенное дробление пар мультиполей, для которых достигнутое разделяющее расстояние между центрами ячеек является слишком коротким относительно размеров ячейки, на более мелкие зоны. Для мультиполей меньших ячеек достигнутое расстояние оказывается достаточно велико, что позволяет описать аналитически часть взаимодействий и тем уменьшить долю прямых KM расчётов.

Переход к атомным и связевым центрам связан с методом разделения пространства между выбранными центрами/атомами для расчёта AMM. Вытекающее из него отнесение зарядовой плотности является одним из ключевых вопросов для всех методов, которые можно разделить на пространственноориентированные и базисно-ориентированные. К первой группе относятся варианты гиршфельдовской схемы распределения ЭПЛ (stockholder) [10,96,204– 209], методы полиэдров Вороного [210], разделения по ван-дер-Ваальсовым атомным сферам [211], по поверхности промолекулы, отвечающей нейтральным атомам [212–214] и концепция поверхности «нулевого тока» (AIM) по Бейдеру [2,212–216]. Во вторую группу входят лёвдинская [217], малликеновская [218–221],

стоуновская [194,222], вейнхольдовская (NPA) [223,224] схемы. С одной стороны, авторы, использующие интегрирование деформационной плотности, ставят под сомнение возможность базисно-ориентированных методов [210], особенно при [225]. переходе К плоским волнам Они аргументируют преимущества пространственно-ориентированных расчётов согласием относительных рассчитываемых зарядов со шкалой электроотрицательности по Полингу. При этом порядок рассчитываемых АММ ограничен нулевым [10,204,205,210], первым [208,209] или до квадруполей [206,207], хотя для описания ЭПО, который является наблюдаемой величиной, с контролируемой точностью требуются мультиполи более высоких порядков для гиршфельдовской [226], малликеновской [182], стоуновской [226], КАММ [226,227] и бейдеровской [2] схем. Стоун, автор наиболее полного разработанного базисно-ориентированного метода РМА для молекулярных систем, обращает внимание на то, что асимметрия отдельных атомных фрагментов предсталяет наибольшую проблему для указанных подходов с интегрированием деформационной плотности, так как требует моментов высоких порядков [222]. Медленную сходимость ЭПО относительно увеличения порядка АММ для гиршфельдовской схемы отмечал Спакман [226], указывая, что и с добавлением гексадекаполей полученная величина хуже описывает полную энергию на КМ уровне, соответствующем волновым функциям, использованным для PMA (-18.3 вместо -19.1 ккал/моль или 4.2 %).

2.1.1.1 Пространственно-ориентированные методы РМА

Из методов пространственно-ориентированной группы контролируемая точность в расчёте электростатического поля (ЭП) и ЭПО относительно требуемого верхнего порядка используемых АММ протестирована для разделения молекулы по поверхности «нулевого тока» электронной плотности (метод «атомов в молекуле», АВМ или АІМ) по Бейдеру, т.е., выбор отвечает поверхности, которую не пересекают линии тока. Поэтому результаты данного АІМ-разделения пространства мы рассмотрим подробнее. Первая работа с использованием критериев АІМ для расчёта АММ была выполнена в 1985 г. [228], а впоследствии развивалась Ладигом [215], Попелье и колл. [2,212–214] и многими другими.

Работы первого направления были выполнены в декартовых координатах для моментов до 3-его порядка, включая как электростатические моменты [215], так и тензоры поляризуемости [216]. Первая из работ содержит подробное разложение всех компонент рассчитываемых АММ и представляет методический интерес [215]. Позже эти подходы были использованы при создании схемы ТАЕ (Transferable Atom Equivalents) для описания ЭПО вокруг относительно больших молекул, но схема показала только полуколичественные результаты [229]. В последней работе был предложен способ экономного интегрирования в рамках AIM метода для произвольной структуры. Соответствующая МНК ошибка составляет 25-36 % в величине ЭПО, оцененного на поверхности постоянной электронной плотности вокруг молекул аланина, ди- и триглицина [229]. Метод ТАЕ мог бы в будущем использоваться для твёрдых тел, хотя в современной реализации метод показывает сходимость ЭПО на уровне квадрупольных моментов, что не согласуется с ранее проверенной необходимостью использования AMM до гексадекаполей включительно [2].

Также в декартовых координатах и близкой (гиршфельдовской) схеме распределения электронной плотности (ЭПЛ) была предложена альтернативная схема расчёта AMM до 2-ого порядка через интегрирование функции от электрического поля на поверхности «нулевого тока» [96], следуя идее Попелье рассчитывать так заряд вместо традиционного интегрирования негладкой функции ЭПЛ по объёму атома (теорема Остроградского-Гаусса) [230]. Было выполнено сравнение диполей и квадруполей по поверхностям обоих типов (гиршфельдовской и бейдеровской), которое показало более аккуратные величины диполей с бейдеровской поверхностью и согласованный в обоих подходах существенный рост диполей (для HCN +33 % и +31% по гиршфельдовской и бейдеровской поверхностям, соответственно) и квадруполей (для бензола +11.0 % и +14.2% по гиршфельдовской и бейдеровской, соответственно) всех рассмотренных молекул при переходе из газовой фазы в кристаллическую [96].

Активное продолжение анализ АММ получил с разделением ЭПЛ по поверхности «нулевого тока» в сферических координатах [2,212–214]. Наиболее принципиальным моментом является высокая точность 0.1 кДж/моль для сходимости ЭПО с относительно невысокими порядками АММ, построенных по

поверхности «нулевого тока» [2]. Такая сходимость требует учёта АММ до 3-его порядка для неводородных атомов и всего до 2-ого порядка для водородов (по схеме только на атомных центрах) [2]. Аналогичная достаточность АММ до 3-его порядка была показана ранее для гиршфельдовской, КАММ и стоуновской схем для сложного случая (HF)₂ [226]. Необходимость увеличения числа центров относительно числа атомов было проанализировано ранее в соответствии с критерием для линейных молекул: $\Omega > 3\Theta^2/4\mu$, где μ , Θ , Ω обозначают дипольный, квадрупольный и октупольный моменты молекулы (z-компоненты) [200]. Усовершенствование схемы с включением центров на связях [213] не было широко применено в более поздних работах. Объяснение этому можно получить из работы [213]. Сравнивая РМА при малликеновском типе распределения ЭПЛ и РМА/АІМ подходы для 10 вдВ комплексов и 27 пар аминокислот, Жубер и Попелье обнаружили [213], что можно получить похожие по точности результаты, не используя для PMA/AIM подхода точек на связях, хотя такие точки связей были учтены для традиционного РМА. Увеличение числа точек более одной на связях (AIM_{1/4}, AIM_{1/6}, AIM_{1/6}) или перенос их вне линий связей (модель AIM_{1ap}) привёл к лишь немногим более качественному описанию энергии пар в рамках PMA/AIM [213]. Важной характеристикой для РМА подхода только по атомным центрам при разложении ~ R^{-L} до суммы взаимодействующих моментов 6-ого порядка ($L = l_1 + l_2$) $l_2 + 1 = 6$, где порядки AMM l_1 и l_2 относятся к разным молекулам) были средние ошибки в энергии около 0.24 ккал/моль для набора вдВ кластеров и 1.2-1.3 ккал/моль для пар аминокислот [213]. Интересно, что худшие результаты PMA/AIM модели по всем параметрам сходимости получены в случае учёта одной дополнительной точки на связях (AIM_{1/2}) по сравнению с только атомными центрами (AIM₀) [213]. В традиционной РМА схеме ошибки уменьшаются, а сходимость растёт при расширении числа центров [213]. Комментируя данную работу [213], Стоун отмечал, что в конденсированной фазе ЭПЛ благодаря соседним молекулам более сжата, а потому АММ более локализованы [222]. Тем не менее, это замечание не объясняет эффект ухудшения сходимости РМА/АІМ схемы [213] при включении центров разложения на связях. Одновременный расчёт авторами стоуновских AMM с помощью пакета GDMA [231] и их анализ показал ожидаемое улучшение по точности и скорости при введении одной связевой точки

для обоих типов систем - для маленьких (вдВ кластеров) и больших (пар аминокислот). Разные выводы были сделаны относительно целесообразности добавления новых связевых точек в мультипольное разложение с бейдеровскими MM для маленьких и больших систем [213]. Для больших систем сходимость достигается и без новых точек, приводящих к меньшей точности. Разложения по стоуновским AMM для больших систем оказались и более аккуратными и быстрыми [213].

В других работах группы Попелье и сотр. [212] исследуется возможность построения «топологических» силовых полей (СП), соответствующих описанию кулоновской ЭЭВ в рамках распределения ЭПЛ по Бэйдеру, т.е., атомы в молекуле (ABM или AIM). Показано, что в одной молекуле при увеличении порядка AMM до 4, сходятся с разумной точностью (до 26 % в бутане для пары С1-С3) взаимодействия атомов, разделённых хотя бы одним атомом при исключении цепей содержащих кратные связи (акролеин [212]). Взаимодействия ближайших соседей в одной молекуле не сходятся увеличении порядка АММ до 4 [212], а между атомами разных молекул - сходятся. Чтобы достичь количественной сходимости соседей 1-3 и 1-4 типов в одной молекуле, была выполнена попытка выразить те же взаимодействия через моменты, смещённые по уравнению (1) [194] так, чтобы увеличить расстояние между новыми центрами разложения ЭПЛ и ускорить сходимость [213]. Алгоритм предполагает сдвиг центров В противоположных направлениях относительно друг друга. Несмотря на необходимость моментов более высоких порядков, такой подход приводит к успеху.

Новым направлением развития моментного описания в рамках AIM стало применение Попелье и сотр. схемы непрерывных AMM (2), полученных в целых бесселевых функциях (нулевого порядка) $J_0(r)$ [214], например, момент атома A с областью:

$$Q(t) = \int_{\Omega_A} dr' \rho(r') e^{r' t \cos \gamma} J_0(r' t \sin \gamma)$$
(2.2)

где γ - угол меду вектором r, задающем точку расчёта ЭПО, и вектором r' по зарядовому распределению атома A, а ЭПО, создаваемый атомом A, при этом численно интегрируется с весами Гаусса-Лежандра w_i в виде (3) на сетке из n_{auad}

точек:

$$V(r, \Omega_A)_{elec} = \sum_{i=1}^{n_{quad}} w_i e^{-rt_i} Q(t_i)$$
(2.3)

Параметр *t* предполагается изменяющимся в конечных пределах [0, *T*] вместо интервала [0, ∞], формально получающегося при разложении $|r - r'|^{-1}$, что позволяет оценивать потенциал при умеренном порядке числа моментов и меры Т. Для каждого направления расчёта ЭПО моменты должны рассчитываться заново, их порядок определяется требуемой точностью описания ЭПО. То есть, заранее следует определить число выбранных направлений, в которых будет рассчитан ЭПО, и для каждого направления должны быть получены наборы AMM. Для сравнения, при $n_{quad} = 20$ и T = 5 в представлении ЭПО (2.3), относительная точность описания ЭПО, создаваемого атомом N в молекуле N₂ или атомом O в молекуле H₂O, достаточно высока и составляет 10⁻² кДж/моль на границе области атома в AIM модели (около 3.4 Å от центра N₂ молекулы) [214].

Гибридным вариантом между базисно-ориентированными и пространственно-ориентированными методами РМА стали подходы на основе ISA [10,205], представленные в двух вариантах – Minimal Basis Iterative Stockholder (MBIS) [232] и basis space ISA (BS-ISA) [233]. В обоих случаях полная электронная плотность на атоме $\rho_a(\mathbf{r})$ определяется по всем волновым функциям, а вес атома $w_a(\mathbf{r})$ в полной ЭПЛ определяется по сферическим функциям (часть 2.1.1.4).

2.1.1.2 Метод РМА по Стоуну

Наиболее распространённой схемой РМА из базисно-ориентированных методов является схема Стоуна с отнесением зарядовой плотности к ближайшему соседему атомному центру (или связевому, если определён) [194], чем отличается от малликеновской схемы (разделение электроннной плотности пополам между двумя соседними центрами) [218–221]. Одним из основных проблемных мест данной схемы, как и других базисно-ориентированных, является зависимость АММ от выбора базиса. Качественные изменения (на уровне геометрии молекул) в электростатических взаимодействиях при изменении базиса были отмечены [234]

много позже появления первых результатов, указывающих на сильную зависимость величин AMM от базисов [227,235–237]. В системах с водородными связями корректное описание квадруполей кислородов приводит к точному описанию геометрии [234]. Для схемы Стоуна изменение ЭЭВ в H₂CO...HF кластере было рассмотрено в ряду пяти базисов STO-3G, 3-21G, 6-31G, 3-21G* и 6-31G* [234]. Требуемый для согласия с экспериментом двухямный потенциал ЭЭВ относительно угла поворота HF по отношению к плоскости H₂CO был получен, только начиная с 6-31G базиса. Аналогично роль квадруполей атомов углерода в димере бензола определяет Т-образную геометрию, наблюдаемую в кристаллах [234].

Это важное достоинство данной схемы РМА - способности описывать качественные особенности структуры молекулярных кристаллов распространяется на широкий диапазон объектов. Так электростатическое взаимодействие на малых расстояниях при упаковке кристаллов в зависимости от максимальных величин диполей или квадруполей, определяют пространственную группу симметрии кристаллов молекул X₂ [238]. Молекулы, принципиально отличающиеся по величинам АММ, кристаллизуются в разных группах пространственной симметрии. Для молекул галогенов, обладающих значительными атомными квадруполями вследствие неподелённых электронных пар, характерна группа Стса, а для N₂, имеющей центральный положительный квадруполь от электронов π -связей и существеные атомные диполи, кубическая группа Pa3 наиболее приемлема [238]. Для широкой группы полярных и полярных ароматических молекул использование перемасштабированных (*0.9) АММ изолированной молекулы на XФ/6-31G** уровне, позволило получить оценки параметров соответствующих кристаллов, с учётом дисперсионной ЭВ (ДЭВ) в виде потенциала Бэкингэма [239]. Расширенное обсуждение моделирования органических кристаллов и других объектов с помощью уже разработанных к 2005 г. программ, DL_POLY и DL_multi оперирующих с AMM, можно найти в работе [240], анализирующей их применение в молекулярнодинамических расчётах.

Систематическое исследование AMM базиснозависимых методов мы можем найти в нескольких работах, выполненных в рамках схем Стоуна [231,236] и КАММ [227]. В первом случае [236] показаны качественные изменения и AMM, и

связевых ММ в молекуле N_2 между базисом A (5s3p1d с диффузными 1s1p2dфункциями на центре N-N связи), с одной стороны, и базисами B (5s4p3d и две поляризационные функции на центре N-N связи) и C (как и B, но другой выбор поляризационных функций), с другой стороны. Между базисами B и C различия носят количественный характер. Для базиса B были найдены также только количественные изменения AMM на трёх разных уровнях теории: CCП, CAS и MP2. Это же три метода в применении к молекуле воды с базисом [6s5p2d/4s3p] показали качественные (атом H) и количественные (связи и атом O) изменения моментов до квадруполя во всех положениях, хотя сами диполи и квадруполи на связях и атоме H невелики по величине [236].

Система РМА по Стоуну, менее зависимая от смены базиса, была построена Уитли для линейных молекул [241]. Возможность выбора такой системы центров была ранее высказана Стоуном [194]. Выражения для мультиполей более высоких порядков $Q_{l'}^{\text{new}}(z_p)$, ограниченных по порядку l' сверху как $l_{max} > l'$ и распределённых по p-точкам, p = 1, ..., n, через известный момент $Q_l(z_A)$ более низкого порядка ($l' \ge l$), например, молекулярный, отнесённый к центру z_A молекулы (к центру заряда для иона), были получены [241] в рамках РМА схемы Стоуна [194]:

$$Q_{l'}^{new}(z_p) = {l' \choose l} \frac{(l_{\max} - l)!(l_{\max} - l' + n - 1)!}{(l_{\max} - l')!(l_{\max} - l + n - 1)!} (z_A - z_p)^{l' - l} Q_l(z_A) \frac{\prod_{p' \neq p} (z_A - z_{p'})}{\prod_{p' \neq p} (z_p - z_{p'})}$$
(2.4)

Для этого Уитли была доказана лемма о поведении соответствующей функции в выражении (2.4). Из Q_l^{new} рассчитывались центральные моменты системы Q_L^{tot} :

$$Q_{L}^{tot}(z_{A}) = \sum_{p} \sum_{l' < L} {\binom{L}{l'}} (z_{p} - z_{A})^{L-l'} Q_{l'}^{new}(z_{p})$$
(2.5)

Учёт отброшенных мультиполей более высоких порядков $l > l_{max}$ допускался за счёт модификации только максимально разрешённого $Q_{l\,max}^{new}$ в (4) [241]. Данный метод позволил получать менее зависимые от базиса величины центральных моментов из распределённых $Q_{l'}^{new}$, хотя сами распределённые АММ могли

существенно меняться, например, от 8 до 172 % для AMM первых (L = 0 - 2) низших порядков на H атоме в системе (HF)₂ и от 8 до 87 % на F атоме.

Частичное решение для произвольных молекул по преодолению зависимости РМА по Стоуну от выбранного базиса, предложенное в виде интегрирования на сетке [231], аналогичное сетке для DFT-интегрирования, но в более гибкой форме отнесения зарядов – в виде перекрывающихся (fuzzing) полиэдров Вороного [242] с частичным учётом симметрии [243]. Эта модификация критиковалась Попелье [225], как отказ от изначального разделения электронной плотности и введение пространственнх границ атомов, т.е., шаг В сторону пространственноориентированных методов. Модифицированная схема Стоуна реализована в виде пакета GDMA [231]. Это усовершенствование требует значительного времени счёта, в первую очередь, для диффузных функций. Для твердотельного случая необходимость в подобной модификации расчёта АММ невелика, поскольку избегают использования в кристаллах диффузных функций, к которым и применяется модифицированный алгоритм [231]. Попелье указал на более серьёзные проблемы РМА методов при переходе к плоским волнам [225].

Многие из проблем переносимости АММ между разными молекулами пептидов в методе Стоуна, были подняты и обсуждалась в работах Прайс и колл. [235,244,245]. Они актуальны и сегодня для широкой серии органических молекул, а потому заслуживают более подробного анализа, чем представлен ниже. Авторы предположили, что первая проблема - изменение электронного состояния отдельных групп (как O=C-N) и зарядов вследствие изменения конформации (например, вслествие переаспределения зарядов по механизму гиперконьюгации в плоской модели дипептида) - может потребовать в дальнейшем эмпирических поправок, то есть, выхода за рамки обычного РМА. Решение второй важной для РМА проблемы – учёта поляризуемости групп с изменением конформации - было предложено и протестировано с помощью распределённых поляризуемостей [235]. Проблема более широкого применения распределённых поляризуемостей связана с необходимостью использования базисов высокого качества, что часто невозможно и теперь. Авторы [235,245] предполагали, что не водородная связь (ВС) является основной проблемой для переносимости, а зависимость АММ от 1-4 торсионных углов. Применимость AMM сравнивалась между тремя конформерами N-

ацетилаланина-N'-метиламида (NAAla) И конформерами Nчетырьмя ацетилдиглицида-N'-метиламида (NAdGlu) [235]. Авторы [235] критиковали заключение о переносимости зарядов из монопептидов на полипептиды, данное в работе Пульмана и колл. [246], из-за ограниченных отличий между тестовыми фрагментами (Lys, Asp, Tyr, Gln) и тренировочной молекулой. Они пришли к выводу об приемлемой точности предположения о переносимости АММ, полученных из дипептидов [235,244] в согласии с работой [247]. Работая с дипептидом из одинаковых исходных аминокислот (диглицид), авторы не рассматривали усложнение в обычных смешанных полипептидах, связанное с разделением заряда между звеньями разных кислотных остатков И соответствующий этому возможный сдвиг всех моментов, считая такое влияние несущественным [235] или нейтрализуя разницу зарядов при переносе из кристаллической фазы без обсуждения деталей (меняя заряд только атома Са между пептидными остатками), как в их более ранней работе [244]. Там были оценены ненулевые заряды фрагментов в дипептидах, но их влияние было оценено как крайне слабое. Как существенная была выделена лишь «основная» ошибка, быстро падающая с расстоянием от атомов, при расчёте ЭПО без учёта изменения торсионных углов (относительно геометрии дипептидов в кристаллической фазе) возле протона амино-группы с ошибкой 7-27 кДж/моль и чуть меньшей у карбонильного кислорода (9-17 кДж/моль, обе точки на расстоянии 2.06 Å от атомов). Эта ошибка от эффекта поляризации атомов основной цепи боковой цепью возле атома азота снижается от 0-10 кДж/моль (3.44 Å) до 0-3 кДж/моль (8.44 Å). В этой работе поляризация атомов основной цепи атомами боковой цепи рассматривалась с базисом 3-21G без поляризационных функций, поэтому эффект мог быть занижен [244]. Но более ионная структура с 3-21G (средние заряды $Q_0^0(C)$ $= 1.050 \ e, \ Q_0^{0}(O) = -0.917 \ e$ по группе дипептидов с боковыми ветвями, образующими спираль, табл. 1 из сс. [244]), по-видимому, меньше влияет на ЭПО на больших расстояниях от молекулы. Для сравнения, применение 3-21G и 6-31G** привело к сравнимым ошибкам на поверхности ЭПО около NAAla или NAdGlu, существенно удалённой от молекулы (1.4 Å над ван-дер-Ваальсовой поверхностью) [235]. Обычно приводящий к высоким малликеновским зарядам базис 3-21G может быть причиной того, что заряд (± 1) был полностью сосредоточен на боковой цепи и

не влиял на заряды атомов основной цепи. Учёт заряда монопептидного фрагмента (остатка) –NHRCHRCO- позже был изучен Сокальским и колл., которые показали важность сохранения корректного зарядового баланса на отдельных остатках, если AMM и заряды переносятся из произвольной библиотеки пептидов [248] (см. ниже). Заряды, рассчитанные на XФ и B3LYP уровнях с базисом 6-31G**, которые распределяли (по остаткам) Сокальский и колл. (-0.0463, -0.0358 *e* на Ala и Gly, соответственно), были того же порядка, что и в работе [245]: +0.046, +0.075, and +0.042 *e* (базис 3-21G) на N-метилированных остатках Gly, Val и Leu, где последствия нейтрализации зарядов остатков не оценивались. Возможно, что различие оценок влияния остаточных зарядов фрагментов является следствием разных схем оценки AMM по Стоуну и в КАММ.

Одним из вариантов схемы Стоуна в описании влияния растворителя является метод эффективных потенциалов фрагментов (EFP) [7, 95], реализованный в пакетах Firefly [249] и GAMESS [250]. Метод позволяет включать АММ до третьего порядка в декартовом представлении, которые можно рассчитать в рамках самого пакета.

2.1.1.3 Метод КАММ

В рамках последнего метода (КАММ) Сокальского [227], оперирующего с декартовыми координатами и только атомными центрами (без центров связей), знание элементов матрицы плотности P_{rs} , описывающей связи с соседними атомами, необходимо для последовательного построения АММ m_c^{klm} из зарядов Z_c и АММ m_c^{klm} низших порядков того же самого *c*-атома:

$$m_{c}^{klm} = \delta_{ac} Z_{a} u_{c}^{k} v_{c}^{l} w_{c}^{m} \sum_{r \in c} \sum_{s} P_{rs} \left\langle r \middle| u_{c}^{k} v_{c}^{l} w_{c}^{m} \middle| s \right\rangle - \sum_{k' > 0l' > 0} \sum_{m' > 0, (k', l', m' \neq k, l, m)} \sum_{m' \in c} \left(\sum_{k' \in c} \left(\sum_{k' \in c} \frac{k}{k'} v_{c}^{l} w_{c}^{m'} w_{c}^{m'} v_{c}^{m'} w_{c}^{m'} w_$$

где декартовы координаты $(u, v, w) = (x, y, z), {k \choose k'}$ - биномиальные коэффициенты. Из выражения (2.6) вытекает «кумулятивность» подхода – все АММ данного атома высокого порядка строятся из его же АММ более низких порядков. Как и в случае РМА Стоуна, при неизвестных величинах P_{rs} в (6) или P_{12}^{g} в выражении (2.10) ниже, которые можно получить только ИЗ прямого расчёта, нельзя экстраполировать величину КАММ для аналогичной системы. Данный подход не ограничен одним способом разнесения электронной плотности по атомам, хотя до 1992 г. применялось только малликеновское отнесение [218–221]. Автор показал необходимость использования помимо зарядов и КАММ высших порядков для количественной оценки ЭПО как с лёвдинскими [217] и малликеновскими [218-221] зарядами, так и с зарядами, оцененными из ЭПО (PDC или ESP типов заряды) [248,251].

Поскольку КАММ зависят от элементов матрицы плотности P_{rs}, то метод является базиснозависимым. В случае молекулы HCN в рамках КАММ метода [251], переход между базисами 6-31G* и 6-311G(2d/2p) с малликеновской схемой привёл к резкому изменению атомных зарядов и диполей (со сменой заряда компоненты m_C^{001} диполя на атоме С), хотя молекулярный диполь HCN изменился несущественно. В случае СО, крайне чувствительной к учёту корреляции, с малликеновской схемой переход между базисами 6-31G* и 6-311G(3d) существенно изменяет все АММ, но поскольку расчёт был выполнен на уровне ССП ХФ, то диполь СО (-0.130 а.е. \rightarrow -0.088 а.е.) так и не приближается к экспериментальной величине (0.057 а.е. [252]) [251]. Для НСК было проверено поведение при изменении ССП ХФ уровня расчёта на КВ (с однократными и двукратными возбуждениями или CISD), что привело к умеренным изменениям в величинах КАММ и улучшению согласия с экспериментальной величиной диполя HCN. При смене X $\Phi \rightarrow$ CISD с базисом 6-311G(2d/2p) изменение составило 6.8%, что близко к аналогичному сдвигу при другом выборе зарядов для схемы КАММ (подгонка зарядов к ЭПО) и базисе 6-31G* (6.4%) [251].

Наиболее полные наборы базисов (до 6 типов для N_2 и CO) были изучены в работе для оценки вкладов электронной корреляции (на уровне CISD, CAS, MP3, MP4SDTQ) в молекулярные моменты (до октуполя), рассчитанные через КАММ. Сами КАММ в явном виде приводились только для LiH и вместе с графическими результатами обрезания КАММ по разным порядкам для расчёта ЭПО на оси C_2H_2 [227]. При учёте электронной корреляции на уровне конфигурационного взаимодействия с одно- и двухкратными возбуждениями (CISD) при базисе 6-311G(3d,2p) изменения КАММ в LiH не превышали 10 % относительно

некорреллированных величин и были того же порядка, что и изменения молекулярных моментов. Например, для LiH по абсолютной величине КАММ изменения составили -8.5 % для заряда (m^{000}), 1.4% (Li), -6.7% (H), -2.3% (LiH) для компонент m^{001} диполя, 2.5% (Li), -5.2% (H), 9.1% (LiH) для компоненты m^{200} квадруполя.

До начала обсуждения в литературе зависимости АММ (и КАММ) от конформационных углов [234,235,244,245] автором [253] была составлена библиотека КАММ (до квадруполя) для ряда 28 молекул аминокислот. В более позднем приложении метода КАММ к циклическим производным аминокислот аланина и глицина типа (Ala)_{6-x}(Gly)_x, x = 0, 2, 4, была тестирована переносимость АММ (до октуполя), рассчитанных на тестовых молекулах двух типов – либо аналогичных циклических производных, либо более широкой библитотеки производных аминокислот (Glu, His, Lys и Arg), включая заряженные фрагменты [248]. Между похожими циклическими производными (Ala)_{6-x}(Gly)_x (различие в зарядах отдельных кислотных фрагментов в тестовой и исследуемой системах не превышало 0.0068 е) ошибка в ЭПО при перенесении АММ уменьшалась до 6 % (с учётом членов до показателя R^{-4} в энергии взаимодействия) для разных типов циклических молекул (x = 0, 2, 4) с корректировкой до квадруполя включительно. Скорее неудачей окончилась попытка улучшить ОМНК разницу (уже выше показателя R^{-1} в энергии взаимодействия) с ошибкой одного порядка около 16-42 % (различие в зарядах 0.036-0.046 е отдельных кислотных остатков Ala, Gly) при рассмотрении тестовых молекул ИЗ библитотеки аминокислот. Четыре предложенных схемы коррекции зарядов привели к уменьшению ошибки только на уровне взаимодействия заряд-заряд, но более высокие члены энергии взаимодействия не удалось описать по КАММ схеме при коррекции только зарядов, а из них – АММ по выражению (8). Такое различие зарядов даже атомов (фрагменты указаны в [248]) одного элемента (во втором знаке), как во втором случае работы [248], между разными оптимизированными конформерами дипептида аланина является вполне типичным, как следует из результатов рассмотрения в рамках метода Стоуна [245]. Это указывает, что проблема согласования зарядов пептидных остатков для переносимости АММ между пептидами будет возникать при использовании любых библиотек данных.
2.1.1.4 Методы РМА с ограниченными порядками АММ

Переопределённость полной системы AMM хорошо известна [254] и представляет одну из проблем схем PMA для расчёта ЭП и ЭПО, для решения которой предлагаются возможные способы обрезания AMM высших порядков и сохранения наиболее важных AMM низших порядков. Один из подходов к выбору минимального числа AMM (вместе с зарядами), достаточного для описания ЭПО возле изолированной молекулы, является чисто комбинаторным [3,254]. Делаются оценки доли включаемых в описание AMM от их полного набора [3], достаточной для относительно малой ошибки описания ЭП, напр., 0.7 ккал/е, вокруг молекул аминокислот из 19-25 атомов [254]. Текущей задачей можно считать поиск алгоритмов, которые позволили бы перейти к менее чем 2N моментам (вместе с зарядами) при N атомах в молекуле [3].

Число используемых центров может существенно превышать N в методах, ориентированных на подгонку только АММ нулевого порядка из условия описания ЭПО – зарядов (ESP или electrostatic potential charges) - на достаточно плотной сетке рядом с изучаемой системой. Если число требуемых зарядов для воспроизведения ЭПО ограничено только числом *N* атомных центров, то формально такая система зарядов может использоваться и для экстраполяции для новой системы, поэтому этот случай рассмотрен в следующей части. При больших N силовым полем CHELPG атомные заряды подгоняются на сетке точек, расположенной между поверхностями с общими атомным центром, ограниченными атомным ван-дер-Ваальсовым радиусом и радиусом 2.8 Å [255] или, по крайней мере, радиус сеток должен превышать ван-дер-Ваальсов (вдВ) радиус в 1.2 раза. Для тестирования могут сравниваться величины ЭПО и на сферах с превышением вдВ) радиуса в 1.5 и 2 раза [233]. Увеличение числа точек на порядок в последней работе [255] по сравнению с изначально предложенной CHELP сеткой В модели [256,257] позволило обеспечить гладкость рассчитываемого потенциала относительно конформационных поворотов молекулы. Из-за большого числа требующихся точек более экономным оказался способ подгонки атомных зарядов К величинам, позволяющим описать

молекулярные мультипольные моменты до октуполя [68] или квадруполя (только с атомными центрами для зарядов [258] или сеткой зарядов возле каждой атомной позиции [259]), а не ЭП. Наиболее распространённой техникой для подгонки зарядов и АММ стал метод множителей Лагранжа, начиная с применения для подгонки зарядов в моделях ESP [260], CHELP [256,257], CHELPG [255], RESP [261], в более поздней модели REPEAT [262], а также для воспроизведения ЭПО [68,258]. или молекулярных мультипольных моментов Недостаточность представления только центральных мультипольных моментов ДЛЯ воспроизведения поля и потенциала отмечалась Шпакманом [226]. Тем не менее, такой MDC подход оказался удовлетворительным в работе [258]. Гиллом и соавторами [258] была использована идея аппроксимации молекулярных мультипольных моментов (МММ) зарядами, чтобы получить минимальный набор MMM, подгоняя их разложениями по атомным зарядам и гармоникам соответствующего порядка. Данный набор зарядов, подогнанных под описание мультипольных моментов (общепринятое обозначение MDC для этого типа зарядов), должен описывать как можно больше компонент МММ. Число зарядов может быть равно или меньше числа описываемых МММ. В рамках данной модели авторы показали более аккуратное описание ЭПО по сравнению с рядом известных способов представления зарядов (CHELPG, NPA. AIM. RESP. MK. Малликеновские заряды и др.) над и под плоскостью симметрии метанола на уровне B3LYP/6-31G(d) и в плоскости нитробензола (CHELPG и Малликеновские заряды) на уровне $X\Phi/6-31G(d)$ вместо иллюстрации величин только MMM [68]. Преимущество данного метода по сравнению с натуральными (natural population analysis (NPA) по [223,224]) и малликеновскими зарядами было более очевидно для нитробензола. Но в этом случае физический смысл зарядов утерян, а, именно, заряды, оцененные из мультиполей (MDC) атомов N, O, C(-N), C (в параположении относительно -NO₂ группы), оказались равны -0.800, 0.018, 3.247, 2.799 е, соответственно. Анализ зарядов (малликеновские, гиршфельдовские, NPA, GAPT, CHELPG, AIM и др.) с акцентом на атомы Н и С на хартри-фоковском уровне выполнялся Вибергом и Рабленом [263], а использование зарядов в рамках разных схем и АММ низших порядов (до квадруполя) для построения силовых полей подробно описывалось Сиплаком [264].

Вместо метода множителей Лагранжа Ципер и Бурке [265] предложили свой подход минимизации числа атомных мультипольных моментов изолированной молекулы. Им стало решение системы линейных уравнений методом minimal atomic multipole expansion (MAME) [265] с учётом мультиполей (до квадруполей) тех неподелённых атомных пар, которые вытекают из льюисовской модели молекулы. Метод основан на выделении вокруг молекулы изоповерхности, соответствующей достаточно большой доле ЭПЛ, зарядом вне которой можно было бы пренебречь. Тогда потенциал, создаваемый на данной поверхности, считается созданным только мультиполями, находящимися внутри данной поверхности. Из соответствующей линейной системы уравнений, отвечающих минимуму разности точного и приближённого ЭП на изоэлектронной поверхности, определяются АММ и заряды, находящиеся внутри данной поверхности.

Дополнительные центры связей (помимо атомных центров) были введены только для небольших молекул, таких, как H₂O, H₂, HF, F₂, CO [68]. В последней работе на наборе из 31 молекулы и нескольких пептидов, рассчитанных на DFT/BP/TZ2P уровне, в функционал, зависящий от разности подгоняемых и рассчитанных АММ (отдельный множитель Лагранжа для каждого порядка до октуполей), был введём экспоненциальный множитель (*w*_{A,s}), демпфирующий вклады удалённых соседних атомов (по сравнению с ближайшим атомом) и «локализующий» АММ. Этим масштабированием и формой функционала (от разности АММ) работа [68] и отличается от похожего (но много более раннего) подгонки АММ (до квадруполей включительно) для набора из 24 молекул на уровне XФ/6-31G**. В этом случае AMM были введены в оптимизируемый функционал от разности ЭПО [266]. Автор представил доскональное сравнение 7 вариантов подгонки от только зарядов до всех АММ вместе (заряды, диполи, квадруполи). Акцент сделан на связевые диполи, потому что уже на уровне «заряды плюс диполи» достигается ОМНК менее 3 %. Обе системы диполей, строго по связям или без ограничений, привели к хорошему направленных описанию ЭПО молекул. К проблемным местам данной работы можно отнести лишь сетку точек, начинавшуюся слишком близко, прямо по сферам ван-дер-Ваальсов радиуса, хотя рекомендуется его превышение в 1.2 раза [256,257]. Более подробно влияние дополнительных центров для центров связей и их положения

обсуждалось для РМА и РМА/АІМ подходов Жубером и Попелье (см. ниже, [213]). Возможности представления ЭП с повышения качества использование малликеновских зарядов при условии расчёта заряда по отдельным связям атома была показана В рамках расщеплённого метода выравнивания электроотрицательностей [267]. Применение данного расщеплённого (по связям) метода было более полно охарактеризовано для цеолитов с применением Гиршфельдовских зарядов [268].

Попытка использования ограниченного диполями влияния внешнего потенциала от MMX на KM часть системы была проиллюстрирована на примере пар простых молекул воды и воды-формамид [269]. Меняя в паре местами обе молекулы как KM и MMX части авторы показали случаи, когда по геометрическим причинам атомные диполи должны учитываться в MMX части для корректного описания поляризующего влияния на KM подсистему.

Анализ проблем применения Гиршфельдовской концепции зарядов к молекулярным системам выполнялся многими авторами ([270] и ссылки в ней). В случае неионных систем (и молекул, и твёрдой фазы) для ряда атомов нельзя описать стандартное состояние (по Гиршфельдеру) в рамках только одного электронного состояния, как требуется в рамках оригинальной версии [271]. Другую задачу - произвольный выбор начального стандарта (проатомов в промолекуле) - было предложено преодолеть итерационным путём в работе Бутлинка и др. [204], которые использовали целевую функцию (GF) Парра и др. [270], взятую из теории информации:

$$GF = \int \rho_A(r) \ln(\frac{\rho_A(r)}{\rho_A^0(r)}) dr + \int \rho_B(r) \ln(\frac{\rho_B(r)}{\rho_B^0(r)}) dr$$
(2.7)

для образования молекулы *AB*, и ввели функцию формы (или нормированной плотности $\sigma_A = \rho_A / N_A$) для строгой связи с выражением по теории информации. Близкий к (2.7) функционал GF был получен Уитли и Лиллестолен [10,205] совместным решением уравнений для сферически-усреднённой плотности атома $\langle \rho_a(r) \rangle$ (2.8) и его веса $w_a(r)$ (2.9) в общей электронной плотности $\rho(r)$:

$$w_{a}(\mathbf{r}) = \langle \rho_{a}(\mathbf{r}) \rangle$$

$$\rho_{a}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \times (w_{a}(\mathbf{r}) / \Sigma_{i} w_{i}(\mathbf{r}))$$
(2.8)
(2.9)

Такое решение (Iterative Stockholder Approximation или ISA) оказалось независимым от выбор стандарта для проатомов и получило наибольшее распространение. Оно применено как тест в методе эффективных потенциалов фрагментов (EFP) [272], в пакете CRYSTAL14 [273], послужило основой для методов Basis Set-ISA (BS-ISA) [233], Gaussian Iterative Stockholder Approximation (GISA) [272], Minimal Basis Iterative Stockholder (MBIS) [274], метода ISA-Pol для локальных поляризуемостей [275] и др.. ISA вариант Уитли и Лиллестолен [10,205] (вместе с традидионным Гиршфельдеровским) был использован Манцем и др. [206,207], учитывая АММ до квадруполя, для расчёта по наиболее широкому набору объектов из приводимых в литературе, содержащего твердотельные и пористые объекты, а потому представленного в части 2.1.3.4.

Применение итерационной схемы [204] к молекулам и радикалам с ненулевым спином было показано в более поздней FOHI модели [209] в рамках Гиршфельдовского распределения ЭПЛ и GF (7). Работа [209] расширила число моментов до включения диполей и была протестирована сравнением на уровне теории UB3LYP, UMP2, UCCSD (базис aug-cc-pVTZ для UMP2 и UCCSD и 6-31G, 6-311++G** для UB3LYP) и с двумя эскпериментальными распределениями спиновой плотности. Был сделан вывод о корректной, но преувеличенной спиновой заселённости с FOHI моделью. В её поздней FOHI-D модификации [208] расчёт зарядов и диполей выполнялся независимо. Однако, последняя часть процедуры (расчёт диполей) оказалась базисно-зависимой, что снижает преимущества Гиршфельдовского распределения. Авторы не сравнили новый вариант FOHI-D для случая с ненулевым спином [208]. Переносимость FOHI и FOHI-D атомных зарядов между системами аналогичного состава не была исследована, поскольку сравнение ЭПО возле молекул проводилось через подгонку сетки ESP зарядов на поверхностях вне ван-дер-Ваальсовых радиусов при распределении ЭПЛ согласно применяемым IH, ISA, FOHI, FOHI-D методам [208].

2.1.1.5 Методы РМА на базе полуэмпирических методов

моделей АММ, построенных Разработка ПО результатам расчёта полуэмпирической ЭПЛ, велась с момента появления полуэмпирических методов. PMA К ЭПЛ, Первые схемы были применены рассчитанной именно полуэмпирическими методами, такими как расширенный метод Хюккеля (ІЕНТ) [276] или CNDO [276,277]. В последней работе рассматривалась схема РМА для произвольной ЭПЛ с акцентом на слейтеровские АО в декартовом представлении, как и последующая схема, использованная авторами в пакете CRYSTAL [182] (см. часть 2.1.2.1), а применена была к ЭПЛ, рассчитанной на CNDO/2 уровне [277]. Анализировались четыре варианта распределения ЭПЛ, в том числе, с выделением АММ валентных электронов и учётом внутренних оболочек в виде зарядов, отнесённых к положению ядер. Такая схема оказалась самой неудачной из четырех, что отражает особенность ЭПЛ, рассчитанной полуэмпирическими методами, соответствующие модели взаимодействия AMM которой, как правило, описываются в рамках некулоновской ЭЭВ с положением центров зарядов в точках, не совпадающих с ядрами. Но эта особенность полуэмпирической ЭПЛ не является принципиальной с точки зрения точности, что было показано в работе [277] с использованием системы «атомных» центров, отличных от ядер, например, областей, отвечающих обращению в ноль их диполей.

Предпочтительность возможностей IEHT относительно CNDO схемы на уровне описания атомных квадруполей [276] может представлять интерес для современных работ, посвящённых мультипольному представлению полуэмпирической ЭПЛ с целью молекуляно-механического описания сложных систем в рамках КМ/ММ подходов. Из опубликованных в этом направлении работ заслуживает упоминания использование приближения NDDO с базисами, ограниченными s-, p- и d-функциями и оценками AMM до квадруполя включительно [278]. Показано, что полученные ЭПО коррелируют с ЭПО, рассчитанным MP2 и B3LYP методами. При этом вполне удовлетворительная корреляция получается независимо от выбора любого из предложенных трёх способов её расчёта по тестовому набору точек на поверхности Конолли вокруг шести разных молекул.

Такой же верхний порядок АММ до квадруполя оценен в работе, развивающей

собственное представление геминалей, построенных из АО функций *s*- и *p*-типов также с использованием серии полуэмпирических (AM1, PM3, MNDO, NDDO) приближений [279,280]. Для неполярных молекул C_nH_{2n+2} метод с применением AMM в NDDO версии показал себя как линейно масштабируемый, т.е., характеризуемый линейным ростом времени расчёта при увеличении молекулы. Возможно, что необходимость точного учёта дальнодействующих членов (на расстоянии более 20 Å) в более полярных молекулах такой показатель незначительно ухудшит, данная версия обеспечивает но отсутствие систематической ошибки в оценке теплот образования упомянутых молекул относительно ССП MNDO версии и выигрыш более чем на 2 порядка в скорости по сравнению с локальным ССП подходом. Последний метод в геминальном представлении был применён к описанию АММ одномерных цепочек (Н, С атомов и LiH) [281] и представляет интерес для полупроводниковых кристаллов.

2.1.2. Методы РМА для твердотельных систем

2.1.2.1 Метод РМА по Саундерсу

Схема распределённого мультипольного анализа (РМА) Саундерса и колл. [182] является продолжением малликеновской схемы распределения ЭПЛ. Поэтому следует отметить разное определение схемы отнесения зарядов в РМА Стоуна (перенос к ближайшему соседему центру) [6] по сравнению с методом Саундерса (малликеновское разделение электроннной плотности пополам между двумя соседними центрами) [1]. Она отвечает разделению зарядовой плотности, образованной перекрыванием орбиталей соседних атомов, пополам между двумя соседними атомными центрами [218–221]. В рамках метода, используемого в пакете CRYSTAL и в данной работе, выражение для AMM $Q_L^m(A)$ данного кристаллографически независимого атома A в периодической бесконечной решетке имеет вид [182]:

$$Q_{L}^{m}(A) = \sum_{\lambda} \sum_{1} \sum_{2} \sum_{g} P_{12}^{g} \int \chi_{1}^{0}(r) \chi_{2}^{g}(r) N_{L}^{m} X_{L}^{m}(r,A) dr$$
(2.10)

где L и *m* являются, соответственно, порядком гармоники и проекции AMM, P_{12}^{g} –

элемент матрицы плотности, χ_i^j – *i*-атомная орбиталь в ячейке, смещённой на *j*вектор, коэффициенты $N_L^m = (2 - \delta_{m0}) \times (L - /m/)! / (L + /m/)!$, δ_{m0} – дельта-функция, выражения ненормированных полиномов $X_L^m(r, Ai)$ Лежандра $X_L^m(r, A)$:

$$X_L^m(r, A) = \Sigma_{(t, u, v)} D_L(t, u, v) (x - X_A)^t (y - Y_A)^u (y - Z_A)^v$$
(2.11)

соответствуют ненормированным полиномам $X_L^m(A, i)$ Лежандра, взятых из [282] в декартовом представлении (табл. Б26). Более сильная локализация AMM в твёрдом теле [222] существенно существенно компенсирует тот недостаток, что в методе Саундерса и колл. [1] затруднено применение слишком диффузных функций, которые приводят к катастрофически большому числу областей перекрывания и сбою. В силу использования AMM в пакете CRYSTAL как вспомогательного инструмента для замены двухэлектронных интегралов на одноэлектронные, в литературе редко рассматривалось поведение AMM относительно качества базиса [28,38,39,187], типа DFT функционала [38,187]. Изучалось влияние выбора базиса на заряды, заселённости связей [273,283–286], индексы локализации функций Ванье [287] и ЭПО [28,38,39]). Более подробно изучалась геометрия и относительная стабильность полиморфных форм цеолитов в расчёте на единицу SiO₂ [28,38,39,187,273,283,284,286,288].

2.1.2.2 Метод КАММ

Известно применение метода КАММ к цеолитам для выясненния роли электростатики в понижении барьеров активации процессов протонирования пропилена [289], ацетилена (с образованием –O-CH=CH₂) [290] при замещении Si/Al на уровне кластерной модели размеров 2T (при переходе от активного центра H₃Si-O-SiH₂-OH к H₃Si-OH-AlH₂-OH) [290] или 3T (при переходе от активного центра X₃Si-O-SiH₂-O-SiX₃ к H₃Si-OH-AlH₂-O-SiX₃, X = H, OH) [289], вписанным в разных положениях в решётке ZSM-5. Были учтены AMM до квадруполей выделенной зоны цеолита [290], взаимодействующей с активным центром, либо до суммарного 4-ого порядка обоих атомов [289]. Однако, размеры зоны не уточнялись. Без учёта вклада периодического кристаллического поля в точках с максимальным понижением барьеров активации (на стенке основного канала) электростатические взаимодействия доминировали в величине уменьшения барьеров.

2.1.2.3 Метод Хансена-Коппенса

Извлечение АММ из данных РС анализа по формализму Хансена-Коппенса с помощью пакетов MOLLY [110], XD [291], было продемонстрировано для цеолита натролита [185], берлинита [292], алюмодигидрофосфата аммония [293], Ala-Ser-Ala трипептидов [294]. Предшественником MOLLY можно считать пакет VALRAY Стюарта [295], базирующийся на собственном построении АММ автором [296]. Авторы работы [294] пришли к выводу о возможной переносимости АММ (до октуполя) с лучшими перспективами для углеродных атомов основной цепи, но менее надёжной для N и H атомов, из которых проблема оценки H-параметров по деформационной плотности PCA традиционна, а, кроме того, оба N и H атома участвуют в ВС. Заметим, что АММ водородов H(C) оценивались до диполей, кроме H(N) амино-группы, где рассматривались и квадрупольные компоненты. Также была показана зависимость зарядов (С, N, O, P) и компонентов октуполя атома С в серине от изменения геометрии [294]. Изменение атомных зарядов и доминирующей компоненты октупольного момента атома α-углерода серина в пептидной цепи трёх фрагментов аланин-серин-аланин было проанализировано относительно торсионного угла по оси α-С – С', находящегося между α-С и атомом азота в серине [294]. Изменение зарядов α-С и С' указывает на важный перенос заряда, вариация компонент октуполя остаётся между 12 и 7 % в интервале угла от -50 до 150°.

Сложности сравнения AMM, оцененных по Хансену-Коппенсу и AMM в рамках других схем, вытекают из зависимости коэффициентов сжатия-расширения сферической (к) и асимметричной (к') компонент ЭПЛ валентных орбиталей отдельных атомов от зарядного состояния атома. Общие трудности их оценки (к, к') обсуждаются в работе [297]. По сравнению с AMM, рассчитанными из традиционных слейтеровских AO, изменение квантового числа *n*_l (показатель

радиальной переменной для слейтеровской AO) в обработке [110] описывается эффективными величинами для элементов разных периодов, которые приводят к дополнительному масштабированию подгоняемых AMM. В применении метода Хансена-Коппенса рассматриваются, как правило, наиболее значимые компоненты. Например, для описания ЭПЛ в трипептидах на $C(sp^2)$ имеют значение лишь компоненты P_{20} , P_{33+} , а для $C(sp^3) - P_{31-}$, P_{31+} , P_{33+} [298]. Как результат, величины AMM имеют эффективное значение, и физический смысл имеет величина ЭПЛ, соответствующая данному набору AMM. Поэтому сравнение рассчитанных AMM с экспериментальными, полученными из подгонки данных PCA [110], возможно в смысле относительных величин AMM после перехода к атомной системе координат, принятых в PCA и отличающейся от таковой в PMA. Случай цеолита натролита [185], AMM которого были оценены, обычно сравнивается как тестовая система с данными приближённых методов только по зарядам [207].

При сравнении экспериментальных атомных зарядов, объёмов и дипольного момента п-нитроанилина, полученные с пакетами TOPXD [297], с рассчитанными на уровне ХФ и DFT, была показана необходимость к-масштабирования теоретических величин и для ХФ, и для DFT величин для того, чтобы достичь согласия.

2.1.2.4 Fast multipole method (FMM) или быстрый мультипольный метод

Расчёты разными вариантами метода fast multipole method (FMM) [299-302] ориентированы на полимеры [299], нанотрубки и кристаллы минералов [303], дендримеры [304]. Этот метод можно пояснить, рассматривая упрощённое представление системы в виде нескольких зон ячеек, в каждой из которых рассчитываются мультиполи ячеек. Размер ячеек каждой зоны определяется расстоянием от её центра до места расчёта ЭП. Ячейки ближайшей зоны к месту разбиением на расчёта ЭП необходимо уменьшать достаточно мелкие, взаимодействие с которыми учитывается более точно. Удалённые ячейки выбираются более крупными по оценке достаточной скорости сходимости ЭП. Поскольку большие размеры ячеек ограничивают область сходимости мультипольмультипольных взаимодействий, то часть ячеек может быть поделена на меньшие,

что увеличивает область применимости разложения. Разработаны разные варианты FMM, такие как ячеечный (cell FF или CFF) [299,304,305], который был ориентирован на распределения мультиполей (до квадруполей), возникающих при эмпирическом моделировании систем, и методы для мультиполей, появляющихся в DFT расчётах [190,303]. Благодаря линейной масштабируемости расчётов (рост времени счёта линеен относительно числа атомов ~ N), FMM методы постепенно заменяют метод Эвальда (рост времени ~ NlnN). Поэтому мы кратко представили FMM подходы, которые могут использовать произвольные распределения AMM, в том числе, полученные из решения с ПГУ. В качестве примера в периодическом варианте pGvFMM [303] рассматривалась NaCl с суперячейками до 512 атомов и нанотрубки (10, 10). На сегодняшний день известен единственный случай применения FMM к цеолитам [306].

2.1.3 Методы экстраполяции АММ для новых систем

Из методов РМА для произвольной молекулы, частично представленных выше, нам неизвестны такие, которые позволяют оценить без непосредственного решения электронной задачи влияние изменения геометрии или других параметров атомов молекулы на величины элементов матрицы плотности P₁₂^g. Исключение составляют приближения для матричных элементов в рамках полуэмпирических подходов [277] или, напр., SLG-MINDO/3 подход, позволяющий рассчитать полную систему АММ с помощью введения специального зарядового распределения [279], Однако, в случае кристаллической ионной структуры, такой, подобной усугубляется как цеолиты, сложность оценки влиянием дальнодействующих сил на величины P_{12}^{g} . Например, различная деформация электронной плотности по данным PCA (степень поляризации ЭПЛ вдоль Si-O и Al-O связей) была показана в изоморфных натриевой и кальциевой формах (натролит и сколесцит, соответственно) цеолита типа NAT [307]. При этом поведение изолиний ЭПЛ качественно отличается от такового в изолированных молекулярных фрагментах, моделирующих данные цеолитные структуры [307]. Поэтому решение по экстраполяции АММ для новых систем на основании выражений (2.1) и (2.6) выглядит ненадёжным. То есть, необходимость обращения

к матрице плотности представляет первое важное ограничение в оценке AMM, преодолеть которое невозможно без прямого численного расчёта.

Алгоритмы альтернативных методов, которые не требуют прямого КМ расчёта мультипольных моментов для новой геометрии, а только их экстраполяции или тестирования по данным для ЭПО по геометрии серии тестовых систем, можно разделить на четыре группы: 1) построение простых аналитических функций зависимости AMM по очевидным координатам типа конформацонных углов для тестовых систем [koch1]; 2) кригинг-метод [11] с использованием нейронных сетей на базе многослойного перцептрона [308]; 3) параметризация атомных параметров в терминах методов выравнивания электроотрицательностей (EEM и SQE), зарядов (QEq) или аналогичных им методов; 4) параметризация атомных зарядов при минимизации целевой фукции из теории информации.

2.1.3.1 Построение аналитических функций зависимости AMM от конформационных углов

Первые детальные исследования зависимости АММ от межатомных координат (конформацонных углов, напр.) были выполнены Прайс и др., начиная от пептидов и амидов [245] и расширяя класс объектов до дипептидов [235], [244], Кохом и др. [99], [309], использовавшими для описания разложения по функциям синуса и косинуса от углов, кратных $n\varphi$, n = 1, 2, Данный подход, по-видимому, может быть продуктивен для относительно простых молекул. Рассматривая фиксированные геометрии молекул, авторы [245] показали, что АММ могут быть с незначительной ошибкой использованы для другой органической молекулы. Во всех случаях компоненты AMM преобразуются В систему координат, соответствующую положению рассматриваемого атома.



Рис. 2.1. Молекулы акролеина, этанола и диглицина [310], [309].

Однако, изменение конформации всей молекулы при сохранении геометрии локального окружения атома может качественным образом изменить его AMM как при ab initio моделировании [245], [99], [309], так и по результатам анализа электронной плотности методами РСА [294]. Степень изменения АММ, например, квадруполя атомов, образующих двойные связи в акролеине H₂C3=C2H-HC1=O (Рис. 2.1) [311], относительно угла поворота 9 по единственной связи одинарной C2-C1 в данной молекуле, различна для атомов С, образующих C3=C2 связь, с одной стороны, и для С1 атома, образующего С1=О связь, с другой стороны (рис. 2.1). Квадруполи С и О атомов отличаются по знаку - положительный для О и отрицательный для С - и отвечают разным пространственным моделям: сплюснутого (С) и вытянутого (О) эллипсоидов. Обладающие большей абсолютной величиной квадруполи атомов C3=C2 связи резко изменяются при 9 повороте, тогда как квадруполи С1 атома С1=О связи практически не изменяется. Величина О квадруполя меняется относительно слабо и существенно меньше по абсолютной величине, чем квадруполи атомов С3=С2 связи. В подобной ситуации можно говорить о разной степени локализации квадрупольных моментов атомов С=С связи и С атома С=О связи. Их отклик на изменение положения соседей качественно разный и указывает на разную зависимость величины квадруполя от окружения. Их отклик на изменение положения соседей качественно разный и указывает на разную зависимость величины квадруполя от окружения. Общий вид Фурье-разложения для подобных моментов (2.12):

$$Q_L^m = \sum_k b_k \cos(k\theta), \text{ когда } (L+m) \text{ чётная, } \sum_k b_k \sin(k\theta), \text{ когда } (L+m) \text{ нечётная } (2.12)$$

был использован и в других работах группы [311]. В более сложных случаях (этанол на рис. 2.1) коэффициенты могут быть зависимы от второго угла:

$$Q_L^m = \sum_k b_k(\vartheta_1)\cos(k\vartheta_2), \text{ korda } (L+m) \text{ чётная, } b_k(\vartheta_1) = \sum_n a_{kn}\cos(n\vartheta_1) \qquad (2.13)$$

Особенно серьёзные изменения АММ связаны с поворотом в конформацию, в которой появляются водородные связи [245]. Подобное изменение АММ было показано для целого ряда органических молекул. В последней работе исследовались две основные модели с точки зрения переносимости АММ, рассчитанных на XФ/3-21G уровне, между молекулами: ATOM (использование величин АММ, усреднённых по рассматриваемому широкому набору органических молекул) И PEPTIDE (использование величин AMM, усреднённых ПО рассматриваемому набору только дипептидов с нейтрализацией заряда молекулы, приобретаемого из-за переноса средних зарядов, за счёт изменения зарядов в боковой цепи рассматриваемой молекулы) [245]. Тот аспект, что PEPTIDE модель оказалась систематически лучше, отражает особенность более корректного переноса заряда из ди-, а не из монопептидов в полипептиды, что имеет аналогию в лучшем переносе АММ между кристаллическими системами, чем между кристаллами и молекулами. Возможно, в их случае имеет значение плотность каркаса, с которой, как было показано [312], коррелирует электроотрицательность подобной зависимости цеолитов. Важность электростатической энергии взаимодействия от изменения АММ была показана до октуполя [245], для которых предполагалась единая функциональная форма зависимости от конформационного угла в виде ряда тригонометических функций (2.12, 2.13) с разными постоянными для разных степеней. Во всех случаях зависимость АММ от геометрии молекулы имела существенное значение, хотя, с количественной точки зрения, ошибка использования усреднённых АММ сильно зависит от рассматриваемой системы. В некоторых случаях АММ, усреднённые или фиксированные для единственной ориентации, качественно повторяли поведение точной ЭЭВ [245].

Помимо поиска зависимости AMM от геометрии молекулы в рамках стоуновской схемы предпринималась попытка найти корреляцию относительно структурных факторов и заселённости π –орбиталей р_{π} [313]. Квадруполь $Q_2^0(C)$ на

углероде в замещённых азабензолах (CH)_{6-х}N_х был представлен линейной функцией по результатам ССП расчётов

$$Q_2^{0}(C) = a - bp_{\pi} - cn_N \tag{2.14}$$

где *a*, *b*, *c* – постоянные, n_N - число соседних атомов азота при данном C атоме. C хорошей точностью функция $Q_2^{\ 0}(C) + cn_N$ показала единую линейную корреляцию относительно p_{π} для всех C типов при $n_N = 0$, 1, 2. Других попыток подобного анализа AMM в терминах структурных факторов нам не встречалось.

недостатки По-видимому, данной серии подходов обусловлены параллельным изменением многих AMM одновременно при изменении единственной координаты в сложных молекулах. Это ограничивает применение подобного описания небольшими молекулами. Представленные ниже кригингметоды ориентируются на фиксацию величин АММ при каждом движении системы и составлению базы данных, использование которой развивается в рамках нейронных сетей.

2.1.3.2 Кригинг-метод и нейронные сети

Наиболее распространённым методом оценки зависимостей AMM от межатомных координат для отдельной молекулы в настоящее является Gaussian approximation potential (GAP) метод или кригинг-метод построения тренируемой системы, параметры гауссовых функций которой определяются по известным расчётным данным [11]. Метод относится к линейным МНК семейству. Основная гипотеза кригинг-метода относится к характеру хорошо обусловленной целевой функции $y_j = \sum_k b_k f_k(x_j) + \varepsilon(x_j) = \mu + \varepsilon(x_j)$, например, это характер зависимости ПЭВ (y_j) от выбранных координат (конформацонных углов x_j или др. переменных). Если значения y_i и y_j близки, то близки и входные данные - вектора x_i и x_j той же размерности, что и целевая функция. Близость соответствующих значений y_j оценивается через основное уравнение метода (2.15) в виде корреляционной матрицы:

$$\mathbf{R}_{ij} = \operatorname{cor}(\varepsilon(x^{i}), \varepsilon(x^{j})) = \exp(-\sum_{h=1}^{d} \theta_{h} / x^{i}_{h} - x^{j}_{h} |^{p}_{h})$$
(2.15)

где θ_h , p_h – оптимизируемые параметры ($\theta_h \ge 0$ и 1 < $p_h \le 2$), позволяющие максимизировать функцию правдоподобия (или её натуральный логарифм, как в работе [104]) от серии d параметров (d = 3N - 6, в системе N атомов), которая имеет собственное выражение в рамках кригинг-метода (см., напр. [104]). Таким образом можно построить набор θ_h и p_h параметров, которые минимизируют ошибку предсказания. Наряду с значениями $x^i x^j$ для оптимизации векторов θ_h и p_h , часть векторов xⁱ. x^j используется для контроля качества предсказания. Ошибка оценивается из взаимодействия предсказываемой величины AMM с точными AMM остальных атомов, разделённых хотя бы двумя связями (1-3, 1-4 и т.д.). Авторы в более поздней работе [12] указывают на переносимость параметров (от зарядов до AMM квадруполей, исключая все на атомах водорода, которые не рассматривались), оцененных по кригинг-методике, при описании спиральной формы альфа-декалина. Следует заметить, что для сходимости ЭП по моментам, оцененным с АІМ-критерием разделения электронной плотности по атомам, требуются АММ более высоких порядков (не менее гексадекаполя [2]), чем квадруполь. Поэтому следует считать, что переносимость кригинг-оценок АММ между аналогичными системами пока находится в процессе исследования. Переносимость оценок кинетической энергии атомов [104], традиционно присутствующая в обсуждении в рамках АІМ-деления ЭПЛ, пока не была подтверждена в рамках данного метода. Однако, показана высокая точность предсказания АММ, незначительно возрастающая с порядком (ошибки 0.012, 0.029, 0.030 и 0.040 а.е. для АММ от заряда до октуполя, соответственно, для С и О атомов в молекуле гистидина, предсказания по N атомам немного хуже).

2.1.3.3 Методы выравнивания электроотрицательностей (EEM и SQE), зарядов (QEq)

В качестве конкурентно-способных методов, позволяющих предсказывать заряды и, возможно, ЭПО [232], без расчёта АММ, следует отнести выравнивание электроотрицательностей (EEM), в том числе, в варианте валентно-расщеплённого метода (SQE), атомов твёрдой фазы. Работы Мортира и колл.. [312,314,315] в данном направлении были стимулированы развитием DFT методов, дающих интерпретацию химическому потенциалу μ , электроотрицательности χ и жёсткости η атомов в основном состоянии молекулы с энергией Е и плотностью ρ по Хоэнбергу-Кону [Hohenberg] как

$$\mu = v_{en} + \partial E[\rho] / \partial \rho \tag{2.16}$$

где v_{en} - внешний потенциал для электрона, $E[\rho] = F[\rho] + \int v_{en}\rho dv$, $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, $T \ u \ V_{ee}$ кинетическая и энергия электрон-электронного взаимодействия, соотвественно. В другой форме

$$\mu = \mu^0 + 2\eta \Delta N \tag{2.16a}$$

где μ^0 - химический потенциал атома, ΔN – число электронов, переданное для образования связи. Согласно [315] электроотрицательность системы:

$$\chi = \chi^*_i + 2\eta^*_i q_i + 14.4 \sum_{i \neq j}^n \frac{q_j}{R_{ij}}$$
(2.17)

где χ^*_{i} , η^*_i и q_i – электроотрицательность, жёсткость и заряда *i*-атома. Коэффициент 14.4 был добавлен в более поздней работе с учётом используемых единиц (eV, Å) [316]. Там же, в рамках аналогичного QEq метода было определена электроотрицательность системы с учётом атомного обменного взаимодействия в энергии кулоновского отталкивания электронов J_{ii}^0 на валентной *i*-орбитали и электроотрицательности χ^0_i [316]:

$$\chi = \chi^{0}{}_{i} + J^{0}{}_{ii}{}^{0}q_{i} + \sum_{i \neq j}^{n} J_{ij}q_{j}$$
(2.18)

где J_{ij} - энергия кулоновского взаимодействия электронов на орбиталях і и j. Такая оценка внешнего потенциала для электрона (последний член (2.18)) является более затратной для молекулярной динамики H-содержащих систем, поскольку орбитальная (слэйтеровская) экспонента атома H зависит от его зарядового состояния. Тем самым, требуется итерационное решение, которое затрудняет применение данного метода в молекулярнодинамических расчётах для широкого

класса Н-содержащих объектов. Для цеолитов данный метод был модифицирован в периодическую версию (PQEq) [317]. Позже, Нжо и колл. [318] модифицировали расчёт χ , заменив в последнем члене (2.17) R_{ij}^{-1} на ($R_{ij}^{3} + (J_{ij}^{0})^{-3}$)^{-1/3}, где $J_{ij}^{0} = (J_{ii}J_{jj})^{1/2}$, и заново калибровали по выборке кластеров, рассчитанных на уровне STO-3G, как и в оригинальной работе [315]. Они показали хорошее совпадение результатов расчётов зарядов, жёсткости, корреляции между электроотрицательностью и жёсткостью в данной ЕЕМ версии [318] с таковыми в начальной версии ЕЕМ [315]. Приложение модифицированного ЕЕМ к моделированию к адсорбции метана и этилена на HZSM-5 привело к хорошему согласию теплот адсорбции и коэффициентов диффузии [318]. Дальнейшие вариации ЕЕМ [262] и SQE [319], [320], [232] методов развиты на основе указанных методов с учётом других способов [232] экранирования кулоновского взаимодействия, либо модификации целевой функции [262].

Была выполнена оценка зарядов для периодических систем из кластерных моделей в работах, ориентированных на выравнивание электроотрицательностей (ЕЕМ) [319], [320], [232], в том числе, в варианте валентно-расщеплённого метода (SQE) на основе гиршфельдовских зарядов. Для переноса на периодические системы результатов EEM и SQE параметризации, полученной для изолированных молекул, были построены две серии из 103 и 104 кластеров оксидов состава Si_xAl_yZr_zO_{(4x+3y+4z-n-m)/2}H_n(OH)_m, часть которых использовалась для калибровки, а часть – для теста). Для совпадения с результатами B3LYP расчёта вводили «эмпирическую» поправку (на базе разности зарядов, рассчитанных разными методами) [232], например, в диагональных членах оператора жёсткости, что фактически привело к равномерному сдвигу зарядов атомов кислорода разных типов. Равномерность сдвига по всем О зарядам и, следовательно, равномерность сдвига ЭПО, следует из табл. 6 работы [232], в которой диапазон изменений ионности между моделями SQE/HI и SQE_s/HI (нижний индекс "S" относится к твёрдой фазе) от 0.2644 до 0.2891 а.е. (Табл. 6 [232]) отвечает 17-18 % изменения заряда атома кислорода для всех 12 типов О атомов цеолитов тестового набора. Аналогичная равномерная разница была найдена между зарядами О атомов моделей ЕЕМ/НІ и ЕЕМ_S/НІ. Авторы [232] предположили, что постоянная разница связана с неадекватностью кластерных расчётов для описания ЭПО в цеолитах,

учитывая, что разница зарядов O (Si) атомов между кластерными расчётами и исправленными для твёрдой фазы в обоих SQE₅/HI и EEM₅/HI случаях изменялась с типом топологии рассматриваемого цеолита (плотные α -кварц, α -кристобаллит и открытые каркасы JBW, NPO, DFT, SOD состава SiO₂). Однако, очевидно, что верно и другое предположение авторов работы [232] – разные базисные наборы в кластерных и в твёрдотельных расчётах (с немного отличающимся функционалом B3LYP, что влияет в меньшей степени) привели к отличающимся средним O зарядам. Одна из проблем применения данного подхода к пористым кристаллам – в найденном критерии на допустимое положение точек сетки зарядов в области плотности < 10⁻³ а.е.. ЭП и ЭПО в этом же содалите (плотность 16.6 T/1000 Å³) были хорошо описаны и с применением варианта валентно-расщеплённого (SQE) метода EEM [232], хотя не приведены результаты по другим открытым цеолитам JBW (18.7 T/1000 Å³), DFT (17.7 T/1000 Å³), NPO (17.1 T/1000 Å³), в которых достаточно места для построения сеток с точками плотность < 10⁻³ а.е. и применения данного к с точками плотность < 10⁻³ а.е. и применения данного А

Функционал, аналогичный традиционным для ЕЕМ подходам [316], но не совпадающий с ним, с множителями Лагранжа двух типов был применён для подгонки зарядов методом Repeating Electrostatic Potential Extracted ATomic (REPEAT) в ряде цеолитов и силикате циркония [262]. Модификация целевой функции (GF) на сетке из М-точек для системы N-атомов [262]:

$$GF = \sum_{i=1}^{M} (EP_i^{DFT} - (EP_i^{fit} + \delta_{\phi}))^2 + \xi (\sum_{i=1}^{N} q_i - q_{tot}) + \sum_{i \neq j}^{N} \zeta_i (E^0_i + \chi^0_i q_i + J_{ii}^0 q_i^2)$$
(2.19)

где ξ , ζ_i – множители Лагранжа, учитывает возможность подгонки с точностью до постоянной величины $\delta_{\phi} = (\sum_{i=1}^{M} (EP_i^{DFT} - EP_i^{fit}))/M$ между рассчитываемой на DFT уровне поверхностью (EP^{DFT}) и подгоняемой поверхностью ЭПО (EP^{fit}) . Интересно, что авторы предполагают неизбежным разрыв между поверхностями ЭПО вследствие того, что выражение (2.19) отвечает молекулярной системе, даже если EP^{DFT} и EP^{fit} будут рассчитаны по Эвальду. Как результат, целевая функция (2.19) должна отличаться, по их мнению, между кластерным и периодическим расчётами, что и требует введения δ_{ϕ} . Успехом данного метода следует признать малую

величину ОМНК разности по величине ЭПО (6-7 %) для цеолита содалита (состава SiO₂). Попытка описания зарядов в катионной форме цеолита натролита NaNAT×2H₂O, используя VASP, CPMD, оказалась менее успешной и на уровне зарядов. Метод REPEAT был использован для построения СП и расчётов адсорбции CO₂ в 8 цеолитах состава SiO₂ [321], [322].

Рассмотрение ЕЕМ методов в приложении к цеолитам состава SiO₂ [143] привело к интересному результату, связывающему разность потенциалов EP(O) - EP(Si) в положениях О и Si атомов, соответственно, с разностью их электроотрицательностей, которые являются линейными функциями зарядов по соотношению (2.17):

$$\chi^{*}(Si) + 2\eta^{*}(Si) \times q(Si) - \chi^{*}(O) - 2\eta^{*}(O) \times q(O) \sim EP(O) - EP(Si)$$
(2.20)

Учитывая баланс q(Si) = -2q(O) в цеолитах состава SiO₂, можно представить, что с точностью до постоянной ($\chi^*(Si) - \chi^*(O)$) будет справедлива зависимость:

$$q(Si) \times (2\eta^*(Si) + \eta^*(O)) \sim EP(O) - EP(Si)$$
 (2.21)

которая и была рассчитана в [143], авторы которой посчитали разность (EP(O) - EP(Si)) в правой части (2.21) равной среднему потенциалу по кристаллу. Подобная связь представляет интерес и требует проверки численными методами.

2.1.3.4 Методы подгонки зарядов с целевой фукцией из теории информации

Хотя авторами метода REPEAT (см. часть 2.1.3.3) был выполнен расчёт с содалитом [262], следующий этап его усовершенствования был ориентирован на более точное описание ЭПО в порах [206]. В целевую фукцию не были включены члены, возникающие в ЕЕМ и её аналогах (напр., последний член в (2.19)), потому эту серию методов мы рассмотрели отдельно. В рамках подхода построенных из плотности электростатических и химических зарядов (density derived electrostatic and chemical или DDEC [206]) ЭПО рассчитывался с учётом вкладов АММ до квадруполя [215], [2] и эффекта проникновения [193]. Целевая функция (GF) при

этом включала два зависимых выражения (с весами χ и 1 - χ), оба в форме функции информационных потерь (2.7), рассчитанной двумя методами по Бултинку и др. (итерационная модель Гиршфельдера или IH) [204], где в качестве $\rho_{A}^{0}(r_{A})$ или $\rho_{B}^{0}(r_{B})$ использовали сферически усреднённую $\rho_{A}^{0}(r_{A}) = \rho_{A}^{ref}(r_{A}, n_{A}) = (1 - f) \times \rho_{A}^{\tau}(r_{A})$ $(+ f \times \rho^{\tau + l}{}_{A}(r_{A}), f = n_{A} - floor(n_{A}) = n_{A} - \tau)$ с одной стороны, и по Уитли и Лиллестолен (итерационная модель стокхолдера или ISA, $\rho_A^0(r_A) = \rho_A^{ave}(r_A) = \int \rho_A(r_A) \times \delta(r_A - r_A)$ r'_{A}) $d^{3}r_{A}'/(4\pi(r_{A})^{2}))$ [10], [205], с другой (см. часть 2.1.1.4). Эффекты несферичности ЭПЛ атомов, не учитываемые в подходе ISA [10], [205], были включены на уровне расчёта АММ до квадруполя [206]. Третий член целевой фукции масштабирует зависимость GF от разницы теоретической и аппроксимированной плотностей. В первой работе [206] рассматривались пористые системы (нанотрубка с ячейкой В₂₀N₂₀, МОF IRMOF-1 и MIL-53), а пример цеолита NaNAT был приведён во второй публикации Манца и Шолла [207]. На примере MIL-53 была показана лучшая корреляция DDEC зарядов с маликеновскими. Работа интересна анализом проблем применения концепции Гиршфельдовского заряда к ионным системам, когда начальная модель границ атома (атом в промолекуле) для анионов и катионов всех атомов рассчитывается разными способами (методы с1, с2 в сс. [206]). В частности, для «сжатия» ионной плотности в прокристалле применяется либо традиционное решение с ПГУ (с пакетом VASP) с фоном, компенсирующим заряд (метод c1), либо сферическая сетка точечных зарядов вокруг иона (метод c2). Очевидно, что детали решения остаются на выбор авторов, хотя разница между DDEC/c1 и DDEC/c2 невелики. Авторы [207] приложили усилия в направлении оценки начальных стандартов ($\rho_{A}^{0}(r_{A})$) зарядов DDEC/c3, повышении точности интегрирования ЭПЛ. Для некоторых систем с ненулевым спином, как для 15 случаев коллинеарного магнетизма и одного с неколлинеарным магнетизмом были получены несущественные отличичия DDEC/c3 от схемы DDEC/c2, поскольку магнитные свойства слабо зависят от схемы электронного заселения. Семь качественно различных пористых систем были изучены, но из них для цеолита NaNAT авторы ограничились сравнением зарядов вместо МНК разности. Для остальных пористых систем² МНК разность ЭПО рассчитывалась с точностью до

² Нет сравнений зарядов или МНК ЭПО для металлоорганического каркаса CuBTC в самом тексте

постоянной (или до средней разности ЭПО в виде δ_{ϕ} в уравнении (2.19)), что привело к хорошей «химической» точности (около 1 ккал/моль) в потенциале. Стоит заметить, что МНК и ОМНК оценки строились как описание разностей ЭПО, построенных с учётом только DDEC/c3 зарядов или с учётом AMM до квадруполя. Последняя величина для гиршфельдовской схемы не может считаться надёжным приближением к ЭПО, поскольку Спакманом была ранее отмечена медленная сходимость ЭПО относительно увеличения порядка АММ (даже при добавлении гексадекаполей) [226]. Авторы [206] приняли во внимание и зависимость зарядов от геометрии системы (органическая кислота с разными заместителями, исключающая взаимодействие групп СООН и заместителя), сравнив МНК для ЭПО при зарядах, принятых для всех конформаций по наиболее выгодной конформации (DDEC/c3 оптимален относительно всех методов). И при усреднённых или рассчитанных для каждой конформации (в этом более корректном физическом случае DDEC/c3 уступает ESP зарядам в описании ЭПО по МНК разностям).

2.2 Выводы по литобзору

Во всех вариантах методов РМА отсутствует выражение, связывающее изменение AMM с изменением окружения атома (геометрия соседей, заряды и AMM более высоких порядков). Наличие такой зависимости помогло бы решению проблемы переносимости AMM, поскольку изучение влияния локальных факторов необходимо для определения условий переносимости и требований к идентичности окружающих оболочек вокруг атома по их глубине. Существующие подходы к экстраполяции AMM ограничены методом Gaussian approximation potential (GAP) или кригинг-методом построения тренируемой системы, параметры гауссовых функций которой определяются по известным расчётным данным [11]. Единый тип функций для всех AMM и пренебрежение корреляцией AMM соседних атомов необосновано усложняет физическую картину, но указывает на переносимость параметров (от зарядов до квадруполей, исключая все AMM на атомах водорода, которые не рассматривались) в молекуле альфа-декалина [12]. Уровень

статьи (антиферромагнетик).

квадруполей является недостаточным, в любом случае. Альтернативные подходы к экстраполяции ЭПО и ЭП на новые системы без расчёта АММ проверялись только валентно-расщеплённой (SQE) ДЛЯ EEM метода в версии, показавшего возможность описания поля и ЭПО на примере одной системы состава SiO₂ (цеолит SOD) [268]. Насколько нам известно из литературы обоих групп, разрабатывавших данную SQE схему [268], это достижение SQE метода не было воспроизведено за прошедшее после 2012 г. время на другом цеолите (состава SiO₂). Рассмотрение EEM методов в приложении к анализу переносимости в катионных формах менее успешно. Это означает, что поиск подобного выражения в форме функции отклика АММ на изменения в окружении атома остаётся актуальным.

Корреляция ионности (или заряда q(Si)) с ЭПО (2.21) может оказаться важной для получения соотношения между ЭПО поверхностями, рассчитанными с разными базисами. Идентичность формы поверхностей ЭПО, построенных одним DFT методом (PBE), но с разными базисами (атомными базисами с пакетом SIESTA и плосковолновыми с VASP и CPMD) и смещённых на постоянную сдвига, была замечена авторами [262] в цеолите содалит (рис. 1 в [262]). Авторы [262] не связывали сдвиг между ЭПО поверхностями со сдвигом по среднему заряду атома кислорода, как обнаружено в [143] (см. выше), но рассчитанные авторами заряды (модель REPEAT) кислорода -0.694, -0.677, -0.575 е для VASP, CPMD и SIESTA качественно отвечают относительному сдвигу поверхностей ЭПО. Подобие и сдвиг ЭПО поверхностей для 10-членного окна силикалита между были отмечены между периодическим (ПХФ) расчётом (базис STO-3G) и кластерным расчётом ХФ/6-21G* [323]. Расчёт МНК разности ЭПО с точностью до постоянной (или до средней разности рассчитываемого приближённого и теоретического ЭПО, например, в виде δ_φ в уравнении (2.19)), стал традиционной частью при использовании целевой функции в форме функции информационных потерь (2.7) [207] или получаемой в SQE методах [268]. Подобие форм ЭПО сохраняется между близкими подходами, но разрыв ЭПО может быть важен, если методы применяются к разным частям системы, как в гибридных КМ/ММ или КМ1/КМ2 методах, приводя к скачку потенциала. Кривизна ЭПО характеризуется её производной - электростатическим полем (ЭП). Близость ЭП в рамках разных подходов может указывать на лучшую

сходимость по сравненю с ЭПО при улучшении качества базиса или уровня теоретического метода. В данной работе будет исследована эволюция ЭП при построении ЭПО поверхностей с разными атомными базисами и гибридным (B3LYP) или градиентными (PBE, PW91) DFT методами, приводящими к скачкообразному изменению ЭПО.

В рамках базисно-ориентированной малликеновской схемы было показано, что она обеспечивает количественный расчёт ЭПО и ЭП при учёте АММ до 4-ого порядка включительно (Табл. 2 в сс. [182]). Даже меньший 3-ий порядок высших АММ требуется для ЭПО поверхности по Бейдеру (АІМ), определяющей границы отнесения плотности к атомам [2] и для КАММ [237], [226] (оба последних – для молекулярных расчётов). (Различие указанных оценок - в области расчёта ЭПО, поскольку CRYSTAL и КАММ рассчитывают ЭПО и в положении ядер.) Аналогичные оценки максимальных порядков АММ, требующихся с другими схемами, нам неизвестны, кроме близкого поведения атомных зарядов, оцененных из ЭПО, лёвдинской и малликеновской схем отнесения плотности [251], по которым строились КАММ более высокого порядка (до квадруполя по выражению (2.6)). Поэтому целесообразно работать с экстраполяцией АММ по одной из указанных схем: CRYSTAL [1], КАММ [237] или AIM [2]. Разница между ними в том, что для реализации AIM схемы [2] к твёрдому телу потребуется написать пакет в сферических гармониках, алгоритм которого был недавно предложен в прямой [324] и обратной [325] решётках. Для КАММ известны приложения к твёрдому телу на уровне кластерной модели [289], [290]. Для малликеновской схемы такая работа уже выполнена [1], и её результаты были многократно протестированы в пакете CRYSTAL [326]. Поэтому исследование AMM в рамках малликеновской схемы [1] является наиболее прямым путём анализа проблемы оценки и экстраполяции АММ в твёрдом теле.

Шансы методов, ориентированных на систему только атомных центров (без связей) для успешного распределения ЭПЛ, как [1], повышает тот факт, что полуионная связь в цеолитах и ситах приводит к малой величине ЭПЛ в связевых критических точках [292]. Роль дополнительных центров на связях для качественного повышения описания ЭПЛ не подтверждается в рамках AIM подхода [213], который даёт надёжную информацию о положении всех

критических точек ЭПЛ, в том числе, вне линий химической связи. Большая локализованность AMM в конденсированной фазе можнт быть следствием присутствия соседних атомов или молекул [222]. Важное замечание относительно изменения результатов, получаемых со умеренными (по числу AO) атомноцентрированными базисными наборами (STO-3G, 3-21G), при переходе от молекулярных расчётов к ПГУ сделано в сс. [303]. Авторы отметили, что большее число зон с повышенной зарядовой плотностью от разных пар орбиталей разных центров попадает в ЭЯ при наложении ПГУ. Это приводит к более надёжным результатам по сравнению с применением тех же базисов для молекулярных расчётов. Это указывает на возможности ненасыщенных орбиталями базисов для расчётов с наложением ПГУ.

Наиболее успешные модели DDEC/c3 [207] для подгонки зарядов в пористых кристаллических системах с целевой фукцией из теории информации [270] или в аналогичной форме [205], [10] использовали МНК и ОМНК оценки через описание разностей между ЭПО, построенной с учётом только зарядов, как тестовой, и ЭПО, построенной с учётом AMM до квадруполя, как наиболее аккуратной. Медленная сходимость ЭПО относительно увеличения порядка AMM (даже при добавлении гексадекаполей) [226] составляет проблему, по-видимому, для всех типов гиршфельдовских схем (IH, ISA, FOHI, FOHI-D и т.д., см. части 2.1.1.4 и 2.1.3.4). Поэтому поверхность ЭПО с учётом AMM до квадруполя не может считаться надёжным приближением к ЭПО. В другой работе [226] с целевой фукцией из теории информации сравнение ЭПО возле молекул проводится через подгонку сетки ESP зарядов при распределении ЭПЛ согласно применяемым IH, ISA, FOHI, FOHI-D методам вместо использования атомных зарядов, следующих из них, переносимость которых и можно было бы обсуждать между системами аналогичного состава.

Сохраняются проблемы атомов водорода [12] и водородной связи (ВС) при описании ЭПЛ методами РСА [327]. Надо сказать, что, согласно Стоуну, описание ВС в терминах РМА до сих пор не получило широкого распространения [222].

В заключение представленного обзора отметим, что распределённый анализ поляризуемостей, требующей применения базисов высокого качества, станет со временем важной частью описания дисперсионной ЭВ [275,328,329]. Постоянное развитие базисно-ориентированных методов уже позволило построить достаточно полное описание межмолекулярного взаимодействия с учётом ориентационной атом-атомной зависимости во всех членах (электростатическом, дисперсионном, поляризационном, отталкивательном) ЭВ [330]. Во всех указанных членах используются разные демпфирующие функции, AMM учитываются ДО гексадекаполей, дисперсионная энергиия представлена потенциалом Танга-Тонниса со степенями до R⁻¹² [331], отталкивательная энергия оценивается на базе интеграла перекрывания атомов [332]. Для димера пиридина достигнута точность 0.6 кДж/моль с учётом всех компонент ЭВ [330].

Пространственно-ориентированные методы, ориентированные на гиршфельдов-ские или бейдеровские ММ, развиваются группой Попелье в направлении кригинг-подхода [104,225,333], относительно которого делаются наиболее оптимистические предсказания в описании АММ больших молекул и где, вообще говоря, возможно представление через произвольную систему АММ, в том числе, и Стоуна [231]. Кригинг-метод [11] или Gaussian approximation potential относится к семейству линейных МНК оценок. АММ выражаются через гауссовы функции от координат, а их параметры определяются по известным расчётным данным для большого числа геометрий колебательно-возбуждённой молекулы при каждом её движении. Так составляется база данных для её использования в рамках нейронных сетей. После тренировки сети сравниваются её оценки для ЭЭВ по сравнению с величиной, посчитанной из точно известных АММ. К недостаткам подхода можно отнести то, что никакие соотношения между АММ разных порядков, т.е., переопределённость системы [3], не принимаются во внимание. Влияние точности предсказания отдельных AMM (до октуполя) на предсказываемую энергию ЭЭВ между атомами (от 1-3 разделённых атомов и более удалённых) в молекуле показана на примере гистидина в [104], где точность близка к 2.5 кДж/моль.

Устранить переопределённость в рамках указанных выше методов [3] можно было бы с использованием корреляций между зарядами и AMM соседних атомов в форме, для которых имеются соотношения (2.1, 2.6) в рамках подходов PMA.

2.3 Постановка задачи

В значительной степени, проблемы, решаемые данной работой, вытекают из выводов обзора литературы. Основной задачей данной главы автор полагает разработку электростатической модели для анализа свойств пористых кристаллов, представляющих полиморфные модификации разного химического состава (алюмофосфаты, алюмосиликаты и т.д.), и процессов с их участием. Цель данной главы - создание метода экстраполяции атомных мультипольных моментов (AMM), электростатических параметров а через них И системы электростатического потенциала (ЭПО), электрического поля (ЭП) - без решения прямой электронной задачи для рассматриваемой новой системы. Вместо этой задачи предлагается решать прямую задачу для серии объектов близкого состава, меньшего размера охватывающей все специфические НО И типы кристаллографически независимых рассматриваемого Ha атомов цеолита. основании её решения и полученных независимых данных расчётов с периодическими граничными условиями методами Хартри-Фока (ПХФ) и/или функционала плотности (ПФП) предполагается определить координаты для единого описания АММ атомов одного элемента в разных системах близкой природы и определить границы применимости АММ между разными системами. Необходимо сформулировать условия использования и точность аппроксимации АММ в данном необходимо координатном пространстве. Для ЭТОГО выяснить поведение потенциала, поля и градиента поля относительно повышения уровня базиса в расчётах ПХФ и ПФП типов. С учётом сходимости рассчитать АММ в базисах требуемого уровня и преобразовать данные к случаю положения соседних атомов в системах большой размерности, для которых прямые ПХФ или ПФП расчёты исключительно затратны и трудоёмки. Создать способ коррекции ЭПО для гибридных неэмпирических расчётов, в которых разные части системы рассматриваются с разными квантовомеханическими (КМ) подходами и/или (KM1/KM2). Разработать разными базисами электростатическую модель молекулярномеханической (MMX) части цеолитной системы, подходящую для неэмпирического/эмпирического гибридного (KM/MMX) моделирования

процессов с участием физи- и хемосорбированных молекул.

2.4 Выбор координаты для аппроксимации АММ

Имеющиеся методы РМА [251], [1], [194] не располагают возможностью экстраполировать имеющиеся величины АММ на случай возмущения геометрии до некоторой произвольной, как, напр., при адсорбции газа, колебаниях решётки или изменении базиса. Причиной этого является зависимость рассчитываемого АММ от элементов матрицы плотности, например, в форме (2.6) (метод КАММ [251]) или в форме (2.10) в рамках метода Саундерса, используемого в пакете CRYSTAL и в данной работе.

Переопределённость полной системы АММ хорошо известна и представляет первую проблему схем РМА для расчёта ЭП и ЭПО, для решения которой предлагаются возможные способы обрезания АММ высших порядков и сохранения наиболее важных АММ низших порядков [3]. Нами было предложено использовать форму (2.1) такой зависимости между АММ разных порядков на двух разных центрах [194] в качестве аппроксимирующей функции при выражении АММ данного одного *i*-центра через АММ на соседних *N* центрах (*i* = 1, ..., *N*):

$$Q_{L}^{m}(A) \approx a_{Lm} \sum_{i=1}^{N} \sum_{S=0}^{L} \sum_{P=-S}^{S} \left[\binom{L+m}{S+P} \binom{L-m}{S-P} \right]^{1/2} Q_{S}^{P}(i) R_{L-S}^{m-P}(A,i)$$
(2.1a)

где a_{Lm} – постоянные. Принципиальное отличие (2.1а) от (2.1) - в появлении знака суммы по *i*-соседям, i = 1, ..., N. Мы предполагаем, что отдельные члены сумм по Pи S в правой части могут доминировать в ряду (2.1а) и коррелировать с AMM $Q_L^m(A)$ на центре A. Если моменты S-порядка *i*-соседей влияют на структуру электронного распределения атома A, то, пользуясь подобной формой, можно пытаться определить существование корреляции между $Q_L^m(A)$ и, например, группами из $Q_S^{p}(i)$. Успехи методов по построению multipole derived charges (MDC) зарядов [65], [334], для полярных органических молекул (цистеин, глицин, гистидин-A, ментионин) позволяют предположить, что AMM коррелируют, в первую очередь, с зарядами. Логично допустить это и для таких полуионных

объектов, как цеолиты, именно заряды соседних атомов могут быть важны для рассчитываемых величин его АММ. Малликеновские заряды или АММ нулевого порядка (S = P = 0 в (2.1a)) являются единственными AMM, для которых в литературе ранее осуществлялся поиск аппроксимирующих функций на базе геометрических параметров цеолитного каркаса [71], [82]. Но и для зарядов такие выражения не были доведены (или не были проверены) до количественного уровня расчёта ЭПО или ЭП с оценкой ошибки в известных нам работах (не считая иллюстрации крайних случаев ионного распределенния в ПКЦ шабазите [1]). Критерием выбора зарядов были, например, параметры ячеек цеолитов, которые построить с соответствующими силовыми полями (СП) удавалось (c максимальными ошибками 0.05 Å по |Si-O| и 13° по ∠ Si-O-Si) для более плотных структур β-кварца и α-кварца, соответственно) [71]. При нахождении такой корреляции «заряды - AMM» (2.1а) перепределённость массива AMM разрешается тем, что АММ становятся зависимой частью расчёта ЭПО, и будут определены зарядами.

Помимо переопределённости и использования малликеновских зарядов, третье ограничение связано с неизвестной матрицей плотности, так как для изучаемой сложной системы периодический расчёт может быть слишком затратен или невозможен. Ненадёжность оценки элементов матрицы плотности на базе полуэмпиричексих методов для полуионных систем была объяснена в литобзоре этой главы (часть 2.1.3). Поэтому и выражение (2.10) не может быть основой для поиска корреляции «заряды - AMM». Если найти достаточно точные функции для описания малликеновских зарядов $Q_0^0(i)$ в зависимости от геометрии, то можно использовать полученные величины зарядов на соседних атомах для поиска корреляций в самом простом виде, когда S = 0, на базе выражения (2.1а):

$$Q_L^m(A) \approx a_{Lm} \sum_{i=0}^N Q_0^0(i) R_L^m(A,i)$$
 (2.1b)

Очевидно, что такая схема может быть итерационной: при существовании корреляции между, например, AMM порядков L и S = 0 (2.1b), определённой на первом этапе, можно пытаться достроить более детальную зависимость,

учитывающую и корреляцию между AMM порядков L и S = 1 на соседних атомах по (2.1a). Или даже ввести все AMM, построенные на этапах учёта корреляций «L -0» и «L - 1» и получить корреляцию «L - 2». Такие шаги целесообразны при заметных величинах моментов S-порядка на соседних атомах (ур-ние (2.3b)). В этом смысле, относительные величины АММ в позициях катионной и анионной подрешёток существенно отличаются по величинам, возрастая с порядком L момента. В цеолитах обычно большие величины имеют диполи и квадруполи атомов кислорода по сравнению с соответствующими АММ атомов в катионных тетраэдрических Т-позициях (T = Si, Al, P, ...). Относительно диполей и квадруполей, запрещённых при строгой тетраэдрической симметрии позиции, большую величину в катионных Т-позициях имеют разрешённые октуполи и гексадекаполи, из которых Т-гексадекаполи при этом, как мы увидим ниже, не всегда достигают тех же величин, что в кислородных позициях. Термин «относительно» имеет то значение, что разницу в абсолютных величинах средних АММ разных порядков надо сопоставлять с расстоянием до точки оценки ЭПО. Например, отношение максимальных компонент АММ двух соседних порядков, как L = 2 и 3, должны отличаться на величину расстояния в a.e. до атома с этим моментом, чтобы иметь одинаковый вклад в ЭПО в данной точке. Если, например, средний октуполь больше среднего квадруполя в 4 раза, то на расстоянии более 2.12 Å (4 a.e.×0.5292 Å/a.e. = 2.12 Å) вклад квадруполя будет преобладать, и это различие будет возрастать с ростом расстояния до атома. В рамках данной работы поиск корреляции ограничен только связью «L - 0» типа.

Обрыв выражения (2.1а) на первом члене (при К = Q = 0 в уравн. (2.1) [194]) для $Q_L^m(A)$ приводит к крайне простой линейной функции, определяемой зарядами и геометрией положения соответствующих N окружающих атомов:

$$Q_{L}^{m}(A) = a_{Lm}R_{L}^{m}(A) + b_{Lm}$$
(2.22)

где a_{Lm} и b_{Lm} можно рассматривать как подгоночные параметры, а функция $R_L^{m}(A)$:

$$R_{L}^{m}(A) \approx \sum_{i=0}^{N} Q_{0}^{0}(i) X_{L}^{m}(A,i)$$
(2.23)

где индекс *i* нумерует соседей атома А, $Q_0^0(i)$ - малликеновской заряд *i*-соседа, $X_L^m(A, i)$ соответствует ненормированным полиномам Лежандра (2.11) вместо сферических гармоник $Y_{L,s}^{m,p}(A,i)$, также зависящим от вектора \vec{d}_{iA} . Выражения для X_L^m (2.11) могут быть найдены в табл. Б26 или в работе [282]. Тип $X_L^m(A, i)$ полиномов для описания распределения ЭПЛ представляет четвёртое (хотя и менее существенное) ограничение для требуемого метода экстраполяции AMM как следствие использования формализма Саундерса и колл. [1]. Величину b_{Lm} часто можно считать нулём (см. Табл. 2 в [181]), однако, с количественной точки зрения, точная величина b_{Lm} , полученная из аппроксимации, была учтена.



Рисунок 2.2. Зависимости атомных зарядов $Q_0^0(X)$ атомов X = Si и O от среднего расстояния |X-O| (Å) в кристаллических полностью кремниевых формах цеолитов (ПКЦ): BRE (треугольники вверх), CHA (большие незаштрихованные кружки), DAC (треугольники вниз), FER (ромбы), MER (плюсы), HEU (квадраты), MFS (X), и аморфных: оптимизированная (маленькие заштрихованные кружки) и неоптимизированная (маленькие незаштрихованные кружки) 192-атомная модель *a*-SiO₂ [335]. ПКЦ и *a*-SiO₂ рассчитаны [55], [56] с пакетом CRYSTAL [326].

Для выбора *N* соседей (2.23) можно задаться выбором ближайших соседей как по связям, так и по расстоянию. На рис. 2.2 показано распределение зарядов ближайших соседей атома О как функции |Х-О| в ПКЦ (табл. Б1) и аморфной SiO₂ [56]. Если опустить данные для a-SiO₂ (маленькие кружки), то для ПКЦ легко

оценить малую ширину 2-ого слоя О-соседей (менее 0.25 Å) и разделение соседних О атомов на два ближайших слоя шириной ~ 0.5 и ~0.25 Å. Третий слой (|X-O| > 3.25 Å) включает одновременно О и Si атомы, а потому не может быть выделен по расстоянию. По цепи связей можно задать в нём третий слой соседей из 6 Si и 12 О атомов для О и Si, соответственно.

В зону 2.75 < |X-O| < 3.25 Å между 2-ым и 3-им слоями попадают только О или Si (в меньшей степени) атомы обоих моделей аморфной SiO₂ (a-SiO₂) независимо от их дефектности OSi₃ или SiO₅ (рис. 2.2). Использование единой формы (2.22) для всех $Q_L^m(A)$ с $R_L^m(A)$ в виде (2.23), не привело к удовлетворительному описанию ряда AMM, характеризующихся меньшими вкладами в ЭПО, но требующихся для его количественного описания. Поэтому выражение (2.23) было модифицировано с учётом различной пространственной зависимости AMM разных порядков от расстояния до зарядов соседних атомов. Мы использовали форму $R_L^m(A)$, масштабированную по расстоянию d_{iA} между атомами A и i:

$$R_L^m(A) \approx \sum_{i=0}^N Q_0^0(i) X_L^m(A,i) d_{iA}^{-K}$$
(2.23a)

где $d_{iA} = ((X_i - X_A)^2 + (Y_i - Y_A)^2 + (Z_i - Z_A)^2)^{1/2}$, К был эмпирически выбран как GL + 1. Как было показано [181], [55], оптимизация (К или G) в выражении (2.23а) позволяет повысить точность подгонки AMM. Подобные случаи будут приведены ниже. Найденная координата $R_L^m(A)$ (2.23а) была названа «кумулятивной» координатой (КК) по аналогии с названием кумулятивные AMM в методе Сокальского (КАММ) [251]. Разница в том, что в методе КАММ (2.6) высшие AMM выражаются через низшие AMM того же самого атома, а в предлагаемом методе - через низшие AMM соседних атомов. Одновременно с нашей работой [181] экспоненциальные веса $\omega_i = (-\zeta |d_{iA}|/d_A)$ (ур-ние (11) в сс. [68]), аналогичные d_{iA}^{-K} в (2.23а), нормированные на расстояние d_A от атома A до ближайшего из всех *i*-соседних атомов для оценки их вкладов, были использованы при подгонке MDC

зарядов [68]. Форма ω_i (ζ = 3 выбран для всех пар атомов) отражает цели авторов [68] сделать AMM по возможности зависимыми только от ближайшего окружения.

Выполненная подгонка с выражениями (2.22, 2.23а) показала, что полученные коэффициенты a_{Lm} совпадают или близки для всех *m*, так что $a_{Lm} \approx a_L$ для любого *m*, т. е., a_L можно считать относящимся только к порядку *L* [181], [187]. Следствием того, что $a_{Lm} \cong a_L$ для любого *m*, является то, что любая комбинация компонент AMM *L*-порядка может быть аппроксимирована общей функцией (2.22), даже если точные величины для такой комбинации не рассчитываются пакетом CRYSTAL. Это преимущество позволяет рассчитать все 6 компонент квадрупольного и 10 компонент октупольного моментов в декартовом представлении, в котором они используются, напр., в пакете GAMESS. В пакете CRYSTAL можно получить лишь 5 и 7 компонент (2.22), соответственно, и аппроксимировать их для оценки любой их комбинации.

Выражения (2.22) и (2.23а) описывают степень отклика электронного распределения на данном А-центре на возмущение в виде изменения заряда или изменения положения *i*-соседей. Наиболее близкий к предлагаемому в данной работе подход к описанию распределённых АММ более высоких порядков через низшие был построен Уитли для центральных моментов произвольной линейной молекулы (см. часть 2.1.1.2, ур-ния (2.4-2.5)) [241]. В последнем выражении молекулярный момент $Q_L^{\text{tot}}(z_A)$ (2.5) в точке А, оцениваемый из всех $Q_{l'}^{\text{new}}(z_p)$ моментов *p*-атомов, исправленных для уменьшения зависимости от смены базиса, является аналогом атомного момента $Q_L^{\text{m}}(A)$ в (2.22).

Величины зарядов, требующиеся для выражения (2.23а), в ряде иллюстраций ниже были использованы из расчётов с пакетом CRYSTAL либо напрямую (рис. 2.4), либо в форме аппроксимаций (рис. 2.3), выражения для которых относительно координат атомов представлены ниже (часть 2.10). Описание оптимизации геометрии сит для построения (2.22) дано в части Б1 Приложения Б.

2.5 Применение КК метода к описанию АММ в ПКЦ и катионных формах



Рис. 2.3. КК-аппроксимация (2.22) диполей (a, e), квадруполей (b, f), октуполей (c, g), гексадекаполей (d, h) атомов (a-d) кислорода, (e-h) кремния, полученные по серии ПКЦ (Табл. Б1), оптимизированных с пакетом GULP и силовым полем Сиерки-Зауера (чёрные кружки, сплошная линия) на уровне B3LYP/88-31G*(Si)/8-411G*(O) в приложении к AMM рентгеноструктурных моделей (цветные символы,



штриховая линия) [55]. Корреляция показана возле КК-прямых.

Рис. 2.4. КК-аппроксимация (2.22) диполей (а), квадруполей (b), октуполей (c), гексадекаполей (d) атомов Mg, полученные по серии 6 катионных форм (Табл. Б3), рассчитанных с пакетом CRYSTAL06 (чёрные символы) на уровне B3LYP/85-11G*(Mg)/ps-21G*(Si, Al)/8-411G*(O) в приложении к AMM рентгеноструктурных моделей (серые символы) [29]. Корреляция показана возле КК-прямых. Оптимизация Mg-форм обсуждается в части Б1.1.

Чтобы кратко охарактеризовать полученную аккуратность описания AMM (рис. 2.3, 2.4) заметим, что величины компонент AMM в различных положениях и цеолитах зависят от положения атома и с трудом могут сравниваться между собой без единой системы координат, которая впервые была введена в линейной форме (2.22) выше. Вследствие сохранения T_d группы симмнтрии в тетраэдрической позиции T атомов разрешены моменты от октуполя и выше. Наличие ненулевых компонент диполей и квадруполей T атомов обусловлено искажением T_d симметрии (рис. 2.3a,b). Поэтому корреляция диполей и квадруполей Si атомов обычно ниже, чем октуполей и гексадекаполей (рис. 2.3b). Не менее важно то, что диапазон изменений диполей и квадруполей Si атомов заметно уже, чем диапазоны для соответствующих AMM O атомов. Оценивая приблизительно, только интервал
вариаций октуполей О атомов (±12 а.е., где для краткости используется название *а.е.* единиц для моментов L-порядка вместо $e \times a.e^{L}$) уже, чем интервал изменений октуполей Si атомов (±20 а.е.). В остальных случаях интервалы для диполей (±0.06 a.e.), квадруполей (±0.6 a.e.) и гексадекаполей (±120 a.e.) Si атомов меньше, чем О атомов ($\pm 0.16, \pm 2.2, \pm 400$ а.е., соответственно). Эта ситуация является проявлением хорошо известного эффекта «похороненных» (buried) атомов в молекулярных расчётах, когда не только AMM, но и заряды атомов внутренней части молекулы оказывают меньшее влияние на рассчитываемый потенциал вокруг молекулы [68], [3], [336]. Поэтому ими часто пренебрегают. В данной работе менее удачная корреляция часто относится к относительно небольшим АММ, которые, тем не менее, учитываются. Для всех АММ на О анионах корреляция порядка 0.9 или выше. На рис. 2.3 представлены данные разных РСА моделей (чёрные кружки) и результатов оптимизации геометрии с СП Сиерки-Зауэра [90] (цветными символами показаны отдельные цеолиты). И для Si, и для O атомов лучшее описание АММ отвечает оптимизированным (сплошная линия на рис. 2.3), а не моделям, полученным методом РСА (штриховая линия на рис. 2.3). У этого различия есть простое объяснение - образцы РСА могут содержать воду, структурообразующие молекулы (2-аминопентан в цеолите типа NON [27]) и их остатки после отжига, вследствие чего геометрия окружения атомов каркаса искажена. Последствия подобного искажения были рассмотрены для выборки ПКЦ и было найдено, что ошибочно укороченные расстояния в РСА моделях приводят к большим ошибкам, чем удлинённые в описании АММ [27]. В применении к РСА моделям в табл. 2.1 показано, что РВЕ функционал приводит к лучшей корреляции для октуполей и гексадекаполей при тех же величинах G, что и B3LYP, и близкой точности для диполей и квадруполей. Расчёты не выявили преимуществ гибридных DFT методов (B3LYP) по сравнению с градиентными (PBE, PW91) в описании АММ (рис. Б4, табл. 2.1) [39].

Табл. 2.1. Коэффициенты a_L , оптимальные значения G, коэффициенты корреляции r зависимостей AMM L-порядка (2.22), рассчитанных на B3LYP и PBE уровнях с B3LYP/88-31G*(Si)/8-411G*(O) базисом для ПКЦ со структурой по данным PCA или оптимизированной с пакетом GULP и СП Катлоу или Сиерки-Зауэра. Случаи корреляции при r < 0.8 даны курсивом.

Atom	Model	Параметр	L = 1	L = 2	L = 3	L = 4
Si	Оптим ^{а)}	$a_{\rm L}$	-5.58×10 ⁻⁴	-0.1913	60.95	112.05
		G	-2	1	2	2
		R	-0.718	-0.600	0.994	0.724
	PCA ^{a)}	$a_{\rm L}$	-3.035×10 ⁻³	-7.68×10 ⁻³	58.14	87.56
		G	-1	0	2	2
		R	-0.477	-0.570	0.990	0.630
	PCA ^{b)}	$a_{ m L}$	14.28	-0.828	6.44×10 ⁻²	1.22×10^{-4}
		G	4	1	0	-1
		r	0.511	0.297	0.993	0.630
	PCA ^{c)}	$a_{\rm L}$	-5.19×10 ⁻⁴	-0.240	60.69	84.59
		G	-2	1	2	2
		r	-0.591	-0.567	0.992	0.609
	PCA ^{d)}	$a_{ m L}$	1247.2	-7.083	59.40	77.83
		G	9	1	2	2
		r	-0.413	-0.601	0.990	0.595
0	Оптим	$a_{\rm L}$	-25.02	4404.4	-1.93×10 ⁻⁶	-2.25×10 ⁻⁵
		G	6	5	-2	-1
		r	-0.957	0.992	-0.934	0.951
	Оптим ^{а)}	$a_{\rm L}$	2.61×10^{-3}	-8.98×10 ⁻⁵	-1.93×10 ⁻⁶	-3.59×10 ⁻⁸
		G	-2	-2	-2	-2
		r	0.900	-0.987	-0.934	-0.949
	Оптим ^{е)}	G	-3	-3	-3	-3
		r	0.922	-0.986	-0.933	-0.938
	Оптим ^{е)}	G	-4	-4	-4	-4
		r	0.931	-0.983	-0.926	-0.924
	PCA	$a_{ m L}$	4.60×10^{-11}	496.6	-2.21×10 ⁻⁴	-2.20×10 ⁻⁵
		G	-13	3	-1	-1
		r	0.911	-0.988	-0.802	-0.911
PCA		$a_{\rm L}$	4.22×10^{-3}	-8.77×10 ⁻⁵	-1.33×10 ⁻⁶	-3.04×10 ⁻⁸
		G	-2	-2	-2	-2
		r	0.833	-0.885	-0.741	-0.800
	PCA ^{b)}	$a_{\rm L}$	-1.03×10 ⁻⁴	51.96	16.79	-1.82×10 ⁻⁶
		G	-6	4	2	-2
		r	0.910	0.986	0.660	0.365
	$PCA^{\overline{a,c}}$	aL	4.16×10^{-3}	-9.21×10^{-5}	-1.406×10^{-6}	-3.04×10^{-8}
		G	-2	-2	-2	-2
		r	0.915	-0.968	-0.818	-0.862
	PCA ^{d)}	$a_{\rm L}$	4.92×10^{-7}	52.02	-2.3×10^{-4}	-2.47×10^{-5}
		G	-13	3	-1	-1
		r	0.908	-0.986	-0.853	-0.934

^{a)} приведены на рис. 2.3; ^{b)} N = 4 для Si, N = 2 для O вместо N = 8 в остальных случаях в (2.23a); ^{c)} без цеолитов DAC и HEU; ^{d)} PBE вместо B3LYP в остальных случаях; ^{e)} без величин a_L для краткости

Важное значение имеет классификация типов атомов одного элемента, требуемая для адекватного описания ЭП и ЭПО. Отдельно были изучены группы атомов кислорода, отличающиеся ближайшими соседями, и атомов кремния, отличающиеся соседями второго окружения. Такое разделение на группы Si атомов вытекает из различных величин сдвигов и ширин линий в ЯМР спектрах [337] для указанных типов атомов. На самом деле, такая классификация атомов кремния учитывает и типы O_{as} (Al-O-Si) и O_{ss} (Si-O-Si) ближайших О соседей, поскольку они зависят от соседних Т атомов второго слоя, но достаточность только учёта О атомов не была показана. Раздельное описание AMM катионов Mg, O_{as} и O_{ss} типов О атомов, всех 5 типов Si атомов nSi(4-n)Al, n = 0-4, было реализовано в работе [29] для серии катионных форм (табл. Б3, рис. 2.4). Худшую корреляцию из всех типов AMM Si показал дипольный момент, при этом его корреляция с ККкоординатой возрастала при переходе от n = 0 (r = 0.558) к 4 (r = 0.924). Отметим, что отношение зарядов Al/Si в изученных катионных формах (табл. Б3) слабо зависит от выбранного базиса и меняется в интервале 0.917-0.974 (цеолит MgPHI, табл. Б22), близком к использованному отношению 0.975 по данным рентгеноэлектронной спектроскопии [159] в Главе 1 данной работы.

2.6 Анализ вкладов АММ соседних центров в ПКЦ и катионных формах

В рамках подхода КК (2.22, 2.23а) допускалось, что G может менять знак в (2.23а), поэтому нами рассматривалась сетка целых значений G (от -15 до 15), а на ней выбраны оптимальные G, отвечающие максимальному r. Это приводит к разному влиянию ближних и удалённых слоёв. Поэтому можно условно ввести степень локальности данного АММ, которая может быть качественно определена через степень удалённости слоя зарядов, коррелирующих с ним лучшим образом. Для «локальных» АММ абсолютная величина коэффициента корреляции максимальна при доминировании ближайших зарядов (при G > 0), для относительно зарядов делокализованных второго слоя, напр., случай гексадекаполей О атомов, для которых во всех случаях подгонки лучшим был G < 0 в ПКЦ (табл. 2.1) [55]. Таким образом, корреляция может быть и между АММ атомов одного и того же элемента, расположенными через слой, т.е., О...О или

Si...Si. Подобная корреляция с удалёнными атомами встречается для разных систем (и ПКЦ, и катионных форм). В Мg-формах (часть Б1.1, Табл. Б3) это наблюдается для катионов, например, для всех АММ катиона Mg, кроме октуполя при базисе 85-11G*, хотя в Табл. Б22 приведены только случаи G > 0. В базисе ps-21G*(T)/6-21G*(O), где ps-21G* - псевдопотенциальный базис Дюрана-Бартле [326], два максимума корреляции имеют диполи и квадруполи атомов Mg. Обе ситуации (G > 0 и G < 0) были использованы для аппроксимации ЭПО и ЭП в ПКЦ [27], [55], алюмофосфатах [25], [30], [26] и катионной форме MgPHI [29].

В ПКЦ корреляция AMM с зарядами соседей второго слоя наблюдается для О и Si, причём для моментов всех порядков. Для кислорода максимальный (по абсолютной величине) коэффициент корреляции r достигается при G > 0 для диполей (G = 6, r = -0.957) и квадруполей (G = 5, r = 0.992), но и при G < 0 величина r высока (табл. 2.1). Для аппроксимации AMM и оценки параметров (2.22) была использована корреляция с теми зарядами, которые давали максимальный коэффициент корреляции.

В самом простом варианте сравнение степени локальности AMM или их зависимости от ближайших и дальних соседей в ПКЦ выполнено в табл. 2.1 с учётом одной оболочки соседей (случай «b» для модели PCA), когда N = 4 для Si и N = 2 для О. Для О атомов сравнивать однослойное окружение для модели PCA (случай «b») следует со случаем «a». Для Si существенный выигрыш с 2-мя слоями заметен только для квадруполей, для октуполей и гексадекаполей изменяется оптимальная величина G (0 и -1 вместо 2 и 2, соответственно), но коэффициент корреляции *r* остаётся почти тем же. У Si диполя возрастает корреляция для одного слоя соседей (до 0.511) и лучший G становится положительным (G = 4 вместо -1).

Для О атомов сравнивать однослойное окружение (случай «b» для модели PCA) следует со случаем варьируемых величин G = -13, 3, -1, -1 для L = 1 - 4, соответственно (табл. 2.1). Разница заметна для октуполей и особенно гексадекаполей, для которых корреляция практически исчезает при учёте только одного слоя (r = 0.365), а низшие моменты позволяют построить аккуратную КК и без учёта второго слоя соседей. Чтобы показать хорошую корреляцию всех АММ кислорода с удалённым слоем, мы сравнили только эволюцию (не указывая a_L) коэффициент корреляции r при одинаковых G < 0 (G = -2, -3, -4) для всех четырёх

АММ в оптимизированных моделях цеолитов (табл. 2.1). Только в случае диполя корреляция (по абсолютной величине) растёт при переходе от G = -2 к -4. Это указывает на большую чувствительность О диполей к дальним слоям зарядов. Диполи Si атомов РСА моделей (табл. 2.1) проявляют аналогичное поведение поведение (G < 0) и при отбрасывании проблемных (по структуре) атомов в цеолитах DAC и HEU (случай «с» в табл. 2.1).

Были построены КК (2.23а) с учётом до 3-ей оболочки атомов (N = 20 для Si и N = 14 для O). Но найдено, что две оболочки составляют достаточную систему для построения КК. Это согласуется с тем, что полного окружения O атомов из двух слоёв достаточно для обеспечения экспериментальной ширины запрещённой зоны в аморфной SiO₂ (a-SiO₂) [338]. Так как положение края зоны проводимости определяется незанятыми молекулярными орбиталями, построенными, в основном, из *p*орбиталей кислорода, то наличие у него всех шести O-соседей второго слоя обеспечивает ширину запрещённой зоны модели, рассчитываемую для бездефектной a-SiO₂.

2.7 Анализ вкладов АММ соседних центров в алюмофосфатах

Количественное сравнение вкладов в КК от разных слоёв в AlPO₄ сите AEL типа и отдельных атомов вокруг рассматриваемого атома приведёно в Табл. Б6-Б8. Если в Табл. Б6 для удобства выделены жирным шрифтом вклады для каждой из двух оболочек (1-ая и общая величина от двух оболочек) при разных G (1 и 5), то в Табл. Б7-Б8 выделены максимальные вклады соседних атомов для каждой из двух оболочек. При больших G (G = 5) вклады в компоненты квадруполя, октуполя и гексадекаполя атомов Р и Al определяются атомами первого окружения. Эти же закономерности выполняются для кислорода, включая компоненты его диполя, но вклад второго окружения оказывается сопоставим с членами первого окружения для компоненты октуполя. Атомы, которые вносят максимальные вклады в (L, -L) компоненты AMM могут отличаться при G = 1 и 5 для L = 3 и 4.

2.8 Учёт координации катионов в катионных формах цеолитов

Преимуществом КК-метода (2.22, 2.23а) является возможность повышения точности аппроксимации на основании более детального деления атомов на группы для анализа. Координация обменных катионов по кислороду может существенно изменять их АММ, как и АММ атомов О, поэтому О атомы формально одного типа (Al-O-Si или O_{as}) целесообразно рассматривать, выделяя координированные в отдельную подгруппу. Рис.2.5 показывает как разделяются данные группы O_{as} и O_{ss} по геометрии и зарядам атомов. Точнее, среднее расстояние R до соседей О атома (в данном случае – до двух ближайших Т атомов без учёта расстояния до катиона) увеличивается для координированных О атомов (помечены крестами на рис. 2.5) до минимальных 1.70 Å для O_{as} и 1.65 Å для O_{ss}. Заряд координированных O_{ssZn} или O_{asZn} атомов незначительно уменьшается (по абсолютной величине). Как следствие предлагаемой зависимости от геометрии и зарядов (2.23а), АММ также целесообрано рассматривать отдельно для указанных групп. В Zn-формах (табл. Б3) такое разделение на группы диполей O_{as} атомов, координированные или нет по атому цинка, позволяет подгонять раздельно каждую группу с большей точностью, чем все вместе. На рис. 2.6а показана более высокая корреляция при G = 18 для O_{asZn}, координированных к цинку (заштрихованные символы), чем корреляция при совместной подгонке всех О атомов вместе, а на рис. 2.66 - при G = -7 для некоординированных O_{as}. Это означает, что из-за присутствия цинка первая группа диполей О_{аsZn} лучше коррелирует с ближайшими соседями - катионами цинка, а диполи O_{as} - с удалёнными от них зарядами ионов кислорода. Важность выбора моделей цеолитов для оценки параметров КК a_1 показана на Рис. 2.66, на котором *a*₁ и *r* почти совпадают для ZnGOO и ZnBRE и отличаются для ZnPHI (Табл. 2.2). Диполи O_{as} в последнем РНІ типе описываются с невысокой корреляцией 0.577. Три «выпадающие» точки РНІ типов относятся к диполям одного атома О2 в ZnPHI75 и ZnPHI76 (точки модели ZnPHI75 рядом с точками ZnGOO32 и ZnGOO37, помеченными эллипсами). Данный тип O2, однако, не характеризуется какими-либо особенностями, образуя связи O-Si/O-Al длиной 1.552/1.679 и 1.568/1.706 Å в указанных РНІ моделях, соответственно.



Рис. 2.5. Зависимость зарядов $Q_0^0(O)$ атомов O_{ss} (кружки) и O_{as} (ромбы) типов относительно среднего расстояния R (Å) до ближайших соседей в Zn-формах цеолитов (табл. Б3), рассчитанных с пакетом CRYSTAL06 на уровне B3LYP/ps-21G*(Si,Al)/8-411G*(O)/66-63d31G(Zn). Линиями показаны аппроксимации (2.28) при разном числе переменных (3 или 4).



Рис. 2.6. КК-аппроксимация (2.22) диполей O_{as} атомов при величинах G = 18 (а) и -7 (б) по серии 7 катионных форм (Табл. Б3), рассчитанных с пакетом CRYSTAL06 (все символы) на уровне B3LYP/ps-21G*(Si, Al)/8-411G*(O)/66-63d31G(Zn) [29]. На (а) показаны заштрихованными кружками O_{asZn} типы координированных О атомов (аппроксимация сплошной линией). На (б) отдельно показаны PHI (треугольники вниз), BRE (ромбы), GOO (треугольники вверх) типы цеолитов. Корреляция показана возле КК-прямых.



Рис. 2.6. (продолжение)

Проблемные точки В GOO типах (обведены эллипсами на рис.2.66) присутствуют в трёх моделях: ZnGOO32, ZnGOO37 и ZnGOO38. В каждой из них есть всего по одному атому кислорода, который в результате эмпирической оптимизации с СП Катлоу оказался в нетипичном окружении. Ситуации совпадают для ZnGOO32 и ZnGOO38: вместо кислорода во второй оболочке атома типа O13 пятым соседом на расстоянии 2.87 и 2.89 Å, соответственно, из шести оказались атомы кремния. В случае ZnGOO37 вместо кислорода во второй оболочке O1 пятым атомом из шести на расстоянии 2.84 Å оказался атом цинка. 0.860 (табл. 2.2). Условную оценку корреляции «исправленной» подборки можно получить при выбрасывании 5 точек, когда без 5 «дефектных» точек аккуратность (2.22) повышается от 0.812 до 0.860 (при сохранении ZnPHI моделей в выборке). Для анализа катионных форм важно, что диполи не всех О атомов с нарушенной сферой второго слоя приводят к таким существенным отклонениям, как О1 и О13. Это подтверждает поведение диполей других атомов в тех же цеолитных типах. Так, в окружении О9 цеолита ZnGOO37 атом цинка попадает во второй слой атомов на расстоянии 2.60 Å, что не приводит к большим отклонениям компонент диполя О9 от единого описания. Те же атомы О13 цеолитов ZnGOO32 и ZnGOO38 оказываются причиной аналогичных отклонений и на уровне гексадекаполей

атомов кислорода, для обеих типов O_{ssZn} и O_{ss} которых оптимальные величины G близки.

Таблица 2.2. Типы координированных O_{asZn} и некоординированных O_{as} атомов BRE, GOO и PHI моделей цеолитов, величины параметров *G* в (2.23а) и a_L в (2.22), корреляция *r* и общее число *M* компонент диполей, использованных для аппроксимации (2.22).

Тип	G	a_L	r	М
O _{asZn}	18	1.296×10^{7}	0.736	84
$O_{as} + O_{asZn}$	18	6.295×10^{6}	0.487	216
$O_{as} + O_{asZn}$	-7	1.552×10^{-7}	0.564	216
O _{as}	-7	2.349×10 ⁻⁷	0.812	144
O _{as} (BRE)	-7	2.596×10 ⁻⁷	0.834	36
O _{as} (GOO)	-7	2.324×10^{-7}	0.830	108
O _{as} (PHI)	-7	1.552×10^{-7}	0.577	12
O _{as}	-7	2.491×10 ⁻⁷	0.860	139 ^{a)}

^{а)} Без учёта диполей O1 атома в модели ZnGOO37 и O19 атома в моделях ZnGOO32 и ZnGOO38 (см. текст, удалённые точки показаны эллипсами на рис.2.66)

Использование корреляции с вторым (или более удалённым) слоем зарядов (G < 0) связано с расходящейся последовательностью (2.23а) относительно числа атомов N и, следовательно, чувствительностью к точно определённой координате (и числу N). При отличии типов соседних атомов второго слоя, например, O_{as} и O_{ss} , величина КК у двух разных атомов кислорода и, следовательно, может резко измениться и повлиять на оценку AMM. Также, выпадение одного соседа из восьми при заниженном радиусе сферы, определяющем число соседей N, КК может резко измениться. При расходящейся КК это может привести к существенному отклонению поведения AMM относительно соответствующей КК, даже если N отличается от требуемого только на 1. При сходящейся КК (G > 0) относительно увеличения числа соседей (ближняя корреляция) такая ошибка в радиусе сферы может быть незаметна. Такой же эффект отвечает разным атомам, если КК (2.23а) будет рассчитана по разным последовательностям соседних центров для атомов одного типа. С одной стороны, это является неудобством для работы при G < 0, но, с другой стороны, резкое выпадение величины КК позволяет легко обнаруживать

ошибку в её расчёте, которая может быть незаметна при учёте удалённых атомов в случае G > 0.

Эта особенность «расходящейся» КК относительно N требует большей аккуратности при G < 0. Для большинства структур, рассмотренных нами, радиус сферы вокруг атома в 3.6 Å для двух слоёв и 5.2 Å для трёх слоёв были достаточны для точного построения координаты при G < 0. При расширении сферы, так как в разных цеолитах отличия структур и особенности топологии приводят к появлению разных типов (по связям или по расстоянию) соседних атомов в сферах одного радиуса. Для двух слоёв анализ относительно прост, как для ZnGOO моделей, приведённых выше. Однако, следует отметить, что анализ совпадения числа и типов соседей при построении КК по большому фрагменту цеолита является непростой задачей, что и создаёт проблемы при использовании корреляции для G < 0. Поскольку две оболочки соседей составляют достаточную систему для (2.23а), как ниже будет показано на примере оценок ЭПО и ЭП (часть 2.), то это неудобство расходящейся координаты (G < 0) при увеличении N не ограничивает предлагаемую схему.

Интересным представляется вопрос о зависимости корреляции AMM с атомами определённого слоя от степени локализации данного слоя, т.е., ширины пика функции распределениия атомов данного слоя. При дальнем порядке в ПКЦ их распределения являются достаточно узкими для первых двух слоёв (рис. 2.2). В случае аморфной системы такого разделения оболочек нет (маленькие кружки на рис. 2.2). Поэтому сравнение аккуратности КК для ПКЦ и аморфной SiO₂, представленное в следующем разделе, могло бы послужить критерием применимости данного подхода на уровне « $Q_L^m - Q_0^0$ » (2.23а) к аморфным ионным системам с искажёнными и перекрывающимися координационными оболочками. То же самое должно проверяться для корреляции AMM Q_L^m рассматриваемого атома с $Q_L^{m'}$ соседних атомов в виде « $Q_L^m - Q_L^{m'}$ », где 0 < L' < L, m' = -L', ..., L, аналогичном (2.23а) в более общем случае.

2.9 Применение КК метода к описанию АММ в аморфном диоксиде кремния

Имевшаяся в литературе модель аморфной a-SiO₂ [335] была нам любезно предоставлена проф. Д. Драболдом. Она содержит 12 дефектов SiO₅ и два дефекта OSi₃ (рис. Б1) и отвечает хорошему согласию с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов (статический структурный фактор) на аморфной SiO₂.

Дефекты типа SiO₅ доминируют в стартовой модели: на 12 дефектов типа SiO₅ имеется только два типа OSi₃. Шесть Si атомов из 12 дефектов типа SiO₅ участвуют в двух OSi₃, разделённых 8.853 Å (рис. 1), что указывает на связь дефектов между собой. Все дефекты SiO₅ в a-SiO₂ являются топологическими, т.е., при более близком пятом кислороде, а не кремнии. Сами О...О расстояния в SiO₅ больше суммы вдВ радиусов кислорода (2.7 Å [108]) или близки к ней (2.6397 -3.1170 Å). a-SiO₂ отличается немного большей величиной разброса углов O-Si-O, напр., -6.0°, +6.7° в 192-атомной модели a-SiO₂ [335] по сравнению с таковыми в кристаллических ПКЦ (STI, ±4°). Была построена промежуточная модель (в тексте как «оптимизированная») между ПКЦ и a-SiO₂ с помощью оптимизации с пакетом VASP, при которой 9 дефектов SiO_5 и один дефект OSi_3 безбарьерно превратились в стандартные SiO₄ и OSi₂ позиции. Стоит заметить, что два из трёх сохранившихся после оптимизации дефекта SiO₅ типа включают относительно малые расстояния с пятым кислородом 1.8778 и 2.1217 Å в начальной модели а-SiO₂ [335]. Обсуждение распределения зарядов в обоих моделях является типичным для SiO₂ систем, несмотря на расширеннный диапазон изменения зарядов (рис. 2.2) и дано ниже (часть 2.10.2).

2.9.1 АММ кремния

Вопреки появлению дефектов в a-SiO2 некоторые AMM, такие как квадрупольные моменты на Si, были подогнаны с большей точностью (табл. Б12, рис. 2.7б), чем для кристаллических систем (ПКЦ). Чуть хуже точность описания диполей и гексадекаполей. Качество подгонки улучшалось несущественно при удалении большинства дефектов типа SiO₅ в оптимизированной модели a-SiO₂. Наблюдается близость оптимальных величин G (2.22), полученных либо для всех

Si атомов, либо только для SiO₅ дефектов (Табл. Б12). Тем самым показано, что рост числа соседей атома Si от 4 до 5 между ПКЦ и аморфными не приводит к ухудшению аппроксимации AMM (сравнение случаев (а,б) и (а) в Табл. Б12). Лучшая корреляция для дипольного момента в a-SiO₂. получена при G > 0, что отвечает лучшей корреляции с ближним слоем атомов и переходом к более локальному порядку, чем в кристаллических ПКЦ.

2.9.2 АММ кислорода

Для AMM кислорода точность подгонки моментов для аморфной a-SiO₂ и кристаллических ПКЦ была сопоставима при L = 1 и 2, а при L = 3 и 4 лишь немногим хуже для a-SiO₂. Закономерности изменения корреляции AMM в ряду кристаллических ПКЦ - оптимизированная модель a-SiO₂ – начальная a-SiO₂ [335] более систематичны, чем для AMM Si, хотя отличия всего в одном или двух дефектах OSi₃ (Табл. Б12). Тем не менее, корреляция остаётся на достаточно высоком уровне. Остающиеся после оптимизации три дефекта SiO₅ и один OSi₃ приводят к лучшей подгонке AMM Si для L = 1 и 2, но чуть менее удачной по сравнению с ПКЦ при L = 3 и 4 (Табл. Б12 и Рис. 2.7). Только для L = 4 выгоднее отрицательная величина G для атомов кислорода, что указывает на более сильную зависимость гексадекаполей на кислороде от О атомов второго слоя окружения, а не от первого слоя Si атомов, как в ПКЦ (где G > 0, табл. 2.1). В случае октуполей описание по первому слою соседей (более локальная модель) даёт лучшее описание. Как будет показано ниже, более важную роль играют АММ низших порядков (диполей и квадруполей) кислорода и высших порядков (октуполей и гексадекаполей) кремния для описания ЭП и ЭПО.

Таким образом, в аморфной SiO₂ была получена КК-аппроксимация для компонент AMM Si и O атомов, сопоставимая по точности с подгонкой AMM в кристаллических ПКЦ. Заряды были также описаны с точностью, близкой к описанию в ПКЦ (часть 2.10.3).



Рисунок 2.7. Атомные мультипольные моменты $Q_L^m(X)$ атомов $X = \text{Si}(a-\Gamma)$ и O (д-и) для значений L = 1 (a, д), 2 (б, е), 3 (в, ж), и 4 (г, и), относительно кумулятивной координаты $R_L^m(X)$, рассчитанные для оптимизированной (заштрихованные кружки) и неоптимизированной (незаштрихованные кружки) 192-атомной модели аморфной *a*-SiO₂ [335].

В заключение данной части 2.9 можно отметить, что КК метод не ограничен каким-либо специфическим типом кристаллического упорядоченного расположения соседних слоёв, и КК метод применим к *a*-SiO₂ [56]. Различие в

описании AMM связано с преимущестом ближего порядка в *a*-SiO₂ (G > 0) за исключением гексадекаполей O атомов. Для всех остальных, включая диполи на Si атомах, для которых дальний порядок (G < 0) является предпочтительным для оптимизированных и PCA моделей ПКЦ, режим G > 0 даёт лучшую корреляцию в *a*-SiO₂. Такие изменения в пользу ближего порядка при переходе от кристаллических к аморфной SiO₂ выглядят логичными. Качество аппроксимации зарядов и AMM, полученное выше, близко по коэффициентам корреляции к таковым для ПКЦ [55], что позволяет рекомендовать данный метод оценки зарядов и AMM для применения в рамках подходов типа погруженного кластера для кристаллических и аморфных SiO₂.

2.10 Аппроксимация атомных зарядов

базисно-При любой пространственно-ориентированной или ориентированной схеме разнесения ЭПЛ по атомам только заряды не являются достаточными для оценки ЭП или ЭПО, как было показано в литобзоре 2.1. На основе зарядов КК-методом (2.22, 2.23а) оцениваются АММ, с учётом которых можно рассчитывать на описание экспериментальных ЭП. Одним из основных предположений данной модели построения АММ всех порядков для новой является возможность количественной аппроксимации системы зарядов В подходящих переменных новой системе. Необходимо найти В такую аппроксимацию для серии тестовых систем в геометрических или других переменных (электроотрицательность, жёсткость и т.п., см. часть 2.1.3.3), значения которых известны для новой системы.

2.10.1 Анализ Si зарядов в ПКЦ

Для аппроксимации зарядов Al, Si, P и O атомов в зависимости от положения соседей ближайшего окружения, в первую очередь, рассматривались средние расстояния $R = (\sum_{i=1}^{n} |T - O_i|)/N$, где n = 4 для T = Al, Si, P и N = 2 для O атомов. Уже

при использовании только переменной R в виде

$$Q_0^0(R) = a_1 e^{a_2 R} (2.24)$$

для Si атомов в ПКЦ структурах удалось аппроксимировать данные для структуры с большей ЭЯ (MOR, 72 атома/ЭЯ) по результатам расчётов для структуры с меньшей ЭЯ (MON, 24 атома/ЭЯ) и тем самым проверить переносимость зарядовой функции при смене цеолита. Для MOR тогда не было возможности провести расчёт, используя полноэлектронный базис 6-21G** (два знака * здесь и далее относятся к поляризационным функциям на обоих Si и O атомах) с нашими вычислительными возможностями, но такой расчёт уже был выполнен [285]. Ориентируясь на данные последней работы, мы подтвердили возможность экстраполяции зарядов на основе (2.24) из цеолита с малой ЭЯ на случай большой ЭЯ. Для MOR была построена зависимость по точкам « $\mathbf{R} - Q_0^{\ \ 0}(Si)$ », рассчитанным с псевдопотенциальным (Дюрана-Бартле [326]) базисом ps-21G**. Для цеолита MON с небольшой ячейкой (24 атома на ЭЯ) были выполнены расчёты с двумя базисами ps-21G** и 6-21G** (рис. Б7). Предполагая близость зависимостей $Q_{0}^{0}(R)$ с обоими базисами, положение неизвестной кривой с базисом 6-21G** оценили по кривой, рассчитанной с базисом ps-21G**. По РСА данным для геометрии MOR были оценены средние расстояния Si-O по каркасу [285] и найден средний заряд с базисом ps-21G**. По сдвигу заряда $Q_0^{\ 0}(Si)$ в цеолите MON оценили смещение зависимости $Q_0^{\ 0}(R)$ при переходе от базиса ps-21G** к 6-21G** как 0.223 е. Средний заряд 2.095 *е*, рассчитанный на новой функции с базисом 6-21G** для MOR [53], почти совпал с расчётной величиной 2.09 е [285]. Такая же экстраполяция с выражением (2.24) была выполнена с минимальным STO-3G базисом в ПКЦ силикалите с ЭЯ из 288 атомов (экстраполяция даёт 1.49 е [52] сравнительно с расчётом 1.48 е [323]).

Вместе со средними расстояниями R (2.24), мы сравнивали аппроксимацию $Q_0^0(T)$ функциями от четырёх других переменных. Первая из переменных соответствует разнице ΔR между максимальным и средним расстоянием до атомов ближайшего окружения, а вторая введена для T атомов и характеризует

максимальное отклонение от тетраэдрической симметрии. Эта более точная вторая форма соответствует комбинации строк α_{ijkl} деформационого колебания, преобразующаяся по неприводимому представлению F₂ группы симметрии T_d [169]:

$$R_{Td} = (\Sigma_{(ij)(kl)} |\alpha_{ijkl}|)/3$$
(2.25)

где $\alpha_{ijkl} = \beta_{ij} - \beta_{kl}$, а β_{ij} является O_i -T- O_j углом. Оказалось, что в AlPO₄ системах, геометрии не всегда достаточно для расчёта атомных зарядов. Поэтому для аппроксимации зарядов Al, P и O атомов мы также сравнивали две «негеометрические» переменные [31]. Первая и более точная из них является средним зарядом $Q_{cped} = (\Sigma_{i=1}Q_i)/N$ соседей ближайшего окружения, а вторая соответствует отношению максимального из всех ближайших N зарядов Q_M к среднему (анизотропии ближайших зарядов), т.е., $R_M = Q_M/Q_{cped}$. Конечное выражение для зарядов T атомов имеет вид:

$$Q_0^0(R, R_1, R_2) = a_1 e^{a_2 R} + a_3 e^{a_4 R_1} + a_5 e^{a_6 R_2}$$
(2.26)

где R₁ есть либо R_{Td} или Δ R, R₂ есть либо Q_{сред} или R_м, a_i – подгоночные параметры. Как было нами показано, использование среднего заряда соседних атомов Q_{сред} или R_м также может повысить точность аппроксимации, как для P атома в алюмофосфатах (AlPO₄) [31]. Q_{сред} оказался более подходящим, чем анизотропия распределения заряда ближайших атомов. Относительно большое уменьшение МНК ошибки при подгонке со средним зарядом Q_{cped} было получено для атомов P в алюмофосфатах [31]. Для последнего уменьшение среднеквадратичного отклонения составляет от 1.27 до 0.71 % при базисе STO-3G и от 1.07 до 0.54 % при базисе 6-21G* [31] при учёте среднего заряда для набора из 13 зарядов.

Указанный учёт корреляции «заряд - заряд» для атома фосфора при оценке зарядов для новой системы требует выполнения итерационной процедуры, в которой последний член выражения (2.26) учитывался только на второй и следующих итерациях до получения сходящихся величин зарядов. Наборы

параметров уравнения (2.26) даны для алюмофосфатов [31] и ПКЦ (табл. Б2) [55]. Вероятно, средний заряд ближайших атомов можно будет заменить набором геометрических переменных, учитывающим структуру более удалённых соседей. Тогда не потребуется итерационной процедуры для распределения зарядов, которая необходима при использовании корреляции «заряд - заряд» [31]. Однако, нам пока не удалось выразить такую зависимость от среднего заряда другими переменными.

Данную зависимость (2.26) можно сравнить с 3-параметрической функцией для Si атомов в ПКЦ (всего 9 параметров для Н-форм полностью кремниевых кластеров [71] и 30 параметров для Н-форм кластеров алюмосиликатов [82]):

$$Q_0^0(R_{ij}) = \sum_{i=0}^N \delta_{ij}(R_{ij} - R_{ij}^0) + \delta_{ij}^0$$
(2.27)





Рис. 2.8. Аппроксимация зарядов (слева) Si и (справа) O, рассчитанных на B3LYP/ 88-31G*(Si)/8-411G*(O) уровне, выражениями (2.26) и (2.28), соответственно, с 2-3 или 3-4 переменными (показаны на рисунке вместе со средней ошибкой расчёта). В обоих случаях уменьшение числа переменных выполнено за счёт отбрасывания последнего члена в правых частях (2.26) и (2.28)). Заштрихованными кружками показаны точки цеолитов, оптимизированных с СП Катлоу (около 1.59-1.61 Å) и с СП Сиерки-Зауера (около 1.62-1.64 Å), незаштрихованными кружками показаны РСА модели.

Большой разброс величин R в моделях, оптимизированных с разными силовыми полями, ориентированными на разные уровни оптимизации геометрии (ХФ для СП Катлоу и др. [81], B3LYP для СП Сиерки-Зауэра [90]), делает

нецелесообразной совместную подгонку их Si зарядов (рис. 2.8а). Включение 3-ей переменной (R_2) для Si в подгонку не приводит к существенному выигрышу МНК ошибки (от 0.67 до 0.52 %) в отличие от AlPO₄ сит. Выигрыш в AlPO₄ был меньше с «наиболее ионным» 3-21G базисом (от 1.07 до 0.93 %). В тех же моделях учёт Q_{cped} для атомных зарядов Al не привеёл к заметному улучшению.

2.10.2 Анализ О зарядов в ПКЦ и катионных формах

Для атомов кислорода была использована 8-параметрическая зависимость [55]:

$$Q_0^0(R, R_1, R_2) = a_1 e^{a_2 R} + a_3 e^{a_4 \Delta R} \times \cos(\theta - \theta_0) + a_5 e^{a_6 R_2}$$
(2.28)

где 9 есть Т-О-Т' угол, R, Δ R определены так же, как и для T атомов, R₂ = Q_{сред} или R_м, a_i and 9₀ – подгоночные параметры. Учёт только геометрии (без зарядов) соседей ближайшего окружения достигался с помощью усечённых выражений (2.26) и (2.28) без последних слагаемых в правой части. Наборы подогнанных параметров уравнений (2.26, 2.28) даны в табл. Б2 и в работе [55]. Ранее экстраполяция среднего О заряда на ЭЯ с двумя первыми членами (2.28) была успешно выполнена нами с 6-21G** базисом в цеолите MOR (1.047 е по сравнению с рассчитанным 1.04 е [53]) и с минимальным STO-3G базисом в силикалите (экстраполяция 0.7447 е сравнительно с расчётом 0.74 е [53]). Примеры аппроксимации зарядов в двумерных сетках «9 - R» показаны на рис. 2.9.



Рис. 2.9. Аппроксимация выражением (2.28) (без учёта последнего члена в правой

части) О зарядов, рассчитанных с базисами (a) STO-3G и (b) ps-21G** [54].

2.10.3 Анализ Si и O зарядов в аморфной a-SiO₂

Качественное отличие от функции распределения атомов в аморфной a-SiO₂ от таковой в ПКЦ заключается в более широком диапазоне распределения расстояний с соседями всех слоёв (рис. 2.2) и наличии 12 дефектов SiO₅ и двух дефектов OSi₃ (рис. Б1). В верхней части рис. 2.2 заштрихованными символами отмечены соседи атома О во втором и третьем слоях, а в нижней – Si соседи атомов О в первом и третьем слоях. Первая оболочка вокруг атома О более диффузна в *a*-SiO₂ и сдвинута в сторону и меньших, и больших расстояний Si-O по сравнению с таковым в ПКЦ (рис. 2.2). Незаштрихованные символы для О атомов третьей оболочки вокруг О расположены ближе, чем Si той же оболочки. Это указывает на то, что оболочка второго окружения в *a*-SiO₂ непрерывно переходит в третью оболочку. В случае ПКЦ есть разрыв между оболочками (рис. 2.2), так что мы можем говорить о третьей оболочке, начиная с |X - O| = 3.30 и 3.45 Å для атомов O и Si, соответственно. Это различие важно при отборе соседей в выражении (2.23а), которое можно ввести по метрическим соображениям (внутри заданной сферы). Заряды Si атомов дефектов типа SiO₅ (от 2.281 до 2.118 e) и OSi₃ (-1.178 и -1.164 e) оказались выше по абсолютной величине относительно остальных зарядов, изменяющихся в интервалах от 2.16 до 2.06 е для Si и от -0.99 до -1.11 е для O (Рис. 2.2).

Для аппроксимации Si и O зарядов использовались выражения (2.26) и (2.28), соответственно. Как видно из положения заштрихованных кружков (заряды в оптимизированной модели) на рис. 2.10 оптимизация сузила интервал вариации R по сравнению с оригинальной моделью *a*-SiO₂ (незаштрихованные кружки) [335]. Тем не менее, расширение границ и разнообразия случаев привёл к лучшей статистике для подгонки зарядов O атомов (от 2.08 % до 1.25 %) и незначительному ухудшению для Si атомов (от 0.52 % до 0.67 %), чем в ПКЦ.



Рисунок 2.10. Малликеновские заряды Q_0^0 (Si) (a) и Q_0^0 (O) (б) атомов, рассчитанные для оптимизированной (заштрихованные кружки) и неоптимизированной (незаштрихованные кружки) 192-атомной модели *a*-SiO₂ относительно среднего расстояния R (Å). Приближения, показанные прерывистой (a, б) и сплошной (a) линиями соответствуют верхнему и нижнему уровням приближений для оптимизированной *a*-SiO₂, соответственно, в уравнениях (2.26, 2.28), даны вместе с МНК ошибкой (%). Для исходной модели *a*-SiO₂ приближение верхнего уровня (4 параметра) показано штрих-пунктирной линией (a, б). О заряды в ПКЦ показана ромбами, тогда как аппроксимация зарядов в ПКЦ приведена точечной линией (a, б) [56].

2.11 Поведение электростатического потенциала, поля и градиента поля относительно повышения уровня базиса

Развиваемый подход к описанию электростатического потенциала (ЭПО), поля (ЭП) и градиента поля (ГЭП) в произвольных цеолитных системах акцентирован на количественном или полуколичественном рассмотрении, что возможно при выполненной оценке погрешности при выбранном базисе относительно расчёта

высокого уровня. Как одно из условий, должно быть изучено поведение ЭПО и его базиса производных относительно повышения уровня при аккуратном периодическом расчёте на уровне уравнения Хартри-Фока (ПХФ) и/или функционала плотности (ПФП). По мере развития приближения локального МР2 (пакет CRYCOR [339]) для задач с периодическими граничными условиями (ПГУ), АММ могут быть калиброваны и с его помощью. Данные о поведении электростатических характеристик с базисом высокого уровня даёт возможность корректировки оценки, полученной с базисами относительно невысокого качества, которые более доступны для больших цеолитных систем. К моменту выполнения данного исследования такая работа по анализу сходимости ЭПО и ЭП не была выполнена для полностью кремниевых форм цеолитов (ПКЦ), алюмофосфатов, Нформ и т. д., несмотря на обилие работ в данной области. Лимитирующий этап анализа сходимости ЭПО и ЭП - оптимизация геометрии. Такая оптимизация проще для изолированных кластеров без учёта ПГУ. Для кремниевокислородных колец, включающих шестичленные, она была выполнена с учётом до базисов уровня 6-31+G* и DN** с применением методов ХФ и ФП (локального и градиентного) [340], соответственно, с анализом изменения геометрии связей. Эффект изменения уровня базиса и аккуратности учёта электронной корреляции показал достаточность базиса 6-31G* [340]. В рамках оптимизации ПКЦ с ПГУ была косвенно обоснована возможность применения даже более простого базиса, чем требуется для оптимизации структуры кремниевокислородных кластеров [340]. Показано, что для ПКЦ геометрия изменяется несущественно, начиная с базиса уровня 6-21G (Si, O) [288]. Это различие между требуемыми уровнями базисов для расчётов на молекулярном и периодическом уровнях, по-видимому, следует отнести к жестким связям каркаса, учитываемым с периодическими условиями. Как и в работе [288], минимальное различие геометрии (1.0-1.5 % в длинах Si-O связей и 1.8 % в параметре ячейки) ранее было показано между ПКЦ структурами СНА типа, оптимизированными с базисами STO-3G, ps-21G и ps-21G* при разных исходных РСА или эмпирических моделях [341]. В случае малого изменения геометрии с базисом, приближённый ответ относительно сходимости по качеству базиса можно получить без оптимизации на уровне каждого базиса с координатами атомов, найденными, применяя эмпирические силовые поля. Это отчасти

оправдывается тем, что эмпирическая оптимизация с некоторыми силовыми полями адекватно описывает известную из эксперимента геометрию ПКЦ [288]. Мы воспользовались этим путём при анализе изменения ЭПО и ЭП с базисом.

Координаты каркасов, рассмотренных ниже, были фиксированы по результатам оптимизации с силовым полем Катлоу [81] и пакетом GULP [83] или с пакетом CRYSTAL, и к ним была привязана общая для всех базисов сетка, на которой рассчитывались ЭПО и остальные характеристики. В случае ПКЦ такая возможность оправдывается малыми изменениями геометрии при переходах между рассматриваемыми базисными наборами [288], [341] или с применением надёжного силового поля [81]. Для алюмофосфатных сит малых изменений геометрии относительно улучшения качества базисного набора показано ранее не было, а потому в нашем случае было сделано по аналогии с поведением ЭПО и ЭП, наблюдаемом для ПКЦ [39].

Важным является выбор функции от ЭПО, ЭП и ГЭП, поведение которой должно анализироваться относительно изменения качества базиса. Оптимальным было бы сравнение расчетной величины ЭПО с экспериментальной ЭПО в месте положения адсорбированной молекулы, однако, нет эксперимента, определяющего величину ЭПО в положении молекулы адсорбата. Данные по ЭПО в решёточных атомных позициях немногочисленны и остаются дискуссионным моментом [342], [343]. Нас же интересует как раз поведение ЭПО в порах, где находится адсорбат. Формально, нами была показана как корреляция сдвига полосы перехода (СПП) в H₂ с ионностью цеолита в главе 1 [36], так и корреляция ионности и ЭПО в [38], [39], [28] и ниже в данной главе. Поэтому H_2 может быть рассмотрена как удобная молекула для определения ЭПО по совпадению СПП с экспериментальной величиной. Однако, локализация адсорбата может существенно изменяться при смене базиса. Чтобы избежать этих сложностей, мы рассчитали среднее значение ЭПО и ЭП по плоскости в пространстве, доступном молекуле адсорбата и оценили его изменение при смене базиса/ионности. Эта функция зависимости ионности q₀(EP) является вполне достаточной с методической точки зрения. ЭПО определялась по части пространства, доступного для адсорбата (отрицательной величине ЭПО). Выбирались сечения, в которых доля доступного для адсорбата пространства (число М точек, в которых ЭПО < 0, деленое на общее число точек

 M_0 сетки) была достаточно большой (от половины общего числа точек и более), а границы визуально совпадали с границами атомов. Эта доля M/M_0 слабо изменяется при смене базиса (рис. 2.11), но всегда учитывается точно при расчёте среднего потенциала ЭПО. Сравнивая контуры рис. 1 и 4 из сс. [1], заметим, что линия нулевого ЭПО, по-видимому, немного дальше от центра атома, чем вдВ радиус. Обычным выбором для выбора доступного объёма является вдВ радиус завышенный как 1.2 [257], [256] (см. часть 2.1.1.4). Косвенным подтверждением удачного выбора сечения ЭПО = 0 (или EP = 0) оказалось то, что обработка данных в координатах $q_0(EP)$ приводит к линейным зависимостям с одинаковым наклоном в разных сечениях одного цеолита. Наклоны $q_0(EP)$ для разных цеолитов визуально отличаются (рис. 2.13).

Относительная среднеквадратичная разница (OMHK или RRMS) разница между сечениями ЭПО (или EP), рассчитанными с текущим BSN- и наиболее полным BSL-базисами, рассчитывалась как:

$$RRMS(EP_{BSN}^{BSL}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{M} (EP_i^{BSN} - EP_i^{BSL})^2}{\sum_{i=1}^{M} (EP_i^{BSL})^2}}$$
(2.29)

Изменения M/M_0 при смене базиса относительно невелики (рис. 2.11) по сравнению с той перестройкой сетки, которая потребовалась бы при оптимизации с каждым использованным базисом. Распределения величин ЭПО, попадающих в оценку (2.29), при смене границ учитываемого ЭПО в MgPHI, дан в табл. Б24.



Рис. 2.11. Изоконтурные линии ЭПО = 0, отвечающие расчёту на П Φ П/B3LYP уровне в сечении по атомам O47-O41-O45 цеолита MgPHI с базисами BS2, BS9,

BS11 и BS14 (Табл. Б13) показаны точка-точка-штриховой, точечно-штриховой, короткой штриховой и штриховой линиями.

Проблема сравнения (2.29) для ЭП (или EF) и ЭПО в структурах, оптимизированных на уровне каждого базиса, в том, что в пакете CRYSTAL сетки, оцениваются ЭП (модуль или компоненты) и ЭПО, привязаны к на которых атомным позициям, так что межатомные расстояния определяют и шаг сетки. При оптимизации межатомные расстояния изменяются при каждом базисе, хотя иногда и менее существенно, чем в молекулярных расчётах, как правило, вследствие наложения ПГУ. Даже небольшое смещение атомов будет приводить к изменению межатомных расстояний, разному числу точек на равномерной сетке и трудностям сравнения. Ограничение по условиям оптимизации с единым СП, например, Катлоу для всех базисов оправдано малостью изменения геометрии при оптимизации с базисами хорошего качества. Достоинством такого подхода для всех базисов является возможность использования традиционного показателя – относительной МНК разности ЭП или ЭПО (2.29) с единой геометрией на общей сетке. Оценки поведения ЭП и ЭПО относительно улучшения полноты базиса при единой оптимизации (Катлоу СП) требует уточнений при снятии данного ограничения по условиям оптимизации. Модель с фиксированной геометрией независимо от базиса требует проверки при переходе к Н- и катионным формам. Для случая Н-форм соображения близкого поведения по сравнению с ПКЦ недостаточны, поскольку Н-формы содержат гидроксильные группы ОН, не ограниченные жесткими связями каркаса, как Si-O, Al-O и другие элементы структуры, и потому изменяющиеся в большей степени при смене базиса. Поэтому для Н-форм мы провели частичную оптимизацию длин ОН групп при сохранении направления связей О-Н групп, полученного из эмпирической (HBRE) или неэмпирической (НСНА) оптимизации Н-форм. Близость величин ОМНК для частично оптимизированных и неоптимизированных Н-форм оправдывает оценки сходимости ЭП и ЭПО при фиксированной геометрии каркаса для ПКЦ и алюмофосфатов. В случае катионной формы MgPHI, положение катиона было оптимизировано с учётом его специальной позиции, в которой разрешённым (с сохранением группы симметрии) остаётся движение в одной плоскости. Как и для Н-форм, ОМНК для частично оптимизированного (по положению Mg) и

неоптимизированного MgPHI близки, что также подтверждает целесообразность оценки при независимости геометрии от базиса.

Повышение качества базиса для ПКЦ привело к разным качественным результатам для ЭПО и ЭП. ЭП изменяется в коридоре 10-20 % для ПКЦ (Табл. Б14) и алюмофосфатов, 16 % для Н-форм (HBRE, HCHA) (Табл. Б18) и 12 % для Мд-форм (Табл. Б14, рис. 2.12а) относительно значения ЭП, полученного в наиболее полном базисе из всех рассмотренных восьми или десяти (ПКЦ и алюмофосфаты), тринадцати (Н-формы, табл. Б18, верхняя строка для ЭП) и четырнадцати (MgPHI, табл. Б14, верхняя строка для ЭП(2.29)). Небольшие колебания ЭП относительно величин для предельного базиса характерны, начиная с первого в серии базиса с поляризационными функциями на атомах кислорода. Базисы описаны в табл. Б13 и Б16. Базисы самого высокого уровня отвечают комбинациям 88-31G*(Si)/8-411G*(O) для ПКЦ, 8-511G*(Al)/8-521G*(P)/8-411G*(О) для алюмофосфатов, 511G*(Н)/88-31G*(Т)/8-411G*(О) для Н-форм и 85-11G*(Mg)/8-31G*(T)/8-411G*(O), T = Al, Si, для Мg-форм. Сходимость ЭП (рис. 2.12а) означает, что кривизна ЭПО поверхности сходится относительно качества базиса.

Рис. 2.126 представляет данные табл. Б14 в трёх сечениях цеолита MgPHI. Для ЭПО повышение качества базиса не приводит к видимой сходимости (рис. 2.126), что является следствием скачкообразного изменения зарядов при изменении базиса, показанного также в табл. 2.3, где одновременно рассматривается и анизотропия заряда подрешётки двух Н-форм:

$$RMS(X) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_X} (1 - Q_0^0(X_i) / Q_{0,aver}^0(X))^2} \times N_X^{-1}$$
(2.30)

где $Q_{0,aver}^{0}(X)$ – средний заряд X-атомов катионной (X = H, Al, Si) или анионной (X = O). Эта сходимость ЭП относительно повышения качества базиса была нами использована в предлагаемом подходе к описанию ЭПО для тестируемого цеолита. Более подробно анализ ЭПО дан в следующих частях.

Табл. 2.3 Анизотропия (2.30) и средние величины $Q_{0,aver}^{0}(X)$ распределения заряда, X = O, T(Si, Al), по подрешёткам HBRE и HCHA без учёта протонов ($Q_{0,aver}^{0}(O)$ приведены на рис. Б11).

Базис	RMS(T)	(RMS(O)	$Q_{0,aver}^{0}(T) / Q_{0,aver}^{0}(O)$		
	HCHA	HBRE	HCHA	HBRE	
BS1	0.0645/0.0919	0.0599/0.0819	-1.1880/0.6224	-1.1300/0.5919	
BS2	0.1346/0.0433	0.1395/0.0395	-1.7395/0.9240	-1.6747/0.8975	
BS3	0.0971/0.1168	0.0493/0.1010	-0.6575/0.3546	-0.6909/0.3679	
BS4	0.0207/0.0753	0.0206/0.0760	-1.2150/0.6403	-1.3250/0.6927	
BS5	0.0336/0.0871	0.0468/0.0931	-0.9792/0.5229	-1.1090/0.5846	
BS6	0.0099/0.1061	0.0043/0.0930	-2.0878/1.0822	-2.1377/1.0993	
BS7	0.0582/0.0901	0.0526/0.0687	-1.7927/0.9500	-1.8455/0.9645	
BS8	0.0120/0.0741	0.0021/0.0677	-2.0767/1.1005	-2.1283/1.1160	
BS9	0.0099/0.0610	0.0114/0.0470	-1.9710/1.0499	-2.0045/1.0573	
BS10	0.1151/0.0212	0.1016/0.0174	-1.8365/0.9836	-1.8823/1.0061	
BS11	0.1272/0.0171	0.1063/0.0182	-1.6120/0.8615	-1.6850/0.8969	
BS12	0.0947/0.1399	0.0844/0.1096	-1.7045/0.8839	-1.7635/0.8975	
BS13	0.1447/0.0521	0.0942/0.0415	-1.8870/1.0044	-1.9860/1.0529	



Рис. 2.12. Относительная среднеквадратичная разница (2.29) для (а) ЭП или RRMS(EF), (б, в) ЭПО или RRMS(EP) (%) как функция типа базиса (Табл. Б14) до преобразования (2.31) (б) и после (в).



Рис. 2.12. (Продолжение) Относительная среднеквадратичная разница (2.29) для (а) ЭП или RRMS(EF), (б, в) ЭПО или RRMS(EP) (%) как функция типа базиса (Табл. Б14) до преобразования (2.31) (б) и после (в).

2.11.1 Корреляция ионности (q₀) и ЭПО в ПКЦ и катионных формах

Две серии из 8 и 10 частично отличающихся базисов были использованы для анализа сходимости ЭПО в ПКЦ. С первым набором из 8 базисов сравнивались характеристики ПКЦ (СНА, ТОN типов), а со вторым – ПКЦ и катионной формы филлипсита (РНІ, табл. Б14). В первой серии отклонения среднего ЭПО

относительно ЭПО, соответствующего базису верхнего уровня BS8 (8-41G*(Si)/8-411G*(O)) из 10 базисов, превышают 50 и 48 % для ТОN и CHA цеолитов на уровне BS6 (6-21G*(Si)/6-311G*(O)) в Табл. 4 [39]. Во второй серии, отличающейся выбором базисов промежуточного качества, ОМНК отклонение превосходит 45 % при базисе BS9 (86-1G*(Mg)/6-21G*(T)/6-311G*(O), T = Al, Si) и 25 % для MgPH при базисе BS12 (85-11G*(Mg)/8-31G*(T)/6-311G*(O), T = Al, Si) из 14 базисов для MgPHI (Табл. Б14, рис. 2.12б).

Отсутствие сходимости и ЭПО, и зарядов относительно качества базиса побудило нас проверить зависимость между ними (рис. 2.13, 2.14, Б3). Подобная зависимость на уровне XФ/STO-3G расчёта ЭПО ранее обсуждалась для ПКЦ систем [344] с тем отличием, что авторы [344] рассматривали разность кулоновских потенциалов в атомных позициях Si и O атомов на большом числе ПКЦ структур в отличие от среднего ЭПО значения по пространству, доступному для адсорбата, в данном исследовании. Как оказалось [39], корреляция в координатах «ЭПО – средний заряд $Q_{0,aver}^{0}(O)$ (или ионность q_{0})» имеет линейный вид $q_0 = a \times \Im \Pi O + b$ и достаточно высока (коэффициент корреляции r > 0.8) при рассмотрении величин во всём широком интервале зарядов, полученных при всех 8 базисах для ПКЦ (рис. 2.14, Б4). Сравнение на рис. Б4 с другими DFT функционалами (PBE, PW91) вместо B3LYP приведено для ПКЦ ТОN и также отвечает высокой корреляции в трёх сечениях (рис. Б4). При отбрасывании минимального STO-3G базиса корреляция заметно увеличивается во всех случаях до 0.93 и более (Таблицы Б18, 6 из сс. [39]). Число базисов, отклоняющихся от единой зависимости $q_0(EP)$, увеличивается при переходе от ПКЦ (CHA, TON, PHI) к катионным (MgPHI). Для последних заметные отклонения от общей функции вида $q_0(EP)$ были отмечены для базисов без поляризационных функций G*(O) на атомах кислорода, т.е., включая базисы 6-21G(Si)/84-11G(O) для MgPHI и ПКЦ PHI. Исключение составляет базис BS4 (рис. 2.14), в котором есть поляризационные функции на О атомах, но нет на Si атомах (табл. Б13). Из-за этого дисбаланса поляризационных функций, как и с аналогичным базисом BS7, расчёт логично приводят к самым высоким ионностям (по абсолютной величине) для MgPHI и PHI, а в случае BS4 – и к заметному отклонению от общей функции $q_0(EP)$ для ПКЦ (рис. 2.14). Вопрос о базисе 3-21G(Si, O) для Н-форм и ПКЦ более

специфический – 3-21G не был использован для MgPHI и ПКЦ PHI, а для других ПКЦ и протонных форм приводил к небольшим отклонениям. Его BS2 аналог без поляризационных функций G*(O) на атомах кислорода 6-21G(Si)/6-311G(O) для MgPHI и PHI (табл. Б13) также давал небольшую ошибку (рис. 2.14) в отличие от BS3 аналога (8-31G(Si)/8-411G(O)). Вероятно, этот базис 3-21G, длительно расчётам с пакетом применявшийся к твердотельным CRYSTAL лучше сбалансирован, чем предложенные нами комбинации BS2 и BS3 из более насыщенных компонент для MgPHI и PHI. В пользу данного аргумента указывает и тот факт, что только при базисах BS2 и BS3 не была достигнута ССП сходимость для искажённой структуры нерелаксированного РНІ (случай «h» в табл. Б13). Поэтому пример 3-21G показывает возможность подбора базиса без поляризационных функций G*(O) на атомах кислорода, хотя нам это удалось с BS2 и не удалось с BS3 в MgPHI и PHI. Если для геометрии периодическое решение без G*(O) приводит к удовлетворительному результату [288], то для расчёта ЭПО поляризационные функции крайне желательны.



Рис. 2.13. Ионность q_0 (e⁻) или средний заряд атома кислорода $Q_{0, aver}(O)$ (e⁻) относительно ЭПО (EP, a.e.) с базисами BS1-BS13 на уровне ПФП/B3LYP расчёта для HBRE (треугольники) в плоскостях H3-H2-O46 (затенённые символы), Al6-Al7-Si19 (заполненные символы), and O13-O36-O14 (незаполненные символы), для HCHA (кружки) в плоскостях Al11-O36-Si4 (заполненные символы) и O13-O36-O14 (незаполненные символы). Аппроксимации показаны линиями разной

интенсивности (в чёрно-белом варианте), заметно отличающимися наклоном между HBRE и HCHA, и помеченными для каждой плоскости в порядке, отвечающем табл. Б27, где даны параметры корреляции и коэффициенты наклона функции $q_0 = a \times EP + b$. Данные, рассчитанные с базисом STO-3G, обведены эллипсом.



Рис.2.14. Ионность q_0 (e⁻) или средний заряд атома кислорода $Q_{0, aver}(O)$ (e⁻) как функция ЭПО (EP, a.e.) с базисами BS1-BS13 на уровне ПФП/B3LYP расчёта для MgPHI (заполненные символы) в плоскостях Si18-O49-Si15 (кружки), O47-O31-O45 (треугольники) и O19-Si11-O35 (ромбы) и для релаксированной модели PHI (незаполненные символы) в соответствующих плоскостях Si16-O47-Si13 (кружки), O45-O29-O43 (треугольники) и O17-Si9-O33 (ромбы). Аппроксимации показаны сплошными и шриховыми линиями для MgPHI и PHI, соответственно. Параметр корреляции и коэффициенты наклона функции $q_0 = a \times EP + b$ представлены в табл. Б21. Данные рассчитанные с базисами BS1-BS4, BS7 обведены прямоугольниками.

При переходе к катионным формам такие требования к наличию поляризационных *d*-орбиталей можно объяснить сильно поляризованной средой,

хотя их присутствие в принципе всегда желательно в твердотельных расчётах, чтобы обеспечить анизотропию распределения электронной плотности (ЭПЛ). Как было показано в данной работе (табл. Б15), на возможную поляризацию указывает возрастание средней величины ЭП между РНІ и MgPHI от 2 до 2.8 раз в том же сечении (рис. Б8). На поляризацию ЭПЛ указывает направленность изоконтуров экспериментальной ЭПЛ в ряду разных катионных форм натролита (NAT), которая может проявляться в одном случае (натриево-кальциевая форма или мезолит) и не проявляться в других (натриевая и кальциевая формы или натролит и сколесцит) одного и того же типа каркаса натролита (NAT) [307]. Поэтому такую разную степень поляризации и потребность в *d*-орбиталях следует также иметь в виду и для ПКЦ. Другой аргумент в пользу поляризованности среды и, вследствие этого, потребности в *d*-орбиталях для описания атомных объёмов, зарядов, диполей и Лапласианов в критических точках связей был отмечен для кристаллов такой полярной молекулы как мочевины [345].

Интересное различие между ПКЦ РНІ, с одной стороны, и СНА или TON, с другой – в увеличении разницы средних величин ЭПО в разных сечениях с ростом ионности для CHA или TON. Увеличивающаяся разница ЭПО (расстояние по оси ОХ) между точками, отвечающими одной ионности/базису в разных сечениях (TON на рис. Б4 и рис. 4 из сс. [39], указывает на возрастание с ионностью неоднородности распределения ЭПО по пространству ЭЯ. Для РНІ такого диапазона величин ЭПО между сечениями нет (Рис. 2.14), как и для MgPHI (Рис. 2.14), что обусловлено, по-видимому, особенностями РНІ каркаса. Это не приводит к колебаниям наклона функции $q_0 = a \times \Im \Pi O + b$ (величины a) за исключением сечений через область с малыми порами, недоступными для молекул. Такой случай представляет величина а в сечении Об-О5-О2 (а = 15.68) ЭПО в ПКЦ шабазит (СНА), отличающаяся от величин а для трёх других сечений (а от 19.92 до 21.48 в Табл. Б27). В сечении Об-О5-О2 небольшая область с отрицательной величиной ЭПО приходится на узкие поры с эффективным диаметром порядка 5 а.е. с меньшей доступной зоной М/М₀ = 0.346 (рис. БЗб). Учитывая, что интерес представляет, в первую очередь, пространство доступное для молекул (Рис. Б3а, в, г), узкими порами (рис. Б3б) можно пренебречь. Поэтому мы сочли сечение О6-О5-О2 некорректным для оценки ЭПО в порах. То, что угловой коэффициент в

координатах «ЭПО - заряд» близок в разных сечениях, говорит о близком изменении ЭПО при смене базиса (и q_0) в разных частях цеолита. Если это так, то данную зависимость можно было бы применять не только к среднему значению, но и ко всей поверхности. Это означает, что поверхности подобны и могут быть перенесены одна в другую сдвигом. Такое преобразование позволяет «убрать» из ОМНК разницу, связанную с различием ионностей, которые получаются с ростом качества базиса (часть 2.11.1.2). Остающаяся разница ОМНК ЭПО при разных разной кривизной, базисах определяется только описываемой разными производными ЭПО (ЭП). На основании ур-ния (2.17) производная потенциала по ионности может быть рассмотрена как жёсткость (η^*), но отнесённая к всему каркасу, а не к ионам решётки. Её постоянство в разных сечениях (в данной работе) показывает, что η^* - некоторый инвариант каркаса.

Что касается полученной относительной ионности ПКЦ и алюмофосфатов, то ранее полагали [346], что алюмофосфатные сита должны характеризоваться более ионным характером, чем ПКЦ, из-за чередования атомов Al и P. Это не проявилось на уровне средних величин O зарядов (рис. Б6), поскольку только при двух базисах из восьми ионность AlPOs заметно выше (BS4, BS6), чем для TON и CHA цеолитов. При всех остальных базисах разница O зарядов AlPOs и цеолитов невелика.

2.11.1.1 Сходимость ЭП и ЭПО в катионных формах

Наиболее стабильная форма MgPHI32, для которой проводился анализ сходимости, была выбрана по минимальной энергии, рассчитанной на уровне B3LYP/85-11G*(Mg,Al)/66-21G*(Si)/8-411G*(O) [347], в серии моделей, оптимизированных с пакетом GULP [83] (табл. Б4). Координаты каркаса были фиксированы по результатам оптимизации с силовым полем Катлоу [81] для точного совпадения сеток, на которых рассчитываются ЭПО и остальные характеристики, при разных базисах. Для некоторых базисов была проведена только оптимизация положения катиона при фиксированных остальных атомах, как было сделано для оптимизации положения протона (часть 2.11.1.3). Более поздняя неопубликованная полная оптимизация MgPHI с каждым базисом (BS1-

BS14) привела к почти совпадающим относительным энергиям по сравнению с представленными ниже энергиями моделей (табл. Б13). Это подтвердило корректность предложенной схемы оценки ЭПО и ЭП при смене базисов.

Три сечения были выбраны с включением пространства вокруг катиона (показаны на вставке рис. 2.12а и рис. Б9). Для данных базисов также были рассчитаны величины ОМНК (2.29) и показано, что, начиная с базиса BS4 (Табл. Б14), отклонения среднего ЭП, соответствующего каждому базису, не превышают 12 %. При этом следует отметить, что базисы BS2-BS4 для катионных форм отличается от таковых для ПКЦ и H-форм. Поэтому для сравнения ЭП и ЭПО в MgPHI с их величинами в ПКЦ структурах типа PHI были выполнены расчёты с соответствующими 10 базисами, полученными из 14-ти при отбрасывании базисов для атомов Mg и Al. Две структуры (нерелаксированная и релаксированная) были рассмотрены при замене атома Al на Si и удалении Mg для сравнения: в первой все координаты атомов были фиксированы вместе с параметрами ячейки, а во второй – оптимизированы.

Для релаксированной РНІ формы число базисов, демонстрирующих отклонение от линейной корреляции « q_0 - ЭПО», выросло оказалось на один (BS3) больше, чем для релаксированных протонных форм и ПКЦ. Результаты, полученные с «наиболее ионным» их них BS2 базисом отклоняются менее заметно (рис. 2.14). Нерелаксированная РНІ модель не показала ССП сходимости с указанными BS2 и BS3 базисами. Отбрасывание результатов, полученных с тремя базисами BS1-BS3, приводит для соответствующей ПКЦ модели РНІ типа к близкой величине наклона прямых в координатах « q_0 - ЭПО», но к систематически меньшей q_0 по сравнению с q_0 в MgPHI. Отбрасывание результатов, полученных с базисом BS4, не приводит к существенному улучшению корреляции « q_0 - ЭПО». Возрастание ЭП вследствие введения Al и катиона Mg относительно релаксированной структуры наименьшие в сечении с максимальной величиной ЭП (плоскость 2 на рис. Б8). Максимальная разница (0.3 е) между нерелаксированной и релаксированной PHI моделями наблюдается при BS10, когда нерелаксированная PHI модель близка по ионности к соответствующей модели (BS14) MgPHI.

2.11.1.2 Сравнение подобия форм ЭПО, рассчитанных с разными базисами в MgPHI

В предыдущей части мы отметили сохранение углового коэффициента прямой в координатах «ЭПО - заряд» в разных сечениях и похожей вариации ЭПО при смене q_0 в разных частях цеолита. Ниже мы проверили, подобны ли ЭПО поверхности и могут ли быть наложены одна на другую сдвигом на примере ЭПО сечений в MgPHI по следующей схеме. Величины $EP_{i,cal}^{BSL}$, рассчитанные с базисом BSL, в каждой точке (x_i , y_i) были пересчитаны в соответствии со сдвигом от величины ионности q_0^{BSL} к q_0^{BSN} , отвечающей базису BSN по выражению, следующему из линейной зависимости ЭПО от ионности (рис. 2.14):

$$EP_{i,app}^{BSN}(x_i, y_i) = EP_{i,cal}^{BSL}(x_i, y_i) + \frac{1}{a}(q_0^{BSN} - q_0^{BSL})$$
(2.31)

Вслед за этим рассчитывалась ОМНК разница между сдвинутым из *EP*^{BSL}_{*i,cal*} и точным ЭПО сечениями, соответствующими базису BSN:

$$RRMS(EP_{app}^{BSN}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{M} (EP_{i,app}^{BSN} - EP_{i,cal}^{BSN})^2}{\sum_{i=1}^{M} (EP_{i,cal}^{BSN})^2}}$$
(2.32)

Был выбран базис BS14 в выражении (2.31), L = 14. Таким образом, для каждого ЭПО-сечения сохранялась форма, полученная при расчёте на уровне BS14, и её кривизна не корректировалась, что соответствует «параллельному» переносу величин ЭПО в данных сечениях. Очевидно, что и кривизна ЭПО, задаваемая её производной или ЭП, меняется со сменой базиса. Пример изменения формы линии ЭПО = 0 показан на рис. 2.11 для четырёх базисов. Учитывая, что изменения ЭП не превышают 12 %, начиная с базиса BS4 (табл. Б14), мы не должны получать больших величин ОМНК (2.32), начиная с BS4, и можем ожидать малые отклонения при качестве базиса лучше, чем у BS4. Однако, скачки ЭПО определяются, в основном, изменением ионности, а зависимость от изменения ЭП носит второстепенный характер. Как правило, чем больше разница ионностей

между двумя базисами (Табл. Б23), тем больше уменьшение ошибки (2.29) за счёт сдвига ЭПО (2.31). Например, разности ионностей максимальны между BS14 и BS9 (0.507 e) или BS14 между и BS7 (0.282 e). Соответствующее пропорциональное уменьшение ОМНК (или RRMS) ЭПО (3) может быть примерно оценено как от ~47-50 % до ~6 % для BS9 и от ~27 % до ~3 % для BS7. Если не рассматривать базисы BS1-BS3, для которых отношения «ионность – ЭПО» отличаются от линейной зависимости (рис. 2.14), то ОМНК разница между ЭПО, отвечающим BS14, и ЭПО, смещённым по выражению (2.31) при любом L = 4 - 13, не превышает 17 % (табл. Б4) и 10 % при L = 7-13. Надо отметить, что «сдвиг» (2.31) не уменьшает до нуля ОМНК ошибку. Эта небольшая погрешность много меньше, чем ОМНК ошибка для ПКЦ РНІ при тех же 10 базисах, обсуждавшихся выше, даже если среди них не рассматривать базисы BS1-BS3 по тем же соображениям, что и в случае катионных форм. Но во всех рассмотренных случаях, EP^{BS14} и сдвинутые (2.31) потенциалы EP^{BSL} , L = 4 - 13, отличаются на почти постоянную величину во всём пространстве пор. Можно провести параллель между одинаковыми отклонениями в ОМНК ЭП (2.29) (рис. 2.12а) и сдвинутой ЭПО (2.32) (рис. 2.12в) для базисов качества выше BS4. В случае с BS6 наблюдается небольшое превышение относительно среднего 9-10 %, а в случаях BS7, BS9, BS13 занижение в обоих случаях ОМНК ЭП и сдвинутой ЭПО.

2.11.1.3 Оптимизация положения катиона

Как и в случае протонной формы, для нескольких базисов была проведена частичная оптимизация положения катиона, более зависимого, по-видимому, от выбора базиса, чем ионы каркаса. Такая оптимизация облегчается вследствие положения катиона в специальной позиции $y_{Mg} = 0.25$. Она отвечает пятикоординированному катиону, при котором вектор Mg2-O47 к пятому атому кислорода O47 наклонён к плоскости α , в которой находятся четыре других атома кислорода O31, O34, O44, O45 (Рис. 1а в [28]). Смещения Mg в плоскости, параллельной плоскости α , запрещены в рамках данной P2₁/m группы, так как приводят к смещению от $y_{Mg} = 0.25$. Поэтому единственная возможная координата для перемещения катиона связана с движением в плоскости, перпендикулярной

плоскости α . Мы рассмотрели такое движение не строго перпендикулярно к плоскости α , а в направлении атома кислорода O47 и обнаружили, что GULP приводит к хорошему совпадению положения минимума потенциальной энергии по такой координате с минимумом полной энергии, рассчитываемой с базисами BS5, BS9, BS12, BS14. Отклонения соответствующих расстояний Mg2-O47 по сравнению с величиной 2.0918 Å, найденной с GULP/Катлоу СП, не превысили 0.0099 Å (случай BS12). Для данных базисов также были рассчитаны величины OMHK ЭПО и ЭП и показано, что, начиная с базиса BS3 (случай «b» в Табл. Б14 и Табл. 7 в [28]), отклонения среднего ЭП, соответствующего каждому базису, также не превышают 12 %, как и без оптимизации положения Mg^{2+} . Таким образом, оптимизация положения катиона Mg^{2+} в цеолите приводит к тому же выводу о сходимости ЭП и аналогичным изменениям ЭПО относительно улучшения полноты базиса в катионной форме цеолита MgPHI на B3LYP уровне.

2.11.1.4 Поведение ЭП в катионной форме MgPHI

В качестве характеристики близости поля при разных базисах было рассчитано среднее значение ЭП по части сетки, также ограниченной требованием ЭПО < 0. Для оценки изменения ЭП вследствие замены Si на Al и внедрения противоиона Mg в ПКЦ были рассчитаны отношения средних ЭП(MgPHI)/ЭП(PHI) по всем аналогичным сечениям 1-3 (рис. Б8 и Табл. 8 в [28]). Сечения выбраны в ПКЦ формах через те же атомы, что и в MgPHI. Такой интервал от ~2.0 до ~2.8 отношений ЭП указывает не только на зависимость возрастания величины ЭП от удалённости до катиона. Так, в плоскости 1, не проходящей через катион, мы наблюдаем не меньшее изменение, чем в плоскости 2, проходящей почти параллельно плоскости четырёх атомов О, ближайшихк иону Mg. Возрастание ЭП(MgPHI)/ЭП(PHI) является однородным с базисами всех приведённых типов, и оно существенно больше того, что было ранее рассчитано для H-форм (1.25 для ЭП(HCHA)/ЭП(CHA) [38]).

Как показано на рис. 2.15, при качестве базиса, лучше чем BS3, отклонения среднего ЭП не превышают 16 % от наиболее точного (BS14). Таблица с примерами разных ограничений по величине потенциала показывает, что с
понижением верхней границы ЭПО (ЕР_и) рассматриваемой области ЭПО < 0 средняя величина ЭП по области уменьшается до 2.34×10^{-2} а.е. (ВS9) и 2.47×10^{-2} а.е. (ВS11) для базисов удовлетворительного качества (ВS9, BS11) и приближается к оценкам между 0.47×10^{-2} а.е. [348] в NaRbY и от 1.9×10^{-2} а.е. [349] в Саβ до 2.45×10^{-2} а.е. в Мgβ [349] формах цеолитов, полученным РСВ методом при адсорбции СО [15] (часть 1.5.3). Как видно из табл. 2.4, при понижении верхней границы ЕР_и (по абс. величине) интервала [-1.5, ЕР_и], где -1.5 а.е. выбрана как достаточно большая граница снизу, число точек М, учитываемых в усреднении ЭП, уменьшается. Это отвечает удалению части точек, расположенных в более высоком поле вблизи атомов. Близость сечений ЭП в указанном диапазоне ЭПО видна из сравнения изоконтурных линий ЭП на рис. 2.15в, г. Заметим, что ионности указанных базисов ВS9 (рис. 2.15в) и BS11 (рис. 2.15г) отличаются на существенную величину 0.286 *е*.



Рис. 2.15. Сходимость среднего электростатического поля (а) относительно улучшения полноты базиса в сечении (б) по атомам О47-О41-О45 цеолита MgPHI,

рассчитанного с пакетом CRYSTAL06 на B3LYP уровне. Область электростатического потенциала ЭПО < 0, по которой среднее поле рассчитано с BS9 (в), BS11 (г) базисами, затенена. Изоконтурные линии ЭП, отвечающие величинам 0.0064, 0.0128, 0.0192, 0.0256 и 0.032 а.е. показаны штриховой, точечной, точечно-штриховой, точка-точка-штриховой и короткой штриховой линиями, соответственно.

Таблица 2.4. Величина среднего электростатического поля (×10², а.е.) EF(BSN), рассчитанного с BSN базисом на ПФП/B3LYP уровне в сечении по атомам O47-O41-O45 цеолита MgPHI (рис. 2.11). Нижняя граница электростатического потенциала (-1.5 а.е.) в диапазоне ЭПО \in [-1.5, EP_u] из М точек, по которому рассчитано среднее поле, фиксирована как меньшая величина, чем любая из ЭПО точек в сечении с общим числом точек M₀. Разность величин полей Δ EF = (1 - EF(BSN)/EF(BS14))×100 % также приведена.

Базис	EPu	EF(BSN)	EF(BS14)	$\Delta EF, \%$	M/M ₀
BS2	-0.05	3.57	2.46	-44.7	0.372
	-0.01	4.88	3.69	-32.4	0.492
	0.00	5.21	4.01	-30.0	0.513
BS9	-0.05	2.34	2.46	4.13	0.372
	-0.01	3.52	3.69	4.64	0.492
	0.00	3.80	4.01	5.32	0.513
BS11	-0.05	2.47	2.46	-0.53	0.372
	-0.01	3.67	3.69	0.54	0.492
	0.00	3.96	4.01	1.35	0.513

2.11.2 Сходимость ЭП и ЭПО в Н-формах

Модели цеолитов HCHA (Si/Al = 3) и HBRE (Si/Al = 4) были полностью оптимизированы на PHF/STO-3G уровне и с пакетом GULP/Катлоу СП, соответственно. Важное для нашего анализа распределение углов T-O-T', T = Si, Al, охватывает более широкий диапазон в HBRE (128-180° и угол \angle Si-O(H)-Al = 127.3°), чем в HCHA (141.7-155.3° и угол \angle Si-O(H)-Al = 138.1°),

В случаев Н-форм (HCHA, Si/Al = 3, HBRE, Si/Al = 4) проверка сходимости ЭПО или ЭП без оптимизации на уровне каждого базиса менее надёжна, поскольку О-Н связь в меньшей степени ограничена каркасом и более зависима от базиса. Хотя вклад протона в ЭП и ЭПО может быть существенен в ограниченной области, такое варьирование О-Н связи может оказаться важным и для средних (по сечению) величин ЭПО и ЭП. Поэтому для случая Н-форм мы проверили сходимость при варьировании длины О-Н связи при повышении качества базиса, зафиксировав положение всех атомов каркаса, кроме протона. Соответственно, сначала показаны результаты для случая неоптимизированных О-Н длин (фиксированный каркас), а затем показано, что изменения в поведении ЭПО и ЭП для оптимизированной (по координатам протона) модели минимальны.

2.11.2.1 Н-формы с фиксированными О-Н связями

Отклонение ЭП от величины наиболее точного расчёта с BS13 (без О-Н оптимизации) не превышает 15 % при базисе более высокого качества, чем BS3. Наоборот, отклонение ЭПО превосходит 27 и 29 % для HCHA и HBRE, соответственно, при базисе BS10 (511G*(H)/88-31G*(Si)/85-11G*(Al)/6-311G*(O)) из тринадцати (Табл. 4 из сс. [38]). Линейная корреляция в координатах «ЭПО – заряд (или ионность q_0)» имеет для H-форм тот же вид, что и для ПКЦ. При этом величины наклона прямых в сечениях через разные области одного и того же цеолита характеризуются близкими величинами углового коэффициента по сравнению с другими цеолитами (рис. 2.13). На рис. 2.13 видно, что наклон (коэффициент *a*) функции $q_0 = a \times \Im \Pi O + b$) в трёх сечениях HBRE имеет близкие величины по сравнению с двумя кривыми для сечений НСНА (сечения даны на рис. Б5). Это же следует и из данных табл. Б27, где коэффициент наклона в НСНА близок по сравнению с таковым для ПКЦ СНА (табл. Б27). Это почти совпадение наклонов аналогично близости величин а между функциями «q₀-ЭПО» в РНІ и MgPHI, хотя диапазоны ионностей в последних отличаются более заметно (рис. Б6 для СНА, рис. 2.13 для НСНА, рис. 2.14 для РНІ и MgPHI). Забегая вперёд, отметим, что все результаты данной части сохраняют своё значение и для Н-форм с оптимизированными длинами О-Н связей.

Несмотря на рост неоднородности распределения ЭПО в Н-формах с q_0 , обсуждавшийся выше для ПКЦ (часть 2.11.1), величины *а* наклона прямых в сечениях ЭПО через разные области одного и того же цеолита также характеризуются близкими величинами углового коэффициента по сравнению с другими цеолитами (рис. 2.13). Специфичность « q_0 - ЭПО» для каждого цеолита отличается от показанной в работе [344] корреляции «q(Si) - ЭПО», которая была

единой для всех ПКЦ, рассмотренных в ней [344]. Меньшее изменение «q(Si) -ЭПО» наклона между СНА и НСНА (7.2 % между средними величинами 20.45 и 22.03 а.е. по сечениям в табл. Б27) получено по сравнению с таковым между РНІ и MgPHI (от 13 до 20 % между тремя соответствующими сечениями в табл. Б21). Эти скачки величины *а* можно сравнить с её меньшими вариациями по сечениям внутри одного ПКЦ каркаса (2.7-4.2 % в ТОN и 2.6-5.0 % в СНА [39]). Это указывает на большее возмущение каркасов (изменение длин связей и углов) и большее изменение его условной «жёсткости» η^* (2.17) при катионном замещении, чем при превращении в протонную форму, что согласуется и с меньшим изменением ЭП при Si/(Al,H) замещении, т.е., от 2 до 2.8 раз в MgPHI (рис. Б8) и 1.25 в НСНА [38].

2.11.2.2 Н-формы с оптимизированными длинами О-Н связей

Оптимизация отдельного геометрического параметра возможна при его слабом влиянии на остальные параметры. Это отвечает приближению изолированного колебания, что оправдано, если рядом отсутствуют функциональные группы с такими же частотами или кратными с вероятностью Ферми-взаимодействия. Для О-Н колебания в цеолитах с относительно высокочастотными модами по сравнению с колебаниями каркаса, это приближение применяется довольно часто [90]. В случае СНА и BRE каркасов протоны ОН групп разделены расстояниями 8.091 и 6.689 Å, и колебания вполне могут быть рассмотрены как независимые. Оптимизированные О-Н длины приведены в Таблице Б19 для некоторых из тех базисов, в которых отклонение ЭПО от величины наиболее точного расчёта (без О-Н оптимизации) не превышает 15 %. Следует отметить некое подобие сходимости длины О-Н с улучшением базиса к 0.9827 Å для HBRE и 0.9709 Å для HCHA. Длины О-Н изменяются от 0.9864, 0.9829, 0.9836 до 0.9827Å для BS4, BS11, BS12 и BS13, соответственно, по сравнению с 0.9968 Å, полученной для HBRE с GULP и использованной в большей части результатов Таблиц Б17, Б18. Для модели НСНА, полностью оптимизированной на PHF/STO-3G уровне, соответствующие длины О-Н изменяются от 0.9725, 0.9699, 0.9710 до 0.9709 Å относительно начальной 0.9722 Å (Таблица Б19). При расчёте на B3LYP уровне величины О-Н длин завышены

относительно экспериментальных величин для воды 0.959 Å [350], что характерно для DFT методов. Для HFAU типа получены [90] близкие к нашим данным OH длины при B3LYP/6-31G* параметризации, от 0.9705 до 0.9754 Å для HCHA. Близкие к эксперименту длины O-H получаются при параметризации по результатам расчётов на уровне X Φ /6-31G*, как 0.9540 - 0.9555 Å для HFAU [90]. Более растянутая O-H связь в HBRE цеолите соответствует присутствию водородной связи (BC) длиной 2.058 Å при фактическом отсутствии BC в нашей модели HCHA (|O...H| = 2.519 и 2.545 Å)³. С одной стороны, BC такой длины по анализу расчётов кластеров воды [351] и воды в цеолитах [184] может привести к удлинению не более 0.005 Å на MP2 или X Φ уровнях или ещё меньше на B3LYP уровне, как следует из рисунка 5 работы [184]. Поэтому полученная большая разность длин 0.9827 и 0.9709 Å не объясняется только присутствием водородных связей разной силы, а определяется и свойствами каркаса. С другой стороны, данные, относящиеся к воде в кластерах или в адсорбированном состоянии, а не к самой O-H группе, являются косвенными.

Расчёт ОМНК разностей был повторен положениях при протона, оптимизированных для четырёх базисов (BS4, BS11, BS12, BS13) (табл. Б18). Видно из Таблицы Б20, что величины ОМНК практически не зависят от оптимизации самого чувствительного к выбору базиса фрагмента структуры (OH) в обоих цеолитах. При этом следует отметить, что два сечения из трёх в HBRE были построены на других атомах вместо протонов. Выбор протонов, как опорных точек для построения сетки, неудачен, так как соответствующие сетки ЭП даже при небольшом отличии длин ОН будут разными и сравнение ОМНК будет менее очевидным (несовпадение числа точек на сетках или положений точек). Близость величин ОМНК независимо от частичной оптимизации H-форм HBRE и HCHA оправдывает оценки ОМНК при фиксированной геометрии, построенной эмпирически, как было выполнено для ПКЦ. Для последних систем изменение длин Si-O связей при улучшении качества базиса много меньше в рамках базисов

³ Эта комбинация BC в HCHA, тем не менее, оказывается важна для величины параметра $\eta(^{17}\text{O})$ асимметрии градиента поля (АГП) на атоме кислорода, который более заметно изменяется при изменении качества базиса, чем $\eta(^{17}\text{O})$ на атомах без BC.

высокого уровня, чем порядок изменения 0.1 Å для ОН связи, оцененный здесь (табл. Б19) и в литературе.

2.11.3 Применение сдвига ЭПО для корректировки КМ/ММХ решений

Векторный потенциал ЭП характеризуется сходимостью относительно качества базиса для ПКЦ [39], Н-форм [38], катионных форм [28], [29]. Это свойство упрощает оценки и для КМ/ММХ, и для КМ1/КМ2 расчётов. При КМ/ММХ подходе может быть использовано распределение АММ на атомах ММХ-части, которое соответствует уровню расчётов с тем же базисом, что использовали для КМ-части. Для КМ1/КМ2 подхода оценка ЭП может быть построена с использованием для КМ2-части максимально аккуратного базиса, доступного для неё. Напр., в случае MgPHI таким может быть базис качества выше, чем BS3.

Как было показано выше, при смене базиса (рис. Б6, табл. Б23), напр., встречающейся между КМ1/КМ2 зонами, ионность меняется скачком. Понятно, что q_0 меняется и при смене уровня теории (при разных функционалах DFT на рис. Б4). ЭПО проявляет линейную зависимость от ионности кристалла (рис. Б3, 2.13, 2.14) и поэтому также не характеризуется сходимостью при повышении уровня базиса. Поэтому общим проблемным местом гибридных КМ/ММХ или КМ1/КМ2 методов является скачок электростатического потенциала (ЭПО) на границе зон. Если в Х_а-методе накладывается условие сшивки потенциалов, что приводит к негладкому ЭПО переходу в точке соединения зоны атома с зоной постоянного потенциала, то такой скачок в ЭПО грубее и может приводить к разрыву. Скачок ЭПО между КМ-зоной, описываемой на уровне квантовомеханического расчёта (KM), и MMX-зоной, описываемой методами молекулярной механики (MMX) – это следствие разницы зарядов и АММ, оцененных с данным базисом/методом (КМ), с имеющимися ММХ-зарядами (и АММ, если имеются). Последние подогнаны для данного силового поля в смысле описания заранее выбранных экспериментальных данных и, как правило, отличаются от зарядов атомов тех же типов в КМ-части. Нами предлагается использовать выражение (2.31) для устранения или минимизации ЭПО. Следует отметить, подобие скачка что между

изоповерхностями ЭПО, соответствующими расчётам с базисами разного уровня и даже отличающихся учётом или отсутствием периодических условий, отмечалось и ранее [323].

Поясним требующуюся поправку в скалярный ЭПО потенциал, которую надо сделать для полной системы S, включающей KM кластер и внешнюю MMX-часть (S = KM + MMX). Обозначим ЭПО в зоне KM части системы S, рассчитанный на уровне базиса высокого (H) качества как $EP_H(S)$. Такая величина $EP_H(S) = EP_H(MMX) + EP_H(KM)$ обычно неизвестна из-за трудностей расчёта $EP_H(MMX) -$ величины ЭПО в зоне KM части, создаваемого атомами (большей) MMX-части всей системы с базисом высокого (H) качества. Для этой большой части системы KM расчёт не проводится на уровне базиса высокого (H) качества. Их вклад в ЭПО оценивается как $EP_L(MMX)$ на уровне менее полного (L) базиса (или как потенциал, создаваемого атомами силового поля для MMX-части). Разница между ними

$$\Delta EP_{HL}(MM) = EP_{H}(MMX) - EP_{L}(MMX)$$
(2.33)

отвечает разности ЭПО, полученных на Н и L уровнях расчёта. Вклад ионов ММХ зоны в ЭП и ЭПО в КМ зоне оказывается искаженным.

Для КМ/ММХ случая наш подход предполагает использование в ММХчасти АММ, точно отвечающих базису и соответствующих методу (DFT, постхартрифоковские методы), применяемым к КМ-части. В случае, если такая комбинация базис/метод не была ранее использована для данных форм цеолитов или сит, и данные для неё отсутствуют, то по серии расчётов с тестовыми цеолитами выполняются: (1) либо оценка ионности для данного базиса/метода, (2) либо полный расчёт КК-зависимостей. В более экономном случае (1), из величин зарядов, отвечающих комбинации базис/метод с наиболее близкой ионностью сначала пересчитываются заряды по изменению ионности, по ним рассчитываются АММ. Комбинация базис/метод уже должна быть описана в терминах ККзависимостей. И заряды, и АММ используются при расчёте скорректированных ЭПО и ЭП. В случае (2), для всех атомов ММХ-части рассчитываются АММ и решается КМ/ММХ задача. Очевидно, для цеолитов или сит с новыми типами атомов или новым типом окружения возможен только второй подход.

Возможные поправки в ЭПО при замене базис/метод связаны с «неизотропным» перераспределением зарядов в подрешетках при смене ионности, т.е., когда ионы одного знака изменяют заряды в разной пропорции. Наибольшие вопросы вызывает кислородная подрешетка, как правило, с максимальным числом позиций. Однако, возможные ошибки, возникающие в этой части, были нами проанализированы для наиболее сложного случая катионных форм, отличающихся типом катионов, каркасом (MgPHI, MgBRE, ZnGOO), и оказались невелики.

В любой катионной форме можно упрощённо выделить 3 типа атомов в кислородной подрешетке, описывая их отношением заряда к ионности $f_i = |q(O_i)/q_0|$ (i = 1 - 9 по числу типов О атомов в MgPHI). Три группы О анионов делятся по величинам f_i : координированные по катиону Si-O₇-Al или Si-O_i-Si, i = 4, 8 (для всех $f_i > 1$), некоординированные Si-O_i-Al, i = 2, 3, 5 (возможны $f_i > 1$ и $f_i < 1$ в зависимости от базиса) и некоординированные Si-O_i-Si ($f_i < 1, i = 1, 6, 9$) атомов. Если $f_i > 1$, то будем описывать О атом как «+», а если $f_i < 1$, то как «-». Если описать последовательность f_i всех O_i атомов знаками, то получим всего три различающихся типа цепочек из 9 знаков для 14 базисов. Базисы с более высокой ионностью (BS14, BS13, BS10, BS7, BS5, BS3, $q_0 = 1.022 - 1.461 e$) отвечают типу (-++++-), менее ионные (BS12, BS11, BS9, BS8, BS4, BS2, $q_0 = 0.672 - 1.102$ e) – второму типу (---+--++-). Эти две цепочки отличаются лишь знаками средней группы некоординированных Si-O_i-Al атомов (*i* = 2, 3, 5 в MgPHI), которые отвечают случаю $f_i > 1$ в более ионных базисах и $f_i < 1$ в менее ионных. Третий вариант (-++-+-+-) для BS6 ($q_0 = 0.972 \ e$) отличается от первого лишь в позиции Si-O₄-Si ($f_4 < 1$). Это отличие указывает на возможность смены знака и в группе координированных по Si-O-Si атомов при переходе от ЭПО, рассчитанного в группе с сильно отличающейся ионностью. Неоднородность анионной решётки можно дополнительно охарактеризовать отношением максимального заряда к минимальному $f_{mm} = |q(O_{max})/q(O_{min})|$ для экстраполяции в других системах, для которых точная ионность неизвестна. Это приводит к оценкам f_{mm} в серии полностью B3LYP оптимизированных моделей в виде 1.269, 1.211, 1.281 при базисах BS14, BS12, BS11. Они несущественно отличаются от 1.254, 1.212, 1.293

для аналогичных MgPHI моделей, оптимизированных с СП Катлоу [28]. Для сравнения, $f_{mm} = 1.266$ было получено для NaY (с близким модулем Si/Al = 3) на основе принципа выравнивания электроотрицательностей (ЕЕМ) [352]. Из экспериментальных величин fmm для гидратированного NaNAT можно отметить максимальное $|q(Si-O_2-Al)/q(Si-O_5-Si)| = 1.39$, оцененное из PCA [185] методом Хансена-Коппенса [110] при фиксированном заряде q(Na) = 1.0. Расчёт с пакетом CRYSTAL для той же PCA геометрии NaNAT приводит к $f_{mm} = 1.032$ (8-511G*(Na)/ps-21G*(Si, Al)/6-21G*(O))⁴ и 1.066 (8-511G(Na)/ps-21G*(Si, Al, O)) [184]. При оптимизации положения катиона и молекулы воды f_{mm} меняется от 1.010 (8-511G(Na)/STO-3G(Si, Al, O)) до 1.031 (8-511G*(Na)/ps-21G**(Si, Al, O)). При этом отношение зарядов атомов кислорода, в основном, сохраняется, за исключением $|q(O_2)/q(O_3)| < 1$ в оптимизированных моделях и $|q(O_2)/q(O_3)| = 1$ при расчёте на РСА модели с базисом 8-511G*(Na)/ps-21G*(Si, Al, O). Оба эти (O₂ и O₃) атома координированы по катиону Na, и потому выбор его базиса оказался важен [184]. Во всех моделях анионы О_w, О₃, О₄ остаются ближайшими атомами к катиону.

Если рассмотреть отношения f_{mm} только между Si-O-Si атомами в MgPHI и оптимизированной модели ПКЦ PHI [28], то получим 1.012 и 1.028 на уровнях наиболее полных базисов BS14 и BS10, соответственно. Максимальное $f_{mm} = 1.102$ между Si-O-Si атомами было рассчитано для ZnGOO в серии катионных форм, представленных в табл. Б3. Для каркасов ПКЦ оценки f_{mm} в рамках ЕЕМ метода, как и в форме валентно-расщеплённого выравнивания электроотрицательностей (SQE), сравнивались с использованием DFT/B3LYP [268]. По результатам отнесения электронной плотности по Гиршфельду (HI) и в виде ESP зарядов, оцененных по сложному алгоритму из DFT/B3LYP расчётов с ПГУ (CRYSTAL06) для каркаса типа JBW отношения f_{mm} в форме EEM/HI, SQE/HI, B3LYP/HI составили 1.048, 1.032 и 1.012, а при EEM/ESP, SQE/ESP, B3LYP/ESP – 1.023, 1.045 и 1.072, соответственно.

Таким образом, возможное изменение ионности при смене базиса за счёт перераспределения зарядов (f_{mm} или f_i) связано с малыми вариациями даже с учётом

⁴ Этот базис ps-21G*(Si, Al)/6-21G*(O) для атомов каркаса в данной части будет далее обозначен как ps-21G**.

координации О атомов катионами по оценкам разных методов.

2.11.4 Сходимость градиента поля (ГЭП) относительно повышения качества базиса в ПКЦ, протонных и Mg-формах

В отличие от ЭПО, анализ сходимости градиента поля (ГЭП) выполняется на атомах каркаса с ядром, обладающим квадрупольным моментом, как ²D, ¹⁷O, ²⁷Al. Это практически важный вопрос для определения уровня расчёта, необходимого надёжной интерпретации квадруполь-квадрупольного для констант взаимодействия C_{qq} (ККВ) и анизотропии градиента η тех атомов цеолитов, для которых экспериментальные данные ГЭП могут быть получены из ширин полос в ЯМР спектрах. Для нас величины C_{аа} являются и источниками информации относительно искажения геометрии в позиции атома с «квадрупольным» ядром. В отношении ГЭП был выполнен анализ его сходимости и на ядрах 17 O, 27 Al, 2 D в ПКЦ, Н-формах и катионных формах до уровня базиса 88-31G*(Si)/8-411G*(O) для ПКЦ аналогичных ему уровнях, полученных последовательной И при модификацией базисов ПКЦ для Н-и катионных форм.

Степень локальности величин ККВ и АГП обсуждалась многократно [353], [354], [355]. Хорошее приближение для оценки $\eta({}^{17}O_{1ss})$ и $C_{qq}({}^{17}O)$ с учётом первых соседних атомов было построено в рамках кластерной модели [354]. В соответствии с выводами на основе модели Таунса [353] должны наблюдаться падение $\eta({}^{17}O_{1ss})$ и рост $C_{qq}({}^{17}O)$ с углом Si-O-Si, но эта тенденция не была позже подтверждена расчётами для Sil-Y цеолита с узким диапазоном изменения углов [356], хотя такое поведение $\eta({}^{17}O_{1ss})$ и $C_{qq}({}^{17}O)$ наблюдалась в щелочных метасиликатах и SiO₂ полиморфе коэзите [357]. Для изотропного химического ЯМР сдвига, как было показано в работе [354], необходим учёт более удалённых соседей, чтобы получить зависимость от угла Si-O-Si. Для всех цеолитов были рассчитаны изменения констант квадруполь-квадрупольного взаимодействия C_{qq} (рис. 2.16) и параметра асимметрии градиента поля η (рис. Б12) на ядрах ${}^{17}O$:

$$C_{qq}(^{17}O) = 2.3496 \times 10^2 \times \tau \times \nabla E_{zz}$$
 (2.34)

$$\eta(^{1}O) = (\nabla E_{xx} - \nabla E_{yy}) / \nabla E_{zz}$$
(2.35)

где ∇E_{ii} – диагональные элементы тензора ГЭП, с использованием ядерного квадрупольного момента $\tau(^{17}\text{O}) = -0.026 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ [358], [359]. В случае ядер ²⁷Al, ²D в выражениях (2.34, 2.35) использовались $\tau(^{27}\text{Al}) = 0.1402 \times 10^{-28}$ [360], $\tau(^{2}\text{D}) = 0.00286 \times 10^{-28}$ [361], [362].

2.11.4.1 Сходимость ГЭП в Н-формах 2.11.4.1.1 Атомы ¹⁷О

НВRЕ и НСНА были изучены с ВЗLYP и базисами от ВS1 до ВS13 (Табл. Б16). Как и в случае ПКЦ, было найдено, что параметр η асимметрии градиента поля (АГП) на атомах ¹⁷O (Рис. 2.17) сходится в более широком коридоре при улучшении качества базиса и для НВRЕ (Рис. 2.17а), и для НСНА (Рис. 2.17б), чем величины $C_{qq}(^{17}O)$ (Рис. 2.17б). Сходимость ККВ может быть оценена через величину максимального отклонения в 30 % относительно величины с BS13 с базисом лучшего качества, чем BS1 (Рис. 2.17а) для НВRE, и в 20 % для НСНА (Рис. 5б) с базисом, лучшим чем BS5. Большее отклонение ККВ для НВRE связано с атомами O_{1as} (25.8 %), O_{4as} (24.8 %) и O_{8ss} (20.9 %) на уровне BS12.

Относительно сходимости $\eta(^{17}\text{O})$, наблюдается разница в поведении η для HBRE и HCHA моделей. Для ¹⁷O атомов последнего, отклонения всех величин АГП от рассчитанных с базисом BS13, не превышают 20 %, только начиная с базиса BS11, в то время как для HBRE отклонение составляет более 45 % и при BS12. Общим, однако, является то, что для обеих форм атомы с худшей сходимостью можно поделить на две категории: 1) О атомы с минимальной величиной АГП (O_{8ss} в HBRE и O_{7as} в HCHA) и 2) О атомы, участвующие в водородных связях (O_{5as} в HBRE и O_{2as} в HCHA).

Наибольшие отклонения относятся к атому O_{8ss} с углом Si-O-Si = 180° и минимальной величиной АГП около 0.035 среди всех рассчитанных для обеих Нформ цеолитов (атом O_{ss} типа на рис. 2.17а). Даже небольшие по абсолютной величине изменения $\eta(O_{8ss})$ поэтому приводят к большим относительным ошибкам. Равные длины Si-O_{8ss} обеих связей указывают на компенсацию вкладов в АГП от двух ближайших соседей и важность вкладов более удалённых соседей. Изменения

АГП с заменой базиса дают представление о величинах вкладов в АГП от более удалённых соседей. Таким же атомом с минимальной величиной АГП является O_{7as} ($\eta(^{17}O) = 0.0418$) в НСНА (атом O_{as} типа на рис. 2.17б). Для двух других атомов O_{1as} и O_{5as} в HBRE, демонстрирующих большие η -отклонения относительно η^{BS13} , углы Si-O-Al, наоборот, принимают меньшие в данном каркасе значения. Как будет показано ниже, η уменьшаются с возрастанием угла (рис. Б12) в согласии с оценками Таунса [353]. Для второго O_{2as} атома, характеризующегося наибольшим отклонением АГП в НСНА, можно предположить влияние двух относительно длинных водородных связей (ВС), 2.519 и 2.545 Å. Связь такой длины можно считать слабой, но при наличии двух ВС одновременно можно полагать возможным их влияние на величины АГП и ККВ. Это предположение косвенно подтверждается существенными отклонениями АГП атома O_{5as} в HBRE. Данный атом участвует в ВС длиной 2.07 Å, что приводит к 30 %-отклонению АГП при BS12.

Если исключить атомы двух типов, т. е., с минимальной величиной АГП или участвующие в водородных связях, то сходимость АГП или величина её максимального отклонения относительно величины, рассчитанной с BS13, в HCHA окажется внутри 20%-коридора для базисов более высокого качества, чем BS9. Такая сходимость АГП хуже, чем сходимость ВЗLYP-данных для ПКЦ (20 % при базисах более высокого качества, чем BS4). Для HBRE сходимость АГП при исключении атомов двух типов наблюдается только внутри 30%-коридора для базисов лучшего качества, чем BS3. Следует отметить, что при некоторых базисах в HBRE наблюдается существенное сужение (BS6, BS8) и расширение (BS5, BS7, BS12) области отклонений АГП от средних значений при данном базисе. Такие группы базисов, объединённые по минимальной или максимальной ширине разброса АГП не совпадают с аналогичными в НСНА. Например, разбросы отклонений АГП в HCHA с BS5 и BS7 близки, а с базисом BS8 ещё больше, в отличие от HBRE. Близость ионности HBRE и HCHA при всех базисах (правая часть Табл. 2.3) указывает на возможное влияние анизотропии зарядов катионной (на АГП атомов кислорода, в первую очередь) и анионной (на АГП атомов Si и Al) подрешёток, полученных с GULP (HBRE) или CRYSTAL (HCHA), как на возможную причину данного поведения АГП ¹⁷О в НВRЕ и НСНА. Анизотропия

зарядов была рассчитана в виде (2.30) в левой части Табл. 2.3, но она показала, что анизотропии распределения заряда по катионным подрешёткам НВRE и НСНА близки. Это не позволяет объяснить существенно разные осцилляции АГП на разных ¹⁷О атомах НВRE по сравнению с НСНА относительно вариаций уровня базиса (рис. 2.17). Из Табл. 2.3 (также на рис. Б11) следует, что ионность (по абсолютной величине) выше для НВRE (GULP модель), чем НСНА (CRYSTAL модель), при всех базисах более высокого качества, чем BS3.

Различие поведения $C_{qq}({}^{17}O_{as})$ между НВRЕ и НСНА может быть приписано влиянию каркаса или метода оптимизации. $C_{qq}({}^{17}O_{ss})$ в НСНА (рис. 2.16) и НВRЕ систематически меньше $C_{qq}({}^{17}O_{ss})$ в соответствии с экспериментом. Вряд ли такое влияние каркаса может быть связано с плотностью каркаса (ПК), так как О атомы в ПКЦ ТОN и НСНА имеют близкие величины C_{qq} по сравнению с C_{qq} в АТS, хотя и разную плотность, а именно, ПК(СНА) = 14.2 и ПК(TON) = 19.0 относительно ПК(ATS) = 19.0 T/1000 Å³. Величины $C_{qq}({}^{17}O_{ss})$ в НВRЕ характеризуются большим разбросом и перекрываются с величинами C_{qq} для остальных каркасов. В нём, таким образом, в наименьшей степени проявляется влияние каркаса на C_{qq} величины. Хотя нами не была найдена зависимость C_{qq} от углов T-O-T', T = Si, Al, а лишь для $\eta({}^{17}O)$ (рис. Б12), но более широкий диапазон углов в НВRЕ (128-180°) по сравнению с НСНА (141.7-155.3°) имеет, по-видимому, своё значение.

2.11.4.1.2 Атомы ²⁷Аl и ²D

Присутствие в Н-формах атомов Al и H/D позволяет проанализировать и сходимость ККВ и АГП на ядрах ²⁷Al и ²D, обладающих квадрупольными моментами. Сразу отметим, что отклонения ККВ и АГП на ядрах обеих атомов ограничены 20%-коридором для всех базисов качества лучше, чем BS2 и BS3, соответственно (рис. 2.18). По абсолютной величине $C_{qq}(^{2}D)$ для HBRE и HCHA заметно отличаются на почти постоянную величину около 70 КГц, при этом величины $C_{qq}(^{2}D)$ для HBRE попадают внутрь интервала, определённого экспериментальными данными 264 и 208 КГц (рис. 2.19) [363], [364], [365]. Причиной различия является большая длина O-²D связи в HBRE (0.9968 Å), оптимизированная с силовым полем Катлоу, параметры которого определены при

подгонке к расчётам для изолированных кластеров на $X\Phi/6-31G^*$ уровне. Учёт ангармонического удлинения O-²D связи приведёт к уменьшению величин C_{qq}(²D) для обоих цеолитов, как было показано для O-²D в HEDI форме [186]. Повидимому, это приведёт к тому, что C_{qq}(²D) для HCHA тоже окажется в соответствии с экспериментом. Мы не проверяли данную возможность более детально, так как возможно только косвенное сравнение с данными для других объектов, а для качественного рассмотрения ККВ полученная картина согласия вполне удовлетворительна.



Рис. 2.16. Поведение абсолютных величин констант квадруполь-квадрупольного взаимодействия C_{qq} (МГц) атомов ¹⁷О решётки НСНА относительно серии базисов на уровне ПФП/В3LYP расчёта: Si-O-Si (незаштрихованные символы), Si-O-Al (заштрихованные символы), Si-O(H)-Al (кресты). Интервал экспериментальных данных ограничен по ОҮ линиями на базе работ [356], [366], [367], [368] (для Si-O-Si и Si-O-Al - штриховыми и штрих-пунктирными линиями, соответственно) и [369], [370], [371] (для Si-O(H)-Al точечными линиями).

Интересно, что при «кластерной» геометрии мостиковой группы в HBRE, т.е., |O-H| = 0.9968, |Si-O| = 1.724, |Al-O| =1.891, |Al-H| = 2.427 Å и BC длиной |O...H| = 2.070 Å) величина $C_{qq}(^{27}Al)$ оказалась меньше, чем рассчитанная для Al в HCHA. Ранее, было найдено [186], что на уровне базиса BS3 «кластерная» геометрия в HEDI и HNAT приводит к завышенным величинам $C_{qq}(^{27}Al)$ по сравнению с моделями, оптимизированными на ПХФ/STO-3G уровне вследствие большей разницы длин связей Si-O и Al-O, полученных с полем Сиерки-Зауэра [95]. Однако, соотношение $C_{qq}(^{27}Al)$ для HBRE и HCHA, полученное здесь с BS13, указывает на возможность описания $C_{qq}(^{27}Al)$ с помощью моделей мостиковой группы с кластерной геометрией.

Для аппроксимаци C_{qq}(²⁷Al) в H-формах с ЭЯ небольшого размера нами было предложено выражение [186]

$$C_{qq}(^{27}Al) = a_1 \times \sin(\varphi - \varphi_0) + a_2 \times \Delta R^n + a_3$$
 (2.36)

где a_i , *п* и φ_0 – подгоночные параметры, ΔR – максималное отклонение связи Al-O от среднего в выбранном тетраэдре AlO₄, φ – максимальная разность строк деформационного колебания (°), преобразующаяся по неприводимому представлению F₂ группы симметрии T_d [169], аналогичная (2.25). Выражение (2.36) подошло для вполне удовлетворительного описания небольшой серии bp 9 точек, находящихся как внутри, так и вне границ экспериментальных оценок C_{qq}(²⁷Al) (рис. 3 в сс. [186]).

2.11.4.2 Сходимость ГЭП в Mg-формах PHI 2.11.4.2.1 Атомы ²⁷Al

Степень искажения локального окружения атома Al в катионных формах по сравнению со строгой тетраэдрической позицией существенно меньше, чем встречается в H-формах цеолитов. К примеру, длины связей Al-O изменяются от 1.713 до 1.891 Å и от 1.645 до 1.823 Å в HBRE и HCHA, соответственно, тогда как в MgPHI диапазон изменения связей в два раза уже, т. е., от 1.710 до 1.797 Å. В результате, более изотропное окружение Al (η (²⁷Al) = 0.231) относительно такового в H-формах приводит и к меньшей величине C_{qq}(²⁷Al) = 6.923 МГц (рис. 6 [28]). Эта меньшая C_{qq}(²⁷Al) несколько ниже экспериментальной величины 8 ± 0.5 МГц в положении ²⁷Al, заряд которого компенсируется противоионом Na в NaHY [372], но в хорошем согласии с C_{qq}(²⁷Al) = 6.7±0.5 МГц в тетраэдрическом положении после повторной гидратации (релаксации Al) НҮ структуры [373]. Сходимость C_{qq}(²⁷Al) также лучше по базисам, чем показана выше для H-форм: C_{qq}

укладываются в 15 %-коридор при базисах лучшего качества, чем BS1 (рис. 6а [28]). Изменение $\eta(^{27}\text{Al})$, напротив, менее предсказуемо и достигает максимального отклонения 36 % при BS12 (рис. 6b [28]).

2.11.4.2.2 Атомы ¹⁷О

Хотя анализ параметров ЯМР спектров цеолитных систем с применением локальных моделей, учитывающих влияние параметров только ближайших соседей атома кислорода, был обнадёживающим, в его рамках ряд фактов не получил разумного объяснения. Например, если зависимость величины химического сдвига от Т-О-Т' угла подтверждена многими авторами [354], [355], то $C_{qq}(^{17}O)$ не зависит от угла, хотя зависимость от угла и двух Т-О расстояний вполне ожидаемы [353]. Не обсуждалась подобная зависимость для $\eta(^{17}O)$. Поэтому оправдано данное исследование $C_{qq}(^{17}O)$ и $\eta(^{17}O)$ в рамках периодического расчёта, принимающего во внимание все вклады, с адекватным базисом, который здесь, по-видимому, достигается.

Поведение $C_{qq}({}^{17}O)$ и $\eta({}^{17}O)$ относительно повышения качества базиса (рис. 2.16, 2.17) имеет ряд аналогий со случаем Н-форм (рис. Б12). Как и протонированным атомам O_{7H} в HBRE и O_{8H} в HCHA, атомам O_{4ssMg} и O_{7asMg}, координированным по Mg, соответствуют максимальные величины $\eta({}^{17}O)$ (Табл. 525, рис. Б12). Наибольшие скачки АГП при смене базиса также характерны для малых величин $\eta({}^{17}O)$ в позициях O_{3as} и O_{5as}. Другое различие в том, что в 30%интервал C_{qq} попадают, только начиная с базиса BS4, а в 20%-интервал - с базиса BS8, хотя для C_{qq}(O) в HBRE 30%-интервал не удаётся достичь вообще. Для $\eta({}^{17}O)$ в MgPHI 30%-интервал начинается с базиса BS4, в то время как в HBRE отклонение составляет 50 % и при уровне BS12.



Рис. 2.17. Поведение параметра асимметрии градиента поля (АГП) на ядрах ¹⁷О типов Si-O-Si (незаштрихованные символы), Si-O-Al (заштрихованные символы), Si-O(H)-Al (кресты) в HBRE (а) и HCHA (б) относительно уровня базиса.



Рис. 2.18. Поведение констант квадруполь-квадрупольного взаимодействия (а) C_{qq} (ККВ) и (б) анизотропии градиента (η) атомов ²⁷Al (кружки) и ²D (треугольники) в протонных формах НСНА и НВRЕ относительно уровня базиса.



Рис. 2.19 Поведение абсолютных величин констант квадруполь-квадрупольного взаимодействия C_{qq} и анизотропии градиента (η) атомов ²⁷Al (a), ²D (б) относительно уровня базиса. Экспериментальные данные (интервал 11-18 МГц для ²⁷Al, 208-264 кГц для ²D) указаны сплошными линиями на базе работ [363], [364], [365].

Степень влияния катиона Mg на величины $C_{qq}(^{17}O)$ и $\eta(^{17}O)$, как и влияние изменения геометрии каркаса, были проиллюстрированы на примере сравнительного расчёта $C_{qq}(^{17}O)$ и $\eta(^{17}O)$ в MgPHI и в ещё двух формах ПКЦ PHI. В первой ПКЦ был удалён катион Mg, атомы Al заменены на Si при фиксированной геометрии решётки. Вторая форма была получена из первой полной релаксацией каркаса, включая параметры ячейки. Для сравнения использовались величины с наиболее полными базисами BS13 и BS14 из использованных для MgPHI, которые отвечают базису BS10 для ПКЦ PHI (Табл. Б16).

Нами были проанализированы $\eta(^{17}\text{O})$ и $C_{qq}(^{17}\text{O})$ в положениях О атомов РНІ каркаса в ПКЦ и MgPHI формах. Релаксация приводит к увеличению всех углов на величину от 4° до 32°, уменьшению $\eta(^{17}\text{O})$ и росту $C_{qq}(^{17}\text{O})$. При этом структура становится более однородной по величинам углов T-O-T', $\eta(^{17}\text{O})$ и $C_{qq}(^{17}\text{O})$. Согласно табл. Б25 только C_{qq} значения двух (O_{1ss} и O_{9ss}) атомов в MgPHI выходят за границы коридора экспериментальных данных для Si-O-Si типов (5.1-5.8 МГц [356], [366]), а все величины C_{qq} для Si-O-Al типов не выходят за границы (2.7-5.1 МГц [367], [368]). В нерелаксированной ПКЦ модели РНI все О атомы - Si-O-Si типа, а число атомов с завышенной C_{qq} возрастает на ещё 3. В релаксированной ПКЦ модели РНI все O_{ss} атомы приводят к завышенным величинам C_{qq} . Только для ПКЦ удалость получить $\eta(^{17}\text{O})$ зависимость от углов Si-O-T, T = Al, Si (рис. Б12) в согласии с моделью Таунса [353].

Существенное возрастание C_{qq} во всех O_{as} позициях при переходе к нерелаксированной ПКЦ форме PHI связано с заменой Al на Si (более короткое расстояние Si-O, чем Al-O). В положении O_{4ssMg} возрастание C_{qq} (25.9 %) определено только удалением Mg. Из сопоставления такого C_{qq} увеличения для ближайших к Mg атомов O_{4ssMg} (25.9 % при удалении Mg) и O_{7asMg} (116.2 % при удалении Mg и замене Al на Si) с ростом C_{qq} любого некоординированного O_{as} атома, например, O_{2as} (38.4 %), O_{3as} (40.7 %) или O_{5as} (44.7 %), можно оценить вклад Mg. Как видно, замена Al на Si более важна для C_{qq} (¹⁷O), чем удаление Mg, даже при сохранении связи той же длины, что и Al-O. Напротив, влияние катиона Mg оказывается более важным для величин η (¹⁷O) атомов всех O_{as} и O_{ss} типов, за исключением O_{9ss} .

Сопоставление $\eta(O_{4ssMg})$ и $\eta(O_{7asMg})$, с одной стороны, и $\eta(O_{8ssMg})$, с другой, 164

позволяет разделить координированные атомы на две группы. Если O_{4ssMg} и O_{7asMg} атомы имеют максимальные АГП около 0.9, то величина $\eta({}^{17}O_{8ssMg})$ всего 0.383 (рис. Б12). Минимальная роль катиона Mg даже для C_{qq} атома O_{8ssMg} , а, тем более, и для любого другого кислорода O_{ss} типа, подтверждается и незначительным изменением (2.2 %) его величины $C_{qq}({}^{17}O_{8ssMg})$ при переходе к нерелаксированной ПКЦ форме PHI. Разница в расстояниях между O_{4ssMg} и O_{8ssMg} или O_{7asMg} и O_{8ssMg} составляет всего 0.05 и 0.033 Å, соответственно, но, тем не менее, можно считать, что удалённый на 2.0918 Å атом O_{8ssMg} находится вне координационной сферы Mg.

2.12 Правило Ловенштейна

Одним из важных преимуществ методов оптимизации, использованных в данной Главе, является возможность перейти к решению ряда структурных вопросов на новый уровень с применением ПГУ и гибридных DFT методов. Ранее причины отсутствия последовательностей Al-O-Al (в пределах ошибки в несколько процентов по данным РСА и около 1 % по балансу ¹⁷О ЯМР метода [374]) в цеолитах были изучены в рамках кластерных моделей, которые не могут аккуратно ввести учёт дальнодействующих электростатических сил [375], [376]. С целью исследования причин нестабильности цеолитов, включающих фрагменты Al-O-Al [377], проведены неэмпирические расчёты для наиболее выгодного случая компенсации заряда Al-O-Al двухвалентным катионом Me²⁺ в дегидратированных магниевых и цинковых формах филлипсита (PHI) и бревстерита (BRE) [188]. Впервые показано на уровне периодических ПХФ и ПФП расчётов, что и такие «неловенштейновские» цеолиты (НЦ) менее стабильны, т.е., причина имеет Причины нестабильности термодинамическую природу. ИХ объяснены непропорциональным изменением кинетической энергии U_{kin} электронов и потенциальной U_{pot} энергии НЦ, при включении в них фрагментов Al-O(Mg²⁺)-Al, по сравнению с энергией цеолитов MgPHI И MgBRE, полностью оптимизированных на B3LYP/86-1G*(Mg)/88-31G*(Si,Al)/8-411G*(O) уровне без данных групп [188]. Для полной оптимизации базиса проводилась оптимизация масштабирующего параметра для волновой функции, которая не изменила порядка относительной нестабильности HЦ форм при близком удовлетворении

вириальному отношению для обоих типов структур (рис. Б28б-в). Ранее фундаментальная роль уменьшения U_{kin} для образования стабильной связи обсуждалась для H_2^+ и H_2 [378], [379], [380] за счёт увеличения с межъядерным расстоянием потенциальной энергии электронов. В НЦ укорочение связей в фрагменте Al-O(Mg²⁺)-Al имеет, по-видимому, обратное значение и приводит к доминированию U_{kin} (рис. Б28). В рассмотренной системе возрастание кинетической энергии U_{kin} электронов наблюдается относительно сокращения среднего расстояния Mg-O или $R_{av} = (\sum_{i=1}^{n} |Mg-O_i|)/n$, где n - число соседей атома Mg (рис. Б28а-b). Выпадающая из этой тенденции НЦ модель MgPHI12 на рис.

Б28а-с соответствует удалённому расположению Mg относительно Al-O-Al.

2.13 Выводы по результатам главы 2.

Разработан способ аппроксимации AMM, рассчитанных с периодическими граничными условиями методами Хартри-Фока и функционала плотности, для экстраполяции AMM в аналогичных цеолитных системах близкого состава с произвольной геометрией. Используя представление AMM в рамках формализма Саундерса и колл. [1], используемые в пакете CRYSTAL, были предложены линейные аппроксимации AMM, допускающие корреляцию с зарядами и геометрией соседних атомов. Найдено представление «кумулятивной» координаты (КК), которая выражается через заряды двух ближайших слоёв атомов и геометрические параметры в предложенной нами форме. Показано, что корреляция «AMM – заряд» как с ближайшим, так и со вторым слоем соседних атомов может быть использована для оценки AMM, ЭП и ЭПО в AIPO, ПКЦ и катионных формах.

Выполненная подгонка с КК-выражениями (2.22, 2.23а) показала, что полученные коэффициенты a_{Lm} совпадают или близки для всех *m*, так что $a_{Lm} \cong a_L$ для любого *m*, т. е., a_L можно считать относящимся только к порядку *L*. Величину b_{Lm} можно часто считать нулём в пределах ошибки определения этого члена, однако, с количественной точки зрения, учёт точной величины b_{Lm} , полученной из

аппроксимации может оказаться важным для АММ меньших порядков. Следствием того, что $a_{Lm} \cong a_L$ для любого *m*, является то, что общая функция (2.22) аппроксимирует любые компоненты АММ *L*-порядка, даже если их точные выражения не рассчитываются пакетом CRYSTAL. Таким образом, для описания AMM произвольного цеолита предложена компактная форма из 8N' параметров (при учёте до гексадекапольных моментов), где N' – число типов атомов (Si, Al, O, ...), из которых можно определить все *m*-компоненты AMM порядка L. Данный набор заменяет $N \times \sum_{l=1}^{4} (2L+1)$ величин АММ, где (2L + 1) проекций моментов для каждого из L моментов всех $N = \sum_{j=1}^{N'} N_j$ атомов цеолита в ячейке, N_j - число кристаллографически независимых атомов каждого из N' типов. Более того, каждый из 8N' параметров, как правило, применим и для оценки AMM таких же атомов другой системы того же или близкого состава и геометрии. Применение (2.22), (2.23а), с зарядами, рассчитанными пакетом CRYSTAL, было выполнено для ЭПО (рис. Б10) и ЭП в MgPHI [29], сит составов AlPO₄ [26], [25] и показано для ЭП на ситах состава SiO₂ (рис. 5 в сс. [55]). Этот подход позволяет рассчитать все компоненты квадрупольного и октупольного моментов в том виде, в котором они используются в пакете GAMESS вместо того представления, в котором эти компоненты можно получить с помощью CRYSTAL и аппроксимировать. Решение данной проблемы требуется, например, для оценки всех десяти компонент октупольного момента, используемых в пакете GAMESS, вместо семи, которые можно получить с помощью CRYSTAL и аппроксимировать как (2.22).

Для реализации подхода предложена компактная форма описания зарядов катионной подрешётки (2.26) и анионной подрешётки (2.28). Разное число переменных потребовалость для сит составов AlPO₄ и SiO₂. Для зарядов Р атомов в AlPO₄ учёт среднего заряда ближайших соседей привёл у уменьшению ошибки в ситах состава AlPO₄. С учётом этого различия требуется несколько больше параметров для описания ЭПО и ЭП в ситах состава AlPO₄, чем для SiO₂ Для оценки зарядов атомов (Al, P и O в ситах состава AlPO₄) 7 параметров в выражении (2.28) для O атома и 2×6 параметров в выражении (2.26) для Al и P атомов позволяют позвояют оценить все заряды и достроить MMX часть KM/MMX модели внутри любого сита химического состава AlPO₄. Для сит состава SiO₂ требуется

меньше данных, т.е., 5 параметров (2.28) для О атома и 4 параметра (2.26) для Si атома. Вместе с 8N' параметрами для всех AMM системы потребуется при N' = 3 (для AlPO₄) и N' = 2 (для SiO₂) требуется всего 43 и 25 параметров для всех AMM, включая заряды. Совместное применение (2.22), (2.23а), (2.26), (2.28) было выполнено для ЭПО в AlPO₄ (ATO тип) [25], ПКЦ и показано для ЭПО и ЭП в MFS, STI, GME типах ПКЦ на рис. [55]. В случае AlPO₄ (ATO тип) [25] оценена роль диполей на О атомах, учёт которых уменьшает погрешность апппроксимации ЭПО от 31 до 17%.

Показано, что КК-метод (2.22, 2.23а) применим к аморфной a-SiO₂ с аналогичной точностью представления и зарядов, и АММ более высоких порядков. [56]. Различие в описании АММ связано с преимущестом ближнего порядка в a-SiO₂ (G > 0) за исключением гексадекаполей О атомов по сравнению с ПКЦ. Близость a-SiO₂ и ПКЦ определяется показанной здесь одинаковой точностью аппроксимации (2.22) несмотря на отличия в структуре двух ближайших слоёв атомного окружения.

Показана сходимость относительно качества базиса первой и второй производных ЭПО, т.е., ЭП и градиента поля (ГЭП), но не самого ЭПО. Градиент поля рассматривался В форме констант квадруполь-квадрупольного взаимодействия C_{аа} и анизотропии градиента (η). Оценен коридор такой погрешности для ПКЦ, Н-, Мд-форм цеолитов. Несколько худшая сходимость величин анизотропии $\eta(^{17}O)$ по сравнению с таковыми для ²D и ²⁷Al связана с малыми величинами η при увеличенных углах T-O-T', T = Si, Al, что приводит к более высокой чувствительности к вкладам удалённых атомов. При отсутствии сходимости ЭПО и зарядов относительно качества базиса найдено, что начиная с некоторого базиса средний ЭПО по порам цеолитов, доступным адсорбированным молекулам, подчиняются линейной зависимости «ионность – ЭПО». На основе этой зависимости было предложено и реализовано (для случая MgPHI) преобразование в виде сдвига ЭПО (2.31). Показано, что отсутствие сходимости ЭПО относительно улучшения базиса в цеолитах можно исправить в виде сдвига ЭПО (2.31) с учётом изменения ионности, так что достигается минимальное отклонение ЭПО от наиболее точного, лимитируемое различием ЭП. Начиная с базиса, с которого все данные подчиняются линейной зависимости «ионность -

ЭПО», ОМНК ЭПО уменьшается до величины, сопоставимой с относительной МНК ошибкой ЭП на уровне расчёта с тем же базисом. Данный способ коррекции ЭПО с изменением базиса может быть уточнён для использования в рамках схем, аналогичных ONIOM.

Такое преобразование ЭПО позволяет оценить в разнице двух ЭПО долю, обусловленную различием ионностей, которые рассчитываются с каждым из двух базисов. Остающаяся ошибка определяется, в основном, различием кривизны ЭПО, то есть различием ЭП. Это подтверждается сравнением ОМНК ЭП и сдвинутого ЭПО. Такая поправка ЭПО однородна по пространству ячейки, поэтому удобна для введения в КМ решение для какой-то из частей КМ/ММ системы. Если решения для подсистем выполняются согласованно, то поправку легко менять для одной из частей системы на каждом этапе. Для этого достаточно рассчитать разность ионностей, провести расчёт с другим базисом на той же самой подсистеме, выполнить аппроксимацию сечения ЭПО в данной подсистеме и найти сдвиг ЭПО для решения на следующей итерации. Дополнительным фактором различий между сдвинутой ЭПО поверхностью и наиболее точной является перераспределение зарядов и АММ при изменении ионности. Для случая анионной подрешётки порядок возникающей разницы в величинах зарядов был обсуждён выше (часть 2.11.1.2). Такая задача перераспределение зарядов и АММ может быть решена с применением схемы КК и найденных зависимостей для зарядов. Однако, поскольку при всех требуемых базисах разница после сдвига сохранялась менее 10 %, то мы сочли такое совпадение удовлетворительным и не добивались более точного.

Приложение полученных в главе 2 результатов может быть перспективным и как первое приближение для мультипольных приближений двухэлектронных интегралов (перевод их в одноэлектронные) при решении задачи с ПГУ для ЭЯ большой размерности. Если решение будет получено после первой итерации с привлечением оценок (2.22, 2.23a. 2.26, 2.28), то из полученной ЭПЛ могут быть построены АММ для следующей итерации. Но пока такого тестирования АММ проведено не было.

Проведены расчёты на уровне ПХФ и ПФП подходов для наиболее выгодного случая компенсации заряда Al-O-Al двухвалентным катионом Me²⁺ в дегидратированных магниевых и цинковых формах филлипсита (PHI) и

бревстерита (BRE). Впервые показано, что нестабильность «неловенштейновских» цеолитов (HЦ) с Al-O-Al цепочками имеет термодинамическую природу. Причины их нестабильности объяснены непропорциональным изменением кинетической энергии U_{kin} электронов и потенциальной U_{pot} энергии HЦ при включении в них фрагментов Al-O(Mg²⁺)-Al с коротким расстоянием Mg-O.

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

Результаты, полученные в данной главе, изложены в работах автора [40,43,383–387,44,46–50,381,382].

3.1 Литературный обзор

В главе будет изучено влияние хемосорбции СО₂ (с образованием серии продуктов) на статическое и динамическое поведение катионов. Этот вопрос имеет теоретическое и чисто практическое значение, поскольку карбонаты будут образовываться в большинстве низкомодульных цеолитов с катионами ЩМ при появлении следов влаги, как следует из литературы. Группой Кормы [388] была разработана ступенчатая схема разделения смесей CO₂/CH₄ с применением на разных этапах цеолитов типа LTA с переменным модулем Si/Al. В будущих схемах должны учитываться проблемы, создаваемые карбонатами, разделения В отношении исключенного объёма и изменения кинетики адсорбции. Однако, не только не хватает данных для инженерных решений этих вопросов, но теоретически поняты далеко не все аспекты образования карбонатов. Реакции образования HCO3^{-/}CO3⁻² лишь недавно стали предметом обсуждения для двух других важных классов соединений. являющихся кандидатами ДЛЯ крупнотоннажного улавливания СО₂ - жидких [389], [390] и нанесённых [391] аминов. Структура продуктов хемосорбции СО₂ в цеолитах была предметом экспериментальных исследований, в основном, методами ИК спектроскопии и ТРО СО₂ с момента обнаружения [392] в 1960 г. в обменных формах и позже в допированных формах (с избытком катионов) группами Дэвиса [393], Яги [394], Буланека [20]. Более полная охарактеризация карбонатов на обменных формах ЩМ была выполнена лишь в 2018 г. группой Хедина (IR, ¹³С ЯМР, РСА, нейтронная дифракция) [21,22,395].

В литобзоре будут рассмотрены вопросы важности учёта электростатических эффектов при образовании заряженных частиц (CO_3^{-2} , HCO_3^{-}), данные по спектрам карбонатов, их участия в возможном ¹⁸O/¹⁶O-обмене между CO_2 и каркасом, характеристик адсорбции смесей CO_2 . Поскольку одним из каналов захвата CO_2 могут быть реакции с кластерами ЩЗ металлов, то они будут коротко представлены. Будут изучены процессы образования карбонатов, влияния на свойства системы, в том числе, на макроскопические (упругие модули).

3.1.1 Важность электростатических эффектов в ситах по результатам расчётов неэмпирическими методами

Для любой системы учёт ЭЭВ необходим с количественной точки зрения при расчёте профиля реакции в цеолитах и, тем более, в случае образования заряженных продуктов реакции как карбонаты и гидрокарбонаты. В явном виде зависимость между величиной поля и выходом реакций была показана для фотоинициированного окисления с участием О₂ в моно- и дивалентных катионных формах цеолитов [180]. Реже обсуждается качественное изменение механизма реакции из-за особенностей цеолита. Отметим важную теоретическую работу группы Политцера, которая указывает на принципиальную возможность изменения механизма реакции на цеолитах по сравнению с газовой фазой [396]. Изучая стабильность карбкатионов в газовой фазе, авторы обнаружили наибольшую стабильность тех из них, которые создают наименьший ЭПО на изоповерхности электронной плотности, что является следствием наибольшей делокализации заряда [396]. Целый ряд реакций в цеолитах с большой вероятностью протекают с карбкатионов участием [397]. Очевидно, В присутствии значительного электрического поля, подтверждённого экспериментально В цеолитах [13,14,66,348,398], могут быть стабилизированы карбкатионы с локализованным зарядом, если позволяют структура и свойства данного цеолита, что может приводить к изменению и профиля реакции, и механизма в адсорбированном состоянии по сравнению с газовой фазой и другим цеолитом. Подтверждением реализации разных механизмов реакции метанола в топливо (MTG) через разные интермедиаты может служить качественно разный набор МТС продуктов,

получаемый на разных цеолитах HSAPO-34 и HZSM-5 [399]. Следует заметить, что, по мнению авторов [399], на сегодня нет единого мнения относительно даже более простых механизмов реакций на цеолитах, как изомеризация бутана в изобутан.

Последовательная серия исследований реакции с участием карбкатионов в цеолитной системе, посвящённая расчёту профиля, обусловленного электростатическими эффектами, при повышении уровня базиса и размера кластера была предпринята группой Ито, Куртисса и соавторов [400], [401], [397]. Для серии моделей увеличивающегося размера, от минимального 2T (2T атома или H₃Si-OH-AlH₃) до 48T, являющимися фрагментами водородной формы (H-формы) цеолита ZSM-5 [401], была показана надёжная корреляция между сродством к протону и ЭПО, рассчитанным в базисах STO-3G и 3-21G в плоскости Si-O-Al депротонированных форм данных фрагментов. На примере кластерных моделей размеров 2T – 8T была показана независимость энергии взаимодействия адсорбированного аммиака с ковалентной моделью адсорбции на Н-форме, т.е., при ZH...NH₃ комплексе, от увеличения кластера с двумя типами атомов кислорода О13-Н и О24-Н. Для ионной модели Z⁻...NH₄⁺ сходимость энергии взаимодействия [400] с ростом кластера до 48Т не была достигнута. Это было интерпретировано авторами как следствие недостаточности размера данного кластера для сходимости электростатической компоненты, существенной для ионной системы и не являющейся значимой для ковалентной. Надо отметить, что обсуждение корреляции потенциала, создаваемого неподелёнными парами электронов, и сродства к протону уже обсуждались к тому времени и в органических системах [402], [403], и на цеолитах [404].

На следующем этапе исследований группой Ито и колл. при изучении реакций органических молекул на цеолитах была подчёркнута роль членов ЭЭВ для стабилизации переходных состояний в конкретном случае расщепления этана [397]. Этот вопрос является центральным и на сегодняшний день. Подтверждение значимости ЭЭВ для понижения барьера активации в реакции каталитического расщепления этана было получено в рамках ХФ расчёта с увеличением размера кластера, являющегося фрагментом водородной формы (H-формы) цеолита ZSM-5 [397]. При переходе к учёту ЭЭВ в кластере из 53 тетраэдров на уровне ХФ/6-31G*

барьер активации 69 ккал/моль, рассчитанный на уровне Мёллера-Плессет 2-ого порядка или МП2/6-311+G*, уменьшился почти на 14.5 ккал/моль и приблизился (54.1 ккал/моль при MP2(FC)/6-31G*) к экспериментальной величине 47±3 ккал/моль [397] для пропана и н-бутана (вклад ЭЭВ составил 26.8 %). Степень ионности рассматриваемой системы не обсуждалась в рамках работы [397], но (по-видимому, малликеновского) приведёна величина заряда комплекса переходного состояния / интермедиата, равная 0.88 e (MP2(FC)/6-31G*) или 0.90 e $(X\Phi/6-31G^*)$, что говорит о достаточно большом заряде и позволяет предположить, что эффекты стабилизации велики. Однако, ЭЭВ вклады в барьеры активации аналогичных реакций протонирования этилена (от 15.3 до 21.2 % при барьерах 36.24-38.49 ккал/моль) [405] и изомеризации бутана в изобутилен (26.5 % при барьере 32.1 ккал/моль на лимитирующей стадии возвращени протона на каркас) [406] на этом же и других цеолитах оказываются близкого порядка. То, что сама оценка ЭЭВ выполнена на ХФ уровне [290], а не МР2, не вносит существенной погрешности, что подтверждается последующим анализом компонент полной ЭВ [290], из которой следует, что вклад электронной корреляции в аналогичный барьер протонирования ацетилена [290] и пропилена [289] мал. В этих работах, относящихся к тому же цеолиту HZSM-5, впервые показано, что при замещении в соседних позициях атомов Si на Al и протон изменение барьера протонирования, как ацетилена [290], так и пропилена [289], имеет электростатическую природу. Из мультипольного разложения (до октуполей включительно) в рамках собственного метода авторов [227] распределённого мультипольного анализа КАММ (САММ) получены величины барьеров близкие к оценкам на МП2 и ХФ уровнях [290], [289]. Для этого анализировались замещения в 13 разных позициях Si-OH-Al с минимальным расстоянием до 5 Å между реагентами, причём замещение приводило как к катализу (уменьшению барьера), так и к ингибированию (росту барьера) согласованно на МР2 и ХФ уровнях.

В рамках гибридного КМ/ММ расчёта оценка сходимости ЭЭВ вклада в барьер активации относительно увеличения размера КМ кластера имеет особенность, обусловенную различием зарядов в КМ кластере и в ММ части. Такой пример оценки ЭЭВ относится к переносу протона [] в фожазите НҮ (FAU тип) и уже рассмотренному выше HZSM-5 (MFI тип), взятых при других соотношениях Si/Al

и разных вариантах центрального кластера от 8Т до 23Т для HFAU и до 25Т для HZSM-5, соответственно, рассчитываемых в рамках пакета QM-Pot [95], [408]. Про данный результат следует сказать подробнее, так как, с вычислительной точки зрения, авторы пакета построили аккуратную процедуру связи КМ и ММ уровней расчёта. ЭЭВ оценивается в рамках учёта зарядов полной периодической структуры методом Эвальда с использованием пакета GULP [83] за вычетом вкладов той части атомов, которая рассматривается на уровне нелокального функционала плотности (ФП). Заряды периодической структуры соответствуют ионной модели для Si, Al, H атомов, т. е., заряды 4, 3 и 1, и ионно-оболочечной модели О атомов, т. е., заряды 0.81753 и -2.81753, 1.22858 и -3.22858 е для зарядов ядер и электронных оболочек протонированного и непротонированного атомов кислорода типа Si-O-Al, соответственно. Заряды и параметры силового поля для MM части были оптимизированы авторами по результатам расчётов алюмосиликатных кластеров на B3LYP/6-31G** уровне [83]. Так, ЭЭВ вклад в барьер переноса протона между соседними кислородами О7 и О17 в HZSM-5 составляет 15.9 кДж/моль при общей величине 97.1 кДж/моль или 17.2 кДж/моль между кислородами О22 и О17 при общей величине барьера 78.8 кДж/моль [95], т.е., чуть меньше, чем в работе [409], около 20 %. Важной оказывается значительная разница между ЭЭВ вдоль разных траекторий, причём вклад может и снижать, и увеличивать барьер переноса. Эта неоднородность увеличивает неопределённость предсказания расчёта предпочтительного перемещениия протона, если расчёт выполнен без учёта ЭЭВ. Надо заметить, что при такой ионной модели силового поля ЭЭВ должна быть завышена при расчётах с малым кластером, так что при его расширении (увеличении числа атомов рассматриваемых на КМ уровне с меньшими зарядами, а не на ММ уровне) вклад ЭЭВ в барьер переноса может заметно уменьшиться только за счёт падения ЭПО, создаваемого ионной оболочкой. сужающейся Наблюдается минимальное изменение барьеров (максимальное 6.1 кДж/моль в НУ и 12.2 кДж/моль в HZSM-5), а общая величина барьера меняется максимум на 15 % (для Н-переноса между кислородами O22 и O17) в HZSM-5 и 6.4 % (между O1 и O4) в HFAU. Этот эффект сохранения барьера переноса относительно расширения КМ кластера представляется отчасти искусственным и приводит (после учёта нулевой энергии и

поправок на CCSD уровне с 1Т кластером) к величинам барьеров 68.3-105.8 кДж/моль в НҮ и 52.3-98.0 кДж/моль в HZSM-5, пересекающихся с экспериментальными диапазонами 21-78 кДж/моль для НҮ [410], [411], но немного выше, чем в HZSM-5 (11-45 кДж/моль [410], [412], [413]). В более поздних версиях тех же авторов гибридного KM1/KM2 моделирования протонирования изобутена в ферриерите уровни теории отвечают MP2/DFT(PBE) [414], но разница в атомных зарядах KM1 и KM2 зон сохраняется.

Другой пример с близкими оценками ЭЭВ в величину изменения барьера реакции изомеризации бутена-1 в цеолите тэта-1 (HTON) [406]. При увеличении размера кластера от 3Т до максимального (два 10-членных кольца плюс 9Т кластер) вклад превышает 20 % на всех трёх стадиях (21.7, 121.7 и 26.5 %) вдоль координаты реакции. Максимальное изменение (121.7 %) связано с интермедиатом IV, заряд которого максимален (0.7-0.8 е по сранению с 0.5-0.6 е для структур II и VI на уровне B3PW91/6-31G*(O, C, H)/6-21G*(Si)/8-511G*(Al)), хотя такой разрыв в заряде не может объяснить такую разницу изменения ЭЭВ. Разные вклады при расширении кластера приводят к смене лимитирующей стадии процесса - возвращения протона на каркас (интермедиат VI) вместо разрыва C-O связи с вторичным углеродом (интермедиат IV) [406].

При оценке изменения барьеров относительно данных периодического расчёта возникает погрешность, связанная с практически неизбежным различием экспонент базисов кластерного расчёта и с периодическими граничными условиями (ПГУ). В случае протонирования этилена в том же цеолите тэта-1 [405] был выполнен сравнительный периодический расчёт с пакетом CRYSTAL [326] для каждой из четырёх рассмотренных позиций протонов. Указаные выше изменения барьеров от 15.3 до 21.2 % отсчитывались относительно данных периодического расчёта [405]. При этом следует заметить, что изменение экспонент стандартных гауссовых функций базиса 6-31G*(O, H, C) для использования в периодическом расчёте авторами не обсуждалось [405]. Эта оптимизация экспонент может также приводить к дополнительному скачку ЭПО и трудно предсказать, в каком именно направлении. Эту деталь расчётов требует обсуждения для построения ЭПО периодическими методами в форме, адекватной «кластерному» базису.

Характер ЭЭВ вклада в барьеры обсуждается. В работе по хемосорбции изобутена [415] отмечается, что «взаимодействие между молекулами адсорбата и цеолитным каркасом определяются короткодействующими электростатическими вкладами», а дальнодействующая часть имеет «ограниченное значение». Авторы ссылаются по первому замечанию, в том числе, на выводы Киселёва [106], описывающего адсорбцию углеводородов, основным членом в ЭЭВ для которых является взаимодействие молекулярных квадрупольных моментов с производной ЭП цеолитов. Это предположение противоречит падению энергии активации крекинга этана, полученному Ито и др. при расширении реакционного кластера до 54Т [397]. Большой положительный заряд у комплекса в переходном состоянии (0.88 е (MP2(FC)/6-31G*) [397], 0.5-0.6 е для структур II и VI, 0.7-0.8 е для структуры IV [406]) можно сопоставить с разбросом 6.2 эВ величин ЭПО в положении протона возле О атома Al-O-Si групп с разными углами (от -18.9 до -12.7 эВ) [404]. С учётом большего расстояния, на которое могут приблизиться упомянутые структуры из работ [397], [406], электростатический вклад от взаимодействия заряда с ЭПО, вероятно, будет превышать взаимодействие «квадруполь-градиент ЭП». Отношение коротко- и дальнодействующей частей может меняться по мере изменения заряда интермедиата, оценка которого не всегда тривиальна и может отличаться с разными схемами РМА и поляризацией его ММ, изменяюшихся в поле цеолита. Поэтому относительно малое изменение энергии активации хемосорбции реакций [101], [405] может иметь другие причины, и вряд ли замечание [415] имеет общее значение.

3.1.2 Общее рассмотрение экспериментальных и теоретических работ по разделению газовых смесей CO₂ на молекулярных ситах

Разделение смесей CO_2 с другими газами становится одним из важных направлений решения глобальной задачи по захвату и и хранению углерода (carbon capture and storage или CCS) [416]. Связывание выделенного на молекулярных ситах CO_2 доступными природными силикатами в форме карбонатов является одной из перспективных схем [417]. Разделение может быть реализовано с помощью разнообразных молекулярных сит, отличающихся составом, типом и концентрацией катионов, геометрией пор и т.д..

Несколько типов цеолитных структур позволяют реализовать при разделении газовых смесей концепцию «люка» (trapdoor), в который могут пройти одни компоненты, но не могут другие, в первую очередь, по стерическим соображениям, определяемым кинетическим диаметром молекул. Если несоответствие размеров не слишком велико, то при повышении температуры до пробоя, разблокирования определённой (температуры T_{c}) газ проходит ограничивающее его окно.

Большинство оценок коэффициентов разделения смесей CO₂ в литературе выполняется на основе индивидуальных изотерм адсорбции чистых компонентов смеси. Данный подход оправдан, если нет взаимодействия компонентов между собой или с адсобентом. Если первое условие почти всегда выполняется вследствие инертности СО₂, то образование карбонатов на цеолитах представляет препятствие для подобных оценок. Традиционные подходы пренебрегают их образованием, указывая на малость доли хемосорбированных молекул СО₂, которая часто составляет несколько процентов [80], [418], хотя доля блокированного пространства пор доходит до 19 %, напр., в природной форме цеолита хейландита (клиноптилолит) [4]. Однако, доля хемосорбированных молекул CO₂ должна сравниваться с концентрацией центров, на которых образовавшиеся частицы карбонатов или гидрокарбонатов могут привести к изменению сечения канала. Поэтому особый интерес привлекают цеолиты с небольшим диаметром пор, проходимые для большинства компонентов смесей, каналы которых могут перекрываться всего одним катионом, присутствие которого обеспечивается достаточно низким модулем (Si/Al) цеолита, определяющим концентрацию катионов. Такие фрагменты, образованные 8-членными окнами (8R) или двойными 8-членными окнами в виде призм (D8R), встречаются в большом числе цеолитов. Окна 6R слишком малы для большинства молекул, а блокировка 12R окон требует больших частиц, чем только один катион. При замене катиона Na на К малый размер 8R окна приводит к тому, что соответствующий канал становится непроходимым для большинства газов с кинетическим диаметром более 3 Å [419], [45]. Особенности адсорбции в узкопористых системах данного типа были

частично рассмотрены в обзоре [420]. Важность величин модуля, кинетического диаметра молекулы, радиуса катиона были рассмотрены на примере цеолита MeCHA с щелочными катионами Me = K, Cs в литературе [421], обзору которой посвящена часть 3.1.4 данной главы. Неполный список цеолитов, в которых карбонаты были зарегистрированы методами ИК или термогравиметрического анализа (TГА) или temperature programmed desorption (TPD), даны в сс. [422]. К этому списку можно добавить ETS-4 [423], KFI [424], [425], ETS-10 [426], LEV [424]. В отличие от большинства цеолитов с ЩЗ катионами, для образования карбонатов в цеолитах с катионами ЩМ не требуется нагревание [427]. Мы покажем, что это различие является следствием низкого барьера образования гидрокарбоната из H_2O и CO₂ на катионных формах ЩМ.

Хотя ЩМ не образуют биядерных оксакластеров Ме₂O_Y, как ЩЗ катионы, их аналогами для щелочных металлов могут служить фрагменты оксидов катионов ЩМ Ме_хО_у. Согласно [394], [428] оксиды были получены через нанесение избытка ацетата [394], [428] или азида [428] соответствующего катиона при обмене на NaX. На следующем этапе избыток (до 12.8 атомов Cs/ЭЯ [394], 1-11 атомов Cs/ЭЯ [428]) не был удален деионизированной дистиллированой водой, как требуется при стандатном ионном обмене, а превращен при отжиге в оксид. Полученные системы характеризутся ИК спектрами в области хемосорбированных форм СО₂ 1700-1300 см⁻¹ близкого вида по сравнению с ионообменными формами [394], [428]. Согласно ТГА данным во всех случаях наблюдается большее разнообразие типов продуктов хемосорбции на допированных форм, которое видно и по интенсивности ИК спектров, в которых появляются дополнительные линии [394], [428]. Именно с этой частью нанесённого цезия связывается каталитическая активность в изомеризации 1-бутена [428]. Повышенная активность была отнесена именно к присутствию продуктов отжига наносимых солей или гидроксида цезия [393], которые были определены в целом как оксид цезия, хотя нет доказательств его структуры [429]. Сравнение допированных Cs-форм (в отличие от ионнообменных) по активности показали преимущества оксида цезия нанесённого на У тип по сравнению с Х в реакциях разложения изопропанола [393], но не алкилирования толуола [430]. На CsNaX не было обнаружено перехода, интерпретируемого как характерная реакция разложения ацетата пр 475°С, приводящая к оксиду цезия [393]. Сами карбонаты,

образующиеся при введении CO₂, были оценены как неактивные в указанных процессах и блокирующие часть центров [393], [429].

Другой пример использования избытка солей катиона ЩМ (К) был изучен для получения оксидов калия и их реакции с СО₂ с образованием карбонатов, охарактеризованных IR методами параллельно с TPD развёрткой, в трёх формах (MFI, FAU, BEA) с разными, но высокими (от 11.5 до 40) модулями [20]. Полученный после прокаливания избыток рассматривался как фаза или кластеры К₂О, хотя никаких экспериментальных подтверждений (РСА) дано не было, а общее содержание К отвечает интервалу 3.0-5.52 % вес.. Уменьшение доступной поверхности пор до 30-35 % приписывается их блокированию частицами К₂О. Из пяти рассмотренных форм только в KZSM-5(21) не было обнаружено высокотемпературного пика (около 130°С) в ТРД анализе, что было объяснено большим параметром ячейки K_2O относительно каналов ZSM-5 или недоступностью для СО₂. Заметим, что на К-формах с традиционным обменом профили TPD показывают низкотемпературные пики при более высоких температурах 120°С на КNaX [431] при 200°С на титаносиликате КЕТS-10 [426]. Активность всех форм сравнивалась на примере конденсации фурфурола с ацетоном, и сделан вывод о влиянии доступного пространства на получаемые продукты [20]. Вполне вероятно, что химия на допированных формах ЩМ вследствие образования оксидов может привести обнаружению эффектов, аналогичным тем, что наблюдаются в ЩЗ формах.

Прежде, чем более детально рассмотреть литературу по адсорбции смесей, мы рассмотрим в следующей части 3.1.3 данные ИК спектроскопии, относящиеся к карбонатам, которые вместе с ТГА длительное время были основными инструментами изучения карбонатов. Лишь в последнее время к ним добавились методы ¹³С ЯМР [389], [390], [395]. Обзор важной части данных по ¹⁸O/¹⁶O-обмену между CO₂ и каркасом также будет дан в этой части, как тесно связанный с ИК методами.

3.1.3 ИК спектроскопия карбонатов в цеолитах
Первыми были обнаружены карбонаты в цеолитах NaA, NaX (ошибочно отнесённые как расщепление полос деформационного колебания воды ~ 1640 см⁻¹) [392], LiX, KX [432], RbX [433], но на LiX хемосорбция CO₂ была позже опровергнута [433] в согласии с более поздними ТГА данными для LiLSX [431]. При нагревании были зафиксированы полосы на двухвалентных катионных формах MeY, Me = Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Zn, и MeX, Me = Mg, Co, Zn, стабильные и при 700°С [434]. Более детальное изучение NaMeY показало, что при малой степени Na/Me обмена (< 46% для Me = Ca, < 48% для Mg) хемосорбция не наблюдается (Ме катионы остаются вне суперполости и недоступны для CO_2), а с ростом обмена до 88% в NaCaY максимальное число хемосорбированных частиц достигает двух на полость [435]. Нижние пороги обмена (23.4 % Mg) и температуры (150°C при 46 % Mg), при которых наблюдаются карбонаты в ИК спектре, были описаны позже [17]. Эти данные противоречат ранним оценкам обмена при 24 и 37 % при которых не наблюдалось полос карбонатов, что было связано с отсутствием Mg в позициях I, заселяемых при обмене > 48 % [435]. Авторы [17] отметили различие спектров карбонатов, полученных на MgO и CaO, по сравнению с «цеолитными» карбонатами в MgY и CaY. Повышение кислотности в последних при дообавлении СО2 было оценено по росту активности в реакциях крекинга изооктана [17]. В СаХ и при RT образуются несколько типов карбонатов, часть из которых (пары 1705-1365 и 1470-1425 см⁻¹, также присутствуют в NaX [433]) постепенно замещается новыми (пары 1623-1440 и 1665-1390 см⁻¹) с ростом степени Na/Ca обмена. Новые пики исчезают при степени Na/Ca обмена > 75 %, по мнению авторов, относивших пики к карбоксилатам (изогнутым или bent) CO₂, вследствие того, что становятся недоступными типы кислородов, которые приводят к образованию карбоксилатов.

Отсутствие карбонатов в полостях NaY [435] не исключает возможности их образования на поверхности кристаллов [436]. Последняя публикация по нанокристаллам NaY [437] подтвердила данный результат [436]. Авторы не смогли определить положение карбонатов в полостях NaY [437], полагая, что они не только на поверхности кристаллов, хотя ранее они не были обнаружены в полостях NaY [436]. Небольшие заселённости ячеек 66 молекулами CO₂ в нанокристаллах NaY (половины от максимальной) против 29 CO₂ в NaX (около четверти от максимальной) указывают на блокировку части ячеек в обоих NaY и NaX случаях.

Вопрос о природе частиц, блокирующих большие 12R окна, не обсуждался. Спектры полученных карбонатов на поверхности нанокристаллов NaY отличаются в работах [436] и [437], как и спектры карбонатов в полостях NaX и на поверхности NaY [437]. Если для NaA была показана зависимость скорости диффузии ряда газов (и CO₂) от многих факторов, включая «старение» (число проведённых экспериментов по адсорбции/десорбции), условия теплопередачи (с учётом размеров кристаллов), равновесности проведения дегидратации и пр. [438], [439], [440], [441], то для фожазитов такие данные нам неизвестны. Для объяснения существующих разногласий с ЯМР методами по оценке диффузионных параметров на NaCaA Рутвен предположил, что вместе с блокированием части внешней поверхности следует учесть возможность занятия части 8R окон катионами в форме Ca(OH)⁺ после гидротермической обработки [440]. Поэтому анализ спектров карбонатов на поверхности NaY может оказаться полезным для объяснения поверхностного барьера адсорбции на NaCaA. Идея, что И карбонаты образуются через карбоксилатоподобные образования с выходом одного из кислородов каркаса, часто встречаются, если не преобладают в литературе [426], [442], [443], хотя успешных попыток смоделировать получение такого карбоната, по-видимому, нет [444], [445]. Зеккина высказывал сомнения в участии каркасного кислорода, указывая, что концентрация карбонатов тогда должна быть заметно выше по концентрации требуемых типов О атомов [446]. Выгодность Ткоординации СО₂ над каркасным анионом О⁻ определяется отрицательным квадруполем СО₂, и её роль растёт с возрастанием радиуса катиона в цеолите (падение электростатической ЭВ катион - квадруполь СО₂). Эта энергия может лишь увеличить барьер и эндотермический эффект. Поэтому было бы целесообразней оценивать возможные эффекты для катионов с большим полем, чтобы получить границу снизу для эффекта образования карбоната [447], [445]. Эта интерпретация образования карбоксилатов связана с дискуссией о степени основности (по Льюису) каркасного кислорода [448]. Обсуждение связи ёмкости по CO₂ за счёт изменения основности центров О⁻ пока не получило основательных доказательств как в титаносиликатах [426], так и в алюмосиликатах [448].

Работы по обмену ${}^{18}O/{}^{16}O$ между $C^{18}O_2$ и каркасным ${}^{16}O$ составляют важную базу для обоснования сильной основности каркасных О атомов, стабильности

карбоксилатных структур в цеолитах [435], [443] и возможности относительно лёгкой замены части каркасного кислорода [449]. Если Пери [16] или Фрипья и др. [18] анализируют связь лёгкости обмена с присутствием разных форм карбонатоподобных структур (с типичными полосами в областях 1800-1600 и 1400-1300 см⁻¹ в зависимости от типа оксида/цеолита), то Такаиши и др. в более поздней работе не указывает на их присутствие и не использует ИК спектры [449]. Но все работы отмечают большую скорость обмена в системах с доказанным присутствием карбонатов (в CaY по сравнению с NaY у [16], [18], в NaX по сравнению с NaY у [18] или в NaA по сравнению с NaCaA у [449]). Следует отметить отсутствие корреляции между образованием С₃-симметричного карбоната и скоростью обмена на CaY [16]. Однако, Пери допускал, что «асимметричный» или бидентантный карбонат (с одной из полос 1638 см⁻¹) может быть рассмотрен в качестве интермедиата при 300-400°С, а С₃-симметричный карбонат - при 500°С [16]. Участие карбонатов в ${}^{18}O/{}^{16}O$ -обмене на γ -Al₂O₃ было показано в интервале 300-400°С [16]. В работе Пери указаны абсолютные цифры обмена кислорода (от общей концентрации О атомов 2×10²² атомов/г): 1.5, 2 и 5 % на СаУ, LaY и Н-Zeolon (HMOR), что существенно выше, чем близкие степени обмена на аморфной SiO₂ и NaY [16]. Эти величины близки и к современным оценкам концентрации карбонатов в большинстве цеолитов [80], [418]. Высокая степень обмена на HMOR (полный обмен всех доступных типов О атомов при 300°С за 1 час) [16] указывает на вероятную роль протонов в стабилизации/образовании одной из форм карбонатов. К аналогичным выводам относительно роли бидентантных карбонатов (с большим расщеплением 150-350 см⁻¹ валентных колебаний СО₃ группы) как интермедиатов в кислородном обмене на NaX и его германокремниевом аналоге Na(Ge)Х пришли Фрипья и др. [18], где в обоих цеолитах образуются бидентантные и C₃-симметричные (с расщеплением порядка 20-60 см⁻¹) карбонаты.

Отнесение пар полос в ИК спектрах карбонатам при разной степени расщепления между асимметричным и симметричным валентными колебаниями группы CO₃ было предложено в работе Хэбгуда и др. [432]. Якобсом и др. [435] предполагалось, что необходимый третий О атом для CO₃ может быть получен из каркаса или воды и на Na-, и на Ca-формах. Полный заряд катиона при этом будет отличаться в случаях, если участвует кислород из каркаса или воды, так что его

можно описывать как «монодентантный», т.е., связанный с одним катионом (допускались и Na, и Ca) одним или двумя О атомами. В работах Пери по аналогии с отнесениями на оксидах [450] была предложена альтернативная версия для одного из карбонатов с большой величиной расщепления v₃ колебания CO₃ группы гидрокарбонат [16]. При этом только асимметричная ветвь колебания наблюдалась при 1632 см⁻¹, а частота симметричной ветви предполагалась попадающей в область ниже 1300 см⁻¹. После работ Пери [16], Бартоломью и др. [17] стало очевидно, что это гидрокарбонаты, хотя Фрипья и др. не использовали этот термин в более поздней работе [18]. В свете этих данных [16-18] вся схема кинетических уравнений обмена ¹⁸O/¹⁶O с единственным участвующим каркасным О атомом [449] выглядят слабо аргументированной. Тем не менее, иллюстрации, имевшиеся в работах [435,443] с одним из атомов аниона CO₃²⁻, отделённым от стенки/поверхности цеолита, продолжают использоваться для объяснения механизмов стабилизации карбонатов [442], [451]. В обсуждении расчётов мы приведём термодинамические аргументы (разницу энергий при образовании карбоната с участием каркасного О атома) в пользу авторов [16,18], связывавших высокие скорости ¹⁸O/¹⁶O с образованием карбонатов (см. Глава 4).

3.1.4 Адсорбция в системах, содержащих карбонатоподобные структуры

Аномально высокие коэффициенты разделения смеси N₂/CO₂ были оценены экспериментально из изотерм отдельных компонентов в дегидратированных цеолитах типа NaKA [45], CuSSZ-13 [452], смесей на основе CO₂ или CO с другими газами (N₂, CH₄) в CsCHA и КСНА [421], NaRHO, КRHO при 298К [453]. В литературе ранее были выполнены расчёты [454], в которых была показана возможная диффузия катионов Na определённого типа в фожазитах, однако, без подтверждения сколько-нибудь продолжительного времени жизни комплекса Na-CO₂, что и могло бы быть подтверждением влияния CO₂ как причины диффузии. В противном случае диффузия катионов Na может быть эффектом гидратации катиона, давно известным экспериментально [455–458]. Принципиальным вопросом является проходимость для молекул CO_2 (кинетический диаметр $\sigma = 3.3$ Å) 8R окон или D8R призм, занятых катионами ЩМ

(K, Rb, Cs) в цеолитах типов LTA, RHO, CHA, ZK-5 и др. и блокирование окон для СН₄ (σ = 3.80 Å [459]), N₂ (σ = 3.64 Å [459]) и пр.. Поскольку свободный 8R диаметр для формы цеолита КА равен 3 Å [419], то и для CO₂ окно должно быть закрыто. Тем не менее, адсорбция CO₂ на NaKA (при обмене более 33 % все окна заняты катионами К) является ненулевой в широком интервале степеней обмена Na/K [45]. В аналогичных К- и Cs-формах СНА ненулевой барьер активации диффузии CO₂ наблюдался только в КСНА с модулем 1.2 (r1КСНА) до температуры 273К, но не в r2КСНА или r2CsCHA (r2 отвечает модулю 2.2) [421]. Эта разница может быть отнесена к высокой плотности катионов при Si/Al = 1.2, когда их смещения связаны с преодолением более существенного кулоновского отталкивания при такой небольшой ячейке или к росту О атомов Si-O-Al типа в 8R окнах (см. ниже). В r2KCHA и r2CsCHA адсорбция CO₂ падает с температурой от 195 К и выше, и нет признаков наличия активационного барьера. Для объяснения авторы высказали гипотезу о молекулярно-индуцированной адсорбцией СО2 диффузии катионов ниже температуры блокирования (T_c). По их оценкам [421], её стимулирует образование комплекса трёх молекул CO_2 с катионом, вследствие чего катион смещается со своей позиции [421]. Для описания адсорбции CH₄ и N₂ выше T_c они предложили модель со значительной амплитудой колебания катионов, рост которой с температурой был оценен на базе позитронной спектроскопии [421]. Авторы сочли менее адекватной гипотезу о влиянии амплитуды колебания самого окна [419], на основе полученных ими данных РСА, указывающим, кроме того, на занятые положения катионов, блокирующих 8R окна. В работе [460] была показана независимость T_c разных газов (H₂, Ar, N₂, CH₄) от давления и, следовательно, от заполнения r2KCHA (Si/Al = 2). Логично допустить, что если для CO₂ такой «пробой» окна 8R связан с конкретной молекулярной моделью (К:3CO₂ [421]), то такая конфигурация будет достигаться при разных заполнении/давлении/ температуре. В этом отношении изобары адсорбции СО₂ должны были бы проявить иное поведение в определении T_c, чем H₂, Ar, N₂, CH₄ [460]. Но такие оценки изобар нам неизвестны.

Температура прорыва (breakthrough) 8R окна газом (смещения катиона) зависит от кинетического диаметра молекулы газа (в случае, если диаметр больше свободного сечения окна), модуля цеолита (Si/Al) и размера катиона. Влияние Si/Al

для случая КСНА было показано Вебли и др. [421] на примере двух форм КСНА с модулями 2.2 (r2КСНА) и 1.2 (r1КСНА), когда меньшая концентрация Al в 8R окнах приводит к более слабому его удерживанию под давлением газа (вследствие меньшего числа Al-O-Si групп, координация катиона к которым энергетически более выгодна). Отметим, что при Si/Al = 2 в каркасе СНА появляются два типа 8Rокон – с 2 и 3 атомами Al в соотношении числа типов окон $\frac{1}{2}$ на ЭЯ. При Si/Al = 1 в CHA есть только 8R окна с 4 атомами Al и наиболее стабильным положением К. Важность размера катиона показана [421] на примере двух форм r2КСНА и r2CsCHA. В последнем случае большего катиона требуется более высокая температура для прохождения окна. Рост адсорбции CO₂ с температурой ниже 273К в r1КСНА указывает, что и для CO₂ требуется активация, которая существенно ниже чем для N_2 (333К) и CH₄ (видимо, как и для r2CsCHA около 343К). Для обоих форм r2КСНА и r2CsCHA нет признаков CO₂ активации для прохождения 8R окна до 200К (ниже 200К данные не приведены в [421]). Для КСНА и CsCHA с любым Si/Al нет данных относительно ИК спектров карбонатов, но есть данные ТГА для природного NaCHA с Si/Al = 3 [461] о наличии CO₂ фракции с выходом при 115°C, что близко к температуре выхода CO₂ из основной части карбонатов в NaX [462]). Рассуждая по аналогии с LTA цеолитами, для КСНА и CsCHA форм с более тяжёлыми катионами, чем NaCHA, и более низким модулём, чем 3, образование карбонатов ещё более вероятно. Рутвеном отмечается вероятность того, что одинаковые барьеры диффузии (5.97 ккал/моль) на NaA для молекул с разными кинетическими диаметрами (N₂, CO₂, CH₄ and C₂H₆) обуслослено именно близкими энергиями, требуемыми на сдвиг катиона Na при прохождении 8R [440]. Для КСНА это равенство барьеров не выполняется (разные T_c для разных кинетических диаметров N₂, CO₂, CH₄), но данных по NaCHA нет.

Возможным объяснением данного отличия r1КСНА от NaKA (оба с близкими Si/Al = 1.2 и 1) могла бы быть разная степень искажения 8R окон в r1КСНА по сравнению с NaKA. Диаметры 8R окон в CHA каркасе (3.8×3.8 Å) оценены ка меньшие по сравнению с окнами в LTA (4.1×4.1 Å) или RHO (3.6×3.6 Å) [463]. Вопрос об существенном искажении эффективных 8R диаметров в RHO формах при смене катиона часто связывается с изменением группы симметрии между I-43m и Im-3m в RHO [464]. К особенностям RHO следует отнести

возможность данного перехода как при замене катиона [465], так и при дегидратации [458] или под давлением CO_2 [466]. Переход сопровождается перемещением катионов из D8R в 8R или 6R позиции. Ранее не было изучено возможное искажение 8R вследствие асимметричного положения в нём атомов Si-O-Al типа, к которым с большей вероятностью будет координироваться катион, тем усиливая 8R искажение. Надо отметить, что 8R окна в упомянутых r1KCHA и r2KCHA содержат 4 и 2/3 атома Al, соответственно.

Расчёты, выполненные Кудером и др. [467], Навроцкой и др. [468] не подтвердили возможность смещения катиона в комплексе с молекулами СО₂. Кудер и др. предложили для адсорбции СО₂ модель с большими амплитудами колебания катионов, аналогичную предложенной [421] для описания адсорбции CH₄ и N₂ выше температуры активации процесса миграции катионов T_s. Вычисления Кудера и др. [467] относятся к случаю цеолита NaRHO с D8R призмами, для которого не наблюдалась активационная адсорбция, как и в большинстве изученных MeRHO случаев, поскольку с ростом температуры заполнение падает как для обычной адсорбции [453]. Авторы [467] оценили последствия существенного уменьшения барьеров для прохода CO₂ через 8R при смещении Na на расстояние чуть более 1 Å. Выбор только центрированной (Im-3m) NaCsRHO модели для данного исследования не вполне оправдан, хотя позволяет работать с единственной фазой в системе (что упрощает расчёт). Но и Na, и замена катионов на К или Cs допускает равновесие двух фаз с группами симметрии *I-43m* и Im-3m в RHO [464], что по-видимому, может быть причиной существенного дрейфа катионов из D8R, обнаруженного в работах [469] в новые позиции 8R или 6R. Вопрос о единственной фазе в NaRHO зависит от выбранной области температур и давлений, которые вместе определяют величину заполнения. В интервале 293-333 К при заполнениях 3-5 ммоль/г авторы [466] наблюдали гистерезис адсорбции на RHO с катионным отношением Na/Cs = 6, который связан с указанным выше переходом между асимметричной (I-43m) и центрированной (Im-3m) NaCsRHO моделями, наблюдавшимся и в KRHO при близких условиях [469]. Особенность гибкого RHO каркаса делает его нетипичным объектом для изучения адсорбции газов из-за малой разницы энергий (3.6-7.6 ккал/моль) центрированной (Im-3m) и асимметричной (I-43m) структур, переходы между

которыми были оценены как явления энтропийной природы [466]. При таких небольших барьерах процесс может зависеть от многих факторов. Поэтому большое смещение Na катиона ~ 1 Å, допущенное в работе [467] как следствие большой амплитуды теплового колебания, в эксперименте [469] могло быть достигнуто только в результате "разовой" перестройки кристалла NaRHO. Большая среднеквадратичная амплитуда $\langle r^2 \rangle$ формально отвечает меньшим частотам и боллее лёгким катионам, будучи обратно пропорциональна ~ $(\mu\omega)^{-1}$, где ω – волновое число, μ - приведённая масса колебания, по выражению [470]:

$$\langle r^2 \rangle = h/(8\pi^2 \mu c\omega) \times cth(h\omega/(2kT))$$
(3.1)

через гиперболический котангенс *cth*, однако, убывающий для лёгких атомов с ростом ω при фиксированной температуре. Сравнительные оценки амплитуд были выполнены с помощью эмпирических потенциалов для расчёта взаимодействия катионов с каркасом NaCsA [471]. Они привели к большей амплитуде для колебания Cs перпендикулярно 8R окну по сравнению с таковой для Na вследствие структуры поверхности потенциальной энергии (ППЭ), по которой Cs может существенно выходить из плоскости 8R окна перпендикулярно последнему [471]. К сожалению, трудно оценить, может ли такое движение быть подтверждено с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для NaA и CsA [472], которая показывает лишь вырождение позиций для Na и строго центрированное положение Cs в плоскости 8R в согласии с PCA данными [473], [474]. Но этот результат пологой ППЭ для колебания Cs [471] не объясняет разницы между CO₂ и N₂, которые оба должны проходить при большей амплитуде Cs в 8R в противоречии с экспериментом [45], а температура T_c блокирования 8R в CHA для CO₂ или N₂ даже возрастает с размером катиона (от K к Cs) [421].

Следует отметить, что барьеры, экстраполированные (без указания алгоритма) авторами из единственного в [421] NEB расчёта для CsCHA, приводят к небольшим величинам (137, 336, 757 мэВ для K, 159, 226 757 мэВ для Cs, 1 мэВ = 0.001 эВ) при очень высоком модуле (Si/Al = 35). Наименьшие барьеры из полученных не согласуются с данными для миграции катионов K в

дегидратированных цеолитах (от 611 до 980 мэВ для К) [475]. Для оценки (снизу) барьеров для миграции катионов Cs можно учесть данные по барьерам для более компакткого Rb, которые выше (890 мэВ в LTA и 990 мэВ в OFF), чем для соответствующих К-форм при модулях цеолитов, соответствующих экспериментам по адсорбции (Si/Al = 2.4 в OFF и 1.0 в LTA и CAN типах [475]). Последние данные [475] находятся в согласии по катионам Li, Na, K с другими источниками для LTA цеолита [476,477]. В поздних публикациях авторы группы Уэбли приводят близкие величины барьеров миграции катионов К [460] и Cs [478] около 1 эВ, отмечая, что для прохождения молекул не требуется полное смещение (от 2.04 Å для H_2 до 3.00 Å для CH₄), но не указывая источник выигрыша в значительной энергии для реализации требуемого сдвига катиона (от 760 мэВ для H₂ до 1300 мэВ Å для CH₄, соответственно) кроме энергии образования комплекса молекул СО2 с катионом. Анализ измеренных термодинамических потенциалов на NaA в широком интервале обусловленного заполнений СО₂ не выявил такого фазового перехода, перемещениями катионов, в отличие, например, от влияния воды [468].

Попытка теоетического построения модели адсорбции CO2 и N2 с учётом возможного перераспределения и миграции катионов Na и K между вакантными местами II и III в цеолите NaKA была предпринята в серии работ Лааксонена и др. [479], [480]. На базе собственных оценок коэффициентов диффузии [479], которые указывают на меньшую подвижность К по сравнению Na в согласии с общими данными об относительной электропроводности дегидратированных форм [476], [475], авторы предлагают формально возможную модель блокировки менее подвижными ионами К ближайших незанятых позиций III типа (если рассматривать упрощённо как тип III совокупность позиций К(6) и К(7) в КА [481]), в которые мог бы перейти катион К из 8R окна и открыть его. Но минимальные барьеры скачков катионов (наименьший в NaKA II \rightarrow III) даже для более подвижного Na начинаются с 14 ккал/моль (или 609 мэВ) [476], [475], что сразу ставит под сомнение перспективы модели. Используя метод Монте-Карло в рамках большого канонического ансабля (GCMC), авторы не смогли воспроизвести качественный эффект блокировки 8R катионом К для N₂ и на порядки завысили величины адсорбции CO₂ заполнений цеолита КА (при полной замене Na/К на рис.

4 в сс. [479]). Следует отметить, что данный рисунок близко воспроизводит результат Монте-Карло моделирования на рис. S10 ранней работы [45].

Во второй работе группы рассматриваются отношения констант скорости прохождения блокированного окна 8R [480], оцененные из расчёта профилей диффузии молекул CO_2 и N_2 . При этом барьеры активации рассчитываются из интегрирования зависимости силы от расстояния по траекториям, полученным при фиксированных положениях катиона [480]. Последние расчёты выполняются AIMD методом с пакетом CP2K, но никаких временных зависимостей при этом не приводится. Авторы приходят к построению профилей, которые явно не согласуются с экспериментом, напр., рис. 6, в котором показано что одинаковое смещение катиона (Na или K) требуется для одинакового понижения энергии активации и CO_2 , и N_2 , что противоречит наблюдаемой блокировке N_2 в NaKA, но не CO_2 [45]. Этот результат не вписывается в концепцию авторов достаточности только взаимодействия катионов с CO_2 для описания разделения газов в NaKA, как и попытка связать разность квадрупольных моментов (и, следовательно, разность энергий взаимодействия) с селективностью, оцененнной в рамках GCMC расчёта.

Ещё одно исследование данной группы было проведено в рамках метода кинетического Монте-Карло (КМС) [482], что в меньшей степени связано с микроскопическим механизмом. Сами авторы отмечают полученную существенно более быструю кинетику адсорбции, чем в эксперименте, для сопоставления с которым было допущена блокировка 75 % ячеек внешней поверхности кристаллов. Сложность количественных оценок в данной области связана с зависимостью наблюдаемых параметров диффузии от многих факторов, включая особенности получения кристаллов NaA и CaA, степень гидратации и пр. [438], [439], [440].

Более близкие к карбонатной тематике иссследования группой Хедина и др. методом порошкового РСА показали смещение катионов при адсорбции CO_2 в NaKA [21], как ранее было обнаружено в MgZK-5 [425]. Поскольку данные цеолиты не проявляют переходов между двумя состояниями разной симметрии (и разным положением катионов) с низкой энергией активации, как в случае RHO [466], [469], то данные для них могут быть аргументом в пользу влияния карбонатов, образующихся в данных цеолитах, на положение катионов. С помощью порошкового рассеяния нейтронов авторам удалось впервые определить

положение хемосорбированной CO₂. Единственная (известная автору) попытка учесть наличие хемосорбированной частицы при GCMC расчётах изотерм CO₂ была выполнена группой Калеро [80] путём модификации параметров силового поля без модификации модели цеолита NaX, в котором ислюченный объём (из-за хемосорбции) составляет 8 %. Авторам удалось получить более адекватное описание изотерм, допуская изменение только двух типов зарядов [80] от принятых для применяемых в пакете RASTA [483] силовых полей (СП): увеличение зарядов цеолитных O_z атомов SiO_zAl типа (по абсолютной величине) от -0.41384 е [483] до -0.4838 е в NaA и от -0.4372 е в NaCaA и для заряда Na от 0.3834 е [483] до 0.6633 е в NaA и до 0.4767 е в NaCaA. Сравнение выполненных модификаций данного СП и результатов расчётов автора (часть 3.3.1) указывают на то, что изменения параметров СП [80] для учёта влияния карбонатов имеют эффективный смысл.

Следует отметить, что преимущественное положение хемосорбированной CO₂ возле центров NaIII и NaII совпадает с наиболее выгодным центром адсорбции СО₂ [22]. Он был использован для аккуратного отнесения экспериментальных изотерм CO₂ на NaA (при заполнениях менее чем 4 CO₂ на одну α -полость) [484] на модели из двух типов неоднородных центров [132], [133]. Соотношение типов центров в NaA было использовано как 1:6 (NaIII и NaII) [133]. Единственность центра первого типа была подтверждена в недавней работе [485], которая показала хорошее согласие величин энтальпий $\Delta H(T = 0K)$, т.е., 55.5-44.1 кДж/моль, рассчитанных с учётом трёх наиболее заселённых центров [485], с соответствующими энергиями взаимодействия (ЭВ) по результатам эмпирического моделирования с учётом данных FTIR data [133], т.е., 53.8-45.8 кДж/моль, после вычета нулевой энергии ~ 0.23 кДж/моль из рассчитанной ЭВ [133]. Авторы [485] отметили, что все три типа катионых позиций NaI, NaII и NaIII участвуют в двух типах адсорбционных состояний, координированной к двум (NaII и NaIII или NaII и NaI) ("dual" тип) или даже трём катионам.

Последняя работа в этой серии была связана с экспериментом и успешным отнесением на NaA ¹³C ЯМР сдвигов в CO₂, карбонат-, гидрокарбонат-анионах [395]. В согласии с данными для жидких аминов [389] ¹³C сигналы были отнесены на базе кластерного расчёта на GIAO/OLYP/aug-cc-pVTZ-J уровне. На относительно небольшом кластере 8R+4R, было получено почти количественное

отнесение ¹³С химсдвигов, за исключением расщепления пика для карбоната, которое не объяснялось, но которое можно связать с разной степенью искажения карбонат-анионов в разных позициях.

Вопросы образования гидрокарбонат-анионов, помимо цеолитов, имеют более широкое значение для фиксации CO₂ на модифицированных аминами как мезопористых структурах SBA-15 [391], [486], так и MOF, напр., амин-M2(dobpdc) (M =Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn; dobpdc^{4–} = 4,4'-диоксидобифенил-3,3'-дикарбоксилат) [391], [486], Zn(ZnO₂CCH₃)₄(bibta)₃, где bibta^{2–} = 5,5'-бибензотриазолат [487]. Опыт ¹³С ЯМР исследований реакций аминов с CO₂ в жидкой фазе в присутствии влаги [389], [390] позволил выявить баланс между карбонат-, гидрокарбонат-анионами и карбаматами в продуктах и был в 2017 г. был успешно использован на твёрдых носителях амино-групп [391], [486] и цеолитах [395].

3.2 Выводы по результатам литературного обзора к Главе 3.

По результатам обзора литературы можно сделать следующие выводы:

1) ЭЭВ является важной компонентой для расчёта энергии активации химических реакций, поэтому расчёты требуют использования кластеров большого размера или наложения ПГУ.

2) Существующие модели не позволяют объяснить значительную адсорбцию CO₂ при высокой доле обмена K/Na в цеолите типа NaKA. Расчёты Кудера и др. [467], Навроцкой и др. [468] не подтвердили возможность смещения катиона в комплексе с молекулами CO₂ (модель «trapdoor»), предложенную Уэбли и др. [421]. Как мы покажем ниже, такие изменения могут быть следствием взаимодействия катионов, блокирующих каналы, с карбонат- или гидрокарбонат-анионами и смещения катионов.

3) Хемосорбцией CO₂ и её ролью в изменении положения катионов пренебрегают на основании традиционной оценки - малой концентрации карбонатов разного типа от общей концентрации CO₂. Однако, такая оценка целесообразна относительно концентрации тех центров, например, 8R или D8R фрагментов, на которые продукты хемосорбции могут влиять (в виде переноса

блокирующих катионов), качественно меняя динамику адсорбции и при их малом относительном содержании.

4) Модель МеRHO является сложным объектом для исследования, поскольку допускает равновесие двух фаз с группами симметрии *I-43m* и *Im-3m* в RHO, разделённых небольшим барьером [464]. В этом отношении более удобными являются цеолиты NaKA и MeCHA, в которых нет фазового перехода, а качестве ограничивающих адсорбцию выступают 8-членные окна по числу в них атомов Si или Al (8R). 8R-окна могут быть перекрыты одним катионом, положение и заселённость позиций которого должны быть исследованы как функция концентрации карбонатов и воды.

5) Гипотезу образования карбонатов через карбоксилатоподобные интермедиаты с выходом одного из кислородов каркаса целесообразно оценивать в цеолитах со значительным полем (ЩЗ формы) и большим зарядом атома кислорода каркаса. Вследствие отрицательного квадруполя CO_2 и стабилизации Т-координации CO_2 над каркасным анионом O⁻ это даст возможность при высокой ионности цеолита оптимизировать условия образования карбоната через карбоксилат, если это возможно в принципе (данный подход реализован в Главе 4, где обсуждается образование карбонатов в ЩЗ формах),

3.3 Образование карбонат- и гидрокарбонат-анионов в цеолитах

3.3.1 Методы расчёта

Оптимизация геометрии незаполненного цеолита MeX (Me = Na, K) или в присутствии CO_3^{2-} и HCO₃⁻ проводилась минимизацией энергии в три этапа: 1) при фиксированных параметрах ячейки; 2) при одновременной оптимизации фракционных координат и параметров ячейки; 3) при фиксированных параметрах ячейки. В результате определялись равновесные положения атомов и размеры ячейки. Использовались обменно-корреляционные функционалы в представлении локальной плотности LDA в версии Ceperley-Alder (CA) [488] и в обобщенно-градиентном виде PBE [489]. РАW псевдопотенциалы [490] применялись для описания электрон-ионного взаимодействия, валентные электроны описывались в базисе плоских волн при верхней кинетической энергии электронов 500 eV.

Основная часть результатов для относительно большой ячейки NaX получена в Гобратного *k*-пространства. Сравнение результатов, полученных с точке использованием Γ -точки и *k*-сетки 3×3×3, показало отличие в 0.05 eV и 1.0 см⁻¹ для полных энергий и частот, соответственно, что находится в пределах допустимой погрешности. Метод DFT-D2 [73] использовался для учета дисперсионных поправок энергии. Для DFT моделирования применялся пакет VASP [491], [492]. Матрица упругих модулей определялась из зависимостей напряжения от деформации периодической ячейки. Для сравнения с экспериментальными данными проводился расчет средних значений по Хиллу объемного модуля и модуля Юнга (см. Приложение В1). Для моделирования профиля химической применялось свободно распространяемое приложение реакции VTST. разработанное группой из Университета Техаса [493], [494]. Для расчёта зарядов с пакетом VASP использовалось приложение этой же группы [495].

Для Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) расчётов с шагом в 1 фс при 300 К использовался термостат Нозе-Хувера [496], [497], контролирующим температурные колебания в системе со стандартным интервалом 40 шагов.

Для проверки возможности описания упругих свойств с помощью эмпирических схем применялся свободно распространяемый пакет GULP [83] и комбинация ряда СП (параметры СП Катлоу [498], [83] или Сиерки-Зауера [90], [101] для ионов каркаса, СП Морина [499] для СО₂, СП группы Гейла [500], [88] для карбонатов) [49]. Параметры указанных СП здесь не приводятся.

3.3.2 Построение геометрии системы

Построение ячейки цеолита NaX была отвечает методу, предложенному в работе [24] через подгруппу *Fd3* для фожазита X типа (и подгруппу *F23* для Y типа, рассмотренного ниже), позволяющую работать с уменьшенной элементарной ячейкой состава $Na_{24}Si_{24}Al_{24}O_{96}$, отвечающую ¹/₄ части традиционной ячейки цеолита NaKX (две суперполости из восьми). Ячейка цеолита NaKX строилась из ячейки цеолита NaX посредством замены катионов Na в позициях SII и SIII на катионы K и сохраняя четыре катиона NaI, приводя к химическому составу Na₄K₂₀Si₂₄Al₂₄O₉₆. После замены катионов производилась процедура минимизации

энергии системы методом Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно (BFGS) [205].

3.3.3 Кинетические и термодинамические аспекты образования катионнокарбонатного комплекса

3.3.3.1 Образование гидрокарбоната в цеолите NaX и отнесение частот

Первая ступень образования гидрокарбоната из CO₂ на NaX была нами смоделирована (рис. 3.1) на PBE/PAW уровне, а вторая только предполагалась, поскольку её выполнение требует длинной диффузионной стадии в новое положение, удалённое от первой OH группы, позволяющее диссоциацию:

$$CO_2 + H_2O + Z \rightarrow HCO_3 + HZ$$
 (3.2a)

$$HCO_3 + Z \rightarrow CO_3^{2-} + HZ$$
(3.26)

где Z обозначает цеолит. Присутствие HCO_3^{-2} и CO_3^{-2} в NaX подтверждено расчётом частот и его хорошим согласием с экспериментом (Табл. 3.1). Зависимость рассчитываемого барьера (3.2a) от выбора параметров ячейки обсуждается в части 3.3.3.2.



Рисунок 3.1. Профиль реакции (3.2а), рассчитанной на PBE/PAW уровне, вблизи активного центра NaII в цеолите NaX. Атомы H, C, O, Na, Al, Si обозначены серым,

коричневым, красным, светло-фиолетовым, фиолетовым и желтым цветами, соответственно. На вставках показаны геометрии реагента, переходного состояния и продукта реакции между CO₂ и H₂O.

Анионы CO_3^{2-} или HCO_3^- добавлялись в ячейку поблизости от катиона в одной из 4х позиций SII, находящихся в 6-членном окне (рис. 3.2). Первый анион CO_3^{2-} помещался в одну из четырех позиций SII первой большой полости (номера позиций 149, 150, 151, 152 на рис. 3.2). Второй анион CO_3^{2-} добавлялся симметрично относительно центра симметрии (лежит в плоскости 12-членного кольца 12R) во вторую суперполость (номера позиций 153, 154, 155, 156 на рис. 3.2). Для нейтральности системы при образовании одного карбонат-аниона добавляли два протона. После оптимизации всей системы карбонаты координировались к катионам Na или K в позициях SII и SIII. Конечный состав цеолитов NaKX и NaX с карбонат- или гидрокарбонат-анионами определялся формулами Na₂₄Si₂₄Al₂₄O₉₆×nH₂CO₃ и Na₄K₂₀Si₂₄Al₂₄O₉₆×nH₂CO₃, соответственно, n = 0 – 2.

Таблица 3.1. Расщепление полос колебания v_3 (BS, см⁻¹) CO₃²⁻ групп в NaX и NaKX, содержащих два карбонат-аниона или карбонат- и гидрокарбонат-анион на две суперполости, и относительные энергии ΔU (эВ), рассчитанные на уровне LDA или РВЕ подходов. Номера катионов даны на рис. 3.2.

Цеолит	Катион	Метод	ΔU	BS	5		
				CO_{3}^{-2}	HCO ₃		
NaX	153,149	LDA	0.305	73.6	295.8		
		PBE	0.000	58.6, 59.7 ^{a)}	332.7, 325.9 ^{a)}		
	155,151	LDA	0.000	54.7	433.4		
		PBE	0.347	55.0, 67.5 ^{a)}	385.9, 377.9 ^{a)}		
	Эı	кспер. [432	2], [443]	60	350		
NaKX ^{a)}	156,152	PBE	0.000	47.3, 68.1,	$387.4^{a,b)},$		
				$54.4^{a,b)}, 59.2^{b)}$	386.3 ^{b)}		
	153,149	PBE	$0.540, 0.852^{a},$	128.9, 127.7 ^{a)}	$416.8, 414.8^{a}$		
			$1.118^{a,b)}$				
	155,151		$0.448, 1.176^{a},$	91.6, 95.6 ^{a)}	$420.0, 407.2^{a}$		
			$1.133^{a,b)}$				
	ЭI	кспер. [432	2], [443]	-	290, 350		

^{а)} DFT-D2; ^{b)} пара HCO_3^{-7}/CO_3^{-2} вместо двух CO_3^{-2} анионов в остальных случаях

Отнесение расщепления полос к структуре гидрокарбонат-аниона (Таблица 3.1) ранее было выполнено для димера в кристаллическом КНСО₃, где из-за

водородной связи частоты колебаний существенно ниже (ветви асимметричного и симметричного колебаний CO₃ при 1682-1618 и 1367-1001 см⁻¹), чем в отдельных гидрокарбонат-анионах (ветви симметричной моды при 1702-1675 см⁻¹ и асимметричной моды при 1346-1327 см⁻¹), отделённых от карбонатов в работе [501] по сравнению с [502], на поверхности Al₂O₃ (ветви при 1660-1610 и 1410-1300 см⁻¹) [450], MgO (ветви при 1660-1610 и 1410-1300 см⁻¹) [503] и пр.. Более подробно данные о колебательных спектрах гидрокарбонат-анионов представлены в работе Буски и Лоренцелли [504].



Рисунок. 3.2. Расчетная ячейка цеолита NaX. Показаны номера позиций Na149-Na156, рядом с которыми помещались карбонат-анионы (табл. 3.1, B1, B2). Атомы H, O, Na, Al, Si обозначены серым, красным, синим, фиолетовым и желтым цветами, соответственно.

Отметим, что появление HCO_3^{-1} или $CO_3^{2^{-1}}$ не приводит к заметному изменению Бейдеровских зарядов в системе [384]. В случае NaX (все О атомы SiO_zAl типа) вариация зарядов Na⁺, контактирующих с $CO_3^{2^{-1}}$, ограничена интервалом [-0.021, -0.01], а с HCO_3^{-1} - [-0.014, 0.005]. Аналогично для О атомов окон 6R, контактирующих с $CO_3^{2^{-1}}$ и HCO_3^{-1} изменения ещё более умеренные или [-0.006, 0.002], а с HCO_3^{-1} - [0.000, 0.004], соответственно. Поэтому изменения в зарядах, предложенные для коррекции объёма NaX и расчётных данных за счёт образования карбонатов [483] носят эффективный характер и не согласуются с расчётом.

3.3.3.2 Влияние оптимизации параметров ячейки фожазитов MeX на рассчитываемый барьер реакции образования карбонатов

При моделировании в цеолитах химических реакций с периодическими граничными условиями возникает вопрос относительно точности описания ячейки, которой часто известны приблизительные размеры, поскольку РСА ДЛЯ эксперимент выполняется либо для гидратированных форм цеолитов, либо для форм с неполным обменом катионов и пр.. Кроме того, не все цеолиты могут быть полностью дегидратированы (часть 3.4.2). Как мы увидим ниже, образование карбонат- или гидрокарбонат-аниона в анионном каркасе цеолита сопровождается перемещением катионов. Аналогичный эффект изучен ранее как следствие влияния воды [455], [456], [457], [458], пиридина [505], и лишь в экспериментальной работе 2018 г. данное влияние было отнесено к карбонатам [21]. Поэтому положение и подвижность катионов в присутствие воды приобретают важное значение и зависят от заданной геометрии ЭЯ. Чтобы проверить данный эффект, нами были рассчитаны профили реакции образования гидрокарбонат-аниона (ГК) в разных катионных формах (K, Rb, Cs) типа X при условии, что катионный обмен приводит к изменению объёма и параметров ЭЯ. Наличие работ, указывающих на сжатие [419] и расширение достаточно большой ЭЯ фожазитов Х и Ү [506], [507], [418] при катионном обмене, не позволяют сделать окончательного или CsA [474] вывода относительно изменения размеров ЭЯ при обмене катионов. Для цеолитов с меньшей ЭЯ (NaNAT [508], KNAT [509]) расширение более ожидаемо вследствие стерических проблем в более узких порах и подтверждено экспериментом. Его результаты ниже будут сравниваются с энергией активации, рассчитанной в ЭЯ MeX с параметрами, отвечающими NaX в разных катионных формах.

Первый вариант расчёта при параметрах ЭЯ, отвечающих таковым для NaX, привёл к 2- и 3-катионным моделям реакционого центра (Рис. 3.3). Ненулевые барьеры были получены только для КХ (Табл. 3.2, рис. 3.4а) при всех использованных DFT функционалах (PBE, PBEsol, PW91, vdW-DF2). Хотя число участвующих катионов может изменяться между геометриями реагентов (REA) и переходного состояния (TS), продукты во все случаях координированы не менее чем к 3 катионам. 3-катионный центр реагентов отчасти является логичным

следствием того, что двойная координация (dual) к катионам характерна для одной молекулы CO₂ [418], [48], [510], [511].

Таблица 3.2. Барьер активации $E^{\#}$ (эВ)/частота переходного состояния (TS) ω (см⁻¹) образования ГК (3.2a), расстояния |Ме...Ме| и |Ме...O_c| (Å), где O_c это атом CO₂, Me = K, Rb, Cs, для катионов в начальном состоянии (REA) и в TS на реакционном центре из *N* катионов при фиксированном или оптимизированом объёме ЭЯ. Геометрии REA и TS показаны на Рис. 3.3.

Объём	Параметры		К	Rb	Cs	
		REA	TS	REA	REA	
Фикс.	E [#] /- <i>i</i> ω	0.285/450.0		~0.0/-	~0.0/-	
	MeMe	5.367	5.408	7.057, 6.098, 8.391	7.084, 6.008, 8.503	
	Me…O _c	3.094, 3.133	2.813, 2.934	3.267, 3.276	3.423, 3.271, 3.652	
	Ν	2 (Рис. 3.3а)	2 (Рис. 3.3с)	3 (Рис. 3.3е)	3 (Рис. 3.3f)	
Оптим.	E [#] /- <i>i</i> ω	0.34	7/ 468.3	0.151/266.4	0.265/330.4	
	MeMe	5.552	5.553	7.375, 7.462, 7.839	7.385, 7.501, 7.629	
	MeO _c	3.201, 3.245	2.758, 2.831	3.077, 3.442	3.423, 3.286	
	N	2 (Рис. 3.3b)	2 (Рис. 3.3d)	2	3	



Рис. 3.3. Геометрии начального состояния (a, b, e, f), переходного состояния (c, d), и продуктов (g, h, i) реакции образования ГК (3.2a) в MeX цеолите, Me = K (a-d, g), Rb (e, h), Cs (f, i), при объёме, соответствующем NaX (a, c, e, f) и при

оптимизированных параметрах ЭЯ (b, d, g, h, i). Обозначены катионы II, II', III типов. Атомы H, C, O, Na, Al, Si, K, Rb, Cs обозначены серым, коричневым, красным, синим, фиолетовым, желтым, тёмно-зелёным, светло-зелёным и светлофиолетовым цветами, соответственно.

При переходе к модели при оптимизированных параметрах ЭЯ кратчайшие расстояния между катионами в REA состоянии возрастают (Табл. 3.4) или даже центр из 3-катионного становится 2-катионным (RbX, Табл. 3.4). При этом расстояния между атомами реагентов в TS геометрии на КХ (Табл. 3.4) становятся меньше, что, в целом, указывает на «сдавливающее» влияние фиксированных параметров ЭЯ, препятствующих достижению оптимальной конфигурации. При оптимизированных параметрах ЭЯ были получены конечные небольшие барьеры активации гидролиза CO_2 (рис. 3.4b), которые согласуются с экспериментально известным равновесием между CO_2 и ГК в цеолитах MeX при RT условиях [433]. Заметим, что обнаруженный эффект влияния размера ячейки подтверждается экспериментальным исследованием конденсации фурфурола с ацетоном, в котором был сделан вывод о влиянии доступного пространства на получаемые продукты [20]. Данное влияние параметров ячейки не было учтено, например, при моделировании процесса Дильса-Альдерса в MeY [512].



Рис. 3.4. Профили реакций образования ГК (3.2а) в MeX цеолите при (а) фиксированных или оптимизированных (b) параметрах ЭЯ на уровне PBE/PAW: Me = K (кружки), Rb (треугольники), Cs (квадраты).



Рис. 3.5. Оптимизированная геометрия карбонатов в цеолитах MeRHO на PBE/PAW уровне при разном числе атомов Al в верхнем/нижнем кольцах D8R призмы: (a, б) 1/3, (в) 2/2, (г) 2/3. Обозначения цветов и атомов совпадают с принятым на рис. 3.3.



Рис. 3.6. Изменение теплового эффекта реакции ΔU (эВ) образования ГК (штриховая линия, незаштрихованные символы) и карбонатов (точечная линия, заштрихованные символы) в цеолитах MeRHO как функция отношения Si/Al: Li (кружки), Na (треугольники вверх), (K, Na) (ромбы), and (Cs, Na) (треугольники вниз).

Нами были выполнены расчёты относительного положения карбонатов и катионов в цеолите MeRHO, для разных форм которого существуют данные о высоких коэффициентах разделения газовых смесей, оцененных из изотерм [453],

[513]. Данный каркас известен наличием равновесия двух форм с группами симметрии I-43m и Im-3m в RHO [464] с небольшим барьером 3.6-7.6 ккал/моль [466], переход между котороми может быть причиной перемещений катионов на несколько Å [469]. При высоких отношениях Si/Al число Si-O-Al атомов в 8членных кольцах D8R призм, образующих более прочные связи с катионом, уменьшается. Это приводит к значительному отклонению катионов от плоскости 8R окон в равновесной конфигурации (угол отклонения показан курсивом возле катионов на рис. 3.5), приводя к их дополнительному искажению (помимо возмущения, вызванного асимметрией окна при малом числе Al атомов в них). Как видно из рис. 3.56, выход катиона К может приводить к «винтовому» искажению, которое характерно для перехода между формами с группами симметрии І-43т (вытянутое 8R) и Im-3m (симметричное 8R) в MeRHO. Вследствие малого барьера [466] асимметричное положение катионов может стимулировать фазовый переход. Был использован широкий диапазон величин модуля Si/Al от 3.36 [514] до 14 [515], характерный для данного каркаса, для оценки теплот образования карбонатов и гидрокарбонатов (рис. 3.6). По данным на MeRHO были оценены области, где реакции (3.2a) и (3.2б) являются экзотермическими ($\Delta U < 0$). Формально известны случай образования карбоната в ZSM-5 с модулем 23.3 [398], 27 [516], ∞ [516], хотя рис. 3.6 предсказывает конечные величины для критических модулей Si/Al, при которых обе реакции (3.2а) и (3.2б) экзотермичны. Мы объясняем это попаданием нейтральной частицы карбоната (КНСО₃, Na₂CO₃) в ПКЦ структуру (Si/Al = ∞).

3.3.3.4 Цеолиты МеҮ

Более показательным для миграции катионов ЩМ под влиянием карбонатов стало исследование на широкопористом цеолите фожазите MeY. В формах KY и CsY были обнаружены карбонаты [418], а, кроме того, в CsY – и аномальное поведение (относительно других MeY) теплоты адсорбции CO₂ с заполнением (падение от 10.99 до 8.60 ккал/моль в интервале заполнений от 10 до 60 CO₂/ЭЯ [418]). Если мы сравним относительные интенсивности карбонатных полос на KY и CsY, то увидим, что их концентрация на CsY заметно выше, чем на KY (при сравнении следует учесть большую величину поля и интенсивность перехода,

которые должен создавать меньший ион К). Поэтому данное отношение интенсивностей на КҮ и CsY может быть объяснено более высокой стабильностью карбонатов на CsY [48]. Это же подтвердил и расчёт на разных уровнях теории (Табл. В3), который привёл к небольшим экзотермическим теплотам образования гидрокарбонатов в CsY и небольшим эндотермическим теплотам образования в KY (рис. 3.7а), что и объяснило заметное различие концентраций между KY и CsY.



Рис. 3.7 Энергии образования (ккал/моль) гидрокарбонат- (а) и карбонат- (b) анионов в цеолитах MeY, Me = Li, Na, K, Cs, оптимизированных на разных уровнях теории с DFT функционалами (кружки - PBE, треугольники - PBE-D2, ромбы - optB86b-vdW) и PAW псевдопотенциалами относительно ионных Me⁺ радиусов (Å) (Табл. B4). Квадратичная (a) и линейная (b) аппроксимации показаны штриховой (optB86b-vdW), короткой штриховой (PBE), штрих-пунктирной (PBE-D2) линиями.



Рис. 3.8 Расщепление полос валентных колебаний (BS = $|v_{sym} - v_{asym}|$) (см⁻¹) гидрокарбонатов (незаштрихованные символы) в KY (PBE и PBE-D2, звёздочки) и CsY (PBE-D2, пятиугольники), NaX (незаштрихованные треугольники влево) и

Na(6R + 4R) кластерах (незаштрихованные треугольники вправо) показано относительно параметра асимметрии $\delta = \sum_{i=1-3}(||C-O|_{aver}|)$, где $|C-O|_{aver} = (\sum_{i=1-3}|C-O|_i)/3$ (Å). Для сравнения величины BS карбонатов (заштрихованные символы) в Li-(кружки), Na- (треугольники вверх), (K, Na)- (ромбы) и (Cs, Na)-(треугольники вниз) формах RHO [517] (в цветной версии для катионных форм показаны голубым, красным, фиолетовым и зелёным цветами, соответственно). Толстыми штрих-пунктирной и штриховой линиями показаны корреляции для карбонатов и гидрокарбонатов, соответственно, в RHO формах [517]. Короткой штриховой, длинной штриховой и сплошной линиями показаны аппроксимации BS(δ) для карбонатов, оптимизированных в кластерных моделях на B3LYP/6-31G* уровне, MeMOR моделях на PW91 уровне, в NaKA и NaX на PBE уровне, соответственно (все аппроксимации из сс. [518]).



Рис. 3.9 Расположение CO₂ в цеолите CsY, содержащем (A-D) HCO₃^{-/1} анион (табл. B3) и энергии (ккал/моль) на PBE-D2/PAW уровне. Большими (красными) и

меньшими (синими) эллипсами показаны HCO_3^- и CO_2 , соответственно. Соответствие атомов и цветов дано на рис. 3.3.

Экспериментально было обнаружено падение теплоты адсорбции CO₂ от 10.99 до 8.60 ккал/моль в интервале заполнений от 10 до 60 CO₂/ЭЯ. Для её интерпретации эффект рассчитывали по двум вариантам - брутто-реакции (3.3) как при первом цикле адсорбции:

$$2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cs}\text{Y} \rightarrow \text{Cs}\text{H}^+\text{Y}(\text{HCO}_3^-)\dots\text{CO}_2$$
(3.3)

и с учётом стабилизации реагентов и интермедиата CsH⁺Y(HCO₃⁻):

$$CO_2 + H_2O + CsY \rightarrow CsH^+Y(HCO_3^-)$$
(3.4)

$$\operatorname{CO}_2 + \operatorname{CsH}^+ \operatorname{Y}(\operatorname{HCO}_3) \to \operatorname{CsH}^+ \operatorname{Y}(\operatorname{HCO}_3) \dots \operatorname{CO}_2$$
(3.5)

чтобы оценить адсорбцию на уже существующем HCO₃⁻ по эффекту этапа (3.5), как имеет место при повторных циклах адсорбции согласно балансу энергии:

$$\Delta U = U(X) - (U(\text{no } X) + U_r)$$
(3.6)

где X = CO₂, HCO₃⁻, or CO₃²⁻, U(X) и U(no X) - энергии цеолитов с и без частиц X, U_r – полная энергия изолированных H₂O и CO₂ на соответствующем уровне теории (Табл. В5). Были получены энергии адсорбции в присутствии гидрокарбонатов, которые выше энергии (по абсоютной величине) на чистом «адсорбенте»: для PBE-D2 – по схеме (3.3), для optB86b-vdW - по схеме (3.5) (показаны жирным шрифтом в Табл. 3.3). Это подтверждает, что в области малых заполнений в присутствии гидрокарбоната энергия адсорбции выше, чем при адсорбции на чистом CsY, что и приводит к падению теплоты адсорбции CO₂ с ростом заполнения [418].

Было показано, что теплоты образования карбонатов во всех формах MeY имеют большой эндотермический эффект (рис. 3.7б) и, следовательно, маловероятно их присутствие в MeY.

Накопленные данные по спектрам гидрокарбонатов в MeY вместе с данными для MeRHO [519] были представлены в координатах «расщепление полос валентных колебаний (BS = $|v_{sym} - v_{asym}|$) CO₃⁻² (см⁻¹) - параметр асимметрии δ (Å)», $\delta = \sum_{i=1-3}(||C-O|_i-|C-O|_{aver}|)$, где $|C-O|_{aver} = (\sum_{i=1-3}|C-O|_i)/3$ (часть точек, использованных для аппроксимации опущена на рис. 3.8, см. [518]). Из сравнения был сделан вывод о

разных зависимостях относительно BS(δ) для карбонатов и гидрокарбонатов, поскольку для последних наклон линейных аппроксимирующих функций, как и коэффициент корреляции, заметно меньше.

Табл. 3.3. Энергии адсорбции CO₂ в модели HCO₃^{-/1} center in the CsY zeolite оптимизированных на разных уровнях теории с DFT функционалами по схеме (3.3) или (3.4-3.5). Энергии (-U) для CsH⁺Y(HCO₃^{-/1})...CO₂ и CsH⁺Y(HCO₃^{-/1}) даны в табл. S1, S2, величины ΔU (ккал/моль) отвечают эффектам реакций (3.3) ог (3.5). Геометрии CO₂ показаны на рис. 3.9. Энергии адсорбции ΔU , превосходящие (по абсолютной величине) энергию CO₂ адсорбции в наиболее выгодном положении в 12R окне (-9.62, -10.03 и -13.47 ккал/моль на уровнях PBE, PBE-D2 и орtB86b-vdW, соответственно, см. Табл. B3) на том же уровне, даны жирным шрифтом.

DFT	Центр	-Δ	U
		(3.3)	(3.5)
PBE	А	9.10	3.67
	В	9.92	5.12
	С	8.87	3.21
	D	8.22	1.91
PBE-D2	А	10.92	9.78
	В	11.42	10.77
	С	10.53	8.99
	D	9.15	6.18
optB86b	А	4.01	14.50
-vdW	В	3.56	17.79
	С	0.19	13.77
	D	1.29	9.36

Полученный результат о максимальной степени стабилизации HCO_3^- на CsY коррелирует с данными по электропроводности цеолитов Y, которые указывают на минимальный барьер активации электропроводности в CsY [477] и, следовательно, на большую подвижность Cs⁺ по сравнению с катионами щелочных металлов меньшего радиуса.

3.3.3.5 Динамическое исследование поведения ГК в цеолите NaKA

В результате оптимизации геометрии на PBE/PAW уровне, стартуя с разных положений катиона K^+ и аниона CO_3^{2-} в цеолите NaKA, были обнаружены несколько возможных равновесных положений CO_3^{2-} с катионом K^+ , смещённым к

центру полости относительно свой кристаллографической позиции II в окне 8R [46]. Для решения этой задачи нами была предложена и использована модель псевдо-ячейки NaKA из двух α -полостей вместо восьми (рис. 3.10d) [46]. Эти серии равновесных положений смещённого катиона K⁺ впервые указали на возможное влияние аниона CO₃²⁻ на динамику адсорбции CO₂ вследствие дрейфа катиона и частичного или полного открытия окна 8R. Расстояния Na-O и K-O, позже оцененные с помощью порошковой нейтронографии [22] находятся в хорошем согласии с данным теоретическим расчётом [46]. Реакция образования ГК в NaKA по схеме (3.2a) была смоделирована на PBE-D2/PAW уровне, что привело к барьеру 0.15 эВ и мнимой частоте 298.8*i* см⁻¹ [47]. Барьер близок по величине к полученным энергиям активации гидролиза CO₂ (3.2a) в каркасах MeX с тем же модулем Si/Al = 1 [387].

Наиболее наглядным подтверждением разблокирования 8R окон стало представленное ниже AIMD моделирование поведения K⁺ в присутствии CO₃²⁻ и HCO₃²⁻ (ГК) в той же самой псевдо-ячейке NaKA из двух α-полостей. Если в отсутствие карбонатов движение K⁺ ограничено плоскостью 8R (рис. 3.10а), то введение ГК (рис. 3.10b) или карбонат-антона (рис. 3.10c) приводит к удалению катиона от плоскости 8R. Расстояние C-K⁺ претерпевает меньшие отклонения от равновесного из-за более сильной связи с карбонатом (рис. 3.10с), чем с ГК (рис. 3.10b). Однако, степень удаления катиона от окна с ГК (рис. 3.10b) может быть больше, чем с карбонатом (рис. 3.10c). Добавление 3 или 7 молекул CO₂ в одну из двух α-полостей (рис.3.10d) не изменяет ситуацию с локализованным движением K⁺ (рис. 3.10a). Температура достигает умеренных колебаний в пределах 10 % через 1-2 пс.

Помимо смещений катиона по z-координате нами было показано асимметричное смещение катиона K^+ по отношению к центру 8R окна. Оно обусловлено перемещениями ГК между 4-мя ближайшими к 8R окну катионами NaI, что указывает на его высокую мобильность. Частоты колебания К перпендикулярно плоскости 8R окна были оценены из периода в пустой ячейке NaKA (рис. 3.10a), составляющего 0.5-0.64 пс что соответствует 52-67 см⁻¹ в хорошем согласии с 54 см⁻¹ [520] или 58 см⁻¹ [521] в слабокоординированной позиции KIII в цеолите KX. Эти наименьшие из частот колебания K⁺ не

подтверждают гипотезу о влиянии больших амплитуд катионов [421], [467], величины которых можно оценить по стандартным выражениям (3.1) через частоту и температуру [470].



Рис. 3.10. Временная зависимость (пс) смещений K⁺ при 300 K по оси OZ (синяя линия, левая ось) в пустом NaKA (a), и расстояние C-K⁺ distance (зелёная линия, правая ось на b-d)) в NaKA с HCO_3^{-} (b), CO_3^{-2-} (c). Показана структура псевдо-ЭЯ из двух α-полостей и направлением OZ (d). Положение плоскости 8R окна отвечает 12.20 Å (штриховая линия). Атомы O, Na, Al, Si, K нa (d) обозначены красным, синим, фиолетовым, желтым, тёмно-зелёным цветами, соответственно [47].

Важный вопрос возникает и требует ответа в рамках «карбонатной» гипотезы об открытии каналов: если карбонаты в r1КСНА присутствуют и должны облегчать проход CO_2 через 8R, то почему до 273 К наблюдается диффузия «активационного» типа (рост адсорбции с температурой ниже 273К) [421]? В данном цеолите КСНА имеет место максимальное S-образное искажение профиля 8R окон (вид сбоку) между ячейками с уменьшением сечения до 3.6 Å×3.6 Å [463]

по сравнению с 4 Å×4 Å в NaKA. При конечном смещении катиона К (как в примере с NaKA на рис. 3.10б, в) от условной 8R «плоскости» его может быть недостаточно для безактивационного процесса прохождения CO₂. С ростом модуля в r2KCHA (Si/Al = 2.2) число О атомов Al-O-Si типа, координация катиона к которым энергетически более выгодна, падает, а потому достигается большее смещение К из 8R окон и отсутствие барьера для прохождения CO₂ в согласии с экспериментом [421].

Таким образом, анализ динамики карбонат- и гидрокарбонат-анионов и катионов подтверждает удаление или смещение катионов, блокирующих диффузию газов, из кристаллографических позиций, вытекающее из статической оптимизации их геометрии [46,48,517], что должно вызывать изменение адсорбционных свойств систем.

3.3.4 Влияние образования карбонат- и гидрокарбонат-анионов на свойства цеолитов NaX и NaKX.

В табл. 3.4 представлены экспериментальные и теоретические значения модулей Юнга.

Таблица 3.4. экспериментальные и теоретические значения модуля Юнга *E* (ГПа) цеолита NaX, рассчитанные в данной работе с силовыми полями (СП) [498], [90], DFT функционалами (LDA-CA, PBE).

Молуль	Экспер	СП	СП	LDA-	PBE	
in a start	Skenep.	Катлоу	Сиерки-	CA	TDL	
		ituino y	Зауера	CIT		
Юнга [522]	38.7±1.7	52.9	45.8	35.7	50.8	
Объёмный [523]	$35, 38^{a}, 46^{6}$	45.9	41.7	-	-	

^{а)}180 К, при капиллярной конденсации Хе в NaCaX; ^{а)}153 К, при капиллярной конденсации Кr в NaCaX.

Как видно из табл. 3.4 наиболее близкие значения модуля Юнга к эксперименту в вакууме (38.7 ± 1.7 ГПа [522]) получились в расчетах с СП Сиерки-Зауера [90] и методом функционала плотности LDA-CA [488]. Значение объемного модуля цеолита NaX, полученное с СП Сиерки-Зауера (41.7 ГПа), чуть лучше величины, найденной с СП Catlow (45.9 ГПа), по сравнению с экспериментом (35 ГПа [523]). Близкие значения объемного модуля по отношению к эксперименту (35 ГПа [523]) и расчёту методом NLDFT в диапазоне от 38 до 46 ГПа для цеолита NaCaX [524] получены с СП Катлоу [498] и Сиерки-Зауера [90]. Мы привели данную работу на NaCaX [524] по причине того, что разное катионое распределение (Na, Ca вместо Na) не учитывается в явном виде в рамках NLDFT метода, который оперирует с плотностью атомов кислорода на стенках, неизменной между NaX и NaCaX.

Изменение модулей Юнга и сдвига в результате образования карбонатанионов в ячейке цеолитов NaX и NaKX показаны на рис.3.11. Модели даны в порядке понижения относительной стабильности слева направо в каждой серии из 4-х моделей (*a-г*). Для 2-х случаев (LDA и СП Катлоу) не удалось оценить упругие модули NaKX.



Рисунок 3.11. Изменение средних значений модуля Юнга $E_H(a, \delta)$ и сдвига $S_H(e, c)$ цеолитов NaX (a, e) и NaKX (δ, c) при добавлении одного (4 левых примера в каждом случае из (а-г)) карбонат-аниона и двух (4 правых примера) карбонат-анионов на ячейку: $1 - C\Pi$ Катлоу [498], $2 - C\Pi$ Сиерки-Зауера [90], 3 - LDA-CA [сер], 4 - функционал PBE [525]. Соответствующие геометрии приведены на рис. 3.2.

Образование одного карбонат-аниона в ¹/4 части традиционной ячейки (4 карбонат-аниона в стандартной ячейке) и двух карбонат-анионов (8 карбонатанионов) ведет к снижению значений модулей Юнга для наиболее стабильных моделей NaX и всех методах расчета. Увеличения модуля Юнга по отдельным кристаллографическим направлениям 3.3 и 5.6 % малы по сравнению с уменьшением модуля Юнга по другим направлениям (< 13.3 % по абсолютной величине для того же СП Сиерки-Зауера) (табл. В2). Уменьшение среднего по Хиллу значения модуля Юнга с СП Катлоу составляет от 3.4 до 8.1% для одного карбонат-аниона и от 3.8 до 13.2% для двух (табл. В2). Для СП Сиерки-Зауера аналогичные значения равны 4.7-11.8% и 8.4-10.7%. Порядок изменения модуля сдвига близок к изменению модуля Юнга (рис 3.11*в*), а изменение объемного модуля ниже и, в среднем, составляет 3-4% (табл. ВЗ). Максимальное по абсолютной величине уменьшение среднего модуля Юнга и сдвига цеолита NaX до 20% при образовании карбонатов было получено с использованием метода LDA. Результаты, полученные LDA, являются верхней оценкой изменения модуля Юнга в цеолите NaX (табл. В1).



Рисунок 3.12. Изменение объема ячеек (а) NaX и (б) NaKX в результате образования в них карбонат-анионов. Обозначения методов цветом аналогичны принятым на рис. 3.11.

Из рис. 3.12а видно, что объем ячейки цеолита NaX увеличивается на 0.22-0.87% при образовании одного или двух анионов CO_3^{2-} в СП расчетах. В расчетах методом LDA-CA изменения выше и составляют от 0.4 до 3.3 %. Значения ΔV , рассчитанные с помощью функционала PBE, показывают наименьшие изменения объема ячейки (менее 0.3 %) по сравнению другими методами.

Объем цеолита NaKX с одним или двумя анионами CO_3^{2-} внутри ячейки ведёт себя противонаправленно с PBE расчётом, наиболее достоверным для данной системы, как покажем ниже, несущественно возрастая (менее 0.25% с одним анионом) или уменьшаясь (менее 1.0% с двумя) (рис.3.12*б*). Объем согласованно уменьшается с применением СП Сиерки-Зауера при одном и двух анионах CO_3^{2-} , причем при двух сжатие сильнее (0.72-1.58%), чем при одном (0.29-0.36%). Получено качественное согласие в сжатии объема ячейки цеолита NaKX с двумя карбонатами, рассчитанного с СП Сиерки-Зауера и методом PBE (рис. 3.12*б*). Отличию результатов расчетов с СП Сиерки-Зауера от результатов применения PBE к моделям цеолита NaKX ниже будет предложено объяснение.

Таблица 3.5. Минимальные и максимальные значения (ГПа) X_{min} и X_{max} , X - модуль Юнга (E), модуль сдвига (S), относительная асимметрия ($A_X = X_{max}/X_{min}$), компоненты линейной сжимаемости (β) по декартовым осям, коэффициент Пуассона (v), в моделях цеолитов NaX (рис. 3.2) и NaKX с N карбонат-анионами (номера катионных позиций, возле которых находятся карбонаты даны в третьем столбце слева), оптимизированных методами LDA или PBE. Символ * обозначает безбарьерное образование одного гидрокарбоната вместо карбоната при оптимизации.

Тип	DFT	N	E_{max}	E_{min}	A_E	S _{max}	S _{min}	A_S	β_x	β_y	β_z	v_{max}	v_{min}
NaX	LDA	0	38.93	31.11	1.25	16.40	12.15	1.35	13.0	11.5	13.5	0.40	0.14
		1(151)	34.22	29.01	1.18	14.75	10.73	1.38	12.9	12.7	13.5	0.42	0.13
		1(150)	34.88	26.75	75 1.3 13.59		8.69 1.56	1.56	.56 13.6 16.	16.0	11.9	0.52	0.16
		2(155,151)*	35.60	25.76	1.38	12.63	7.79	1.62	9.7	18.7	15.2	0.52	0.11
		2(156,152)	35.30	22.94	1.54	14.08	8.41	1.67	15.0	13.0	13.0	0.50	0.16
NaX	PBE	0	58.63	40.14	1.46	25.04	15.23	1.64	8.8	8.6	8.7	0.44	0.09
		1(151)	54.96	39.04	1.41	23.59	15.13	1.56	8.5	9.1	9.0	0.43	0.12
		1(149)	57.62	39.12	1.47	23.90	14.73	1.62	9.1	9.2	8.3	0.42	0.12
		2(153,149)*	55.50	40.55	1.37	22.64	14.84	1.53	9.3	9.3	8.7	0.42	0.12
		2(156,152)	56.06	41.18	1.36	22.55	14.55	1.55	9.0	8.7	8.9	0.45	0.15
NaKX	PBE	0	51.43	34.66	1.48	20.95	13.39	1.56	9.5	9.6	10.2	0.43	0.14
		1(151)	50.50	36.53	1.38	21.25	14.24	1.49	8.8	9.9	10.5	0.42	0.16
		1(152)	52.83	35.46	1.49	21.32	14.20	1.50	10.1	9.6	11.2	0.42	0.13
		2(156,152)	46.78	37.95	1.23	21.12	14.66	14.66	12.0	10.3	12.8	0.34	0.13
		2(154,150)	49.47	36.54	1.35	21.62	14.36	14.36	9.5	10.2	10.0	0.40	0.14

На основе рассчитанных матриц упругих модулей были получены максимальные и минимальные значения модуля Юнга (Е), сдвига (S), линейной сжимаемости (β) и коэффициента Пуассона (v) вдоль различных направлений (x, y, z). Отношение максимальных и минимальных величин (E, S) характеризует ассиметрию (A_E . A_S) упругих свойств (таблица 3.5).

Из таблицы 3.5 следует, что в LDA расчетах уменьшаются как максимальные, так и минимальные значения модуля Юнга и сдвига. Диапазон снижения минимальных модулей Юнга варьируется между 6% (карбонат-анионы у катионов 151 и 152) и 26% (156, 152), а диапазон максимальных значений – от 1% до 13%. Модули сдвига снижаются до 36%. РВЕ расчеты выявляют снижение только максимальных значений модулей Юнга и сдвига (от 2% до 6%) при образовании карбонатов. В цеолите NaKX наблюдается рост минимальных значений упругих модулей (до 8%), а также максимального и минимального значения модуля сдвига (до 5%). Асимметрия упругих модулей не превышает двух. Зависимость модуля Юнга от направления на рис. 3.13 показывает, что профиль модуля Юнга близок к сферическому, из чего можно сделать вывод, что упругие свойства цеолитов NaX и NaKX можно считать почти изотропными.



Рисунок 3.13. Поверхность модуля Юнга (ГПа) цеолита NaX, рассчитанная методом LDA (a) без карбонатов и с карбонатом в позициях (δ) Na149 и (a) Na150 (рис. 3.2).

Таблица 3.6. Рост расстояния MeII...O_z (Å) на величину ΔR (Å) при введении CO₃, где O_z атом кислорода 6R окна, Me = Na в NaX и Me = K в NaKX, рассчитанных с СП Катлоу [498] и Сиерки-Зауера [90].

Me	NaX (Катлоу)			NaX (C	иерки-З	Bayepa)	NaKX (Сиерки-Зауера)		
	noCO ₃	$+CO_3$	ΔR	noCO ₃	$+CO_3$	ΔR	noCO ₃	$+CO_3$	$\Delta \mathbf{R}$
Me152	2.251	2.372	0.121	2.382	2.436	0.054	2.682	2.773	0.091
	2.257	2.374	0.117	2.389	2.450	0.061	2.680	2.790	0.110
	2.271	2.362	0.091	2.379	2.456	0.077	2.675	2.755	0.080
Me149	2.274	2.357	0.083	2.382	2.469	0.087	2.681	2.767	0.086
	2.272	2.381	0.109	2.379	2.398	0.021	2.678	2.806	0.128
	2.284	2.357	0.073	2.389	2.451	0.062	2.677	2.762	0.085
Me150	2.255	2.325	0.070	2.355	2.419	0.064	2.679	2.986	0.307
	2.257	2.347	0.090	2.355	2.407	0.052	2.676	2.930	0.254
	2.256	2.311	0.055	2.355	2.400	0.045	2.683	2.800	0.117
Me151	2.271	2.375	0.104	2.389	2.452	0.063	2.684	2.777	0.093
	2.276	2.370	0.094	2.379	2.466	0.087	2.678	2.805	0.127
	2.280	2.369	0.089	2.382	2.491	0.109	2.676	2.809	0.133

3.3.4.1 Причины понижения упругих модулей

Понижение упругих модулей цеолитов при образовании карбонат-анионов может быть связано со смещением катионов от анионного каркаса, вследствие того, что более мобильные карбонат-анионы $CO_3^{2^-}$ могут достичь более плотного контакта с катионами. В двух работах методом порошкового РСА было показано смещение катионов при адсорбции CO_2 [21,425], но оно было отнесено к влиянию не образующихся карбонатов, а CO_2 , что не согласуется с оценками [468], [467]. На уровне кластерных расчётов уровня MP2/6-31G* и B3LYP/6-31G* с 8R и 8R+4R моделями нами была показана большая электронная плотность (ЭПЛ) в критических точках связей «катион – О карбоната» по сравнению с ЭПЛ в точках «Ме – О цеолита» (рис. 3.18), определённых по Бейдеру [526], и для Me = Na, и для Me = Ca [43]. Это указывает на возможность перекоординации катионов при образовании карбонат-анионов. В таблице 3.6 показан рост расстояния ΔR между катионом Na или K и тремя, ближайшими к нему, кислородами 6R окна, при появлении рядом CO_3^{-2} , по сравнению с его отсутствием.

Как видно из таблицы 3.6, амплитуда смещений катионов от ближайших атомов кислорода 6R окна составляет порядка 0.1 Å. При этом в некоторых моделях цеолита NaKX смещение катиона K достигает 0.3 Å (Me150), что коррелирует с большим снижением модуля Юнга по сравнению с таковым в цеолите NaX в расчетах СП Сиерки-Зауера. Смещение катиона Na в NaX принимает большие значения при использовании СП Катлоу, и, возможно, это является причиной большего изменения объема с этим потенциалом.

В результате смещения катиона от каркаса, действие электростатических сил ослабевает, жесткость системы понижается, вследствие чего уменьшаются ее упругие постоянные. Однако, корреляции между энергетической стабильностью и степенью отклонения катиона от каркаса в СП расчетах не было обнаружено (соответствующий рисунок опущен) ни для цеолита NaX, ни для NaKX. Причиной этому, вероятно, является неверный баланс составляющих потенциальной энергии системы при использовании ионной модели распределения зарядов в обоих эмпирических СП (часть 1.1.1). Следствием ионной модели с большой степенью вероятности является завышенная кулоновская энергия взаимодействия относительно дисперсионной компоненты энергии.

В отличие от СП расчётов, с помощью DFT расчетов была обнаружена корреляция амплитуды смещения катиона со степенью дестабилизации цеолита (рис. 3.14). Это лучше проявилось в моделях с одной частицей карбоната на ячейку (рис. 3.14а). В модели с двумя карбонатами на ячейку зависимость усложняется по той причине, что в двух из четырех моделей (две LDA и две PBE) один карбонат при оптимизации безбарьерно трансформировался в гидрокарбонат (символы, отвечающие образованию гидрокарбоната, обведены кружком на рис. 3.14б). Этот результат, по-видимому, является следствием более высокой термодинамической стабильности гидрокарбонатов по сравнению с карбонатами, исследованной нами на примере цеолитов типов MeRHO [519] и MeY [48] (часть 3.3.3.1 и рис. 3.6). Как и в СП расчетах (табл. 3.6), катион смещался от каркаса из-за координации к карбонат-аниону, причем амплитуда смещения катионов в расчетах DFT имела тот же порядок (табл. опущена, но порядок можно оценить из рис. 3.14, разделив величину абсциссы $\Sigma_{i=1, M} \Delta R_{Me-Oi}$ на M = 3 для одной частицы карбоната или на M = 6 для двух), что и в MM расчетах с силовыми полями (табл. 3.6).



Рисунок 3.14. Энергии ΔU (эВ), рассчитанные методами LDA (круги) и PBE (треугольники, ромбы), относительно наиболее стабильного случая, как функция суммы смещений катионов Me в позиции SII от кислородов O_i 6R-окна $\Sigma_{i=1, M}\Delta R_{Me-Oi}$ (Å) при образовании одной (a, M = 3) и двух (b, M = 6) молекул карбоната или гидрокарбоната в цеолитах NaX (круги, треугольники) и NaKX (ромбы). Системы, в который образовался гидрокарбонат, обведены кружком (б).

Из рис. 3.14 хорошо прослеживается дестабилизация цеолитов по мере удаления катионов анионами CO₃²⁻ и HCO₃⁻ от кристаллографической позиции. Отклонение от монотонного роста происходит из-за образования гидрокарбонатанионов (рис. 3.14б). Из рис. 3.14 также следует, что смещения катиона К в цеолите NaKX вызывает меньшую дестабилизацию, чем аналогичные смещения катиона Na в цеолите NaX.

Стоит отметить, что отсутствие корреляции «смещения катиона - энергия» в СП расчетах не связан с пренебрежением переносом заряда, хотя заряды всех атомов в этом методе постоянны в процессе СП расчета. Бэйдеровские заряды карбонат-анионов в цеолитах в NaX и NaKX остаются почти постоянными в разных положениях в пределах погрешности расчета: -1.883 и -1.918 *e* в NaX и - 1.908 и -1.904 *e* в NaKX на уровне расчета PBE/PAW. Отличие результатов расчета упругих свойств цеолита NaKX при описании образования карбонат-аниона СП методами и в рамках теории функционала плотности возникает из-за разной геометрии стабилизированной структуры карбоната с катионами К (рис 3.15).


Рисунок 3.15. Геометрии карбонатов (а, в, г, д) и гидрокарбонатов (б) в моделях цеолита NaX (а, б) и NaKX (в, г, д), оптимизированных с помощью PBE (а-г) и силовым полем Сиерки-Зауера (д). Расстояния MeII...O_c до кислородов карбонатов O_c указаны на рис., а MeII...O_z до кислородов каркаса O_z, Me = Na, K, (*a*, *б*, *в*, *г*) указаны в таблице 3.6. Атомы H, C, O, Na, Al, Si, K обозначены серым, коричневым, красным, синим, фиолетовым, желтым и зелёным цветами, соответственно.

Как видно из рис. 3.15 карбонаты в цеолите NaKX стабилизируются пятью катионами K, а в цеолите NaX – четырьмя катионами Na. Вероятно, катионы K лучше координируются и обеспечивают более полную "нейтрализацию" заряда карбоната, чем Na, тем самым снижая кулоновскую энергию отталкивания между кислородами каркаса и карбонатом. Отличие в степени "нейтрализации" заряда карбонатов в цеолите NaKX между расчетами с помощью силовых полей и PBE функционалом проявляется в расстояниях между кислородами карбоната и катионами K⁺. Так, на рисунке 3.15 ∂ (СП Сиерки-Зауера) возле CO₃⁻² находится всего 4 катиона K⁺, и расстояния K-O_c по результатам PBE расчетов (2.577-2.905 Å на рис. 3.15 ∂). Это указывает на неверную параметризацию параметров СП, использованных нами для описания взаимодействий K с CO₃⁻², что требует перепараметризации и нового расчёта.

Смещения катионов К из своих позиций вызывают меньшую дестабилизацию системы, чем смещения катионов Na (рис. 3.14), поэтому можно предположить, что катионы К менее прочно связаны с каркасом цеолита, что обусловлено их большим размером. Так как действие карбонат-анионов заключается в оттягивании катионов со своих позиций, то их влияние на модули упругости должно быть больше в тех системах, в которых ослабление связи катионов с каркасом более выражено. Модули Юнга и объёмный уменьшаются в NaX при образовании карбонат-анионов, но могут и уменьшаться, и возрастать в NaKX (Табл. 3.5). Разные модули, как и их верхние и нижние грацицы ведут себя различным образом в NaKX. Вклад кулоновской энергии в стабилизацию NaX существенен, чем, вероятно, и объясняются его большие величины модулей Юнга и объёмного модуля, чем в NaKX, в отсутствие адсорбции (Табл. 3.5). В это же время меньшая роль кулоновской энергии в NaKX может компенсироваться возрастанием энергии дисперсионого взаимодействия. Возрастание ионного радиуса катиона К (1.37 Å) относительно Na (0.98 Å) [108] выглядит не слишком заметным при больших размерах полостей фожазитов Х или Ү. Но в ряду цеолитных форм с катионами ЩМ может приводить на определённом этапе к качественым изменениям, как, например, отсутствие карбонатов в цеолите NaY с близкими параметрами ячейки и их образование в КҮ при катионах больших радиусов [418]. Это явление рассмотрено нами выше (часть 3.3.3.2).

Собственные примеры расчётов модулей с CO₂ (без карбонатов) в NaX и NaKX с CП [49] и на DFT уровне [50] опущены в данной работе, так как ранее выполнялись в литературе другими авторами, напр. [527] для силикалита. Сравнивая расчеты модулей упругости цеолитов типа X в присутствии и углекислого газа, и карбонат-анионов отметим, что CO₂ и анион CO₃²⁻ изменяют модуль Юнга в противоположные стороны. Уменьшение модуля Юнга на ~4-5 % может быть осуществлено за счет одного карбонат-аниона в расчётной ячейке (4 аниона в стандартной ячейке, рис. 3.2), а увеличение на ~6 % за счет 16 CO₂ (64 CO₂) [49].

3.3.4.2 Выбор шкалы для сравнения изменения упругих свойств: цеолит НУ при деалюминировании

Полученные изменения упругих свойств цеолитов из-за реакции образования карбонатов не дают качественного представления о степени важности данной

реакции. Для наглядности было предложено оценить изменения модулей при более прямых методах модификации системы, связаными с разрушением каркаса. Для этого было выбрано деалюминирование цеолитов, которое является промышленным способом повышения кислотности [17,528]. В его результате из цеолитов удаляется часть каркасных атомов алюминия и образуются внекаркасные комплексы (Extra Framework Al или EFAL) из одного и более атомов алюминия, атомов кислорода и водорода. Точный состав и механизм каталитического влияния EFAL частиц на барьер реакции крекинга углеводородов (совместно или отдельно от сохраняющихся или образующихся Si-O(H)-Al групп [17], [529]) является дискуссионным вопросом [530]. Нами был исследован гидролиз EFAL частиц и показано, что передача протона может тормозиться в присутствии катиона Na⁺, который конкурирует с протоном за атом кислорода [382]. Этот эффект объясняет причину пониженной активности EFAL частиц в присутствии солей ЩМ [531-533].

В промышленности применяется протонная форма цеолита Y (HY) с добавками катионов редкоземельных (РЗ) металлов. Ниже, в результате расчётов **PBE/PAW** показано, методом что В результате первичной сталии деалюминирования цеолита НУ (для упрощения без РЗ катионов) его объемный модуль и модуль Юнга снижаются до 25% и 10%, соответственно. Начальная модель цеолита НУ имела состав H₁₂Si₃₆Al₁₂O₉₆. Адекватность данной модели подтверждена с помощью сравнения колебательного спектра ОН групп с экспериментом [534,535]. Ha рис. 3.16 показаны рассчитанные И экспериментальные частоты всех гидроксильных групп. Частотные пики, полученные при оптимизации цеолита НҮ, составили 3659-3636 и 3537 см⁻¹ для Н-О групп в 12-членных кольцах, что находится в хорошем согласии с экспериментальными частотами 3642 и 3545 см⁻¹ в работе [536], 3643 и 3540 см⁻¹ (рис. 3.16) в работе [535].



Рисунок 3.16. Рассчитанные на уровне PBE /PAW (кружки) и наиболее интенсивные экспериментальные полосы (штрих-пунктирная [534] и точечная [535] линии) ИК активных частот (см⁻¹) О-Н групп как функция длины |О-Н| (Å) в НҮ. Линейная аппроксимация рассчитанных О-Н частот отмечена пунктиром (корреляционный коэффициент *r* = -0.998).

Модель деалюминированного НҮ строилась с помощью разрыва двух связей Al-O выбранного атома Al каркаса с насыщением валентностей добавлением к нему группы $H^+(H_2O)_2$ и её оптимизацией на уровне PBE/PAW. Место выхода атома Al из каркаса в кольце 4R было подтверждено данными моделирования [528] процесса низкотемпературного деалюминирования, обнаруженного ранее [537]. Два дополнительных этапа было предпринято для полной релаксации EFAL частицы с координацией к полученному комплексу двух молекул воды. Такой путь стабилизации EFAL водой связан с избытком воды при обработке паром – наиболее простом способе деалюминирования. Модули упругости рассчитывались способом, аналогичным тому, который использовался при образовании карбонатов.

3.3.4.3 Изменения упругих свойств цеолитА НУ при деалюминировании

Оптимизированные модели цеолита НУ показаны до деалюминирования (рис. 3.17а) и после (с добавлением молекул воды, рис. 3.176-г).



Рисунок 3.17. Геометрии цеолитов НҮ (*a*) и НҮ(D) (δ -*г*) при образовании частиц AlOH⁺² с 2(δ), 3(ϵ), 4(ϵ) молекулами воды, полученные при помощи функционала PBE. Красный, желтый, сиреневый и серый цвета соответствуют O, Si, Al, и H атомам.

После разрыва двух связей Al-O в цеолите HY и добавления $H^+(H_2O)_2$ внекаркасный алюмосодержащий комплекс (EFAL) был оптимизирован в виде AlOH⁺²(H₂O) (рис. 3.17*б*). После добавления на следующем шаге одной молекулы воды H₂O этот комплекс превратился в AlOH⁺²(H₂O)₂ (рис. 3.17*г*) Включение третьей молекулы H₂O не изменило координацию (4) Al, но его связь с кислородом каркаса сменилась на связь с кислородом воды. Al сохранил своё координционное число 4 после добавления четвертой молекулы H₂O, которая образовала «мостик» через водородную связь с кислородом каркаса, но не координировалась к алюминию EFAL типа. Стабилизация деалюминированного HY(D) водой частично скомпенсировала потери энергии в первом шаге реакции, так что после добавления всех четырех молекул воды разность энергии составила 1.055 эВ. С учётом дисперсионных поправок (PBE-D2) дестабилизация ещё меньше (0.449 эВ).

Результаты расчета упругих модулей цеолита НУ показаны в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Компоненты (E_i , $i = x$, y , z) модуля Юнга (E_H), объемный (B_H) и
сдвиговый (S _H) модули по Хиллу (ГПа), в скобках показано относительное
изменение модулей, объем расчетной ячейки (V, Å ³) и его изменение в скобках
(ΔV , %) деалюминированного цеолита HY(D) с N молекулами воды.

Тип	Ν	E_x	E_y	E_z	E_H	B_H	S_H	$V\left(\Delta V\right)$
HY	0	39.65	43.04	39.05	39.83	34.56	15.22	3878.3
HY(D)	2	38.67	35.75	36.63	35.89	26.23	14.11	3868.7
		(-2.5)	(-16.9)	(-6.2)	(-9.9)	(-24.1)	(-7.3)	(-0.24)
	3	38.15	38.65	36.18	36.95	28.83	14.36	3878.4
		(-3.8)	(-10.2)	(-7.3)	(-7.2)	(-16.6)	(-5.7)	(2.6×10^{-3})
	4	37.84	39.82	35.02	37.03	29.30	14.36	3877.7
	4	(-4.6)	(-7.5)	(-10.3)	(-7.0)	(-15.2)	(-5.7)	(-1.5×10 ⁻²)

После первой стадии деалюминирования средний модуль Юнга уменьшился на 10%, а средний объемный модуль – на 24% (табл. 3.7). Перекоординирование к кислороду воды на 2-ом шаге частично компенсирует падение объемного модуля с -24% до -16%, модуля Юнга с -9.9% до -7.2% и модуля сдвига с 7.3% до 5.2% (Табл. 3.7). Дальнейшее добавление воды не оказывает существенного влияния на модуль Юнга, сдвига и объемный модуль (Табл. 3.7).

В таблице 3.8 представлены результаты расчетов минимального и максимального значения модуля Юнга, сдвига и коэффициента Пуассона по всевозможным кристаллографическим направлениям.

Таблица 3.8. Минимальные и максимальные значения модуля Юнга (Е), модуля сдвига (S), компоненты линейной сжимаемости (β) по декартовым осям, коэффициент Пуассона (v), и относительные ассиметрии $A_X = X_{max}/X_{min}$, X = E, S, на этапах деалюминирования цеолита HY(D), оптимизированного на уровне PBE.

N	E_{max}	E_{min}	A_E	S_{max}	S_{min}	A_S	β_x	β_y	β_z	v_{max}	v_{min}
HY	58.91	47.28	1.25	22.72	17.69	1.28	6.9	6.9	6.9	0.40	0.22
$+2H_2O$	38.53	30.33	1.27	16.79	12.47	1.35	9.2	16.1	13.4	0.40	0.09
$+3H_2O$	40.57	32.63	1.24	17.14	12.69	1.35	8.9	13.6	12.6	0.41	0.12
$+4H_2O$	39.30	32.17	1.22	17.23	12.51	1.38	8.6	12.3	13.4	0.42	0.15

Из табл. 3.8 видно, что максимальный и минимальный модули Юнга и сдвига при деалюминировании могут снижаться на 32-33%. Максимального значение коэффициента Пуассона не изменяется при деалюминировании, а минимальное может снижаться почти вдвое. Эти результаты показывают, что процесс деалюминирования может сопровождаться значительной потерей упругих

свойств цеолитов. Уменьшение модулей при образовании карбонатов менее существенно, напр., верхние оценки модуля Юнга и сдвига при образовании одного карбонат-аниона на 2 полости падает на 1.7-6.3% и 4.6-5.8%, соответственно, а нижние – на 2.5-2.7% и 0.7-3.3%. Стоит отметить, что не сопровождаются нарушением связности системы (разрывом ковалентных связей), а лишь перераспределением катионов.

3.3.4.4 Анализ электронной плотности для описания подвижности катионов

Более полную картину относительно конкуренции катионов ЩЗ и ЩМ за атомы кислорода воды и каркаса можно получить из анализа на уровне кластерного [55] расчёта на MP2/6-31G* и B3LYP/6-31G* уровнях. Необычность положения карбонатов в цеолите заключается в том, что мы рассматриваем вторую "внутреннюю" анионную структуру, которая «делит» катионы с анионами кислорода каркаса. Один из параметров, по которым можно оценить степень связи катионов с каркасом и с карбонатами, является заселённость в критических точках связей катионов Ме с атомами кислорода, которую мы определяли в рамках подхода AIM [538], как реализовано в GAUSSIAN03⁵ (рис. 3.18). Из их сравнения следует, что более прочными являются связи Ме с О-атомами карбонатов, т.е., ЭПЛ около 0.025-0.030 e/Å³, чем с О атомами цеолитов, т.е., 0.012-0.015 e/Å³, на MP2/6-31G* уровне. Отношение ЭПЛ для Ме-О связей ЩЗ катионов с кислородами каркаса/карбоната на B3LYP/6-31G* уровне ближе к единице, то есть, $0.031-0.040 \text{ e/Å}^3$ с О атомами цеолита и 0.039-0.046 e/Å³ с О атомами карбонатов, который приводит к более высоким величинам ЭПЛ. Тем не менее, заселённости также выше на связях с карбонатом. Это означает, что перенос катионов ЩМ

⁵ЭПЛ на рис. 3.18 дана для аниона (q = -2 *e*) и нейтрального (q = 0) кластеров NaCO₃Na(6R+4R)^q, но почти те же самые значения разности ЭПЛ получены для полностью кремниевого кластера 6R+4R. В случае нейтрального (с двумя протонами в 6R+4R, обозначены треугольниками вниз на рис. 3.18) образование водородной связи длиной 1.833 Å и слабая связь карбоната с фрагментом 6R+4R приводит к смещению карбоната к протону в 6R-кольце. Из-за этого второй катион Na не координирован к 4R, а одна из двух связей Na с цеолитом имеет высокое значение ЭПЛ (0.0266 e/Å³), сравнимое с ЭПЛ в КТ связей с карбонатом.

между катионными позициями также может происходить в составе карбонатов, с которыми катионы образуют более прочную связь. Такой перенос будет отвечать перемещению почти нейтральной частицы в порах. Сравнение между величинами, оцененными и на B3LYP, и на MP2 уровнях, разница которых незначительна, показывает, что нет существенного падения заселённостей при переходе от Na к K данные здесь не приведены), так что подвижности обоих концов смешанного карбоната NaCO₃K сопоставимы. Но только К лимитирует адсорбцию через окна 8R, а потому изменение его концентрации привело к резким изменениям в относительной адсорбции газов, обнаруженным в работе [45]. Данная картина перемещения катиона К согласуется с результатами AIMD расчётов (рис. 3.10b, с).



Рис. 3.18. Электронная плотность в критических точках связей Ме…О для Me = Ca (треугольники вверх) и Na (кружки, треугольники вниз) катионов с кислородом каркаса (незаштрихованные символы) или карбоната (заштрихованные символы), рассчитанные в нейтральных NaCO₃Na(6R+4R) и CaCO₃Ca(8R) или заряженных (-2e) NaCO₃Na(6R+4R) кластерах на MP2/6-31G* уровне.

3.4 Поведение упругих модулей цеолитов при гидратации катионов. Аналогии между влиянием воды и карбонатов.

3.4.1 Оптимизация геометрии

В связи с фазовыми переходами в МОГ разной структуры (MIL-47(V), MIL-53, ZIF-7 и др.), отличающимися составом, диаметром пор и пр., новый толчок получили методы расчёта их упругих свойств [539]. При этом в литературе присутствуют лишь немногие попытки систематического DFT расчёта упругих свойств катионных форм цеолитов [508], [509], несмотря на многочисленные экспериментальные данные, описанные ниже. В данной части проводились расчеты упругих постоянных тех цеолитов, для которых были измерены упругие свойства. Как правило, в экспериментальных образцах цеолитов присутствует вода, но её точное содержание не всегда точно определено. Это важный вопрос в свете, напр., смены группы симметрии между *I-43m* и *Im-3m* в цеолитах RHO [464] под давлением CO₂ [466], когда авторам удалось дегидратировать все RHO формы (кроме LiRHO), в которых переход имеет место, и тем предотвратить образование карбонатов. Вследствие положения катионов в 6R окнах LiRHO не проявляет данного перехода. Но она, как и большинство Li-форм, более прочно удерживает воду и потому образовала карбонаты в условиях эксперимента [469]. Содержание воды важно для ЩЗ форм, в которых катионы Mg²⁺ и Ca²⁺ с наименьшими радиусами достаточно прочно её удерживают, часто не позволяя получить полностью дегидратированную фазу (см. ниже) [540]. Поэтому возникает вопрос об экстраполяции упругих свойств относительно концентрации воды, для чего в ряде случаев был проведён расчёт идеально дегидратированных форм, хотя эксперимент, как правило, относится к гидратированным цеолитам и ситам.

Для контроля адекватности моделей было выполнено сравнение энергии адсорбции молекулы воды, эксперментальные величины для которой представлены для цеолитов NaX, CaX, NaY в интервале 11.7-30.5 ккал/моль. Все оценки энергий адсорбции попадают в этот интервал, за исключением NaNAT (37.34 ккал/моль), который также проявляет и аномально большое для форм ЩМ изменение объёма ЭЯ (4.16 % в Табл. 3.9). Такое возрастание объёма, и даже большее (для CaPHI), получены нами в расчёте для ЩЗ форм. Для них, как следует из эксперимента, полностью дегидратированное состояние может быть недостижимым из-за сильного связывания воды (см. ниже [541], [542]).

Таблица 3.9 Полные энергии гидратированных (U(+ N×H₂O), эВ) и безводных цеолитов(U(без H₂O), эВ) на ячейку с *N* молекулами, энергии адсорбции на одну молекулу воды (Δ U/H₂O = [U(без H₂O) + N×U(H2O) - U(+N×H₂O)] ×23.06/N, ккал/моль) в цеолитах на уровне PBE/PAW (U(H2O) = -14.27 эВ), Изменение

объёма ячейки при адсорбции (%). Изменение нулевой энергии (ZPE) не учтено в величине $\Delta U/H_2O$, поэтому её Таблица 3.5 оценивается выше (±4.6 ккал/моль^{a)}), чем ошибка в величине U (±2 ккал/моль).

Цеолит	Ν	-U(+N×H ₂ O)	-U(без H ₂ O)	$-\Delta U/H_2O$	ΔV
		Расчёт			
LiBIK	2	181.161	150.463	24.82	-2.30
CaPHI	3	429.764	384.317	20.27	9.53
BaEDI	8	363.412	244.299	14.28	4.65
CaYUG	10	534.535	384.976	15.82	4.83
NaNAT	16	1233.039	978.814	37.34	4.16
NaANA	16	1421.399	1183.483	13.83	0.00
NaCaTHO	24	1345.402	975.642	26.21	1.41
	r.)	Эксперимент -	$\Delta U/H_2O$		
CaX					
CaY					
NaX	$19.1^{i,j)}$				
NaA		8.	3 ± 0.9^{h}		

^{a)} Разность ZPE между газом и адсорбированным состоянием оценена как ± 0.2 эВ из величины ZPE в газе 13.26 эВ и 13.47-12.99 эВ в адсорбированном состоянии на молекулу (по расчётам в CaMOR из табл. 5 сс. [543] на уровне PBE/PAW); ^{b)} при покрытии CaX 0.4-0.8 [544]; ^{c)} CaY заполнение 0.03-0.3 [545]; ^{d)} при минимальном заполнении CaY и 195 °C [546]; ^{e)} минимальное заполнение CaY при 20 °C [546]; ^{f)} при изменении заполнения NaX от 0 до 260 молекул на ячейку [547]; ^{g)} [548]; ^{h)} средняя величина по интервалу заполнений от почти нулевого (- Δ U/H₂O = 31.5 ккал/моль) до 1 моль/моль TO₂ (- Δ U/H₂O = 3.8 ккал/моль) [548]; ⁱ⁾ от 0 до 5 молекул на суперполость [549]; ^{j)} NaY

Для объяснения большой энергии адсорбции воды в NaNAT для формы ЩМ следует, возможно, учесть и способность NAT каркаса претерпевать гидратацию, наведённую давлением воды с поворотом структурных единиц T_5O_{10} [550–552], и большие сопутствующие изменения объёма (Таблица 5). Но, по нашему мнению, в случае NaNAT следует учесть, во-первых, наличие цепочек (...Na...OH₂...)_n и, во-вторых, узкопористую структуру каналов. Каждая молекула воды оказывается в поле двух соседних катионов (повышенная электростатическая ЭВ) и образует прочную водородную связь (1.87 Å на уровне PBE/PAW расчёта) со стенками каналов, что приводит к дополнительным вкладам в энергию гидратации. Эта повышенная электростатическая ЭВ и водородные связи к стенкам достаточны для

объяснения завышенной энергии 37.34 ккал/моль по сравнению с таковой в фожазитах. Для сравнения с LiBIK, где также имеются цепочки (...OH₂...), следует отметить разницу в том, что катионы Li «не смываются» водой со стенок. Катионы Li и Na образуют пару с самой большой и малой энергиями активации электропроводности (миграции катионов) по сравнению с другими ЩМ в большинстве цеолитов [476], [475]. Исключение составляют фожазиты (рис. 2 из сс. [477], где в Ү типах энергии активации падают с ионным радиусом в отличие от остальных цеолитов) и анальцим (рис. 3 из сс. [477], где барьер для Li ниже такового для Cs и близок к барьеру Rb). Большая энергия активации для Li является следствием того, что меньшие по размеру катионы Li более прочно удерживаются кислородами каркаса O_z, в то время как катионы Na две связи Na-O_z заменяют на две Na-O_w и удаляются от стенки полости. (Одно из следствий этого состоит в том, что карбонаты не образуются ни в LiX [427], ни в LiY [418].) Поэтому цепочки (OH₂...)_n в LiBIK не содержат катионов Li и находятся в более скомпенсированном электрическом поле, что приводит к меньшей энергии гидратации (24.82 ккал/моль), чем в NaNAT. Но и эта устойчивая цепочка (OH₂...)_n с прочной водородной связью в поле катионов Li приводит к оценке для LiBIK, полученной нами, немного выше верхней экспериментальной границы на LiFAU из работы Джигит и др. [549], где представлен богатый материал для Li- и К-форм FAU типов. К недостаткам отдельных величин дифференциальных теплот адсорбции можно только отнести заметные примеси катионов Na, которые приведены ниже в скобках. В интервале от 0 до 5 молекул H₂O на суперполость теплоты адсорбции изменяются: от 21.5 до 15.3 ккал/моль для LiNaX (7.5% ат. Na), от 19.6 до 15.3 ккал/моль для LiNaY(12 % ат.), от 20.3 до 18.6 ккал/моль для KNaX (21.3 % ат.), от 19.6 до 15.3 ккал/моль для KNaY (3.5 % ат.).

3.4.2 Расчеты упругих свойств цеолитов при гидратации

В расчётах были рассмотрены цеолиты, для которых уже были измерены их упругие свойства. Предварительно был проведён тестовый расчёт по используемой методике элементов тензоров модулей упругости цеолитов NaNAT и NaANA, которые были ранее определены экспериментально [553–555]. Из таблицы 3.10 следует хорошее согласие наших расчетов с экспериментом.

Таблица 3.10. Экспериментально измерянные [553–555] и рассчитанные на PBE/PAW уровне в данной работе элементы С_{іј} матрицы модулей упругости (ГПа) натриевых форм цеолитов натролита (NAT) и анальцима (ANA) (обозначения по Фойгту, формула (B1)).

		Nal	NaANA			
ij	Расчет	[550]	Экспер.	Расчет	Экспер.	
		[553]	[554]	[555]		[553]
11	$78.1 \\ 81.2^{a)} \\ 81.8^{b)}$	70.4±0.7	72.2	66.4	129.9	
22	72,5 73.7 ^{a)} 73.4 ^{b)}	72.0±0.7	65.7	67.8	129.2	112.5±1.1
33	120.7 123.4 ^{a)} 121.9 ^{b)}	132.3±1.2	138.0	130.7	129.0	
44	$47.5 \\ 48.4^{a)} \\ 47.4^{b)}$	26.8±0.4	19.7	33.6	32.1	
55	29.2 28.1 ^{a)} 27.5 ^{b)}	26.5±0.4	24.1	34.9	31.4	27.9±0.3
66	9.5 $26.5^{a)}$ $28.1^{b)}$	51.3±0.6	41.1	33.8	31.9	
12	$20.5 \\ 25.1^{a)} \\ 22.5^{b)}$	26.0±0.6	29.6	30.1	34.6	22 4+0 4
13	34.3 37.9 ^{a)} 37.1 ^{b)}	32.8±0.9	25.6	32.9	35.5	<i>33.</i> 4≖0.4

^{a)} PBE-D2, ^{b)} PBE-D3.

В таблице 3.11 представлены составы цеолитов, которые использовались в экспериментах. Часть из них отвечает природным формам с разнородным катионным составом, при котором положение небольшой части катионов-примесей определено не вполне точно. В других формах смешанный катионный состав является результатом неполного катионного обмена. Эти сложности привели нас к необходимости ряда приближений, например, в отношении состава расчетных моделей. Реальные составы некоторых цеолитов отличаются от модельных, используемых в расчете, наличием большего числа катионных примесей (например, цеолиты NaRHO, CaYUG и NaCAN).

Тип	ρ	Расчет	Эксперимент
NaX	12.7	$Na_{24}Al_{24}Si_{24}O_{96}$	$Na_{24}Al_{24}Si_{24}O_{96}$ [522]
Y	12.7	Si ₄₈ O ₉₆	Si/Al = 100 [523]
		$Na_{12}Al_{12}Si_{36}O_{96}$	
NaANA	18.5	$Na_{24}Al_{24}Si_{24}O_{96}$	$Na_{1.05}(Al_{0.95}Si_{2.0}O_6) \cdot H_2O$ [553]
		Na ₂₄ Al ₂₄ Si ₂₄ O ₉₆ ·16H ₂ O	
NaNAT	17.8	$Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80}$	$Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$ [553–555]
		$Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16H_2O$	
NaCAN	16.6	$Na_6Al_6Si_6O_{24}$	$Na_{6.59}Ca_{0.93}Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_{1.04}F_{0.41} \cdot 2H_2O$
			[556]
AlPO ₄ -34	14.5	$Al_6P_6O_{24}$	$Al_{6}(PO_{4})_{6}2F^{-}\cdot 2(C_{4}H_{8}NOH_{2})^{+}[557]$
CHA	14.5	SiO ₂	SiO ₂ [558]
LiBIK	20.3	$Li_2Al_2Si_4O_{12}$	$Li_2(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 2H_2O$ [559]
		$Li_2Al_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O$	
NaRHO	14.1	$Na_mAl_mSi_{24-m}O_{48}$,	$Na_{8.2}Cs_{5.1}Al_{11.5}Si_{36.5}O_{96} \cdot nH_2O$ [560]
		m = 3 - 6	
CaYUG	18.3	$Ca_2Al_4Si_{12}O_{32}$	$Ca_{1.96}Na_{0.01}K_{0.01}(Al_{3.95}Si_{12.06})O_{32}$.9.01H ₂ O
			[561]
CaLAU	17.8	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48}$	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot nH_2O$ [562]
CaPHI	15.8	$Ca_3Al_6Si_{10}O_{32}$	$K_2Ca_nNa_{2-n}Al_{4+n}Si_{12-n}O_{32}$ ·12H ₂ O [563], n
			≤ 2
BaPHI	15.8	$Ba_3Al_6Si_{10}O_{32}$	Ba(Ca _{0.5} Na) ₄ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ ·12H ₂ O [563]
BaEDI		$Ba_2Al_4Si_6O_{20}$ ·6.2 H_2O	Ba _{1.8} Ca _{0.2} Al ₄ Si ₆ O ₂₀ ·6.2H ₂ O [563]
		$Ba_2Al_4Si_6O_{20}$	
CaSCO ^{a)}	-	$Ca_4Al_8Si_{12}O_{40}$ ·12H ₂ O	$Na_{0.32}Ca_{7.71}Al_{15.60}Si_{24\cdot 36}O_{80}\cdot 26.51H_2O$
			[564]
NaMOR	17.2	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96}$	Na ₆ Al _{6.02} Si _{42.02} O ₉₆ ·19H ₂ O [565]
NaCaTHO	17.7	$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80}$	Na(Ca, Sr) ₂ Al ₅ Si ₅ O ₂₀ ·6H ₂ O [566]
		$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80} \cdot 24H_2O$	

Таблица 3.11. Атомный состав и плотность (р, T/1000 Å³) теоретических и экспериментальных моделей цеолитов.

На рисунке 3.19 и в таблицах 3.12 и 3.13 представлены результаты расчета на PBE/PAW уровне средних модулей Юнга и объемных модулей цеолитов, атомных состав которых показан в табл. 3.11. Показано, что в цеолитных формах, содержащих одновалентные катионы ЩМ (Na, Li), вода немного снижает упругие модули, а в формах с двухвалентными катионами (Ca, Ba) гидратация, наоборот, их увеличивает. Исключение составляет NaNAT, особенности структуры которого обсуждались выше и обусловлены прочными водородными связями О атомов

цепочек $(...Na...OH_{2}...)_n$ с О атомами каркаса. Кроме того, расчёт на уровне PBE-D3 приводит к практическому совпадению с экспериментом (49.3 относительно 48.5±1.0 ГПа [553]). Анализ координации катионов указывает на возрастание координационных чисел и для щелочных катионов, и для ЩЗ катионов. Но при этом щелочные катионы Ме заменяют часть связей Ме с каркасным O_z на связи с кислородами воды O_w, а ЩЗ катионы дополняют имеющиеся связи Me-O_z новыми Me-O_w. В случае цеолита ТНО и катионы Na, и Ca увеличивают свои координационные числа от 4 до 6, но при этом в новом положении 4 связи из 6 – это Me-O_w типа для Na, и Me-O_w типа для Ca. В сколесците (CaSCO) и CaYUG координационные числа Са возрастают от 4 до 7 и 8, соответственно (рис. 3.19). Случай СаРНІ, при котором изображающая точка остаётся практически на месте (рис. 3.19), отвечает неудачной модели задания начального положения малого числа добавленных молекул воды, из которого не происходит заметного роста координационной сферы ($3 \rightarrow 4.5$). Следует заметить, что все рассчитанные нами полностью дегидратированные объекты с катионами Са или Мд являются теоретическими моделями, которые вряд ли могут быть реализованы на практике из-за прочного удержания воды двухзарядными ЩЗ катионами с наименьшими радиусами. Эту энергию связи можно оценить по энергии дегидратации катионного кластера $Me^{2+}(H_2O)_n \rightarrow Me^{2+}(H_2O)_{n-1} + H_2O$. Если для Me = Mg удаление одной молекулы воды требует от 53.3 (n =3) до 23.3 (n = 6) ккал/моль [542] при близких величинах для Me = Ca (от 49.6 (n = 3) до 23.5 (n = 6) ккал/моль [541], то это заметно меньше для Me = Ba: от 29.1 (n = 4) до 17.9 (n = 6) ккал/моль [567]. Из роста величины энергии дегидратации от n = 6 до 3 можно уверенно полагать Me^{2+} . 1 (полная дегидратация). Для дальнейший eë рост при n = координированного в цеолите, эти величины энергии дегидратации будут заметно меньше, но, тем не менее, они будут большими. Именно этим можно объяснить различие в неудаче полной дегидратации цеолита BaEDI (Ba_{1.8}Ca_{0.2}Al₄Si₆O₂₀× 8H₂O), в котором содержалась небольшая доля (0.2) катионов Са [540]. Такая полностью дегиратированная фаза D (табл. Вб) была получена из филлипсита Na_{0.12}K_{0.02}Ba_{2.83}Ca_{0.02}Al_{5.90}Si_{10.10}O₃₂×10.7H₂O с меньшим на порядок содержанием Ca (0.02) [563].

Таблица 3.12. Экспериментальные и расчетные значения (осредненные по Хиллу) объемные модули (ГПа) гидратированных и негидратированных цеолитов и AlPO₄-34 на уровне PAW/PBE.

		Расчет		
Цеолит	Эксперимент ^{а)}			
		Без воды	С водой (n) ^{b)}	
NaX	35 [523]	36	-	
CHA	54 [568]	64.7	-	
NaANA	59.8±1.2 [553]	66.5	(16) 58.6	
NoNAT ^{C)}	48.5±1.0 [569],	47.2, 50.7 ^{d)}	(16) 50.6	
INAINAI	43 [570]	49.3 ^{e)}		
NaCAN	51±2.0 [556]	60.9	-	
AlPO ₄ -34	54 [557]	40.6	-	
LiBIK	44.2 [559]	48.9	(2) 49.4	
NaRHO	50 [560]	53.6	-	
CaYUG	34 [561]	33.5	(10) 54.78	
CaLAU	59 [562]	38.5	-	
CaSCO ^{c)}	61 [564], 56 [570]	-	(12) 65.5	
NaMOR	41[565]	50.3	-	
V	38 (NaY)	48.2 (ПКЦ) ^{f)}	-	
1	[523]	41.6 (NaY)		
NaCaTHO ^{c)}	52 [571],	46.8	(24) 59.5	
	57 [570]	10.0		
BaEDI ^{c)}	73 [571],	31.3	(8) 66.8	
	59 [570]	51.5		
CaEDI	-	55.3	(3) 47.4	
BaPHI	-	34.7	-	
CaPHI	67 [563]	32.9	(3) 32.9	

^{а)}гидратированные формы; ^{b)} *п* молекул H₂O в ячейке; ^{c)} для рисунка 3.19 использовалось первое экспериментальное значение; ^{d)} PBE-D2, ^{e)} PBE-D3; ^{f)} обозначен как FAU на рис. 3.19.



Рисунок. 3.19. Расчетные и экспериментальные значения (ГПа) объемного модуля (заштрихованные символы) и модуля Юнга (пустые символы) гидратированных (треугольники) и дегидратированных (кружки) моделей цеолитов. Вертикальными стрелками указан переход к экспериментальной величине гидратированной формы цеолита. Использованные значения упругих модулей представлены в таблице 3.12. Штриховая линия отвечает совпадению с экспериментом.

Таблица 3.13. Экспериментальные и теоретические средние (по Хиллу) значения модуля Юнга (ГПа) гидратированных и негидратированных цеолитов с помощью PAW/PBE.

		Расчет		
Цеолит	Эксперимент	CH ₂ O	Без Н ₂ О	
NaX	38.7 [522]	49.6	-	
СНА	48.9 [558]	63.2	-	
NaANA	81.7±1.6 [553]	114.3	92.1	
NaNAT	77.9±1.5 [553]	65.4 78.6 ^{a)} 79.1 ^{b)}	85.4	

^{a)} PBE-D2, ^{b)} PBE-D3.

Хорошо известно, что ряд адсорбированных молекул приводит к повышеннной подвижности катионов и обмену между кристаллическими позициями [455–458]. На рис. 3.18 были показаны сопоставимые величины ЭПЛ в

критических точках связей катионов с кислородами каркаса и карбоната, что позволяет кислородам карбоната конкурировать с кислородами каркаса за координацию катионов. С другой стороны, связи ЩЗ катионов (Са-О) прочнее с каркасом, что видно по величине ЭПЛ на связях Са-О и Na-O. Поэтому воде удаётся в большей степени смещать катионы ЩМ, в меньшей – ЩЗ катионы. На уровне макро-свойств это и приводит к разному поведению ЩЗ- и ЩМ-форм цеолитов относительно гидратации - к повышенной координации ЩЗ катионов при гидратации с их меньшей диффузией между позициями как более прочно удерживаемых. Наоборот, катионы ЩМ в большей степени мигрируют при сохранении координационного числа, которое обеспечено водой или карбонатами. Это приводит к противоположным влияниям гидратации на упругие свойства ЩЗ и ЩМ цеолитов.

Примеры роста упругих модулей при гидратации двухзарядных катионов встречаются и в МОF. Катион Zn в MOF-74(Zn, Mg) с неполной координацией (4-6) ведёт себя аналогично во влажной атмосфере. Модуль Юнга MOF-74(Zn) увеличивается более чем на 60% при 30% влажности [572], хотя постепенно MOF разрушается, по-видимому, вследствие диссоциации воды [573,574].

3.5 Выводы по результатам главы 3.

Изменения упругих постоянных цеолитов при высоком содержании газов в порах (вплоть до капиллярной конденсации) было изучено в литературе, однако влияние протекающей в порах химической реакции на упругие модули (объёмный, Юнга, сдвига, их асимметрии, отношение Пуассона) ранее показано не было. Образование карбонатов было тем примером, который мы использовали для подобной оценки (часть 3.3.4). Параллельно, мы оценили для сравнения и изменения упругих модулей (часть 3.3.4.3) при деалюминировании НҮ через выход Al из 4-хчленного кольца, который был описан как путь низкотемпературного деалюминирования в 2015 г. [528]. Используя одинаковый подход, мы создали общую шкалу изменения упругих модулей, в которой деалюминирование с прямым разрушением каркаса вызывает в 2-3 раза более сильные изменения, чем образование карбонатов при сохранении всех связей в каркасе и миграции

катионов. Для моделирования кинетических аспектов реакции образования карбонатов были выбраны NaKA и MeX, X = Na, K, Rb, Cs, в котором может И карбонат, И гидрокарбонат (части 3.3.3.2 образоваться И 3.3.3.5). Термодинамические параметры образования были оценены на цеолитах MeRHO, MeA, MeX (части 3.3.3.3). Нами было показано, что катионы (К, Cs), обычно блокирующие доступ газов в поры через окна 8R, в виде комплекса с карбонат- и гидрокарбонат-анионом, могут отклоняться от кристаллографической позиции, что приводит к адсорбции газов, не проникающих внутрь в отсутствие карбонатов в той же системе (части 3.3.3.3). Сравнительные примеры с 3-7 молекулами СО₂ на полость, исследованные в пикосекундной шкале времени, не приводят к аналогичным эффектам.

Были изучены чисто кремниевые, алюмофосфатные и катионные формы алюмосиликатов, содержащие молекулы воды и полностью дегидратированные, оптимизированные в обоих случаях на уровне теории функцонала плотности (PBE-D2/PAW, PBE-D3/PAW) с пакетом VASP (части 3.4). Во всех случаях рассчитывалась теплота гидратации И сравнивалась с доступными экспериментальными величинами, демонстрирующими разумное согласие. Оценены средние (по Хиллу) значения модулей Юнга и объемных модулей, и проведено их сравнение с экспериментальными данными (часть 3.4.1). Показано удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными для гидратированных форм при незначительном влиянии учёта дисперсионных Противоположные тенденции упругих постоянных поправок К энергии. (объёмного модуля и модуля Юнга) относительно гидратации были отмечены для алюмосиликатных форм цеолитов с катионами щелочных металлов, с одной стороны, и щелочноземельных металлов, с другой стороны (часть 3.4.2). По результатам расчётов и сравнения с экспериментом найдено, что объёмный и модуль Юнга алюмосиликатных форм цеолитов с щелочными катионами уменьшаются при добавлении воды. В случае же форм с щелочноземельными катионами модули растут. В качестве причины падения упругих постоянных щелочных форм показана более слабая координация катионов к кислороду каркаса вследствие конкурирующей координации катионов кислородами молекул воды и смещения их от каркаса. Механизм уменьшения упругих постоянных

аналогичен выше показанному при образовании карбонатов (часть 3.3.4), приводящих к существенной миграции щелочных катионов, фактически экранирующих образующийся карбонат- или гидрокарбонат-анион от анионного каркаса цеолита. Миграция тяжёлых катионов (Me = K, Cs) особенно выражена и приводит к стабилизации карбонатов в центре больших суперполостей цеолитов MeY в отличие от более жёстко координированных к каркасу Li и Na. При этом координационные числа щелочных катионов существенно не меняются после гидратации В отличие OT щелочноземельных форм цеолитов, где координационные числа возрастают и приводят к повышенной стабильности системы. В последних более высокая координация щелочноземельных катионов (относительно щелочных катионов), как правило, не достигается при отсутствии воды из-за жёсткости цеолитного каркаса. Предложена модель цеолита с щелочноземельными катионами (BaEDI), в которой также возможна полная дегидратация без разрушения каркаса, как и в BaPHI, хотя предыдущая попытка полной дегидратации была неудачной, возможно, из-за значительной примеси катионов Са.

Глава 4. Образование катионных оксидных биядерных кластеров и их свойства

Результаты, полученные в данной главе, изложены в работах автора [40– 44,575,576].

Разработанный нами в главе 2 подход КК для моделирования распределения зарядов и АММ в полу-ионных цеолитах и ситах может быть перспективен для исследования влияния дальнодействующих электростатических эффектов на характер химических реакций. Поэтому при поиске объектов с наиболее выраженным дальнодействием, целесообразно было обратиться к цеолитным формам с поливалентными катионами такими как щелочно-земельные (ЩЗ), и элементы группы IIB (Zn). Полученные результаты по анализу реакций окисления, реакций с CO₂ в данных системах представляют самостоятельный интерес и более полно представлены для ЩЗ форм цеолитов. По ряду свойств ЩЗ цеолитов сравнение проведено с Zn- и Cu-формами, а также формами щелочных металлов (ЩМ).

4.1 Литературный обзор

4.1.1 Образование кластеров MeO_XMe щелочно-земельных катионов, Cu и Zn

Схема образования частиц MeOMe, Me = Ca, Sr, Ni, впервые рассматривалась Олсоном на базе данных РСА при дегидратации цеолита MeX [23]. В случае катионов Ca, расположенных вблизи позиций S2' и S1', Ca-O расстояния составляли, напр., 2.34 и 2.64 Å, соответственно [23]. Иттерховеном и др. была поддержана идея структуры MeOMe [24] по сравнению с MeO [577] для интерпретации PCA данных Олсона. Благодаря последующим работам группы Иттерховена простые кластеры Ca-O-Ca были упомянуты в монографии Брэка (гл. 6 [419]) как продукты дегидроксилирования цеолитов. Более обоснованные подтверждения образования в цеолитах внекаркасных катионных оксо-кластеров Me-O-Me типа с участием меди [578], [579], [580], марганца [581], железа и хрома

[579] были получены методами ЭПР. Ивамото и др. [579] не подтвердил подобных кластеров цинка, однако на возможность образования аналогичных азотных мостиков Zn-N(H)-Zn в цеолите ZnA указывают результаты, согласно которым их обратимое NH₃) разрушение (370°С) приводит (при подаче К потере кристаллических свойств ZnA [419]. Из серии MeO_xMe кластеров было подтверждено экспериментально существование GaO₂Ga методом EXAFS [582], СиО₂Си методами ИК и УФ спектроскопии [583], сомнению подвергается экзотермичность образования ZnO₂Zn [584]. Повышение активности CuNaY в реакции избирательного каталитического восстановления (SCR) NO с участием NH₃ с ростом содержания меди было связано с образованием CuII-O-CuIII частиц в суперполостях CuNaY [585], [586]. Кластеры CuO_xCu были обнаружены в целом ряде систем [583], [587], [588], [589] и теоретически изучены как в цеолитах [590], [591], так и в биологических системах [592], [593], [594], [595], [596].

Полиядерные оксакластеры на основе Mg(OH)₂ с цепочками Mg-O-Mg были безбарьерно до $[Mg(OH)_2]_{10}$, смоделированы образуя плоские фрагменты структуры минерала бруцита [597]. Многочисленные биядерные комплексы MeY_2Me , Y = H, F, Cl, Br, OH, известны в гомогенном катализе для всех ЩЗ катионов Ме [598]. Они находят применение в стереоселективном синтезе с координацией ЩЗ катиона атомами азота в β-дикетиминатах [598] или атомами кислорода в бизоксизалинах [599]. Рассматриваемые в данной работе частицы MeO₂Me могут быть легко превращены в Me(OH)₂Me, что, тем самым, приводит к каталитическим центрам в цеолитах, аналогичным тем, что использовались в работе [598]. Там же [598], показана возможность образования биметаллических кластеров Sr и Zr. Вполне возможно, что химия кластеров ЩЗ металлов более разнообразна, если допустить, что при больших координационных числах, как в кластерах d-элементов MeX₂Me, роль кислорода может выполнять сера и теллур, Me = Pt, X = S [600], Me = Pt, X = Te [601], Me = Cu, X = S [602], [603], Me = Cu, X= H [604], Me = Ni, X = S [605], Me = Ni, X = Te [606], Me = Pd, X = Te [607], Me = Pt, Ir, Rh, Pd, X = H [608], Me = Sn, X = OCH₃ [609]. Число лигандов X с ненасыщенными связями (N=CRR', CR=NR", ...) достаточно велико [608], так что важным является, скорее, вопрос о тех системах, которые из всех разнообразных форм могут быть реализованы в цеолитах.

Теоретическая интерпретация модели ЩЗ карбонатов с 60-х гг. опиралась на модель координации по одному ЩЗ катиону. В рамках последней модели симметричное колебание остаётся более интенсивным и отвечает большей частоте колебаний. Модель с двумя близко расположенными ЩЗ катионами в цеолитах не рассматривалась. Микроскопические модели карбонатов были предложены как для ЩЗ форм цеолитов, так и для всех остальных, включая формы с участием катионов ПМ и щелочных металлов.

Более подробно рассмотрения заслуживают ЩЗ формы, для которых из ранних исследований вытекала отличающаяся структура карбонатов в Mg-формах по сравнению с остальными ЩЗ формами. Однако, Якобсом и сотр. было показано на примере типа X, что качественного различия нет, а спектры Mg-карбонатов аналогичны остальным [19], [443]. Во второй работе авторы [443] даже не привели положений полос, указывая на их близость таковым в остальных катионных формах. Влияние типа катиона было показано по умеренному изменению положения наиболее интенсивных линий дублетов в спектрах MgX и CaX (Табл. 4.4) [443].

Таблица 4.4. Экспериментальные пики (см⁻¹) асимметричного (v_{asym}) и симметричного (v_{sym}) колебаний и отношение их интенсивностей (I_{asym}/I_{sym}).

Величины	MgX ^{a)}	MgETS-10 ⁶⁾	MgO ^{B)}	CaX ^{r)}
V _{asym}	1734, 1700, 1625	1620	1665, 1625, 1620	1665, 1625
v _{sym}	1363, 1382	1380	1325, 1275, 1370	1390, 1440
I _{asym} /I _{sym}	-	-	-	1.45-1.55

^{а)} [443]; ^{б)} [446]; ^{в)} [503]; ^{г)} два пика в дублете отвечают асимметричным и симметричным колебаниям из сс. [443]

Смена каркаса также приводит к смещению полосы до 1620/1380 см⁻¹ в спектрах цеолита MgETS-10 [446]. Подобные дублеты в виде двух серий 1665/1325 см⁻¹ и 1620/1370 см⁻¹ и, сохраняющихся до 500 и 200°С, соответственно, наблюдались в спектре над MgO [503]. Начиная с отнесения, выполненного в книге [610], высокочастотный (ВЧ) и низкочастотный (НЧ) пики колебания CO₃ группы были отнесены к симметричному и асимметричному колебаниям [19], [443]. Точное

отношение интенсивностей (I_{asym}/I_{sym}) было приведено в [443] только для натриевой формы, в которой карбонат, как мы покажем ниже, имеет такое же строение, как и в ЩЗ формах. Но величина I_{asym}/I_{sym} имеет близкое значение и для других ЩЗ форм. Забегая вперёд, отметим, что найденная модель даёт обратное соответствие для ВЧ и НЧ колебаний по отношению с традиционным [19], [443].

Возможность координации карбоната в MgETS-10 по двум катионам одновременно по аналогии с NaETS-10 с большим числом катионов Na обсуждалась в сс. [446], но количественно модель в приложении к ИК спектрам не обсуждалась. Экспериментально известно, что для ЩЗМ форм, в отличие от форм ЩМ, первыми при комнатной температуре появляются в спектрах линии карбонатов, а только потом – полосы физисорбированной СО₂.

4.1.2. Неэмпирическое моделирование биядерных кластеров

Биядерные кластеры меди остаются в центре теоретического интереса по причине сложностей надёжной идентификации более сложных полиядерных соединений в хемосорбционных системах. В результате теоретических и экспериментальных исследований был описан трёхядерный кластер Cu₃O₃ как активный центр в процессе «метан в метанол» [611] и были получены трёхядерный (тоже циклический) карбонат меди [612], [613] и четырёхядерный «кубический» Cu_4O_4 кластер, стабилизированный лигандами ДЛЯ гомогенного электрохимического окисления воды при малых перенапряжениях [614]. Трёхядерные комплексы меди, которые существенно отличаются по своим свойствам от биядерного фрагментов в аналогичных ферментах (гемоцианин и пр.), давно рассматриваются как часть каталитической схемы с участием фермента лакказы по захвату О₂ [595]. Это указывает на пользу изучения биядерных кластеров как более простых фрагментов моделей для понимания свойств полиядерных систем.

Для энергии Гиббса образования исходного MeOMe из двух частиц MeOH были получены эндотермические эффекты (переходные металлы, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , and Pd^{2+}) [615], и предполагалось, как следствие, что энтропийная компонента энергии Гиббса должна доминировать на базе расчётов с изолированными

кластерами разных геометрий (до размера порядка деформированного 6-членного цикла), вырезанными из ZSM-5. Из серии MeO_xMe кластеров было подтверждено экспериментально существование GaO2Ga методом EXAFS [582], CuO2Cu с помощью ИК и УФ спектроскопии [583]. Экзотермичность образования ZnO₂Zn подвергается сомнению [584]. Работы в гомогенном катализе с частицами MeO₂Me переходных металлов более многочисленны, а работы с MeO₃Me или MeO₄Me, содержащими О-О связи, нам неизвестны для каких-либо металлов. Образование кластеров $Zr_2O_3^{2+}$ обменных катионов Zr^{4+} было предметом обсуждения работы [616]. Однако, принципиальным отличием серии кластеров Me₂O₃²⁺ в нашей работе от $Zr_2O_3^{2+}$ является наличие пероксидной части О-О, которая может выступать как окисляющий агент. Возможность участия данных ЩЗ кластеров MeO_xMe на поверхности кристаллов оксидов, сульфатов, фторидов, силикатов, фосфатов, алюминатов ЩЗ металлов – одно из объяснений причины заметно разной активности указанных соединений (активность сульфата и оксида кальция примерно одинаковы) в окислительном С-С связывании метана кислородом воздуха до С₂ и выше [616]. При этом не подтверждено участие каркасного кислорода в эксперименте, а не содержащий кислорода фторид активнее фосфата [616]. Альтернативой для оксидов может быть теоретически предложенное оксидирование их поверхности в форме пар $O-O_f^{-2}$ (с участием каркасного атома O_f^{-2} ²), ориентированных перпендикулярно поверхности [617], [618].

И синглетное [590], [594], [619], [620], и триплетное [590], [621] состояния были оценены как основные для биядерных кластеров Cu₂O_X, X = 1-2, в разном окружении. Гудман и др. [590] рассчитал зависимость основного спинового состояния от геометрии на уровне LDSA функционала с градиентными (BP86) поправками и базисом STO типа DZ качества на всех атомах и TZ качества на меди. В более детально изученных кластерах меди сближение синглета и триплета (или уменьшение разности энергий $\Delta U_{ST} = U_T - U_S$) было ранее показано на уровне DFT методов для соединений меди: комплексов Cu⁺-O₂ [622], [623] и частиц Cu²⁺-O-Cu²⁺ в кластере, выделенном из ZSM-5 [583]. Данная тенденция является новой и требует дальнейшего подтверждения. В первом случае (Cu⁺-O₂) триплет остаётся более стабильным [622], в качестве подтверждения чего проводили расчёт изолированной пары Cu⁺-O₂ на более высоком MRCISD+Q уровне с локализацией

орбиталей Си и О по Пипеку-Мезеи и последующей оптимизацией [622]. Однако, по данным о геометрии Cu⁺-O₂ [622] можно заключить, что O₂ параметры соответствуют газофазным, так что эта модель не может быть основой для выводов о поведении Cu⁺ или атомов кислородных групп в кластерах вида Cu₂O или Cu₂O₂. Координация атома меди имеет принципиальное значение для мультиплетности основного состояния, и авторы отмечали переход к более стабильному синглету на MRCISD+Q уровне расчёта при координации иона меди пары Cu⁺-O₂ молекулами NH₃ (ссылка на неопубликованную работу [A. Bona, H.-J. Werner, Chem. Phys., in preparation]). Для аналогичных близких систем известно, что в кластере HO₂⁺ разница энергий синглет-триплет ΔU_{ST} уменьшается до 4.45 ± 0.15 ккал/моль [624] при более стабильном триплете.

Хотя Cu в координированном Cu⁺-O₂ комплексе находится в степени окисления 1+, заряд (между 1.12 and 1.11 e) лишь немного меньше, чем в степени окисления 2+ (1.15 e). Для перевода Cu⁺-O₂ в Cu²⁺-O₂ авторы удаляли протон из кластера [623], но в результате ненулевая (0.2 – 0.3 *e*) спиновая *d*-плотность не изменилась, а заряд Cu чуть вырос за счёт переноса электронов из кластера. Расстояния до кислорода для Cu²⁺ ($|Cu^{2+}-O| = 1.758$, 1.748 Å и т.д. [583]) оказались много меньше таковых для Cu⁺ ($|Cu^{+}-O| = 1.962$, 1.978 Å [623]), так что разница существенно больше изменения на 0.11 Å ионных радиусов между Cu²⁺ и Cu⁺ [108].

Малость ΔU_{ST} позволяет объяснить то, что продукт захвата триплетного кислорода быстро превращается в синглетное состояние, так как нет данных (сигналов ЭПР), указывающих на триплетное состояние каких-то фрагментов цеолита с ЩЗ или другими катионами, кроме катионов Cu²⁺ и T-образного комплекса Cu(II)-O₂⁻ (или Cu(I)-O₂⁻) триплетного характера со слабым сигналом при 1161 см⁻¹ [625]. Поэтому кластеры Cu²⁺-O-Cu²⁺ на цеолите CuHZSM-5 должны быть в основном синглетном состоянии. Заметим, что окисление метана на Cu²⁺-O-Cu²⁺ подтверждено теоретически и экспериментально [583]. Резкое увеличение выхода метанола при окислении метана на CuZSM-5 (Si/Al = 12) наблюдается при достижении отношения Cu/Al > 0.2 и достигает максимума при Cu/Al = 0.3 [589]. При росте Cu/Al > 0.2 перестаёт увеличиваться ЭПР сигнал от Cu²⁺, что связано, по-видимому, со связыванием Cu²⁺ в синглетные кластеры, поскольку оксидные образования (CuO)_n появляются при Cu/Al > 0.5 [589]. Одновременно при Cu/Al =

0.2 образуется полоса 22000 см⁻¹ в электронном спектре, указывающая на новое соединение меди (предположительно, Cu-O-Cu), и её интенсивность растёт с Cu/Al. В отношении ZnO_XZn известно, что из двух цинковых форм (ZnY, ZnMOR) выделяется синглетный кислород и происходит окисление пропилена [626], [627].

4.1.3 Кислотно-основные свойства оксидных кластеров

В работах, выполненных на цеолитах и оксидах, указывалась роль соединений ЩЗ металлов, которые с большой вероятностью относятся к оксидным кластерам, как ловушек для кислых протонов, перераспределение свойств которых является важным инструментом, подавляющим побочные процессы образования ароматики и отложения угля при алкилировании [9] или дегидрировании спиртов [5], [628], [6], [7]. При высоком отношении Mg/Al авторам [9] удалось добиться отсутствия сильнокислых протонов (по контролю TPD NH₃) и 100% выхода ксилола с минимальным содержанием продуктов о- и м-алкилирования. Первыми указали на возможную роль MeOMe китайские исследователи [5], но более глубокое изучение было дано группой Каптеджяна [6], [7]. Аналогично влияние добавок Са, Mg на цеолитах [7] и на оксидах γ -Al2O3 [628]. В этих и других работах обсуждается роль ЩЗ катионов в изменении общего числа гидроксилов или перерапределения их кислотности [9], [5].

4.1.4 Обзор данных по механизмам синтеза диметилкарбоната (ДМК)

Для данной работы имеет важное значение применение медных форм цеолитов, которые могут оказаться более перспективными в качестве альтернативы жидкофазному синтезу диметилкарбоната (ДМК) процессом. Этот современный реагент и растворитель мог бы заменить фосген как карбонилирующий агент, и диметилсульфат в метилировании нафтолов и фенолов. ДМК также применяется в качестве высокооктановой добавки к топливу. Экологические проблемы применения фосгена для получения ДМК требуют новых методов его синтеза.

Медные формы цеолитов могут использоваться для связывания СО в виде ДМК с помощью серии реакций окислительного карбонилирования [629], [630].

Реакции в гомогенной среде (галогениды меди с различными лигандами [629–632]) и гетерогенной среде (CuX [633], [634], CuZSM5 [634], CuY [635–637], CuY/betaSiC [638] или CuCl на угле [635]) приводят к сопоставимым выходам ДМК и селективности без потери активности в гетерогенном случае.

Известно, что синтез ДМК проводили на медных формах цеолитов ZSM5 [634], X [633], Y [635] и MOR [639]. Более полный обзор носителей для гетерогенного катализа и лигандов для гомогенного катализа представлен в обзорах [640–642]. Рассматривая выбор лигандов для катионов Cu⁺ в реакциях окислительного карбонилирования, авторы [632] отмечают возможности N-метилимидазола, который стимулирует захват молекулярного кислорода, и связывают окисление СО в ДМК на медной форме цеолита с образованием биядерных кластеров Cu2O2 различной геометрии. Взаимодействие данных систем с фрагментом Cu2O2 в гомогенной среде было рассмотрено в обзорах [643], [593]. В то же время конверсия метанола, как и более тяжелых спиртов, остается невысокой в рамках гетерогенного синтеза – порядка 10% [635], [644], и задача ее повышения требует дополнительных исследований.

В рамках исследования жидкофазных процессов были предложены четыре механизма карбонилирования: образование метокси-интермедиатов (М-интермедиатов) [629], карбометокси-интермедиатов (КМИ) (оба варианта могут проходить с участием одного или двух атомов меди, то есть, быть одно- или двухцентровыми) [630], монометилкарбоната (ММК) [644] и атака СО по комплексу Cu(OCH3)₂Cu с двумя атомами меди [629]. Классификация механизмов связана как с типом интермедиатов, так и с числом катионов, участвующих в реакции, т.е., по тем особенностям, которые выходят за границы общепринятого брутто-уравнения реакции:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 + 2CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O$$

$$(4.1)$$

Одну из первых схем синтеза ДМК с учетом побочных продуктов (диметоксиметан (ДММ), метилформиат, формальдегид) предложил Кинг [635], учитывая работу Романо [630]. Основание для предположения об образовании нового типа КМИ Кинг увидел в сдвиге частоты С=О колебания от 1664 см–1 (предположительно в

ММК) до 1690 см-1 (предположительно в КМИ) [635]. Более точно, частоты 1694, 1665, 1348 и 1333 см-1 [635] были отнесены к КМИ. Они близки к частотам 1690, 1664, 1353 (или 1348) и 1333 см⁻¹, приведенным в более поздней публикации [644]. В работе Кинга показано, что лимитирующей стадией является внедрение СО, а Cu⁺² описана как неактивная форма. Последнее в дальнейшем было оспорено в работе [637]. В отличие от Романо и др. [630], [633], Кинг не обсуждал (например, по данным кинетического анализа, как в [633]), на скольких центрах (на одном или двух катионах Cu+) проходят отдельные стадии, тогда как в упомянутой работе [630] все этапы образования КМИ протекают на двух катионах. Отметим, что в работе Романо и др. [630], посвященной жидкофазному процессу на CuCl, порядок скорости образования ДМК по давлению О2 был оценен как первый, как и предполагает уравнение (1). Позднее для реакций на цеолитах этот порядок не был подтвержден [639] для CuY, CuZSM5, CuMOR. Более полную кинетическую схему из 10 реакций предложил Андерсон [633]. В его работе заслуживают внимания два новых момента – перекрестная реакция М-интермедиатов и КМИ с образованием ДМК (стадия R4 в статье [633]) и то, что она предполагается на двух разных Си центрах, как и реакции только пар М- или КМИ между собой в схеме Романо [630]. Кроме того, она учитывает побочное образование формальдегида В адсорбированном состоянии (стадия R5), в то время как все остальные побочные продукты образуются в газовой фазе (стадии R7–R9 в [633]).

В работах группы Белла [639,644-647], было показано, что в реакции кабонилирования важен выбор структуры цеолита [644], в частности, каркасы с (ZSM-5, MOR) более высоким модулем лучше подходят для синтеза диметоксиметана (ДММ), чем ДМК, для получения которого предпочтительны цеолиты Х и Ү. При этом среди цеолитов с каркасом одного типа (фожазит) для синтеза ДМК предпочтительнее тот, что с большим модулем (Y) [645], что указывает на сложную зависимость от модуля цеолита. Беллом и др. в 2008 г. схема образования и реакции М-интермедиатов или КМИ в работе [633] была заменена на двухступенчатую реакцию образования ДМК через монометилкарбонат (ММК) на единственном катионном Cu^+ центре [644].

Из экспериментальной работы Белла и др. [644] следует, что, кроме предполагаемого ими окисления с О₂ адсорбированного метанола до метокси-

интермедиата, должен действовать сильный окислитель для превращения СО в СО2 окислительно-восстановительному механизму Марса-ван-Кревелена при по отсутствии О₂ в газовой фазе. Это видно из относительно высокой скорости образования СО₂ при окислении СО в отсутствие О₂ [644]. Скорость образования CO₂ на данной стадии (>10⁻⁵ а.е.) подачи СО [644] гораздо выше, чем наблюдается при окислении CH₃OH в газовой фазе O₂ на первом этапе (~10⁻⁶ a.e. [644]). Такая скорость также выше, чем на последней стадии (~10⁻⁵ а.е.) в присутствии всех реагентов (стадия "CH₃OH/CO/O₂" [644]), что указывает на более высокую эффективность окислителя, чем у О₂. Если принять окисление метанола только адсорбированным кислородом в форме Белла и последующую реакцию с СО, то остается неясным, какие центры участвуют в окислении СО до СО₂. Предположение об участии внекаркасных форм, например в виде CuOx, было сделано позже в работах исследователей из Университета Ростока [637], [648], использовавшей напуск ¹⁸О₂ [648]. Варьирование изотопного состава газа указывает на участие кислорода ¹⁶О, ранее захваченного каркасом, в качестве окислителя по модели Марса-ван-Кревелена [648]. Эксперимент показал крайне малую долю C¹⁸O¹⁶O относительно таковой для C¹⁶O₂ в продуктах окисления CO [648]. Количественная разница в ходе реакции образования ДМК при отсутствии в газовой фазе O₂ видна из работ [637] и более ранней работы Кинга [635].

В объяснении окислительной способности цеолитов с катионами меди важную роль могут играть не только изолированные ионы, но и биядерные кластеры Cu_2O_x типа, а также, возможно, и полиядерные кластеры Cu_nOx , n > 2 [611]. В случае реакции медных форм цеолитов окисление метана на кластерах Cu_2O подтверждено экспериментально [588], [583] и теоретически [583]. Более детально участие внекаркасного кислорода в рамках модели биядерных кластеров $Cu(OCH_3)_2Cu$ [629], которые могут быть получены из CuOCu или CuO₂Cu, изучалось Раабом и сотр. [632]. Был предложен цикл с изменением степени окисления меди Cu^{+2}/Cu^+ на разных этапах. Отметим, что, с точки зрения эволюции предыдущих гипотез, авторы [632] также развивали идею образовании ДМК по реакции между М-интермедиатами и КМИ, связанными двумя разными катионами меди Cu^{+2} , как и предлагалось ранее [630], [635]. Вполне возможно, что при разных концентрациях меди могут доминировать разные механизмы. Образование

биядерных кластеров и влияние соответствующих процессов более вероятно при высоком содержании меди. Нижнюю границу области концентраций, где кластеры меди, повидимому, уже активны, можно оценить как 8 мас. % по близости ИКспектров продуктов реакции образования ДМК в CuY образцах с концентрацией меди 8.22 и 15.96 мас. % [637].

Обширные экспериментальные данные нашли отклик в немногочисленных теоретических работах [636,647,649,650], использовавших схемы с участием Минтермедиатов [647], [649] и КМИ [636], [650]. Одноцентровые механизмы с Минтермедитами [647], [649] анализируются в рамках изолированного кластера, выделенного из CuY в виде 6R кольца, замкнутого ОН группами. Реакционный центр 6R кольца [647] содержит 2 Al и один катион Cu+ и не является типичным центром, находясь в ситуации, подходящей для двухзарядного катиона. Протон, компенсирующий заряд второго алюминия, вынесен в одну из ОН групп (образуя молекулу воды вместо OH). Хотя центр и был выделен из CuY, геометрия положения Cu^{+1} в реагенте не отвечает экспериментальным данным EXAFS для CuY (табл. 4 из статьи [645]). Была оценена термодинамика реакций при последовательных атаках двух молекул метанола на центр (CH₃O)(OH)* и при образовании (CH₃O)₂*. Энергия активации определялась по кинетическим уравнениям для стадии захвата CO (по экспериментальной величине TOF), а не по результатам квантовохимического моделирования. В такой системе удалось получить энергию активации, близкую к эксперименту, на лимитирующем этапе – внедрения СО - из кинетических уравнений. Не было дано обоснования пути внедрения молекулярного кислорода, который должен окислять адсорбированный метанол с образованием группы (OH)Cu(OCH₃).

Во второй теоретической работе [649] данного направления с Минтермедиатами по результатам квантовохимического моделирования удалось получить данный барьер активации внедрения СО без создания искусственной ситуации с одним катионом Cu+ на два Al центра. Авторы также рассмотрели диссоциацию O₂ на паре атомов меди в канале цеолита Cu β , но полученный барьер 1.71 эВ оказался больше критического для внедрения CO (0.65 эВ), а потому противоречит эксперименту, поскольку стадия образования двух >Cu=O пар из O₂ является лимитирующей стадией вместо стадии захвата CO. В качестве фактора,

оправдывающего диссоциацию O_2 с барьером 1.71 эВ, приводятся соображения о большой энергии, получаемой системой в виде теплоты экзотермической адсорбции O_2 (1.84 эВ) [649], хотя возможность аккумулировать данный эффект на требуемой координате реакции (по существу, на связи О-О) не объяснялась. Оба пути адсорбции О₂ (до диссоциации) характеризуются чрезвычайно высокими теплотами (1.84 и 1.28 эВ), для которых не приводится разумной интерпретации. Обычные величины дифференциальной теплоты адсорбции О₂ составляют 3-5 ккал/моль или 0.13-0.22 эВ [419]. Стадия диссоциации O₂ рассматривалась, к сожалению, на цеолите Сиβ [649], для которого нет данных о проведении карбонилирования спиртов. Геометрия положения Cu⁺¹ была проведена в реагенте на том же 6R-фрагменте цеолита и отвечает экспериментальным данным EXAFS при координации катиона 2.7, полученной для другого цеолита CuZSM-5 [651]. Энергия активации отдельных стадий определялась с использованием линейных алгоритмов поиска переходных состояний (ПС), которые требуют корректировки методами внутренней координаты реакции (intrinsic reaction coordinate, или IRC) или корректируемой упругой ленты (nudged elastic band, или NEB).

Второй механизм с КМИ исходит из легкости диссоциации метанола и образования метоксигрупп. Это легко подтверждается расчетом для Cu^{+2} , когда есть два атома Al в фрагменте, так что протон может перейти на второй кислородный атом Si–O–Al типа, но не очевидно для Cu^+ , расположенного возле единственного атома Al. В случае Cu^+ такая реакция должна сопровождаться "кинетической" стабилизацией продуктов, когда протон успевает мигрировать на удаленный центр (>5 Å), затрудняя рекомбинацию метанола. По этой схеме атака CO по метокси-группе приводит к образованию КМИ. Он участвует в реакции со второй молекулой метанола на следующем этапе. Обе теоретических работы, выполненные в рамках указанного механизма и более представительных моделей (30T или 31T) изолированного кластера, привели к разумным величинам энергии активации около 15 ккал/моль [636], [650].

Проблему для обоих типов механизмов (М-интермедиатов и КМИ) составляет обоснование окислительно-восстановительной схемы процесса с учетом захвата кислорода и изменением степени окисления меди. Поэтому решение [636], [650] в пользу механизма через КМИ нельзя считать окончательным.

Экспериментальные данные [635], [644], [637], [648], показали, что и при подаче СО без кислорода (но с предварительной подачей смеси СН₃OH/O₂ и удаления в потоке Не всех слабо адсорбированных частиц) реакция продолжается с меньшим выходом. Кинетический порядок О₂ на цеолитах согласно расчётам Белла близок к нулю (рис. 10с, 11с, 12с из [639]) в отличие от первого порядка для жидкофазных процессов в солях меди (рис. 13с из [630]). Такой кислород может участвовать в виде уже известных одноцентрового (CuO_x) и двухцентровых CuOxCu, x = 1-2, CuCO₃Cu или новых образований. Первым из соединений этого ряда для получения ДМК в реакции с СО Саегюсой и колл. [629] было предложено Cu(OCH₃)₂Cu, но механизм этой реакции не был теоретически исследован. Экспериментальные данные, полученные группой из университета Ростока, показали образование формиатов [637], [648], ИК-спектры которых близки к спектрам карбонатов. Вероятно, что кластер CuO₂Cu может окислить CO до CuCO₃Cu, активность которого также должна быть оценена в реакции с метанолом. Формально карбонат может образоваться и на одном катионе, и, более вероятно, в форме гидрокарбоната, а затем участвовать в реакции. Инертность CO₂ является серьезным препятствием, и его перевод в карбонатную форму в цеолите может оказаться более рациональным решением для повышения реакционной способности. Корреляция между содержанием бидентантных карбоната и гидрокарбоната на ZrO₂ с её каталитической активностью была обнаружена в реакции между CO₂ и CH₃OH [652]. Авторы [637] указывали на участие кислорода каркаса в виде CuOx, однако, форма участия биядерного кластера CuOxCu, x = 1 - 12, выглядит более вероятной [588], [583], учитывая высокое содержание меди [637], [648].

4.1.5 Выводы по литературному обзору главы 4

Кластеры ЩЗ металлов, Си и Zn состава $L_2MeO_XMeL_2$ до X = 2 активно используются в органическом синтезе, как правило, с бидентантными лигандами L, причём другие группы могут выполнять роль атомов кислорода (H, OH, S, Te, OCH₃, N=CRR', CR=NR", ...). Оксакластеры с фрагментами MgOMg, содержащие до 10 атомов Mg были теоретически предсказаны как часть плоских фрагментов минерала бруцита на основе $Mg(OH)_2$ [597]. Обсуждались кислотно-основные свойства MeO_XMe в ЩЗ цеолитах [6], [7]. Относительно их окислительной активности известно фото-инициируемое [653] и термо-инициируемое [653], [654] или и фото- и термо-инициируемое одновременно [627] окисление углеводородов, предположительно за счёт влияния высокого электрического поля на скорость выделяемого молекулярного синглетного кислорода [626] или стабилизацию этим полем реакционных комплексов [655], возможно, с переносом заряда.

Кластеры CuO_xCu, X = 1-2, были обнаружены в целом ряде систем [583], [587], [588], [589] и теоретически изучены как в цеолитах [590], [656], так и в биологических системах [619], [593], [594], [595], [596]. Основное спиновое состояние биядерного кластера CuO_xCu, X = 1-2, зависит от геометрии комплекса [590]. ЭПР данные не позволяют говорить об основном триплетном состоянии CuO_xCu, X = 1-2, Me = Cu, в цеолитах. Из данных на CuZSM-5 следует, что при росте Cu/A1 > 0.2 перестаёт увеличиваться ЭПР сигнал от Cu²⁺, что может быть обусловлено связыванием Cu²⁺ именно в синглетные кластеры CuO_xCu, поскольку более высокие оксидные образования (CuO)_n появляются при Cu/A1 > 0.5 [589].

Варианты схемы окислительного карбонилирования (ОК) состоят из двух этапов с образованием на первом этапе метоксида меди [630], [635] с последующим превращением в монометилкарбонат меди [644] или КМИ [630], [635] при атаке первой молекулы CH₃OH. На втором этапе продукты первой стадии реагируют с СО. Как результат на сегодня, механизм остаётся невыясненным, как и выбор промежуточных продуктов между монометилкарбонатом [644], [648] или карбометоксидом меди [635]. Предлагаемого в [635], [648] образования формальдегида не было обнаружено ни спектроскопически (во всех указанных работах), ни хроматографически [637], что может быть следствием его быстрого превращения в метилформиат или глубокого окисления до СО₂. В традиционных условиях синтеза ДМК при окислении СО на кластере CuO₂Cu согласно [637], [648] образуется карбонат. В пользу данного механизма указывает и существование трёхядерного карбоната, синтезированого из CO₂ и Cu(II) только с лигандами на основе бипиридинового производного [612] или вместе с перхлоратными лигандами [657]. В данной главе мы рассмотрим "карбонатный" механизм

окислительного карбонилирования (ОК) метанола через его атаку по биядерному карбонату CuCO₃Cu.

Предложенный для жидкой фазы механизм ОК через биядерные кластеры типа >Cu(OCH₃)₂Cu< [629] может протекать через образование производных >Cu(OH)₂Cu<, ранее стабилизированных в CuMOR [580] и CuZSM-5 [658] цеолитах. Фрагменты >Cu(OH)₂Cu< могут быть продуктами реакций с участием стабильных кластеров CuOCu и CuO₂Cu. Образование в CuZSM-5 >Cu(OH)Cu< рассматривается на вероятной стадии окисления метана [589]. Альтернативная схема ОК через кластеры >Cu(OCH₃)₂Cu< [629] будет также рассмотрена в данной работе.

4.2 Окисление на на биядерных кластерах

4.2.1 Методы расчётов

Для DFT моделирования с ПГУ применялся пакет VASP [491], [492]. Оптимизация геометрии цеолита проводилась в три этапа: 1) оптимизировалась энергия системы варьированием фракционных координат при фиксированных параметрах ячейки; 2) при одновременной оптимизации фракционных координат и параметров ячейки; 3) при фиксированных параметрах ячейки. В результате определялись равновесные положения атомов и размеры ячейки. Использовались обменно-корреляционные функционалы в обобщенно-градиентном представлении плотности PW91 [489], PBE [659]. PAW псевдопотенциалы [490] применялись для описания электрон-ионного взаимодействия, валентные электроны описывались в базисе плоских волн при верхней кинетической энергии электронов 500 eV. Основная часть результатов для относительно большой ячейки NaX получена в Гточке обратного *k*-пространства. Методы DFT-D2 [73], DFT-D3 [660], [661] использовались для учета дисперсионных поправок энергии. Для моделирования профиля химической реакции применялось свободно распространяемое приложение VTST, разработанное группой из Университета Texaca [493], [662]. Для расчёта бейдеровских зарядов с пакетом VASP использовалось приложение этой же группы [495]. Для расчёта ЭПЛ в критических точках (КТ) связей катионов Ме с атомами кислорода в рамках нейтральных и заряженных кластеров 8R и

6R+4R, КТ определялись с применением бейдеровского AIMALL анализа [663], реализованного в пакете GAUSSIAN. С его же помощью была оптимизирована геометрия кластеров.

4.2.2 Карбонатный механизм карбонилирования метанола

Группой Рихтер было предположено, что карбонаты меди участвуют как катализаторы карбонилирования метанола [648]. Одна из возможностей обсуждать данный механизм с участием карбонатов в рамках традиционной схемы процесса ОК метанола (4.1) предполагает, что СО может легко превратиться в карбонат в условиях реакции. Такая стадия была нами проверена (рис. 4.1) в рамках подхода с периодическими граничными условиями (ПГУ) на CuO₂Cu, локализованном над фрагментом 8R-окна на "дне" основного канала CuMOR (рис. 4.1) и над MgO₂Mg в канале MgPHI [40] (рис. Г1).

Продукт реакции окисления СО на CuO₂Cu был охарактеризован на B3LYP/6-31G* и PBE/PAW уровнях теории. Симметричная и асимметричная частоты карбоната составили на B3LYP/6-31G* уровне [663] 1626.6 and 1399.4 см⁻¹ (или в виде расщепления полос BS = 1626.6 - 1399.4 = 227.2 см⁻¹) с большей интенсивностью пика асимметричного колебания (1399.4 сm⁻¹). PBE/PAW расчёт [491], [491] привёл к близким величинам 1584.9 и 1340.8 см⁻¹ (BS = 244.1 см⁻¹), которые, с другой стороны, хорошо совпадают с экспериментальными полосами 1580 и 1354 см⁻¹ (BS = 226 см⁻¹) [637], относимыми к формиатам, или 1590 и 1369 cm^{-1} (BS = 221 см⁻¹) в более поздней работе той же группы [648]. Именно с присутствием последних пиков образующихся хемосорбированных соединений, не десорбирующихся при откачке и состав которых не установлен, авторы [637] связывали активность в образовании ДМК (рис. 10 в сс. [637]). Оба рассчитанных BS занижены по сравнению с экспериментальной величиной 270 см⁻¹, относимой к карбонатам, но следует учесть, что карбонаты практически во всех ИК спектрах показывают несколько пар симметричных и асимметричных колебаний, обусловленных, по-видимому несколькими устойчивыми формами в разных катионных позициях.

Барьеры 15.3 и 15.6 ккал/моль при использовании локального LDA-CA и градиентного PW91 функционалов в MgPHI, соответственно. Более высокие барьеры 35.5 ккал/моль и 34.9 ккал/моль были рассчитаны с кластерными 8R (расширенная 8R модель с OH замыкающими группами вместо H) и 6R+4R моделями MgO₂Mg на B3LYP/6-31G* уровне [41]. Более чем двукратное различие барьеров объясняется качественно разной структурой реагентов, оптимизированной в обоих подходах (рис. Г5а, г). Если в кластерной модели реагентов (REA) молекула СО удалена от MgO₂Mg (рис. Г5а и расстояние С2...О98 в табл. Г3), то на центре в MgPHI модели СО встраивается в одну из связей Mg-O (рис. Г5а, г) и становится очень близкой к геометрии ПС (табл. Г3). Наименьшая величина энергии активации 15.6 ккал/моль, полученная с GGA методом, была проверена при сравнении симметричного и асимметричного пути реакции, которые отвечают сохранению и нарушению симметрии MgPHI (рис. Г1). Протекающие в первом случае параллельно две реакции на двух MgO₂Mg кластерах на расстоянии между самыми близкими атомами разных кластеров Мд...Мд около 5 Å в одной ЭЯ не показали изменения энергии активации вследствие возможного синергизма (барьер ровно в 2 раза больше, чем при последовательном протекании двух реакций окисления СО (рис. Г1). Большая разница в барьерах реакции несомненно обусловлена разной стабилизацией переходного состояния. СО имеет разные знаки в ПС: 0.08 на уровне расчёта с ПГУ и -0.13 е в кластерном расчёте [40]. На тех же уровнях два О атома кластера получают общий заряд -0.33 е и отдают 0.18 е, соответственно. В случае окисления СО над CuO₂Cu в CuNaY барьер имеет промежуточное значение 23.94 ккал/моль. Эта величина очень близка к полученной в кластерном расчёте с ZnO₂Zn(8R) на B3LYP/6-31G* уровне 23 ккал/моль, несущественно изменяющейся при расширении 8R кластера (22.2 ккал/моль) или переходу к 6-311++G** базису (21.9 ккал/моль) [42]. (Все кластеры в моделях с ПГУ были построены из обменных катионов без использования избытка и превышения обменной ёмкости цеолитов.) Эта энергия (23.94 ккал/моль) выше, чем определяется лимитирующей стадией на других цеолитах CuY, где были получены экспериментальные энергии активации (14.80 ккал/моль на CuY [647] и 11.70 ккал/моль на CuZSM-5). Но мы допускаем варьирование этой величины между формами, а также, что величина энергии может быть понижена при более
детальной оптимизации положения CuO₂Cu в начальном положении при других функционалах DFT. В пользу участия карбонатов указывало и согласие ИК спектров, рассчитанных нами на PBE/PAW уровне с ПГУ (1585 – 1341 = 244 см⁻¹) с измеренными экспериментально (226 см⁻¹ [11], 1585 – 1354 = 221 см⁻¹ [648]) и отнесенными ранее к формиату. В лучшем соотношении с экспериментом было получено расщепление частот симметричного и асимметричных колебаний карбоната в рамках кластерного (8R) расчёта на B3LYP/6-31G* уровне (227.2 см⁻¹ = 1626.6 –1399.4 см⁻¹). Поэтому нами были рассчитаны две стадии атаки двух молекул CH₃OH (рис. 4.2 и Г2).



Рис. 4.1. Координата (Å) реакции окисления СО на Cu₂O₂ в CuMOR на PBE/PAW уровне теории в рамках решения с ПГУ. Точки рассчитаны сiNEB [493], линия – аппроксимация. Атомы С, О, Аl, Si, Cu обозначены коричневым, красным, фиолетовым, желтым и синим цветами, соответственно. Реагенты, ПС и продукты показаны на вставках слева направо.

Было показано, что лимитирующим является этап атаки первой молекулы на стадии «а-е» с энергией активации $E^{\#} = 38.92$ ккал/моль (1.69 eV) с B3LYP/6-31G* и 28.13 ккал/моль на PBE/PAW уровне теории (табл. 4.1). Эту умеренную величину мы получаем благодаря промежуточному состоянию «а», которого можно достичь через меньший барьер 14.71 ккал/моль (0.62 eV) из более стабильного «а0» (Рис. 4.2). в рамках кластерной модели нам не удалось заметно снизить величину барьера на стадии «а-е», хотя понижение энергии интермедиатов оказалось очень

существенным (до 30 ккал/моль для случая «е» с функционалом LC-wPBE [664-666]. Энергия активации достигла минимального значения с ЭТИМ же построенным с акцентом на более функционалом, аккуратное описание кулоновских членов. Переход к более насыщенному базису TZVP при расчёте TS «а-е» не привёл к понижению барьера. но варьирование функционалов DFT не позволило добиться экспериментальной величины барьера на первой стадии (рис. 4.3). Барьер при атаке второй молекулы (рис. Г2) по карбонату меди ниже, чем на первой стадии (рис. 4.2). Периодический (с ПГУ) расчёт привёл к существенно меньшему барьеру 28.13 ккал/моль (CuMOR) по сравнению с кластерным вариантом (38.92 ккал/моль). Наличие значительного барьера указывает на существенное превышение экспериментальной величины для реакции ОК метанола на CuY (14.80 ккал/моль [639]) и барьера захвата СО (23.94 ккал/моль, рис. 4.1), рассчитанного для данной системы. Как результат, данные расчёта не подтверждают участие карбонатов в форме, образование которой из СО может быть лимитирующей стадией ОК метанола.

Табл. 4.1. Изменения энергии реакции (Δ U, ккал/моль), энергия активации (E[#], ккал/моль) и мнимые частоты переходных состояний (ω , см⁻¹) для реакций CH₃OH и карбоната в 8R кластере на B3LYP/LANL2DZ(Cu)/6-31G*(C, Si, Al, C, O, H) уровне или в CuMOR на PBE/PAW уровне. Соответствующие модели представлены на рис. 4.2, Г2.

Reaction	8R			MOR		
	ΔU	$\mathrm{E}^{\#}$	ω	ΔU	$E^{\#}$	ω
a0-a	14.25	14.71	21.3 <i>i</i>	14.65	-	-
a-e	10.11,	38.91,	1628.9 <i>i</i> ,	9.92	28.13	1372.2 <i>i</i>
	14.05 ^{в)}	42.94 ^{в)}	1629.0 <i>i</i> ^{в)}			
e-b	-11.64	11.24	327.4 <i>i</i>	-11.53	7.61	98.2 <i>i</i>
h0-e2	3.59	13.09	618.6 <i>i</i>	1.82	15.59	439.8 <i>i</i> ,
						$429.5i^{a}$
e2-g2	5.21	9.80	290.5 <i>i</i>	-	-	-
e2-e5	-	-	-	3.23/19.60	55.64/3.34	585.5 <i>i</i> /70.0 <i>i</i>
e5-g3	-	-	_	20.60^{6}	16.04^{6}	$211.5i^{6}$
e1-g3	-	-	-	30.12^{6}	3.99^{6}	154.0 <i>i</i> ⁶⁾

^{а)} с учётом дисперсионных поправок по сс. [73];⁶⁾ в протонированной форме с последующим переносом протона;^{в)} для геометрии «a4b» реагента (рис. Г2)



Рис. 4.2. Геометрии реагентов (a0), переходных состояний (TS), интермедиатов (a, e, b) и продуктов (h, h0) атаки первой молекулой CH₃OH по карбонату меди, оптимизированные на уровне B3LYP/6-31G*. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 4.1, Н обозначен серым цветом. Изменения энергии реакции (ккал/моль) показаны возле каждого состояния относительно энергии реагента a0 (физисорбированный метанол).



Рис.4.3 Изменения энергии (ккал/моль) реагентов (а), переходных состояний (TS(a-e)), интермедиатов (e, e2, b) реакции карбоната меди с первой молекулой CH₃OH и продуктов (g1) реакции со второй молекулой CH₃OH, оптимизированные с функционалами DFT (B3LYP [667], B96D [73], LC-wPBE [73], M06L [668], HSEh1PBE [669], wB97XD [670] и TTSHp [671]) и базисом 6-31G*. Геометрии а, TS, e, b показаны на рис. 4.2, геометрии e2, g1 показаны на рис. Г2 Приложения.

4.2.3 Теоретическое моделирование схемы Саегюсы синтеза диметилкарбоната на биядерных кластерах меди в цеолитах NaCuX

Модель реакции СО с кластерами Cu(OCH₃)₂Cu (4.4), представлена на рисунке 4.4), образующими в результате последовательных реакций биядерного оксокластера меди с молекулами метанола (4.2)-(4.3). Данные реакций (рис. ГЗ) были смоделированы на аналогичном уровне теории, параметры реакций с разными функционалами представлены в табл. Г1. Сама реакция (4.4) была предложена по экспериментальным данным реакции с участием CuCl в жидкой фазе [629], но до сих пор не проверялась теоретически. Следует отметить, что в механизм в жидкой фазе (первый порядок по O_2 в экспериментальной кинетической схеме) может отличаться и лимитироваться на других стадиях, поскольку на всех цеолитах [639] наблюдается нулевой или близкий к нему порядок по O_2 . Следующая цепочка реакций была исследована:

$$\{Cu(OH)_2Cu\}Z + CH_3OH \rightarrow \{Cu(OCH_3)(OH)Cu\}Z + H_2O$$

$$(4.2)$$

$$\{Cu(OCH_3)(OH)Cu\}Z + CH_3OH \rightarrow \{Cu(OCH_3)_2Cu\}Z + H_2O$$

$$(4.3)$$

$$\{Cu(OCH_3)_2Cu\}Z + CO \rightarrow \{Cu(CH_3OCOOCH_3)Cu\}Z$$
(4.4)

$$\{Cu(CH_3OCOOCH_3)Cu\}Z \rightarrow CH_3OCOOCH_3 + (2Cu)Z$$
(4.5)

$$\{CuOCu\}Z + CH_3OH \rightarrow \{Cu(OCH_3)(OH)Cu\}Z + H_2O$$

$$(4.6)$$

$$(2Cu)Z + \frac{1}{2} {}^{3}O_{2} \rightarrow \{CuOCu\}Z$$

$$(4.7)$$

Чтобы закмкнуть каталитический цикл следует оптимизировать все возможные интермедиаты серии реакций (4.2-4.7) по схеме:

$$\begin{array}{cccc} CH_{3}OH & CH_{3}OH \\ \{Cu(OH)_{2}Cu\}Z \xrightarrow{\rightarrow} \{Cu(OCH_{3})(OH)Cu\}Z \xrightarrow{\rightarrow} \{Cu(OCH_{3})_{2}Cu\}Z \\ H_{2}O & CH_{3}OH & (4.6) \\ \{CuOCu\}Z \xleftarrow{O_{2}} 2CuZ \xleftarrow{(4.5)} \{Cu(CH_{3}OC(O)OCH_{3})Cu\}Z \end{array}$$
(4.8)

где номера реакций даны под стрелками. Кроме последовательных атак CH₃OH на $\{Cu(OH)_2Cu\}Z$ (4.2-4.3), для первого $\{Cu(OCH_3)(OH)Cu\}Z$ кластера есть и дополнительная возможность образования по (4.6). Для моделирования реакций (4.2)-(4.4) использовался метод ciNEB [493,494] на уровне теории функционала плотности (DFT) с периодическими граничными условиями (ПГУ) на цеолите NaCuX на уровне PBE [525] и PBEsol [672] с различными методами учета ван дер Ваальсового взаимодействия (Табл. 4.2, Г1). Попытка построить аналогичную схему OK на NaCaY привела к увеличению барьера реакции (рис. Г4).

Табл. 4.2. Изменение энергии (Δ U, ккал/моль), барьер (Е[#], ккал/моль) и мнимая частота переходного состояния (-*i* ω , см⁻¹) реакции (4.4), рассчитанные на РВЕ и РВЕsol уровнях с D2, D3 и D3(ВJ) поправками в оценке ДЭВ.

Метод	$\mathrm{E}^{\#}$	ΔU	- <i>i</i> ω
PBE	12.68	-70.56	85.5
PBEsol	13.61	-72.64	99.0
PBE-D2	16.37	-59.49	169.1
PBE-D3(BJ)	11.76	-62.72	70.0
PBE-D3	11.76	-63.55	67.6
Эксперимент	14.80	-	-
[647]	11.70		
	257		



Рис. 4.4. Энергия (ккал/моль) вдоль координаты реакции (Å) атаки (а) первой и (б) второй молекул CH₃OH по Cu(OH)₂Cu (4.2-4.3) в цеолите CuNaX на PBE/PAW уровне [576]. Геометрии реагентов, переходных состояний, интермедиата показаны стрелками. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 4.2.



Рис. 4.5 Бейдеровские атомные объёмы V (Å³) атомов меди, участвующих (незаштрихованные символы) или неучаствующих (заштрихованные символы) в реакционном центре в положениях SIII (штриховаая линия, кружки) и SII (штрих-пунктирная линия, треугольники) относительно бейдеровских атомных зарядов Q (е) на трёх стадиях (REA, TS, PRO) реакции (4.4) в CuNaX на PBE-D2/PAW уровне. Точечные линии ограничивают область объёмов для атомов в SII положениях (кроме Cu168). Положение всех атомов меди показано на рис. 4.5 и Г6.

В работе было проведено моделирование стадий (4.2)-(4.4) окислительного карбонилирования (ОК), оно подтвердило, что лимитирующей является стадия (4.4) добавления СО, а рассчитанная энергия активации была близка к экспериментальной [576]. Мы полагаем, что данная схема может корректно карбонилирование описывать окислительное при достаточно большой концентрации меди, когда могут формироваться кластеры из меди и кислорода [576]. Относительно большие теплоты процесса (4.4) (рис. 4.4) требуют дополнительной работы с возможными интермедиатами, для того чтобы довести каталитический цикл (4.8) до более реальных теплот на отдельных этапах. Однако, такая оптимизация схемы целесообразна после анализа роли трёх- и полиядерных кластеров более высокого порядка, как Cu₃O₃ [611] и Cu₄O₄ [614], особенно, если принять во внимание существенные отличия свойств трёхядерных кластеров в ферментах (лакказа) по своим свойствам от биядерного фрагмента [595].

Важную информацию относительно пространственного характера перераспределения ЭПЛ в процессе реакции (4.4) представляет рис. 4.5 (и рис. Г6 для описания положения всех атомов на рис. 4.5). Отметим очень узкие интервалы изменения объёмов всех пяти атомов меди (менее 5 Å³) и небольшие изменения зарядов у трёх атомов из пяти (в пределах 0.05 е для обоих атомов Cu169, Cu170 в положении SIII и менее 0.03 е для Cu165). Объёмы атомов Cu169, Cu168, участвующих в реакции, минимальны вследствие того, что ЭПЛ сильно сжата. Только у атома Cu168 изменение заряда (-0.192, -0.209, -0.213 е с PBE, PBEsol, PBE-D2, соответственно) после развала реакционного центра Cu168(OCH₃)₂Cu169 И сохранении ДМК на Cu169 (рис. 4.4) существенно и указывает на возможное изменение степени окисления с +2 до +1. Абсолютное рассчитанное изменение кажется небольшим, но для переходных металлов такое варьирование заряда (-0.2 е) может служить подтверждением качественного перехода, чему была посвящена дискуссия [673], [674]. Полная картина перераспределения заряда включает и необычно большую (по данным масштабам) передачу плотности на удалённый Cu162 (-0.09 e), который отделён от ближайшего к нему атома Cu168 реакционного центра расстоянием около 9.2 Å, хотя вместе они образуют последовательность с Cu170 в середине (Cu162...Cu170...Cu168), разделённую звеньями ~5.2 и ~5.3 Å.

Данное поведение «V-Q» (рис. 4.5) сохраняется и при других ПФП подходах [576] и указывает на коллективный эффект в процессе образования ДМК.

4.3 Рост щелочно-земельных катионных кластеров в реакциях с О₂. Окисление СО.

Рост «кислородной части» частиц MeO_XMe из MeOMe был нами рассмотрен с участием триплетного O₂. Для оценки эффекта образования кластера X > 1 была использована формальная реакция с триплетным ³O₂ (4.9) на кластерном и периодическом уровнях:

$$(MeO_{X-1}Me)Z + \frac{1}{2} {}^{3}O_{2} \rightarrow (MeO_{X}Me)Z$$

$$(4.9)$$

Она же была использована для оценки максимальных «термодинамически разрешённых» размеров кластера MeO_XMe с катионами ЩЗ металлов, Zn и Cu. Нами было показано на уровне кластерного и ПГУ расчёта, что они могут участвовать в экзотермическом захате триплетного O_2 , увеличиваясь до Ca- O_4 -Ca в случае Ca. Попытка построения изолированной циклической молекулы O_4 привела к менее стабильному образованию с эндотермической энергией образования, оцененной в интервале от 82.5 ккал/моль (CCSD/DZP [675]) до 100 ккал/моль (CISD/DZP [676]) по отношению к двум O_2 [675]. В присутствии катионов Ca образующийся комплекс ближе по геометрии к двум O_2 (табл. Г2). Для всех *X* наблюдалась большая (по абсолютной величине) теплота реакции (4.9) с 6R+4R кластером (FAU тип), чем для 8R кластера (MOR тип). Кроме случая Ca₂O₄, расстояния Ca...Ca больше в кластере 6R+4R cluster по сравнению с 8R (MOR). Это более короткое расстояния Ca...Ca может быть причиной более напряжённой геометрии и меньшей стабильности Ca₂O_X(8R) по сравнению с Ca₂O_X(6R+4R) для всех *X* кроме *X* = 1.

На рис. 4.5 представлены теплоты отдельных стадий для схемы с ПГУ (PW91/PAW) в цеолите CaMOR. Неболшой эндотермический эффект виден только на стадии получения CaO₃Ca из CaO₂Ca, хотя отрицательным является эффект образования CaO₃Ca из CaOCa. Вместе с их потенциальной ролью источников

синглетного ¹O₂, они являются окислителями, напр. в реакции с СО, которую превращают в карбонаты (часть 4.2.2, табл. 4.3):

$$(MeO_XMe)Z + CO \rightarrow (MeCO_{X+1}Me)Z$$
(4.10)

Экспериментально подобная активность ЩЗ форм (Ca₅Na₂A, Mg₄Na₄A) и Co₄Na₄A была обнаружена при RT условиях, хотя при пассивном Na₁₂A окисление CO проходило и на Li₄Na₄A [677]. При 150 K на Na₁₂A и Ca₄Na₄A были также найдены признаки образования CO₂, а для Na₁₂A в интервале 180-220 K был оценен и барьер реакции в 12 кДж/моль, в которой O₂ имеет нулевой порядок, хотя его подача ускоряет реакцию. Позже данная группа обнаружила более высокую активность Ni₂Na₈A (при RT, без O₂) и пассивность Cu₃Na₆A, а для Co₄Na₄A была сделана оценка более высокого нижнего температурного предела (523 K в противоречии с RT условиями ранее [677]), когда продукты реакции были определены по полосе CO₂ или карбонатов. Для форм ЩМ можно лишь предположить сохранение избытка катионов Li после обмена и их превращение в оксидную импрегнированную (допированную) форму [677].

Табл. 4.3. Барьер ($\Delta E^{\#}$) и изменение энергии (ΔU , ккал/моль) реакции Ca₂O_X(8R) + CO \rightarrow Ca₂CO_{X+1}(8R), теплота адсорбции CO (ΔE_{CO}), и теплота адсорбции CO₂ ΔE_{CO2} на меньшем (S) или большем (L) Ca₂O_X(8R) кластерах рассчитанные на B3LYP/6-31G* или B3LYP/6-31G* (Si, Al, O, C, H)/LANL2DZ(Ca) (*ps*) уровнях. Все величины в ккал/моль.

Параметры	X = 2			X = 3		
	S/ps	S/6-31G*	L/6-31G*	S/ps	S/6-31G*	
$\mathrm{E}^{\#}$	31.5	35.7	33.2	29.4	32.4, 19.7 ^{a)}	
ΔE_{CO}	12.7	13.4	13.0	11.5	12.4, 15.1 ^{b)}	
ΔU	108.1	106.9	108.2	73.5	$72.3, 78.9^{\mathrm{a}}, 68.9^{\mathrm{b}}$	
ΔE_{CO2}	74.4	74.5	75.1	22.4	20.4, 25.7 ^{b)}	

^{а)} на PW91PW91/6-31G* уровне; ^{b)} на MP2/6-31G* уровне.



Рис. 4.5 Оптимизированные структуры кластеров CaO_xCa (X = 1 - 4) в основном канале цеолита CaMOR и теплоты реакций CaO_{x-1}Ca + ½ ³O₂ \rightarrow CaO_xCa (ккал/моль, возле стрелок) как рассчитано на уровне PDFT/PW91 теории с пакетом VASP5.2. Кластеры CaO_xCa показаны в эллипсах. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 4.2, Ca – зелёный.

Изменения параметров реакции (4.10) несущественны при расширени изолированного кластера от модели S (замыкающие H атомы на 8R кольце) до более широкой L (замыкающие OH группы на 8R кольце) (табл. 4.3). Детали процедуры расширения модели с учётом геометрии цеолита описана в части Г1.1. Образующийся CO₂ безбарьерно связывается в карбонат (рис. 4.66, в) с особенно большими теплотами хемосорбции для X = 2 (рис. 4.66, табл. 4.5). В случае X = 3 (рис. 4.6в, табл. 4.5) стерические затруднения выгодной ориентации карбоната уменьшают данный эффект.



Рис. 4.6 Геометрии отдельной «молекулы» CaCO₃ и продуктов реакции (4.10) Ba₂CO₄(8R), на 8R кольце (а, б) или Ca₂CO₃ в цеолите CaMOR (в), оптимизированные на (а, б) B3LYP/6-31G* или (в) PW91/PAW уровнях теории [43], [518]. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 4.2. Ca (а,в) или Ba (б) обозначены зелёным.

Геометрия продуктов безбарьерной реакции для или BaO₂Ba(8R) и CaOCa(MOR) показана по результатам кластерного расчёта на 8R кольце на B3LYP/6-31G* уровне (Рис. 4.6б) и в цеолите CaMOR на PW91/PAW уровне с ПГУ (Рис. 4.6в). В результате образуется симметричная структура, в которой один из атомов кислорода координирован к обоим катионам, а два других – только по одному из катионов (Рис. 4.6б-в). Продукты взаимодействия оксакластеров с CO₂ находят близкие структуры по классификации, предложенной в работе Д. Буски [451]. Как следует из сравнения рис. 4.6 и 4.7, три полученные структуры на рис. 4.6а-в описываются структурами III, VIII и VIII на рис. 4.7, соответственно. Активность аналогичных кластеров Cu и Zn по отношению к захвату CO₂ может понижаться и приводить к небольшому барьеру (5.18 ккал/моль) в присутствии уже одной молекулы воды на катионе (рис. 4.8)

Заметим, что из-за большого числа катионов ЩМ в моделях с ПГУ при низких модулях, их конфигурация вокруг карбоната не имеет точного совпадения со схемами на рис. 4.7. Например, для случая положения карбоната над позицией NaII в NaX, следует дополнить конфигурацию VIII третьим катионом до симметричной конфигурации в плоскости аниона и один (NaII) добавить над плоскостью (над атомом С). Ограничивая число катионов ЩМ в моделях изолированного кластера, можно найти аналогии в координации карбонатов со схемами рис. 4.7, как и для карбонатов в ЩЗ формах при наложении ПГУ.



Рис. 4.7 Классификация геометрии карбонатов по Буске [451]. О и С атомы показаны незаштрихованными и заштрихованными кружками. Катионы помечены как М.



Рис. 4.8 Геометрии и относительные энергии (ккал/моль) реагента (а), переходного состояния (б) и продукта (в) реакции CuOCu(8R) с молекулой CO₂ в присутствии воды на B3LYP/6-31G* уровне. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 4.2.

Большое число оптимизированных структур продуктов реакции (4.10) кластеров с СО (модели с ПГУ и изолированного кластера) было проанализировано в координатах, предложенных автором работы. Расщепление полос асимметричного и симметричного валентных колебаний CO_3^{-2} и HCO_3^{-} групп (BS = $|v_{sym} - v_{asym}|$) было изучено относительно разных переменных, из которых наиболее

удачной оказалось суммарное отклонение длин трёх связей |С-О| группы от среднего значения |С-О|_{aver}

$$\delta = \Sigma_{i=1-3}(||\mathbf{C} - \mathbf{O}|_i - |\mathbf{C} - \mathbf{O}|_{aver}|) \tag{4.11}$$

где $|C-O|_{aver} = (\Sigma_{i=1-3}|C-O|_i)/3$. Обработки данных, полученных с разными методами или для разных систем (цеолитов, кластеров 8R или 6R+4R) привели к высоким коэффициентам корреляции (0.97-0.998 [518]) и, что более важно, к близким зависимостям для разных методов расчёта. Отдельной аппроксимации потребовали лишь системы с ГК (рис. 3.8). Универсальность выражения:

$$BS = a + b \times \delta \tag{4.12}$$

где параметры $a = 0.47 \text{ cm}^{-1}$ и $b = 2847.5 \text{ cm}^{-1}$ /Å (сплошная линия на рис. 4.9) были подогнаны для группы карбонатов в цеолитах X и A на PBE/PAW уровне, была BS величинах природных карбонатов, для которых есть проверена на экспериментальные данные и по геометрии (δ), и по расщеплению полос. Результаты проверки (табл. 4.4) указывают на хорошее совпадение BS_{ехр} с экспериментом BS_{exp}, и лишь в одной структуре (шортит) из 6 ошибка составляет более 74 % (все остальные меньше 23 %). Результат можно считать хорошим, поскольку хотя все δ были получены единым методом, как и все $\mathrm{BS}_{\mathrm{exp}}$, но образцы брались источников. Универсальность зависимости (4.12)ИЗ разных подтверждается, и её хорошим совпадением с BS для молекул с двумя ковалентными связями - двух изомеров асимметричного и симметричного диметилкарбоната (ДМК) и монометилкарбоната (ММК). Изменения BS при координации изомеров ДМК по карбонильному (O_{carb}) или метокси-кислороду (O_{meth}) (показаны стрелками на рис. 4.9) также хорошо описываются данной функцией (4.12).



Рис. 4.9 Расщепление полос валентных колебаний (BS = $|v_{sym} - v_{asym}|$) (см⁻¹) изомеров диметилкарбоната (DMC) и монометилкарбоната (MMC) (DMC и MMC показаны звёздочками), гидрокарбоната в NaX цеолите (незаштрихованный треугольник вниз) и Na(6R + 4R) кластерах (незаштрихованный ромб) показаны относительно параметра асимметрии $\delta = \sum_{i=1-3}(||C-O|_i-|C-O|_{aver}|)$, где $|C-O|_{aver} = (\sum_{i=1-3}|C-O|_i)/3$ (Å). Короткой штриховой (NaX), длинной штриховой (MeMOR), пунктирной (Na(6R + 4R) кластеры) и сплошной (NaX и NaKA совместно) линиями показаны аппроксимации BS(δ) для карбонатов, оптимизированных в кластерных моделях на B3LYP/6-31G* уровне (заштрихованные ромбы), MeMOR моделях (Me = Na, K, Ca) с A1 (заштрихованные треугольники вверх) и без A1 (незаштрихованные треугольники вверх) на PW91 и LDA-CA (треугольники вниз) уровнях, в NaKA (незаштрихованные кружки) и NaX (треугольники вверх), уровне, соответственно (все аппроксимации из сс. [518]).

Табл. 4.4. Величина расщепления BS_{app} (колонка 3) полос валентных колебаний CO_3^{-2} в природных карбонатах, оцененная с экспериментальной величиной δ по данным PCA [678] (колонка 2) по аппроксимации (4.12) для $BS_{app} = a + b \times \delta$, где $a = 0.47 \text{ см}^{-1}$, $b = 2847.5 \text{ см}^{-1}$ /Å, по сравнению с экспериментальной величиной BS_{exp} [679] (колонка 4) и ошибкой $\varepsilon = (1 - BS_{app}/BS_{exp}) \times 100 \%$ (колонка 5).

Название	δ, Å	BS_{app}, cM^{-1}	BS_{exp}, cM^{-1}	ε, %
1	2	3	4	5
Хунтит	0.024	68.8	65.5	5.0
$Mg_3Ca(CO_3)_4$				
Шортит	0.044	125.8	111.6	12.7
$Na_2Ca_2(CO_3)_3$	0.017	48.9	28.0	74.6
Баритокальцит	0.047	133.8	144.2	7.2
$CaBa(CO_3)_2^{a)}$	0.015	43.2	55.5	22.2
Арагонит	0.007	20.4	22 ^{c)}	7.3
CaCO ₃ ^{b)}				

^{a)} [680]; ^{b)} [681]; ^{c)} [682]

4.4. Оценка теплового эффекта образования CO₃²⁻ из О атомов каркаса (через карбоксилатоподобные структуры)

В отличие от форм ЩМ, в которых образование карбонат-анионов происходит без нагревания [432], в ЩЗ формах образование требует нагревания до 323 К в CaA [683], [684] и BaZSM-5 [516] или выше 373К [684], как в MeY [19], [443], [434]. Низкая температура их появления часто связывается с неполным обменом Na на ЩЗ катионы, и это, возможно, случай в CaMOR [685]. Важная задача для случая дегидратированных (кальцинированных) цеолитов – это определение источника О атомов, которые участвуют в превращении CO_2 в CO_3^{-2} . В гидратированных цеолитах, этот О атом может поступать из молекул воды. Для кальцинированных (обезвоженных при отжигании) форм существуют две возможности, обсуждавшиеся в литературе [19], [446]. Атомы кислорода либо каркаса, либо оксо-частиц могут принимать участие в образовании карбонатов. Возможное участие кислорода каркаса в образовании карбоната часто упоминается в литературе (часть 3.1.3) [19], [451], [442]. Сомнения в участии каркасного кислорода высказывал Зеккина, указывая, что, в таком случае, концентрация карбонатов должна быть заметно выше из-за близости параметров разных типов О атомов каркаса, которые могли быть участниками обмена [446]. С другой стороны, на лёгкость образования карбонат-анионов из СО₂, указывает тот результат, что при окислении CO на биядерных оксачастицах $MeO_XMe(X = 2 - 3)$ в ЩЗ формах на обоих уровнях расчёта, и с кластерным подходом [43], и в периодическом случае [518], [43], продукт безбарьерно появляется в форме карбоната.

Для проверки возможности образования карбонатов с участием О атомов каркаса мы выполнили оптимизацию геометрии CO₂ в разных положениях относительно катиона Me и фрагментов 8R или (6R+4R), Me = Mg, Ca, Sr и Ba. Мы искали геометрию, в которой выигрыш в энергии при ослаблении связей каркасного кислорода с привёл бы к его участию в образовании карбоната. Такой ситуации не было обнаружено в случае обоих 8R и (6R+4R) фрагментов. Максимальное отклонение от развёрнутого угла ∠O=C=O (180°) составило 10.2° для Mg(8R) кластера [43].

Тогда была предпринята вторая попытка оценить термодинамику подобного выхода кислорода из каркаса для образования CO_3^{2-} аниона. Для этого была оптимизирована геометрия реагентов и продуктов на PBE-D3/PAW уровне с ПГУ, при условии, что участвует Al-O-Si атом из 6R или 4R (Рис. 4.6).



Рис. 4.6. Геометрия и относительные энергии (эВ) CO_2 реагента (а) и CO_3^{-2} продуктов из CO_2 с О атомом из 6R (б) или 4R (в) колец $Na_4Ca_{10}Y$, оптимизированного на PBE-D3/PAW уровне. Отсутствующий О атом в каркасе показан кружком.

Нами был выбран цеолит $Na_4Ca_{10}Y$, в котором Na и Ca занимают SI (в D6R) и SII (в суперполости) позиции, соответственно, и экспериментально доказано образование карбоната при нагревании около 150°С [17]. Отметим, что при деалюминировании НҮ в первую очередь разрываются связи Al-O в окне 4R [528], хотя в данной модели разрушение каркаса по этому месту приводит к чуть большему эффекту (6.69 эВ), чем по 6R (6.50 эВ). Независимо от места О атома (из 6R или 4R), используемого для получения CO₃, большой эндотермический эффект (более 6 эВ) логически не требует расчёта энергии активации, которая будет только больше данной величины. Поэтому данный процесс участия каркасного кислорода в образовании аниона CO_3^{2-} можно рассматривать как нереализуемый при данных условиях. Альтернативная оценка может формально понизить эту величину, если провести параллельную атаку водой по Si с образованием силанольной группы ≡Si-OH (и тем же 3-координированным Al или ≡Al-OH), но сигнал не изменяется в подобных процессах, а РСА анализ указывает на сохранение параметров решетки и кристалической структуры при обмене [17]. Обработка MgY при 400°C CO₂ приводит к изменению ОН полос ряда групп, но сигнал силанольных групп (обычно относят к 3740 см⁻¹) остаётся без изменений [17]. После удаления СО₂ при 500°С все полосы восстанавливаются, что указывает на обратимость изменений. Такая обратимость вряд ли может распространяться на образовавшиеся

силанольные группы, если преположить, что их сигнал оказался отличным от 3740 см⁻¹. Тем самым, можно поддержать концепцию, предложенную Пери [16], Фрипья и др. [18] относительно обмена ¹⁸O/¹⁶O между C¹⁸O₂ и цеолитом через карбонатные группы, в которые могут попадать не прочно удерживаемыми каркасные ¹⁶O атомы, а другие. Источником этих атомов может быть вода [19] и O атомы би- и полиядерных кластеров [43]. Хотя именно Иттерховеном и др. была поддержана идея структуры MeOMe, Me = Ca, Sr, Ni, [24], но в более поздней работе Иттерховен и др. не рассматривали эти группы как источник кислорода [19].

4.5 Выводы по результатам главы 4.

1) Найдено, что оксидные кластеры MeO_xMe щелочноземельных металлов (ЩЗМ), X = 1 - 4, могут экзотермически захватывать молекулярный кислород с превращением в MeO_{X+n}Me [40–42]. В случае Me = Ca эндо- или экзотермичность отдельных стадий более глубокого окисления до Ca₂O₄ зависит от типа цеолита FAU или MOR выбранного для него кластера. Стабилизация кластеров MeO_xMe, X = 1 - 4, Me = Mg, Ca, Sr и Ba, была подтверждена с использованием ПХФ и ПФП решений в атомных (CRYSTAL) и плосковолновых (VASP) базисах, с помощью которых получены и оценки энергии активации окисления CO на MeO_xMe, X > 1 [43,44]. Показано, что спектры продуктов реакций CO₂ с MeOMe или MeO₃Me отвечают экспериментальным спектрам карбонатов в цеолитах типов X и A.

2) Оценена как чрезмерно высокая (около 6 эВ) энергия образования карбоната с участием кислорода каркаса из разных позиций.

Реакция MeO_XMe с CO₂ и образование карбонатов, координировавшихся по двум ЩЗ катионам одновременно, является одним из косвенных признаков присутствия MeO_XMe в ЩЗ формах цеолитов, поскольку иначе трудно объяснить причины сближения двухзарядных ЩЗ катионов. Показано, что в ЩЗ формах кластеры MeO_XMe, X = 1 - 3, являются источниками третьего атома кислорода для превращения CO₂ в карбонат [43,44].

Заключение

Развитие водородной энергетики, как и управляемого термоядерного синтеза, формирует новые критерии и требует анализа большого числа кандидатов, рассматриваемых как адсорбенты для изотопомеров молекулярного водорода. Фурье-ИК Ставшие более доступными спектрометры дают обширную информацию о состоянии адсорбата, интерпретация которой может существенно ускорена с использованием упрощенной схемы расчёта сдвига фундаментального перехода всего по двум величинам энергии взаимодействия. Такое сокращение времени расчётов особенно важно для объектов с периодическими граничными условиями для большой, искусственно выделяемой ячейки в аморфных системах (угли) или естественной, как у металлоорганических каркасов (MOF). Этот же двухточечный метод может быть применён и к расчёту сдвигов в более тяжёлых двухатомных молекулах при использовании теории возмущений, формально модифицированной аналогично подходу Бэкингэма. Разработанный метод КК был реализован на самом простом уровне, когда только моменты нулевого порядка (заряды) соседних атомов учитываются при оценке АММ всех порядков до гексадекаполя. Однако, и такое приближение оказалось достаточно точным для электростатического потенциала и поля. Его логичное развитие может быть реализовано в виде итерационной схемы, при которой АММ более низких порядков на соседних атомах, полученные на первой итерации (и единственной, как реализовано на сегодня), учитываются для расчёта АММ более высоких порядков на втором и следующих шагах. Предложенные аналитические выражения для взаимозависимых АММ снимают проблему выделения более и менее важных AMM («спрятанные» атомы). Эти же выражения для AMM могут применяться для поиска параметров гауссовых функций (GAP), аппроксимирующих AMM, определяемых по расчётным данным для колебательно-возбуждённой молекулы в рамках кригинг-метода. Для широкого применения найденных соотношений к наиболее важным объектам – катионным формам – требуется определение аппроксимирующих выражений для зарядов катионов (и атомных зарядов на атомах воды для гидратированных форм).

Анализ образования карбонатов в узко- и среднепористых цеолитах с

тяжёлыми щелочными катионами показал высокую подвижность последних, стимулируемую как заряженными частицами (гидрокарбонат- и карбонат-анионы), так и нейтральными (вода). Практическое значение может иметь обнаруженное противоположное влияние воды на упругие постоянные щелочных и щелочноземельных форм. В качестве причины снижения упругих постоянных щелочных форм показаны смещения катионов от каркаса, вследствие конкурирующей координации катионов кислородами молекул воды или кислородами карбонатов. Показанные тенденции упругих свойств представляют интерес для проверки последствий катионного переноса в литиевых и натриевых батареях. Различие в подвижности между лёгкими и тяжёлыми щелочными катионами Ме приводит к качественно разным следствиям для цеолита МеҮ - образованию карбонатов только во втором случае (Me = K, Rb, Cs). Эти результаты указывают на возможный характер влияния карбонатов на поверхности других катализаторов, работающих при доступе СО₂ из атмосферы или его образовании при окислении углеводородов, а не только в порах цеолитов. Впервые продемонстрированная стабильность оксидных кластеров алюминия (HAl₃O₄), щелочно-земельных катионов (Me₂O_x, X > 1) также важна на поверхности оксидов (γ -Al₂O₃), где происходит перераспределение кислых протонов, аналогичное встречающемуся в цеолитах. Надёжная идентификация полиядерных кластеров переходных катионов $(Cu_3O_3 в 2012 г., Cu_4O_4 в 2019 г.)$ стала возможной лишь в последние годы, поэтому их участие/доля в химических реакциях (как в реакции Саегюсы в данном исследовании) только начинает обсуждаться.

Результаты и выводы

1) Разработан метод предсказания физико-химических характеристик в цеолитных системах близкого состава с элементарной ячейкой произвольного размера с помощью техники аппроксимации атомных мультипольных моментов (AMM) в ячейках небольшого размера, рассчитанных с периодическими граничными условиями. Предложена «кумулятивная» координата, выражающая взаимосвязь распределения зарядов в соседних слоях, которая коррелирует с AMM и позволяет путём экстраполяции оценивать AMM, электростатический потенциал и поле в

аналогичных ситах. Данная координата задаёт пространство для сравнения АММ и оценки их переносимости между родственными системами. Возможности предложенного подхода проиллюстрированы анализом электронных распределений в AlPO₄, полностью кремниевых цеолитах (ПКЦ) и катионных формах.

2) Построен метод оценки электростатического потенциала систем состава SiO₂ и AlPO₄ по данным о геометрических параметрах и электронных распределениях, полученных для аналогичных систем методами квантовой химии. Переносимость AMM не зависит от плотности каркасов рассматриваемого набора ПКЦ и алюмосиликатных цеолитов, тогда как в алюмофосфатах этот фактор следует проверять на границе плотности 18 $TO_4/1000$ Å³.

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

4) Предложен метод расчёта сдвигов полос колебательных переходов в молекуле H₂, позволяющий существенно уменьшить объём расчетов всего до двух величин энергии её взаимодействия с цеолитом. Как малые возмущения оценены изменения свойств молекулы H₂ при физисорбции, и оправдано применение зависимостей свойств H₂ в газовой фазе (поляризуемостей, мультипольных моментов), построенных по результатам неэмпирических расчётов, для оценок энергии взаимодействия в адсорбированном состоянии.

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

полуколичественно совпадающие с экспериментом в области малых и средних заполнений цеолитов типа А.

6) Возможность адсорбции CO₂ на цеолите NaKA при относительно большой доле катионов K⁺ ([K⁺]/([Na⁺]+[K⁺]) > 0.4) объяснена дрейфом катиона K вместе с образующимся карбонатом, тем самым разблокирующего 8-членное окно. Найдено в результате квантовохимических расчётов, что смещение более объёмных щелочных катионов K⁺ и Cs⁺, менее прочно удерживаемых каркасом из-за больших размеров, чем Li⁺ и Na⁺, приводит к образованию HCO₃⁻ в KY и CsY при максимальной интенсивности полос колебаний HCO₃⁻ в CsY, подтверждаемой экспериментально.

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

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

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

Список литературы

- 1. Saunders V.R. et al. On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in gaussian functions // Mol. Phys. 1992. Vol. 77, № 4. P. 629–665.
- 2. Kosov D.S., Popelier P.L.A. Atomic Partitioning of Molecular Electrostatic Potentials // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104, № 31. P. 7339–7345.
- 3. Jakobsen S., Jensen F. Systematic Improvement of Potential-Derived Atomic Multipoles and Redundancy of the Electrostatic Parameter Space // J. Chem. Theory Comput. 2014. Vol. 10, № 12. P. 5493–5504.
- Hernandez-Huesca R., Diaz L., Aguilar-Armenta G. Adsorption equilibria and kinetics of CO2, CH4 and N2 in natural zeolites // Sep. Purification Technol. 1999. Vol. 15. P. 163– 173.
- 5. Zhang S. et al. Methanol to olefin over ca-modified HZSM-5 zeolites // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49, № 5. P. 2103–2106.
- 6. Yarulina I. et al. Methanol-to-olefins process over zeolite catalysts with DDR topology: Effect of composition and structural defects on catalytic performance // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6, № 8. P. 2663–2678.
- Yarulina I. et al. Structure–performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process // Nat. Chem. Springer US, 2018. Vol. 10, № 8. P. 804– 812.
- 8. Dutta Chowdhury A. et al. Surface enhanced dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectroscopy sheds light on Brønsted–Lewis acid synergy during the zeolite catalyzed methanol-to-hydrocarbon process // Chem. Sci. 2019.
- 9. Li Y.-G., Xie W.-H., Yong S. The acidity and catalytic behavior of Mg-ZSM-5 prepared via a solid-state reaction // Appl. Catal. A Gen. 1997. Vol. 150, № 2. P. 231–242.
- 10. Lillestolen T.C., Wheatley R.J. Atomic charge densities generated using an iterative stockholder procedure // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131, № 14. P. 144101/1-6.
- Krige D.G. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand // J. Chem. Metall. Min. Soc. South Africa. 1951. Vol. 52, № 6. P. 119– 139.
- 12. Fletcher T.L., Popelier P.L.A. Transferable kriging machine learning models for the multipolar electrostatics of helical deca alanine // Theor. Chem. Acc. Springer Berlin Heidelberg, 2015. Vol. 134, № 11. P. 135/1-16.
- 13. Stéphanie-victoire F., Cohen De Lara E. Adsorption and coadsorption of molecular hydrogen isotopes in zeolites . II . Infrared analyses of H 2 , HD , and D 2 in NaA Adsorption and coadsorption of molecular hydrogen isotopes in zeolites . II . Infrared analyses of H 2 , HD , and D 2 in NaA // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 15. P. 6469–6475.
- Bulanin K.M., Lobo R.F., Bulanin M.O. Low-Temperature Adsorption of N 2, O 2, and D 2 on LiX, NaX, and NaLiX Zeolites Studied by FT-IR Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 104, № 6. P. 1269–1276.
- Pacchioni G., Cogliandro G., Bagus P.S. Molecular orbital cluster model study of bonding and vibrations of CO adsorbed on MgO surface // Int. J. Quantum Chem. 1992. Vol. 42, № 5. P. 1115–1139.
- 16. Peri J.B. Oxygen exchange between carbon dioxide (oxygen-18) and acidic oxide and zeolite catalysts // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79, № 15. P. 1582–1588.
- Mirodatos C., Pichat P., Barthomeuf D. Generation of Catalytically Active Acidic OH Groups upon C02 Neutralization of Basic Sites in Mg- and Ca-Y Zeolites. 1976. Vol. 80, № 12. P. 1335–1342.
- Gensse C., Anderson T.F., Friplat J.J. Study of Oxygen Mobility in Some Synthetic Faujasites by Isotopic Exchange with COP // J. Phys. Chem. 1980. Vol. 84. 3562–3567 p.
- 19. Jacobs P.A. et al. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide.

Part 1. - Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1973. Vol. 69. P. 1056–1068.

- 20. Ganjkhanlou Y. et al. Study on thermal stabilities and symmetries of chemisorbed species formed on K-zeolites upon CO2 adsorption by TPD and in situ IR spectroscopy // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. Vol. 133, № 1. P. 355–364.
- 21. Rzepka P. et al. CO 2 -Induced Displacement of Na + and K + in Zeolite |NaK|-A // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 30. P. 17211–17220.
- Rzepka P. et al. Site-Specific Adsorption of CO2 in Zeolite NaK-A // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 47. P. 27005–27015.
- 23. Olson D.H. X-ray evidence for residual water in calcined divalent cation faujasite-type zeolites // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1968. Vol. 72, № 4. P. 1400–1401.
- Uytterhoeven J.B. et al. Studies of the hydrogen held by solids: XVI. Infrared spectroscopy of X- and Y- type zeolites containing univalent and divalent cations // J. Catal. 1969. Vol. 13, № 4. P. 425–434.
- Larin A. V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. Approximation of the electrostatic potential in aluminophosphates // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 79, № 6. P. 986– 992.
- 26. Larin A. V. et al. Evaluation of electric field within pores of aluminophosphate sieves // International Journal of Quantum Chemistry. 2005. Vol. 105, № 6. P. 839–856.
- Larin A.V. V., Trubnikov D.N.N., Vercauteren D.P.P. The cumulative coordinate method for describing the electrostatic potential and field in silica zeolite polymorphs // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 81, № 12. P. 2003–2015.
- 28. Larin A. V., Sakodynskaya I.K., Trubnikov D.N. Convergence of electric field and electric field gradient versus atomic basis sets in all-siliceous and Mg substituted phillipsites // J. Comput. Chem. 2008. Vol. 29, № 14. P. 2344–2358.
- 29. Larin A. V. et al. Electrostatic potential and field approximation for aluminosilicates in cation-substituted forms // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 81, № 4. P. 493–509.
- 30. Larin A. V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. Correlation between the atomic multipole moments and the charges of the neighboring atoms as a method for estimating the electrostatic field strength in crystals // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 79, № 11. P. 1709–1719.
- 31. Larin A. V., Mortier W.J., Vercauteren D.P. Quick scheme for evaluation of atomic charges in arbitrary aluminophosphate sieves on the basis of electron densities calculated with DFT methods // J. Comput. Chem. 2007. Vol. 28, № 10. P. 1695–1703.
- Larin A. V. et al. Linear dependence of the interaction energy on intramolecular distance for adsorbed or clustered diatomic molecules // Mol. Phys. 2000. Vol. 98, № 18. P. 1433– 1439.
- 33. Larin A. V. et al. Theoretical estimation of the vibrational perturbation of the molecular properties of hydrogen adsorbed within a zeolite a framework // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 274, № 4. P. 345–353.
- Larin A. V., Parbuzin V.S. Theoretical estimate of ortho-para separation coefficients for H2and D2 on a-type zeolites for small and medium coverage // Mol. Phys. 1992. Vol. 77, № 5. P. 869–891.
- Larin A. V., Jousse F., Cohen de Lara E. Vibrational frequency shift calculation of diatomic molecules in A-type zeolite // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. Vol. 84, № C. P. 2147–2154.
- 36. Larin A.V., Cohen de Lara E. Estimate of ionicity of zeolite NaA using the frequency shift values of physisorbed molecular hydrogen // Mol. Phys. 1996. Vol. 88, № 5. P. 1399–1410.
- 37. Larin A. V., Cohen De Lara E. Method for the calculation of the vibrational frequency shift of physisorbed molecules. Application to H2 adsorbed in NaA zeolite // J. Chem.

Phys. 1994. Vol. 101, № 9. P. 8130–8137.

- Larin A. V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. Ab initio QM calculation of the electric field convergence versus atomic basis sets in periodic models of protonSubstituted zeolites // International Journal of Quantum Chemistry. 2007. Vol. 107, № 15. P. 3137– 3150.
- 39. Larin A. V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. Electric field convergence versus atomic basis sets in all-siliceous zeolites // J. Comput. Chem. 2008. Vol. 29, № 1. P. 130–138.
- 40. Rybakov A.A. et al. DFT investigation of CO oxidation over Mg exchanged periodic zeolite models // Comput. Theor. Chem. 2011. Vol. 964, № 1–3. P. 108–115.
- 41. Larin A. V. et al. Ion-exchanged binuclear Ca2Ox clusters, X = 1-4, as active sites of selective oxidation over MOR and FAU zeolites // J. Comput. Chem. 2010. Vol. 31, № 2. P. 421–430.
- 42. Zhidomirov G.M. et al. Ion-exchanged binuclear clusters as active sites of selective oxidation over zeolites // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 19. P. 8258–8265.
- 43. Larin A. V. et al. Oxide clusters as source of the third oxygen atom for the formation of carbonates in alkaline earth dehydrated zeolites // J. Catal. 2011. Vol. 281, № 2. P. 212–221.
- 44. Zhidomirov G.M. et al. Molecular Models of the Stabilization of Bivalent Metal Cations in Zeolite Catalysts // Practical Aspects of Computational Chemistry I. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. P. 579–643.
- Liu Q. et al. NaKA sorbents with high CO(2)-over-N(2) selectivity and high capacity to adsorb CO(2) // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 46, № 25. P. 4502–4504.
- 46. Larin A. V. et al. Carbonate "door" in the NaKA zeolite as the reason of higher CO 2 uptake relative to N 2 // Microporous Mesoporous Mater. 2012. Vol. 162. P. 98–104.
- 47. Bryukhanov I.A., Rybakov A.A., Larin A. V. Carbonate-Promoted Drift of Alkali Cations in Small Pore Zeolites: Ab Initio Molecular Dynamics Study of CO 2 in NaKA Zeolite // J. Phys. Chem. Lett. 2019. Vol. 10, № 9. P. 2191–2195.
- Larin A. V. Role of cation size for hydrogen carbonate stabilization and modification of the zeolite-CO2 interaction energy: Computational analysis in alkali y zeolites // Microporous Mesoporous Mater. 2016. Vol. 228. P. 182–195.
- Bryukhanov I.A. et al. Influence of carbonate species on elastic properties of NaX and NaKX zeolites // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2014. Vol. 195. P. 276– 283.
- 50. Bryukhanov I.A. et al. Chemical reduction of the elastic properties of zeolites: A comparison of the formation of carbonate species versus dealumination // Dalt. Trans. 2015. Vol. 44, № 6. P. 2703–2711.
- Larin A. V., Vercauteren D.P. Approximation of the Mulliken charges and dipole moments of the oxygen atoms of aluminophosphate sieves // J. Mol. Catal. A Chem. 2001. Vol. 166, № 1. P. 73–85.
- 52. Larin A.V., Vercauteren D.P. Approximation of Mulliken charges for the silicon atoms of all-siliceous zeolites // Int. J. Inorg. Mater. 1999. Vol. 1, № 3–4. P. 201–207.
- 53. Larin A. V., Vercauteren D.P. Approximations of the Mulliken charges for the oxygen and silicon atoms of zeolite frameworks calculated with a periodic Hartree–Fock scheme // Int. J. Quantum Chem. 1998. Vol. 70, № 45. P. 993–1001.
- Larin A. V., Leherte L., Vercauteren D.P. Approximation of the Mulliken-type charges for the oxygen atoms of all-siliceous zeolites // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 287, № 1–2. P. 169–177.
- 55. Larin A. V. Point atomic multipole moments for simulation of electrostatic potential and field in all-siliceous zeolites // J. Comput. Chem. 2011. Vol. 32, № 11. P. 2459–2473.
- 56. Larin A. V. Point charges and atomic multipole moments of Si and O in amorphous SiO2 for the estimation of the electrostatic field and potential // J. Struct. Chem. 2014. Vol. 55,

№ 3. P. 398–408.

- 57. Larin A. V. Influence of the intramolecular potential of adsorbed hydrogen on frequency shift calculations // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 232, № 4. P. 383–386.
- 58. Larin A. V., Leherte L., Vercauteren D.P. Interaction between probe molecules and zeolites. Part I: Pair-wise addition scheme applied to the calculation of the interaction energy of CO and N2 adsorbed in Na4Ca4A // Physical Chemistry Chemical Physics. 2002. Vol. 4, № 11. P. 2416–2423.
- 59. Larin A. V. et al. Interaction between probe molecules and zeolites. Part II: Interpretation of the IR spectra of CO and N 2 adsorbed in NaY and NaRbY // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4, № 11. P. 2424–2433.
- 60. Larin A. V., Poljanskii S. V., Trubnikov D.N. Assignment of the torsional structure of the O00 band of the electronic transition A1g → B2u in van der Waals clusters of type C6H6-X (X = N2, CO2, CO) // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 213, № 5–6. P. 619–626.
- Jousse F., Larin A. V., Cohen De Lara E. Induced infrared absorption of molecular oxygen sorbed in exchanged A zeolites. 2. Frequency shift calculation // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 1. P. 238–244.
- 62. Bordiga S. et al. Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9, № 21. P. 2676–2685.
- 63. Prestipino C. et al. Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates // Chem. Mater. 2006. Vol. 18, № 5. P. 1337–1346.
- 64. FitzGerald S.A. et al. Quantum dynamics of adsorbed H2 in the microporous framework MOF-5 analyzed using diffuse reflectance infrared spectroscopy // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2008. Vol. 77, № 22. P. 224301/1-9.
- 65. Kazansky V.B. Localization of bivalent transition metal ions in high-silica zeolites with the very broad range of Si/Al ratios in the framework probed by low-temperature H2 adsorption // J. Catal. 2003. Vol. 216, № 1–2. P. 192–202.
- 66. Jousse F., Cohen De Lara E. Induced infrared absorption of molecular oxygen sorbed in exchanged A zeolites. 1. Intensity analysis // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 1. P. 233–237.
- 67. Stéphanie-Victoire F., Goulay A.-M., Cohen de Lara E. Adsorption and Coadsorption of Molecular Hydrogen Isotopes in Zeolites. 1. Isotherms of H 2 , HD, and D 2 in NaA by Thermomicrogravimetry // Langmuir. 2002. Vol. 14, № 25. P. 7255–7259.
- 68. Swart M., van Duijnen P.T., Snijders J.G. A charge analysis derived from an atomic multipole expansion // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22, № 1. P. 79–88.
- 69. Bishop D.M., Cybulski S.M. Calculation of the fundamental vibrational frequencies and intensities of H2, D2, and N2 in the presence of Li+ or Na+ // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 230, № 1–2. P. 177–181.
- Koubi L. et al. Vibrational frequency shifts of diatomic molecules in interaction with a Na + cation by ab initio calculations. Comparison with experiment on H 2 and N 2 adsorbed in NaA zeolite // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 217, № 5–6. P. 544–550.
- Hill J.R., Sauer J. Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1994. Vol. 98, № 4. P. 1238–1244.
- Tkatchenko A., Scheffler M. Accurate molecular van der Waals interactions from groundstate electron density and free-atom reference data. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 7. P. 073005.
- 73. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // J. Comput. Chem. 2006. Vol. 27, № 15. P. 1787–1799.
- 74. Olasz A. et al. The use of atomic intrinsic polarizabilities in the evaluation of the dispersion energy // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, № 22. P. 224105/1-5.

- 75. Ugliengo P., Damin A. Are dispersive forces relevant for CO adsorption on the MgO(001) surface? // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 366, № 5. P. 683–690.
- Bolis V. et al. Van der Waals interactions on acidic centres localized in zeolites nanocavities: A calorimetric and computer modeling study // J. Mol. Catal. A Chem. 2003. Vol. 204–205. P. 561–569.
- 77. Busco C. et al. Characterisation of Lewis and Brønsted acidic sites in H-MFI and H-BEA zeolites: A thermodynamic and ab initio study // Thermochim. Acta. 2004. Vol. 418, № 1–2. P. 3–9.
- 78. Jackson R.A., Catlow C.R.A. Computer Simulation Studies of Zeolite Structure // Mol. Simul. Taylor & Francis, 1988. Vol. 1, № 4. P. 207–224.
- 79. de Vos Burchart E. et al. A consistent molecular mechanics force field for all-silica zeolites // Zeolites. 1992. Vol. 12, № 2. P. 183–189.
- Martin-Calvo A. et al. Insights on the Anomalous Adsorption of Carbon Dioxide in LTA Zeolites // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2014. Vol. 118, № 44. P. 25460–25467.
- 81. Schröder K.P. et al. Bridging hydrodyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (HY zeolites) // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 188, № 3–4. P. 320–325.
- Hill J.-R., Sauer J. Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 2. Aluminosilicates // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, № 23. P. 9536–9550.
- 83. Gale J.D., Henson N.J. Derivation of interatomic potentials for microporous aluminophosphates from the structure and properties of berlinite // J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry, 1994. Vol. 90, № 20. P. 3175–3179.
- de Vos Burchart E. et al. A consistent molecular mechanics force field for aluminophosphates // J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry, 1992. Vol. 88, № 18. P. 2761–2769.
- 85. Zhao L., Liu L., Sun H. Semi-ionic model for metal oxides and their interfaces with organic molecules // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111, № 28. P. 10610–10617.
- 86. Rabone J.A.L., De Leeuw N.H. Interatomic potential models for natural apatite crystals: Incorporating strontium and the lanthanides // J. Comput. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Vol. 27, № 2. P. 253–266.
- 87. Mittal R., Chaplot S.L. Lattice dynamical calculation of isotropic negative thermal expansion in ZrW2O8 over 0–1050 K // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 1999. Vol. 60, № 10. P. 7234–7237.
- Austen K.F. et al. The interaction of dolomite surfaces with metal impurities: a computer simulation study. // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2005. Vol. 7, № 24. P. 4150–4156.
- 89. Raiteri P., Gale J.D. Water is the key to nonclassical nucleation of amorphous calcium carbonate // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, № 49. P. 17623–17634.
- Sierka M., Sauer J. Structure and reactivity of silica and zeolite catalysts by a combined quantum mechanics-shell-model potential approach based on DFT // Faraday Discuss. 1997. Vol. 106. P. 41–62.
- 91. Pitman M.C., Duin A.C.T. Van. Dynamics of Confined Reactive Water in Smectite Clay – Zeolite Composites // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 3042–3053.
- 92. Joshi K.L., Duin A.C.T. Van. Molecular Dynamics Study on the In fl uence of Additives on the High- Temperature Structural and Acidic Properties of ZSM 5 Zeolite // Eneergy Fuels. 2013. Vol. 27. P. 4481–4488.
- Bai C., Liu L., Sun H. Molecular Dynamics Simulations of Methanol to Olefin Reactions in HZSM-5 Zeolite Using a ReaxFF Force Field // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 7029–7039.
- 94. Koga T. Accurate coefficient of the Axilrod–Teller triple-dipole term for three hydrogen

atoms // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1986. Vol. 84, № 3. P. 1636–1639.

- 95. Sierka M., Sauer J. Finding transition structures in extended systems: A strategy based on a combined quantum mechanics–empirical valence bond approach // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, № 16. P. 6983.
- 96. Whitten A.E. et al. Dipole and quadrupole moments of molecules in crystals: A novel approach based on integration over Hirshfeld surfaces // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124, № 7. P. 74106.
- 97. Kessi A., Delley B. Density Functional Crystal vs . Cluster Models as Applied to Zeolites // Int. J. Quantum Chem. 1998. Vol. 68. P. 135–144.
- Dawson D.M., Moran R.F., Ashbrook S.E. An NMR Crystallographic Investigation of the Relationships between the Crystal Structure and 29 Si Isotropic Chemical Shift in Silica Zeolites // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. P. 15198–15210.
- 99. Koch U., Popelier P.L.A., Stone A.J. Conformational dependence of atomic multipole moments // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 238. P. 253–260.
- 100. Zwijnenburg M.A. et al. Factors Affecting Ionicity in All-Silica Materials : A Density Functional Cluster Study // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. P. 12376–12385.
- 101. Sierka M., Sauer J. Proton Mobility in Chabazite, Faujasite, and ZSM-5 Zeolite Catalysts. Comparison Based on ab Initio Calculations // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105, № 8. P. 1603–1613.
- 102. Ward J.W. Thermal decomposition of ammonium Y zeolite // J. Catal. 1970. Vol. 18, № 3. P. 348–351.
- 103. Anderson M.W., Klinowski J. Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour. IV. Acidity // Zeolites. 1986. Vol. 6. P. 455–466.
- 104. Kandathil S.M. et al. Accuracy and tractability of a kriging model of intramolecular polarizable multipolar electrostatics and its application to histidine // J. Comput. Chem. 2013. Vol. 34, № 21. P. 1850–1861.
- 105. Klein H., Kirschhock C., Fuess H. Adsorption and Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in Zeolite Y by Molecular Mechanics Calculation and X-ray Powder Diffraction // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1994. Vol. 98, № 47. P. 12345–12360.
- 106. Bezus A.G. et al. Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom–atom approximation. Part 1.—Adsorption of methane by zeolite NaX // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 1978. Vol. 74, № 0. P. 367–379.
- 107. Bratzev V.F. Tables of Atomic Wave Functions. Moscow: Nauka, 1966.
- 108. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
- 109. White J.C., Nicholas J.B., Hess A.C. Periodic Hartree–Fock Characterization of the Structure and Electronic Properties of Zeolite NaCaA // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 101, № 4. P. 590–595.
- 110. Hansen N.K., Coppens P. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets // Acta Crystallogr. Sect. A. 1978. Vol. 34, № 6. P. 909–921.
- 111. Taylor P., Sueur C.R. Le, Stone A.J. Practical schemes for distributed polarizabilities // Mol. Phys. 1985. Vol. 56, № 5. P. 37–41.
- 112. Vitko J., Coll C.F. Calculation of the matrix shift and center of mass frequency of H2and D2dissolved in solid argon, krypton, and xenon // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P. 2590.
- 113. Mann D.E., Acquista N., White D. Infrared Spectra of HCl, DCl, HBr, and DBr in Solid Rare-Gas Matrices // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1966. Vol. 44, № 9. P. 3453–3467.
- 114. Hexter R.M. Intermolecular coupling of vibrations in molecular crystals: A vibrational exciton approach // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33. P. 1833–1841.
- 115. Folman M., Kozirovski Y. Induced infrared absorption in H2, D2, and HD adsorbed on high surface area NaCl and Csl // J. Colloid Interface Sci. 1972. Vol. 38, № 1. P. 51–57.

- 116. White D., Lassettre E.N. Theory of OrthoPara Hydrogen Separation by Adsorption at Low Temperatures, Isotope Separation // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32, № 1. P. 72–84.
- 117. Katorski A., White D. Theory of Adsorption of the Isotopic Hydrogen Molecules at Low Temperatures // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, № 11. P. 3183–3194.
- Chen Z., Lin Y., Strauss H.L. Raman Spectra of D 2 in Water and Ice † // J. Phys. Chem. B, 2000. Vol. 104, № 14. P. 3274–3279.
- 119. Buckingham A.D. Solvent effects in vibrational spectroscopy // Trans. Faraday Soc. The Royal Society of Chemistry, 1960. Vol. 56, № 0. P. 753–760.
- 120. Cohen De Lara E. Experimental and theoretical determination of vibrational frequency shifts of diatomic molecules adsorbed in NaA zeolite // Mol. Phys. 1989. Vol. 66, № 2. P. 479–492.
- 121. Weick D., Kambe K. Influence of isotopic substitution on the infrared absorption spectra of diatomic adsorbates // Surf. Sci. 1985. Vol. 152/153. P. 346–355.
- 122. Persson B.N.J., Ryberg R. Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24, № 12. P. 6954– 6970.
- 123. Bishop D.M. The vibrational Stark effect // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 4. P. 3179–3184.
- 124. Otero Arean C. et al. Computational and Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies on Carbon Monoxide Adsorption on the Zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5 : Evidence of Dual-Cation Sites // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112, № 12. P. 4658–4666.
- 125. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 4. Constants of Diatomic Molecules. 1976. Van Nostrand, New York p.
- 126. Basmajian D. Adsorption equilibria of hydrogen, deuterium, and their mixtures. part II // Can. J. Chem. 1960. Vol. 38, № 1. P. 149–156.
- 127. Masuda T., TSUTSUMI K., TAKAHASHI H. Infrared and Calorimetric Studies of Adsorbed Carbon Dioxide on NaA and CaNaA Zeolites Differential Heats of Adsorption // J. Colloid Interface Sci. 1980. Vol. 77, № 1. P. 232–237.
- 128. Kranendonk J. Van. Solid hydrogen. Theory of the Properties of Solid H2, HD, and D2 / ed. Plenum Press N.Y. New York, 1983. 312 p.
- 129. Kol/os W., Wolniewicz L. Potential-Energy Curves for the X 1Σg+, b3Σu+, and C 1Πu States of the Hydrogen Molecule // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1965. Vol. 43, № 7. P. 2429–2441.
- 130. Bose H., Forster H., Frede W. INDUCED OVERTONES OF HOMONUCLEAR DIATOMICS IN ZEOLITIC MATRICES // Chem. Phys. Lett. 1987. Vol. 138, № 5. P. 401–404.
- 131. de Lara E.C., Delaval Y. Infrared spectra of nitrogen adsorbed in NaA zeolite. Experimental determination of electrostatic field in the cavities from induced band intensity and comparison with theoretical results // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 1978. Vol. 74, № 0. P. 790–797.
- 132. Delaval Y., Seloudoux R., de Lara E.C. Determination of isotherms and initial heat of adsorption of CO2 and N2O in four A zeolites from infrared measurements // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. The Royal Society of Chemistry, 1986. Vol. 82, № 2. P. 365.
- DELAVAL Y., COHEN DE LARA E. Study of Physisorption of Carbon Dioxide on NaA Zeolite. Part 2.-Interpretation of Infrared Spectra from Statistical Models // J. Chem. SOC., Faraday Trans. I. 1981. Vol. 77. P. 879–888.
- Böse H., Förster H. Sorption states of isoelectronic linear molecules in zeolites // J. Mol. Struct. 1990. Vol. 218. P. 393–398.
- 135. Hill. T.L. Statistical mechanics. Principles and selested applications. New York: McHaw-Hill, 1956. № 0. 432 p.
- 136. Evett A.A. Second-order perturbation calculation of the hindered rotator model for adsorbed hydrogen // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33, № 3. P. 789–794.

- 137. Beck K., Staudte B. DRIFT STudies of Hydrogen Adsorbed on Sodium Zeolites // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1993. Vol. 89, № 21. P. 3995–3998.
- Förster H., Frede W. Induced IR overtone and fundamental bands of isotopic H2 molecules adsorbed in NaCaA zeolites // Infrared Phys. 1984. Vol. 24, № 2–3. P. 151– 156.
- 139. Ramirez-Cuesta A.J. et al. Dihydrogen in cation-substituted zeolites X An inelastic neutron scattering study // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17, № 24. P. 2533–2539.
- 140. Eckert J. et al. Adsorption of hydrogen in Ca-exchanged Na-A zeolites probed by inelastic neutron scattering spectroscopy // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 25. P. 10646–10651.
- 141. Cohen de Lara E., Tai N.T. Potential energy of a molecule adsorbed in synthetic zeolites. Application to the analysis of infrared spectra. 1. Electrostatic field in the zeolites NaA and CaNaA // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1976. Vol. 80, № 17. P. 1917– 1921.
- 142. MacRury T.B., Sams J.R. Hindered rotation of adsorbed diatomic molecules. IV. Orthopara separation factors for hydrogen and deuterium // Mol. Phys. 1971. Vol. 20, № 1. P. 57–66.
- MacRury T.B., Sams J.R. Hindered rotation of adsorbed diatomic molecules. II.
 Rotational heat capacities and entropies of hydrogen and deuterium // Mol. Phys. 1970.
 Vol. 19, № 3. P. 353–369.
- 144. Bras N. Ro-vibrational Stark effect on H2 and D2 molecules adsorbed in NaA zeolite // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, № 12. P. 5943–5951.
- 145. Anderson C. et al. Computational study of molecular hydrogen in zeolite Na-A. I. Potential energy surfaces and thermodynamic separation factors for ortho and para hydrogen // Chem. Phys. 1999. Vol. 111, № 16. P. 7599–7613.
- 146. Darkrim F. et al. Hydrogen adsorption in the NaA zeolite: A comparison between numerical simulations and experiments // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, № 13. P. 5991– 5999.
- 147. Solans-Monfort X. et al. Can Cu+-exchanged zeolites store molecular hydrogen? An abinitio periodic study compared with low-temperature FTIR // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 24. P. 8278–8286.
- Smolyak S.A. Quadrature and Interpolation Formulas for Tensor Products of Certain Classes of Functions // Dokl. Akad. Nauk SSSR. USSR Academy of Science, 1963. Vol. 148. P. 1042–1043.
- Powers A. et al. The effect of the condensed-phase environment on the vibrational frequency shift of a hydrogen molecule inside clathrate hydrates // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148, № 14. P. 144304/1-8.
- 150. Matanović I. et al. Hydrogen adsorbed in a metal organic framework-5: Coupled translation-rotation eigenstates from quantum five-dimensional calculations // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137, № 1.
- 151. Belof J.L., Stern A.C., Space B. A Predictive Model of Gas Sorption for Metal-Organic Materials // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 21. P. 9316–9320.
- 152. Dalgarno A. New Methods for Calculating Long-Range Intermolecular Forces // Advances in Chemical Physics. ohn Wiley & Sons, Inc., 1967. P. 143–166.
- 153. Victor G.A., Dalgarno A. Orientation-Dependent van der Waals Coefficients for Various Species in Molecular Hydrogen // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1968. Vol. 53, № 4. P. 1316–1317.
- 154. Ogawa K., Nitta M., Aomura K. A Theoretical Study of the Site Selectivity of the Zeolite Cation . 1 . Site Selectivities of Alkali and Alkaline Earth Metal Cations in Zeolite A // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 82, № 14. P. 1655–1660.
- 155. GORDON A., GORDON R. Chemist's Companion. Wiley-Interscience Publication, 1972. Vol. 42, № 0.
- 156. KITTEL C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc, 1975. № 0. 704

p.

- 157. Broier P. et al. Molecular adsorption theory of Ne and Ar by NaA zeolite. 1. Calculation of potential energy functios of adsorbed species. // Zhur. Fiz. Khim. 1968. Vol. 42, № 10. P. 2556–2562.
- 158. Tkatchenko A., Scheffler M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 7. P. 073005/1-4.
- 159. Barinskii R.L., Nefedov V.I. X-Ray Spectral Determination of Atomic Charges in Molecules. Moscow: Nauka, 1966.
- Uytterhoeven L., Dompas D., Mortier W.J. Theoretical investigations on the interaction of benzene with faujasite // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. Vol. 88, № 18. P. 2753– 2760.
- 161. Xu J. et al. Propane selective oxidation on alkaline earth exchanged zeolite Y: Room temperature in situ IR study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5, № 20. P. 4407– 4413.
- 162. Le Roy R.J. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer LEVEL : A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. Elsevier, 2017. Vol. 186. P. 167–178.
- 163. Waech T.G., Bernstein R.B. Calculated Spectrum of Quasibound States for H2(1Σg+) and Resonances in H + H Scattering // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1967. Vol. 46, № 12. P. 4905–4911.
- 164. Hulburt H.M., Hirschfelder J.O. Potential Energy Functions for Diatomic Molecules // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1941. Vol. 9, № 1. P. 61–69.
- 165. Camacho J.J., Pardo A., Poyato J.M.L. Power-series expansions as fitting functions of potential-energy curves // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. Vol. 90, № 1. P. 23–30.
- 166. Kołos W., Wolniewicz L. Polarizability of the hydrogen molecule // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46, № 4. P. 1426–1432.
- 167. KARL G., POLL J.D., WOLNIEWIZ L. Of physics // Can. J. Phys. 1975. Vol. 53, № 19. P. 1782–1790.
- 168. Hunt J.L., Poll J.D., Wolniewicz L. Ab initio calculation of properties of the neutral diatomic hydrogen molecules H 2 , HD, D 2 , HT, DT, and T 2 // Can. J. Phys. 2011. Vol. 62, № 12. P. 1719–1723.
- 169. Wilson E.B.J., Decius J.C., Cross P.C. Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. Dover Publications, 1980. 412 p.
- 170. Bishop D.M., Cheung L.M. Dynamic dipole polarizability of HeH+ // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76, № 5. P. 2492–2497.
- 171. Poll J.D., Wolniewicz L. The quadrupole moment of the H2 molecule // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68, № 7. P. 3053–3058.
- 172. Wolniewicz L. Vibrational—Rotational Study of the Electronic Ground State of the Hydrogen Molecule // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45, № 2. P. 515.
- 173. Dixon D.A., Gole J.L., Komornicki A. Lithium and Sodium Cation Affinities of H2, N2, and CO // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, № 5. P. 1378–1382.
- 174. Bauschlicher J., Partridge H., Langhoff S.R. Theoretical Study of Cr+ and Co+ Bound to H2 and N2 // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96, № 12. P. 2475–2479.
- 175. Falcetta M.F. et al. Ab initio study of the potential energy surface for the interaction of Na+ with H2 and the geometries and energies of Na+(H2)n, n = 2-4 // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, № 5. P. 1011–1018.
- 176. Dai D.J., Ewing G.E. Induced infrared absorption of H2, HD, and D2 physisorbed on NaCl films // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 6. P. 5050–5058.
- 177. Marra G.L. et al. Cation Location in Dehydrated Na-Rb-Y Zeolite: An XRD and IR Study // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 101, № 50. P. 10653–10660.
- 178. Bordiga S. et al. Fourier-Transform Infrared Study of CO Adsorbed at 77 K on H-

Mordenite and Alkali-Metal-Exchanged Mordenites // Langmuir. 1995. Vol. 11, № 2. P. 527–533.

- 179. Lamberti C. et al. Stretching frequencies of cation-CO adducts in alkali-metal exchanged zeolites: An elementary electrostatic approach // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103, № 8. P. 3158–3165.
- 180. Panov A.G. et al. Photooxidation of toluene and p-xylene in cation-exchanged zeolites X, Y, ZSM-5, and Beta: The role of zeolite physicochemical properties in product yield and selectivity // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104, № 24. P. 5706–5714.
- 181. Larin A. V., Vercauteren D.P. Cumulative coordinates for approximations of high-order atomic multipole moments in aluminosilicate and aluminophosphate sieves // Int. J. Quantum Chem. 2001. Vol. 83, № 2. P. 70–85.
- 182. Saunders V.R. et al. On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in Gaussian functions // Mol. Phys. Taylor & Francis, 1992. Vol. 77, Nº 4. P. 629–665.
- 183. MacRury T.B., Sams J.R. Hindered rotation of adsorbed diatomic molecules. I. Eigenvalues and eigenstates of the hindered rotator // Mol. Phys. 1970. Vol. 19, № 3. P. 337–352.
- 184. Larin A. V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. Improvement of X-ray diffraction geometries of water physisorbed in zeolites on the basis of periodic Hartree-Fock calculations // Int. J. Quantum Chem. 2005. Vol. 102, № 5. P. 971–979.
- 185. Ghermani N.E., Lecomte C., Dusausoy Y. Electrostatic properties in zeolite-type materials from high-resolution x-ray diffraction: The case of natrolite // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53, № 9. P. 5231–5239.
- 186. Larin A. V., Vercauteren D.P. Quadrupole coupling constants CQQ for 2H, 27Al, and 17O atoms calculated at the periodic Hartree-Fock level for understanding the geometry of H-form aluminosilicates // Int. J. Quantum Chem. 2001. Vol. 82, № 4. P. 182–192.
- 187. Larin A. V., Parbuzin V.S., Vercauteren D.P. Cumulative coordinate technique for approximation of high atomic multipole moments of aluminophosphate sieves on the basis of electron densities calculated with DFT methods // International Journal of Quantum Chemistry. 2005. Vol. 101, № 6. P. 807–818.
- 188. Larin A. V. The Loewenstein rule: The increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al-O-Al linkage in aluminosilicate zeolites // Phys. Chem. Miner. 2013. Vol. 40, № 10. P. 771–780.
- 189. Frisch M.J.G. et al. Gaussian 16 // Inc.: Wallingford, CT. 2016.
- 190. Strain M.C., Scuseria G.E., Frisch M.J. Achieving Linear Scaling for the Electronic Quantum Coulomb Problem // Science. 1996. Vol. 271, № 5245. P. 51–53.
- 191. Dovesi R. et al. CRYSTAL14 : A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids // Int. J. Quantum Chem. 2014. Vol. 114, № 19. P. 1287–1317.
- 192. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. 2005. Vol. 105, № 8. P. 2999–3093.
- 193. Freitag M.A. et al. Evaluation of charge penetration between distributed multipolar expansions // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, № 17. P. 7300–7306.
- 194. Stone A.J. Distributed multipole analysis, or how to describe a molecular charge distribution // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 83, № 2. P. 233–239.
- Hall G.G. Point charge models for molecular properties // Chem. Phys. Lett. 1973. Vol. 20, № 6. P. 501–503.
- 196. Hall G.G. Charges and bond energies in the analysis of quantum chemistry calculations // Int. J. Quantum Chem. 1975. Vol. 9, № S9. P. 279–284.
- 197. Martin D., Hall G.G. FSGO point charge models-Their accuracy and extension to higher gaessians // Theor. Chim. Acta. 1981. Vol. 59, № 3. P. 281–290.
- 198. Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J. Group contributions to the electrostatic molecular potential // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, № 14. P. 4049–4054.

- 199. Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J. An Approximate Expression of the Electrostatic Molecular Potential in Terms of Completely Transferable Group Contributions // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, № 14. P. 4546–4554.
- 200. Brobjer J.T., Murrell J.N. A method for calculating the electrostatic energy between small polar molecules. The multipole-fitted point-charge method // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. 1982. Vol. 78, № 11. P. 1853–1870.
- 201. Bentley J. Atomic Multipole Expansions of Molecular Charge Densities. Electrostatic Potentials // Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials: Reactivity, Structure, Scattering, and Energetics of Organic, Inorganic, and Biological Systems / ed. Politzer P., Truhlar D.G. Boston, MA: Springer US, 1981. P. 63–84.
- 202. Shipman L.L. Derivation of a total charge and dipole moment-preserving population analysis for FSGO wavefunctions // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 31, № 2. P. 361–363.
- 203. Tough R.J.A., Stone A.J. Properties of the regular and irregular solid harmonics // J. Phys. A. Math. Gen. 1977. Vol. 10, № 8. P. 1261–1269.
- 204. Bultinck P. et al. Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126, № 14. P. 144111.
- 205. Lillestolen T.C., Wheatley R.J. Redefining the atom: Atomic charge densities produced by an iterative stockholder approach // Chem. Commun. 2008. P. 5909–5911.
- 206. Manz T.A., Sholl D.S. Chemically meaningful atomic charges that reproduce the electrostatic potential in periodic and nonperiodic materials // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6, № 8. P. 2455–2468.
- 207. Manz T.A., Sholl D.S. Improved atoms-in-molecule charge partitioning functional for simultaneously reproducing the electrostatic potential and chemical states in periodic and nonperiodic materials // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8, № 8. P. 2844–2867.
- 208. Geldof D. et al. FOHI-D: An iterative Hirshfeld procedure including atomic dipoles // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140, № 14.
- 209. Geldof D. et al. Partitioning of higher multipole polarizabilities: Numerical evaluation of transferability // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115, № 45. P. 13096–13103.
- 210. Guerra C.F. et al. Voronoi Deformation Density (VDD) Charges : Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD // J. Comput. Chem. 2004. Vol. 25, № Vdd. P. 189–210.
- 211. Rousseau B., Peeters A., Van Alsenoy C. Atomic charges from modified Voronoi polyhedra // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2001. Vol. 538, № 1–3. P. 235–238.
- 212. Rafat M., Popelier P.L.A. A convergent multipole expansion for 1,3 and 1,4 Coulomb interactions // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124, № 14. P. 144102.
- 213. Joubert L., Popelier P.L.A. Improved convergence of the "atoms in molecules" multipole expansion of electrostatic interaction // Mol. Phys. 2002. Vol. 100, № 21. P. 3357–3365.
- Popelier P.L.A., Rafat M. The electrostatic potential generated by topological atoms: a continuous multipole method leading to larger convergence regions // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 376, № 1–2. P. 148–153.
- 215. Laidig K.E. General expression for the spatial partitioning of the moments and multipole moments of molecular charge distributions // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, № 49. P. 12760–12767.
- 216. Bader R.F.W. et al. Properties of atoms in molecules: additivity and transferability of group polarizabilities // Mol. Phys. 1992. Vol. 75, № 5. P. 1167–1189.
- 217. Löwdin P. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18, № 3. P. 365–375.
- 218. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, № 10. P. 1833–1840.
- 219. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies // J. Chem. Phys.

1955. Vol. 23, № 10. P. 1841–1846.

- Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, № 12. P. 2338–2342.
- 221. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, № 12. P. 2343–2346.
- 222. Stone A. The Theory of Intermolecular Forces. Oxford University Press, 2013.
- 223. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. Natural population analysis // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83, № 2. P. 735–746.
- 224. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint // Chem. Rev. 1988. Vol. 88, № 6. P. 899–926.
- 225. Popelier P.L.A. Molecular simulation by knowledgeable quantum atoms // Phys. Scr. IOP Publishing, 2016. Vol. 91, № 3. P. 33007.
- 226. Spackman M.A. A simple quantitative model of hydrogen bonding // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85, № 11. P. 6587–6601.
- 227. Sokalski W.A., Sawaryn A. Correlated molecular and cumulative atomic multipole moments // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87, № 1. P. 526–534.
- 228. Cooper D.L., Stutchbury N.C.J. Distributed multipole analysis from charge partitioning by zero-flux surfaces: The structure of HF complexes // Chem. Phys. Lett. 1985. Vol. 120, № 2. P. 167–172.
- 229. Whitehead C.E. et al. Transferable atom equivalent multicentered multipole expansion method // J. Comput. Chem. 2003. Vol. 24, № 4. P. 512–529.
- 230. Popelier P. A fast algorithm to compute atomic charges based on the topology of the electron density // Theor. Chim. Acta. 2001. Vol. 105. P. 393–399.
- 231. Stone A.J. Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets // J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society, 2005. Vol. 1, № 6. P. 1128–1132.
- 232. Verstraelen T. et al. The conformational sensitivity of iterative stockholder partitioning schemes // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2012. Vol. 545. P. 138–143.
- 233. Misquitta A.J., Stone A.J., Fazeli F. Distributed Multipoles from a Robust Basis-Space Implementation of the Iterated Stockholder Atoms Procedure // J. Chem. Theory Comput. 2014. Vol. 10, № 12. P. 5405–5418.
- 234. Koch U., Egert E. An improved description of the molecular charge density in force fields with atomic multipole moments // J. Comput. Chem. 1995. Vol. 16, № 8. P. 937–944.
- 235. Price S.L., Stone A.J. Electrostatic models for polypeptides: Can we assume transferability? // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. Vol. 88, № 13. P. 1755–1763.
- 236. Stone A.J., Alderton M. Distributed multipole analysis Methods and applications // Mol. Phys. 2002. Vol. 100, № 1. P. 221–233.
- 237. Sokalski W.A., Poirier R.A. Cumulative atomic multipole representation of the molecular charge distribution and its basis set dependence // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 98, № 1. P. 86–92.
- 238. Stone A.J., Price S.L. Some new ideas in the theory of intermolecular forces: anisotropic atom-atom potentials // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, № 12. P. 3325–3335.
- 239. Price S.L. Applications of realistic electrostatic modelling to molecules in complexes, solids and proteins // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. Vol. 92, № 17. P. 2997–3008.
- 240. Price S.L. et al. Applications of DL_POLY and DL_MULTI to Organic Molecular Crystals // Mol. Simul. 2006. Vol. 32, № 12–13. P. 985–997.
- 241. Wheatley R.J. A new distributed multipole procedure for linear molecules // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 208, № 3–4. P. 159–166.
- 242. Becke A.D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88, № 4. P. 2547–2553.
- 243. Murray C.W., Handy N.C., Laming G.J. Quadrature schemes for integrals of density

functional theory // Mol. Phys. 1993. Vol. 78, № 4. P. 997–1014.

- 244. Price S.L., Faerman C.H., Murray C.W. Toward accurate transferable electrostatic models for polypeptides: A distributed multipole study of blocked amino acid residue charge distributions // J. Comput. Chem. 1991. Vol. 12, № 10. P. 1187–1197.
- 245. Faerman C.H., Price S.L. A Transferable Distributed Multipole Model for the Electrostatic Interactions of Peptides and Amides // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112, № 12. P. 4915–4926.
- Zakrzewska K., Pullman A. Optimized monopole expansions for the representation of the electrostatic properties of polypeptides and proteins // J. Comput. Chem. 1985. Vol. 6, № 4. P. 265–273.
- 247. Bellido M.N., Rullmann J.A.C. Atomic charge models for polypeptides derived fromab initio calculations // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10, № 4. P. 479–487.
- Kędzierski P., Sokalski W.A. Analysis of the transferability of atomic multipoles for amino acids in modeling macromolecular charge distribution from fragments // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22, № 10. P. 1082–1097.
- 249. Granovsky A.A. Firefly version 8 // www http//classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html. 2014.
- 250. Schmidt M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14, № 11. P. 1347–1363.
- 251. Sokalski W.A. et al. Cumulative atomic multipole moments complement any atomic charge model to obtain more accurate electrostatic properties // J. Comput. Chem. 1992. Vol. 13, № 7. P. 883–887.
- 252. Maroulis G. Electric Polarizability and Hyperpolarizability of Carbon Monoxide // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 32. P. 13466–13473.
- 253. Sokalski W.A. et al. Library of cumulative atomic multipole moments: II. neutral and charged amino acids // Int. J. Quantum Chem. 1989. Vol. 36, № 16 S. P. 119–164.
- 254. Jakobsen S., Kristensen K., Jensen F. Electrostatic Potential of Insulin: Exploring the Limitations of Density Functional Theory and Force Field Methods // J. Chem. Theory Comput. 2013. Vol. 9, № 9. P. 3978–3985.
- 255. Breneman C.M., Wiberg K.B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // J. Comput. Chem. 1990. Vol. 11, № 3. P. 361–373.
- 256. Chirlian L.E., Francl M.M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study // J. Comput. Chem. 1987. Vol. 8, № 6. P. 894–905.
- 257. Singh U.C., Kollman P.A. An approach to computing electrostatic charges for molecules // J. Comput. Chem. 1984. Vol. 5, № 2. P. 129–145.
- 258. Simmonett A.C., Gilbert A.T.B., Gill P.M.W. An optimal point-charge model for molecular electrostatic potentials // Mol. Phys. 2005. Vol. 103, № 20. P. 2789–2793.
- 259. Devereux M. et al. A Novel, Computationally Efficient Multipolar Model Employing Distributed Charges for Molecular Dynamics Simulations // J. Chem. Theory Comput. 2014. Vol. 10, № 10. P. 4229–4241.
- 260. Momany F.A. Determination of partial atomic charges from ab initio molecular electrostatic potentials. Application to formamide, methanol, and formic acid // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 82, № 5. P. 592–601.
- Bayly C.I. et al. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, № 40. P. 10269–10280.
- Campañá C., Mussard B., Woo T.K. Electrostatic potential derived atomic charges for periodic systems using a modified error functional // J. Chem. Theory Comput. 2009. Vol. 5, № 10. P. 2866–2878.
- 263. Wiberg K.B., Rablen P.R. Comparison of atomic charges derived via different procedures // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14, № 12. P. 1504–1518.

- 264. Cieplak P. et al. Polarization effects in molecular mechanical force fields // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21, № 33.
- 265. Tsiper E. V., Burke K. Rules for minimal atomic multipole expansion of molecular fields // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120, № 3. P. 1153–1156.
- 266. Williams D.E. Net Atomic Charge and Multipole Models for the ab Initio Molecular Electric Potential. 2007. P. 219–271.
- 267. Nistor R.A. et al. A generalization of the charge equilibration method for nonmetallic materials // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 9.
- 268. Verstraelen T. et al. Computation of Charge Distribution and Electrostatic Potential in Silicates with the Use of Chemical Potential Equalization Models // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2012. Vol. 116, № 1. P. 490–504.
- 269. Ángyán J.G., Parsons D., Jeanvoine Y. Ab Initio Simulations of Zeolite Reactivity // Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis. 2002. P. 77–108.
- 270. Parr R.G., Ayers P.W., Nalewajski R.F. What Is an Atom in a Molecule? // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109, № 17. P. 3957–3959.
- 271. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // Theor. Chim. Acta. 1977. Vol. 44, № 2. P. 129–138.
- 272. Bertoni C. et al. Multipole Moments in the Effective Fragment Potential Method // J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 121, № 9. P. 2056–2067.
- 273. Zicovich-Wilson C.M. et al. Hirshfeld-I charges in linear combination of atomic orbitals periodic calculations // Theor. Chem. Acc. 2016. Vol. 135, № 8. P. 188.
- 274. Verstraelen T. et al. Minimal Basis Iterative Stockholder: Atoms in Molecules for Force-Field Development // J. Chem. Theory Comput. 2016. Vol. 12, № 8. P. 3894–3912.
- 275. Misquitta A.J., Stone A.J. ISA-Pol: distributed polarizabilities and dispersion models from a basis-space implementation of the iterated stockholder atoms procedure // Theor. Chem. Acc. Springer Berlin Heidelberg, 2018. Vol. 137, № 11. P. 153.
- 276. Rein R. On Physical Properties and Interactions of Polyatomic Molecules: With Application to Molecular Recognition in Biology // Adv. Quantum Chem. 1973. Vol. 7, N
 № C. P. 335–396.
- 277. Dovesi R. et al. Multiple expansion of molecular charge distribution // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1974. Vol. 70. P. 1381.
- 278. Horn A.H.C., Lin H., Clark T. Multipole electrostatic model for MNDO-like techniques with minimal valence spd-basis sets // Theor. Chem. Acc. 2005. Vol. 114, № 1–3. P. 159– 168.
- 279. Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. Efficient Multipole Model and Linear Scaling of NDDO-Based Methods // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109, № 33. P. 7613–7620.
- 280. Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. Fast NDDO Method for Molecular Structure Calculations Based on Strictly Localized Geminals // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107, № 3. P. 358–365.
- 281. Tokmachev A.M., Dronskowski R. A geminal model for the electronic structures of extended systems // Chem. Phys. 2006. Vol. 322, № 3. P. 423–432.
- 282. Pisani C., Dovesi R., Roetti C. Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988. Vol. 48.
- 283. Aprà E. et al. Ab initio Hartree-Fock modelling of zeolites: application to silico-chabazite // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 1993. Vol. 1, № 3. P. 297–306.
- 284. White J.C., Nicholas J.B., Hess A.C. Periodic Hartree–Fock Characterization of the Structure and Electronic Properties of Zeolite NaCaA // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 4. P. 590–595.
- 285. White J.C., Hess A.C. Periodic Hartree-Fock study of siliceous mordenite // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1993. Vol. 97, № 24. P. 6398–6404.
- 286. Román-Román E.I., Zicovich-Wilson C.M. The role of long-range van der Waals forces in the relative stability of SiO2-zeolites // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2015. Vol.

619. P. 109–114.

- 287. Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R., Saunders V.R. A general method to obtain well localized wannier functions for composite energy bands in linear combination of atomic orbital periodic calculations // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115, № 21. P. 9708–9719.
- 288. Civalleri B. et al. A periodic ab initio study of the structure and relative stability of silica polymorphs // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 292, № 4–6. P. 394–402.
- 289. Dziekoński P. et al. Physical nature of catalytic effects of Si → Al substitutions in ZMS-5 zeolite for propylene protonation reaction // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 364, № 1–2. P. 133–138.
- 290. Dziekoński P. et al. Electrostatic nature of catalytic effects resulting from Si>Al substitutions in ZMS-5 zeolite // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 288, № 2–4. P. 538–544.
- 291. Volkov A. et al. XD2006 A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors. 2006.
- 292. Aubert E. et al. Characterization of intra-framework and guest/host interactions in the AlPO 4 -15 molecular sieve by charge-density analysis // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2003. Vol. 59, № 6. P. 687–700.
- 293. Pérès N. et al. Electron density in ammonium dihydrogen phosphate: non-uniqueness of the multipolar model in simple inorganic structures // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 1999. Vol. 55, № 6. P. 1038–1048.
- 294. Koritsanszky T., Volkov A., Coppens P. Aspherical-atom scattering factors from molecular wave functions. 1. Transferability and conformation dependence of atomic electron densities of peptides within the multipole formalism // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 2002. Vol. 58, № 5. P. 464–472.
- 295. Stewart R.F. Electron population analysis with rigid pseudoatoms // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32, № 4. P. 565–574.
- 296. Stewart R.F. V. One-Electron Density Functions and Many-Centered Finite Multipole Expansions // Isr. J. Chem. 1977. Vol. 16, № 2–3. P. 124–131.
- 297. Volkov A. et al. Evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moments through topological analysis of the experimental charge density // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 2000. Vol. 56, № 3. P. 252–258.
- 298. Pichon-Pesme V., Lecomte C., Lachekar H. On Building a Data Bank of Transferable Experimental Electron Density Parameters Applicable to Polypeptides // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, № 16. P. 6242–6250.
- 299. Ding H.Q., Karasawa N., Goddard W.A. Atomic level simulations on a million particles: The cell multipole method for Coulomb and London nonbond interactions // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97, № 6. P. 4309–4315.
- 300. Nijboer B.R.A., De Wette F.W. On the calculation of lattice sums // Physica. 1957. Vol. 23, № 1–5. P. 309–321.
- 301. Lambert C.G., Darden T.A., Board J.A. A multipole-based algorithm for efficient calculation of forces and potentials in macroscopic periodic assemblies of particles // J. Comput. Phys. 1996. Vol. 126, № 2. P. 274–285.
- 302. Challacombe M., White C., Head-Gordon M. Periodic boundary conditions and the fast multipole method // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107, № 23. P. 10131–10140.
- 303. Kudin K.N., Scuseria G.E. A fast multipole algorithm for the efficient treatment of the Coulomb problem in electronic structure calculations of periodic systems with Gaussian orbitals // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 289, № 5–6. P. 611–616.
- 304. Zheng J. et al. Cell multipole method for molecular simulations in bulk and confined systems // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118, № 12. P. 5347–5355.
- 305. Ding H.Q., Karasawa N., Goddard W.A. The reduced cell multipole method for Coulomb interactions in periodic systems with million-atom unit cells // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 196, № 1–2. P. 6–10.
- 306. Jousse F., Auerbach S.M. Activated diffusion of benzene in NaY zeolite: Rate constants from transition state theory with dynamical corrections // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107, № 22. P. 9629–9639.
- 307. Kirfel A., Gibbs G. V. Electron density distributions and bonded interactions for the fibrous zeolites natrolite, mesolite and scolecite and related materials // Phys. Chem. Miner. 2000. Vol. 27, № 4. P. 270–284.
- 308. Handley C.M. et al. Optimal construction of a fast and accurate polarisable water potential based on multipole moments trained by machine learning // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11, № 30. P. 6365–6376.
- 309. Koch U., Stone A.J. Conformational dependence of the molecular charge distribution and its influence on intermolecular interactions // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. Vol. 92, № 10. P. 1701–1708.
- 310. Kedzierski P., Andrzej Sokalski W. Analysis of the transferability of atomic multipoles for amino acids in modeling macromolecular charge distribution from fragments // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22, № 10. P. 1082–1097.
- 311. Koch U., Egert E. An improved description of the molecular charge density in force fields with atomic multipole moments // J. Comput. Chem. 1995. Vol. 16, № 8. P. 937–944.
- 312. Uytterhoeven L., Mortier W.J., Geerlings P. Charge distribution and effective electronegativity of aluminophosphate frameworks: Influence of the structure type // J. Phys. Chem. Solids. 1989. Vol. 50, № 5. P. 479–486.
- 313. Price S.L., Stone A.J. A distributed multipole analysis of the charge densities of the azabenzene molecules // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 98, № 5. P. 419–423.
- 314. Janssens G.O.A. et al. Comparison of Cluster and Infinite Crystal Calculations on Zeolites with the Electronegativity Equalization Method (EEM) // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1995. Vol. 99, № 10. P. 3251–3258.
- 315. Mortier W.J., Ghosh S.K., Shankar S. Electronegativity Equalization Method for the Calculation of Atomic Charges in Molecules // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, № 15. P. 4315–4320.
- 316. Rappé A.K., Goddard W.A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, № 8. P. 3358–3363.
- 317. Ramachandran S. et al. Toward an Understanding of Zeolite Y as a Cracking Catalyst with the Use of Periodic Charge Equilibration // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1996. Vol. 100, № 14. P. 5898–5907.
- 318. Njo S.L., Fan J., Van De Graaf B. Extending and simplifying the electronegativity equalization method // J. Mol. Catal. A Chem. 1998. Vol. 134, № 1–3. P. 79–88.
- 319. Nistor R.A. et al. A generalization of the charge equilibration method for nonmetallic materials. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 9. P. 94108.
- 320. Nistor R., Müser M. Dielectric properties of solids in the regular and split-charge equilibration formalisms // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79, № 10. P. 104303/1-8.
- 321. Fischer M., Bell R.G. Influence of Zeolite Topology on CO2/N2 Separation Behavior: Force-Field Simulations Using a DFT-Derived Charge Model // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2012. Vol. 116, № 50. P. 26449–26463.
- 322. Fischer M., Bell R.G. Modeling CO2 Adsorption in Zeolites Using DFT-Derived Charges: Comparing System-Specific and Generic Models // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2013. Vol. 117, № 46. P. 24446–24454.
- 323. White J.C., Hess A.C. An examination of the electrostatic potential of silicalite using periodic Hartree-Fock theory // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1993. Vol. 97, № 34. P. 8703–8706.
- 324. Leslie M. DL_MULTI-a molecular dynamics program to use distributed multipole electrostatic models to simulate the dynamics of organic crystals // Mol. Phys. 2008. Vol. 106, № 12–13. P. 1567–1578.
- 325. Zielinski F., Popelier P.L.A. Spherical tensor multipolar electrostatics and smooth particle

mesh Ewald summation: A theoretical study // J. Mol. Model. 2014. Vol. 20, № 7. P. 2256/1-17.

- 326. Dovesi R et al. CRYSTAL06 User s Manual. Torino: University of Torino, 2006.
- 327. Koritsanszky T., Volkov A., Coppens P. Aspherical-atom scattering factors from molecular wave functions. 1. Transferability and conformation dependence of atomic electron densities of peptides within the multipole formalism // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 2002. Vol. 58, № 5. P. 464–472.
- 328. Stone A.J. Distributed polarizabilities // Mol. Phys. 1985. Vol. 56, № 5. P. 1065–1082.
- 329. Le Sueur C.R., Stone A.J. Practical schemes for distributed polarizabilities // Mol. Phys. 1993. Vol. 78, № 5. P. 1267–1291.
- 330. Misquitta A.J., Stone A.J. Ab Initio Atom–Atom Potentials Using CamCASP: Theory and Application to Many-Body Models for the Pyridine Dimer // J. Chem. Theory Comput. 2016. Vol. 12, № 9. P. 4184–4208.
- 331. Tang K.T., Toennies J.P. The damping function of the van der Waals attraction in the potential between rare gas atoms and metal surfaces // Surf. Sci. Lett. 1992. Vol. 279, № 3. P. L203--L206.
- 332. Kita S. Repulsive potentials for Cl−–R and Br−–R (R=He, Ne, and Ar) derived from beam experiments // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, № 8. P. 3446.
- 333. Cardamone S., Popelier P.L.A. Prediction of conformationally dependent atomic multipole moments in carbohydrates // J. Comput. Chem. 2015. Vol. 36, № 32. P. 2361– 2373.
- 334. Simmonett A.C., Gilbert A.T.B., Gill P.M.W. An optimal point-charge model for molecular electrostatic potentials // Mol. Phys. 2005. Vol. 103, № 20. P. 2789–2793.
- 335. Drabold D.A. Topics in the theory of amorphous materials // Eur. Phys. J. B. 2009. Vol. 68, № 1. P. 1–21.
- 336. Langner K.M. et al. Tracking molecular charge distribution along reaction paths with atomic multipole moments // Struct. Chem. Springer US, 2016. Vol. 27, № 2. P. 429–438.
- 337. Lippmaa E. et al. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1980. Vol. 102, № 15. P. 4889– 4893.
- 338. Neaton J.B., Muller D.A., Ashcroft N.W. Electronic properties of the Si/SiO2 interface from first principles // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85, № 6. P. 1298–1301.
- 339. Usvyat D. et al. Approaching the theoretical limit in periodic local MP2 calculations with atomic-orbital basis sets: The case of LiH // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134, № 21.
- 340. Nedelec J.M., Hench L.L. Effect of basis set and of electronic correlation on ab initio calculations on silica rings // J. Non. Cryst. Solids. 2000. Vol. 277, № 2–3. P. 106–113.
- 341. Apra E. et al. Ab initio hartree-fock modelling of zeolites: Application to silico-chabazite // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 1993. Vol. 1, № 3. P. 297–306.
- 342. O'KEEFFE M., Spence J.C.H. On the Average Coulomb Potential (q~o) and Constraints on the Electron Density in Crystals // Acta Cryst. A. 1994. Vol. 50. P. 33–45.
- 343. Yazdi S. et al. Towards quantitative electrostatic potential mapping of working semiconductor devices using off-axis electron holography // Ultramicroscopy. Elsevier, 2015. Vol. 152. P. 10–20.
- 344. Van Genechten K.A., Mortier W.J. Influence of the structure type on the intrinsic framework electronegativity and the charge distribution in zeolites with SiO2 composition // Zeolites. 1988. Vol. 8, № 4. P. 273–283.
- 345. Birkedal H. et al. The charge density of urea from synchrotron diffraction data // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 2004. Vol. 60, № 5. P. 371–381.
- 346. Corà F., Catlow C.R.A., D'Ercole A. Acid and redox properties of Co-substituted aluminium phosphates // J. Mol. Catal. A Chem. 2001. Vol. 166, № 1. P. 87–99.
- 347. Dovesi R. et al. CRYSTAL06 User's Manual. Torino: University of Torino, 2006.
- 348. Marra G.L. et al. Cation Location in Dehydrated Na-Rb-Y Zeolite: An XRD and IR

Study // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 50. P. 10653–10660.

- 349. Li P. et al. CO Adsorption as a Probe of Acid Sites and the Electric Field in Alkaline Earth Exchanged Zeolite Beta Using FT-IR and ab Initio Quantum Calculations // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 103, № 24. P. 5058–5062.
- 350. Chase M.W.J. et al. JANAF Thermochemical Tables // J Phys Chem Ref Data. 1985. Vol. 14, № Suppl. 1.
- 351. Xantheas S.S., Dunning T.H. Ab initio studies of cyclic water clusters (H2O)n, n=1–6. I. Optimal structures and vibrational spectra // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99, № 11. P. 8774.
- 352. Van Genechten K., Mortier W., Geerlings P. Framework electronegativity: A novel concept in solid state chemistry // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. Vol. 5063, № 16. P. 1278–1279.
- 353. Townes C.H., Dailey B.P. Determination of electronic structure of molecules from nuclear quadrupole effects // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17, № 9. P. 782–796.
- 354. Xue X., Kanzaki M. An ab initio calculation of 17O and 29Si NMR parameters for SiO2 polymorphs // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2000. Vol. 16, № 4. P. 245–259.
- 355. Loeser T. et al. 170 NMR studies of sodalites // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 370, № 1. P. 32–38.
- 356. Bull L.M. et al. A High-Resolution 17 O NMR Study of Siliceous Zeolite Faujasite // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120, № 14. P. 3510–3511.
- 357. Clark T.M. et al. An 170 NMR investigation of crystalline sodium metasilicate: Implications for the determination of local structure in alkali silicates // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105, № 49. P. 12257–12265.
- 358. Mueller K.T. et al. High-resolution oxygen-17 NMR of solid silicates // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1991. Vol. 113, № 1. P. 32–38.
- 359. Sundholm D., Olsen J. Finite element multiconfiguration Hartree-Fock calculations on carbon, oxygen, and neon: the nuclear quadrupole moments of carbon-11, oxygen-17, and neon-21 // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1992. Vol. 96, № 2. P. 627–630.
- 360. Sundholm D., Olsen J. ``Atomic'' determination of the \$^{23}\mathrm{Na}\$,
 \$^{25}\mathrm{Mg}\$, and \$^{27}\mathrm{Al}\$ nuclear quadrupole moments: How accurate are the ``muonic'' values? // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1992. Vol. 68, № 7. P. 927–930.
- 361. Reid R. V, Vaida M.L. Electric Field Gradient and Magnetic Spin-Spin Interactions in Isotopes of the Hydrogen Molecule // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1973. Vol. 7, № 6. P. 1841–1849.
- 362. Bishop D.M., Cheung L.M. Quadrupole moment of the deuteron from a precise calculation of the electric field gradient in \${\mathrm{D}}_{2}\$ // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1979. Vol. 20, № 2. P. 381–384.
- 363. Koller H., Engelhardt G., Santen R. Van. The dynamics of hydrogen bonds and proton transfer in zeolites–joint vistas from solid-state NMR and quantum chemistry // Top. Catal. 1999. Vol. 9. P. 163–180.
- 364. Ernst H., Freude D., Wolf I. Multinuclear solid-state NMR studies of Brønsted sites in zeolites // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 212, № 6. P. 588–596.
- 365. Hunger M., Horvath T. Adsorption of methanol on Bronsted acid sites in zeolite H-ZSM-5 investigated by multinuclear solid-state NMR spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118, № 49. P. 12302–12308.
- 366. Schramm S., Kirkpatrick R.J., Oldfield E. Observation of high-resolution oxygen-17 NMR spectra of inorganic solids // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1983. Vol. 105, № 8. P. 2483–2485.
- 367. Brun E. et al. NMR of 17O in ruby with dynamic polarization techniques // Phys. Lett. A. 1970. Vol. 31, № 8. P. 416–417.
- 368. Pingel U.-T. et al. High-field NMR studies of the SiOAl bond in solids // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 294, № 4–5. P. 345–350.

- 369. Peng L. et al. 17O magic angle spinning NMR studies of Brønsted acid sites in zeolites HY and HZSM-5. // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2007. Vol. 129, № 2. P. 335–346.
- 370. Peng L. et al. Detection of Brønsted acid sites in zeolite HY with high-field 17O-MAS-NMR techniques // Nat. Mater. 2005. Vol. 4, № 3. P. 216–219.
- 371. Czjzek M. et al. Direct determination of proton positions in D-Y and H-Y zeolite samples by neutron powder diffraction // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1992. Vol. 96, № 4. P. 1535–1540.
- 372. Jiao J. et al. Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by 27 Al spin-echo, high-speed MAS, and MQMAS NMR spectroscopy at B0 = 9.4 to 17.6 T // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3221– 3226.
- 373. Jiao J. et al. 29Si and 27Al MAS NMR characterization of non-hydrated zeolites Y upon adsorption of ammonia // Microporous Mesoporous Mater. 2006. Vol. 90, № 1. P. 246– 250.
- 374. STEBBINS J.F. et al. Reactive Al-O-Al sites in a natural zeolite : Triple-quantum oxygen-17 nuclear magnetic resonance // Am. Mineral. 1999. Vol. 84. P. 1680–1684.
- 375. Pelmenschikov A.G. et al. On the Loewenstein rule and mechanism of zeolite dealumination // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96, № 17. P. 7051–7055.
- 376. Catlow C.R.A., George A.R., Freeman C.M. Ab initio and molecular-mechanics studies of aluminosilicate fragments, and the origin of Lowenstein's rule // Chem. Commun. 1996. № 11. P. 1311–1312.
- 377. Loewenstein W. THE DISTRIBUTION OF ALUMINUM IN THE TETRAHEDRA OF SILICATES AND ALUMINATES // Am Miner. 1954. Vol. 32. P. 92–96.
- 378. Hellmann H. Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie fur die zwischenatomaren Krafte. // Z. Phys. 1933. Vol. 32. P. 180–190.
- 379. Ruedenberg K. The Physical Nature of the Chemical Bond // Rev. Mod. Phys. American Physical Society, 1962. Vol. 34, № 2. P. 326–376.
- 380. Ruedenberg K., Schmidt M.W. Why Does Electron Sharing Lead to Covalent Bonding ? A Variational Analysis. 2007. Vol. 28, № 1. P. 391–410.
- 381. Pirngruber G.D. et al. The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO2 on faujasite Y // Phys. Chem. Chem. Phys. / ed. Bose A.C. Berlin, Heidelberg: American Chemical Society, 2010. Vol. 12, № 41. P. 13534.
- 382. Rybakov A.A., Larin A. V., Zhidomirov G.M. Influence of alkali cations on the interconversion of extra-framework aluminium species in dealuminated zeolites // Microporous Mesoporous Mater. 2014. Vol. 189. P. 173–180.
- 383. Larin A. V., Zhidomirov G.M. Structure of bi- and trinuclear clusters of aluminum ions at the cationic sites of mordenite // J. Struct. Chem. 2014. Vol. 55, № 4. P. 583–594.
- 384. Rybakov A.A. et al. Carbonates in zeolites: Formation, properties, reactivity // Int. J. Quantum Chem. 2015. Vol. 115, № 24. P. 1709–1717.
- 385. Rybakov A.A., Larin A. V., Vercauteren D.P. CO diffusion as a re-orientation mechanism in the NaY zeolite // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 31. P. 20930–20940.
- 386. Bryukhanov I.A. et al. The role of water in the elastic properties of aluminosilicate zeolites: DFT investigation // J. Mol. Model. Journal of Molecular Modeling, 2017. Vol. 23, № 3. P. 68/1-12.
- 387. Rybakov A.A. et al. The influence of spatial limits on the modeling chemical reactivity: The example of CO2 hydration in MeX zeolites (Me = K, Rb, Cs) // Int. J. Quantum Chem. 2019. Vol. 119, № 5. P. e25820/1-9.
- 388. Palomino M. et al. New insights on C02-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs // Langmuir. 2010. Vol. 26, № 3. P. 1910–1917.

- 389. Kortunov P. V. et al. In Situ Nuclear Magnetic Resonance Mechanistic Studies of Carbon Dioxide Reactions with Liquid Amines in Aqueous Systems: New Insights on Carbon Capture Reaction Pathways // Energy and Fuels. 2015. Vol. 29, № 9. P. 5919–5939.
- 390. Kortunov P. V. et al. CO2 Reaction Mechanisms with Hindered Alkanolamines: Control and Promotion of Reaction Pathways // Energy and Fuels. 2016. Vol. 30, № 2. P. 1223– 1236.
- 391. Chen C.H. et al. The "missing" Bicarbonate in CO 2 Chemisorption Reactions on Solid Amine Sorbents // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, № 28. P. 8648–8651.
- 392. Szymanski H.A., Stamires D.N., Lynch G.R. Infrared Spectra of Water Sorbed on Synthetic Zeolites* // J. Opt. Soc. Am. OSA, 1960. Vol. 50, № 12. P. 1323–1328.
- 393. Hathaway P.E., Davis M.E. Base catalysis by alkali-modified zeolites. I. Catalytic activity // J. Catal. 1989. Vol. 116, № 1. P. 263–278.
- 394. Yagi F., Tsuji H., Hattori H. IR and TPD (temperature-programmed desorption) studies of carbon dioxide on basic site active for 1-butene isomerization on alkali-added zeolite X // Microporous Mater. 1997. Vol. 9, № 5–6. P. 237–245.
- 395. Rzepka P. et al. The Nature of Chemisorbed CO2 in Zeolite A // ChemRxiv. 2018. № 2.
- 396. Robbins A.M. et al. Electrostatic potential as a measure of gas phase carbocation stability // Int. J. Quantum Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Vol. 106, № 14. P. 2904–2909.
- 397. Zygmunt S.A. et al. Ab Initio and Density Functional Study of the Activation Barrier for Ethane Cracking in Cluster Models of Zeolite H-ZSM-5 // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104, № 9. P. 1944–1949.
- 398. Yamazaki T. et al. Adsorption of CO2 over univalent cation-exchanged ZSM-5 zeolites // Mol. Phys. 1993. Vol. 80, № 2. P. 313–324.
- 399. James F. Haw, David M. Marcus. Examples of Organic Rections on Zeolites: Methanol to Hydrocarbon Catalysis // HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY / ed. Auerbach S.M., CARRADO K.A., PRABIR K. DUTTA. NEW YORK, BASEL: MARCEL DEKKER, INC., 2003. P. 1–1170.
- 400. Brand H. V., Curtiss L.A., Iton L.E. Computational studies of acid sites in ZSM-5: Dependence on cluster size // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96, № 19. P. 7725–7732.
- 401. Brand H. V, Curtiss L.A., Iton L.E. Ab initio molecular orbital cluster studies of the zeolite ZSM-5. 1. Proton affinities // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1993. Vol. 97, № 49. P. 12773–12782.
- 402. Kollman P., Rothenberg S. Theoretical studies of basicity. Proton affinities, lithium(1+) ion affinities, and hydrogen-bond affinities of some simple bases // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1977. Vol. 99, № 5. P. 1333–1342.
- 403. Ghio C., Tomasi J. The Protonation of Three-Membered Ring Molecules" The ab initio SCF versus the Electrostatic Picture of the Proton Approach // Theor. chim. Acta. 1973. Vol. 30, № 2. P. 151–158.
- 404. Goursot A. et al. Study of the molecular electrostatic potentials of zeolites: the acidity in offretite // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1988. Vol. 92, № 15. P. 4456–4461.
- 405. Boronat M. et al. Cluster and Periodic Calculations of the Ethene Protonation Reaction Catalyzed by theta-1 Zeolite: Influence of Method, Model Size, and Structural Constraints // Chem. - A Eur. J. 2001. Vol. 7, № 6. P. 1295–1303.
- 406. Boronat M., Viruela P., Corma A. The skeletal isomerization of but-1-ene catalyzed by theta-1 zeolite // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3, № 15. P. 3235–3239.
- 407. Sauer J., Sierka M. Proton Mobility in Chabazite, Faujasite, and ZSM-5 Zeolite Catalysts. Comparison Based on ab Initio Calculations // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105, № 8. P. 1603–1613.
- 408. Eichler U., Kölmel C.M., Sauer J. Combining ab initio techniques with analytical potential functions for structure predictions of large systems: Method and application to crystalline silica polymorphs // J. Comput. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 1997. Vol. 18,

№ 4. P. 463–477.

- 409. Blaszkowski S.R., Nascimento M.A.C., van Santen R.A. Activation of C-H and C-C Bonds by an Acidic Zeolite: A Density Functional Study // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1996. Vol. 100, № 9. P. 3463-3472.
- 410. Sarv P. et al. Mobility of the Acidic Proton in Broensted Sites of H-Y, H-Mordenite, and H-ZSM-5 Zeolites, Studied by High-Temperature 1H MAS NMR // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1995. Vol. 99, № 38. P. 13763–13768.
- 411. Freude D. et al. NMR investigation of proton mobility in zeolites // J. Catal. 1974. Vol. 32, № 1. P. 137–143.
- 412. Baba T. et al. Temperature-dependent lineshape of 1H magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of acidic hydroxyl groups in zeolites // Microporous Mater. 1995. Vol. 3, № 6. P. 647–655.
- 413. Baba T. et al. Mobility of the Acidic Protons in H–ZSM-5 As Studied by Variable Temperature 1H MAS NMR // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 1998. Vol. 102, № 5. P. 804–808.
- 414. Tuma C., Sauer J. Treating dispersion effects in extended systems by hybrid MP2:DFT calculations--protonation of isobutene in zeolite ferrierite. // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2006. Vol. 8, № 34. P. 3955–3965.
- 415. Rozanska X. et al. A periodic DFT study of isobutene chemisorption in proton-exchanged zeolites: Dependence of reactivity on the zeolite framework structure // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, № 6. P. 1309–1315.
- 416. Chu S. Carbon Capture and Sequestration // Science (80-.). 2009. Vol. 325, № September 2009. P. 1599.
- 417. Alexander G., Mercedes Maroto-Valer M., Gafarova-Aksoy P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation // Fuel. 2007. Vol. 86, № 1–2. P. 273–281.
- 418. Pirngruber G.D. et al. The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO2 on faujasite y // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12, № 41. P. 13534–13546.
- 419. Breck D.W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York, NY: Wiley-Interscience Publication, 1973.
- 420. Cheung O., Hedin N. Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO2 separation from flue gas // RSC Adv. 2014. Vol. 4, № 28. P. 14480–14494.
- 421. Shang J. et al. Discriminative Separation of Gases by a "Molecular Trapdoor" Mechanism in Chabazite Zeolites. // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2012. Vol. 134, № 46. P. 19246–19253.
- 422. Larin A. V. Deblocking effect of carbonates and hydrogen carbonates in the alkali form zeolites with narrow pores // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2014. Vol. 200. P. 35–45.
- 423. Kuznicki S.M. et al. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for sizeselective adsorption of molecules // Nature. 2001. Vol. 412, № 6848. P. 720–724.
- 424. Yang J. et al. Adsorption of CO<inf>2</inf>, CH<inf>4</inf>, and N<inf>2</inf> on gas diameter grade ion-exchange small pore zeolites // J. Chem. Eng. Data. 2012. Vol. 57, № 12. P. 3701–3709.
- Pham T.D. et al. On the Structure–Property Relationships of Cation-Exchanged ZK-5 Zeolites for CO2 Adsorption // ChemSusChem. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Vol. 10, № 5. P. 946–957.
- 426. Park S.W. et al. CO2 retention ability on alkali cation exchanged titanium silicate, ETS-10 // J. Porous Mater. 2010. Vol. 17. P. 589–595.
- 427. Ward J.W., Habgood H.W. The Infrared Spectra of Carbon Dioxide Adsorbed on Zeolite X The Infrared Spectra of Carbon Dioxide Adsorbed on Zeolite X. 1966. Vol. 70, № May. P. 1178–1182.
- 428. Doskocil E.J., Davis R.J. Spectroscopic characterization and catalytic activity of zeolite X

containing occluded alkali species // J. Catal. 1999. Vol. 188, № 2. P. 353-364.

- 429. Hathaway P.E., Davis M.E. Base catalysis by alkali-modified zeolites. II. Nature of the active site // J. Catal. 1989. Vol. 116, № 1. P. 279–284.
- 430. Hathaway P.E., Davis M.E. Base catalysis by alkali modified zeolites. III. Alkylation with methanol // J. Catal. 1989. Vol. 119, № 2. P. 497–507.
- 431. Klepel O., Hunger B. Temperature-programmed desorption (TPD) of carbon dioxide on alkali-metal cation-exchanged faujasite type zeolites // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. Vol. 80, № 1. P. 201–206.
- 432. Bertsch L., Habgood H.W. AN INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF THE ADSORPTION OF WATER AND CARBON DIOXIDE BY LINDE MOLECULAR SIEVE X 1 // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67, № 8. P. 1621–1628.
- 433. Ward J.W., Habgood H.W. The Infrared Spectra of Carbon Dioxide Adsorbed on Zeolite X // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70, № 4. P. 1178–1182.
- 434. Angell C.L., Howell M. V. Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules. Part V. Carbon dioxide // Can. J. Chem. 1969. Vol. 47, № 20. P. 3831–3836.
- 435. Jacobs P.A. et al. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 1.—Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1973. Vol. 69. P. 1056– 1068.
- 436. Galhotra P. et al. Carbon dioxide (C16O2 and C18O 2) adsorption in zeolite y materials: Effect of cation, adsorbed water and particle size // Energy Environ. Sci. 2009. Vol. 2, № 4. P. 401–409.
- 437. Polisi M. et al. CO 2 Adsorption/Desorption in FAU Zeolite Nanocrystals: In Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction and in Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, № 4. P. 2361–2369.
- 438. Yucel H., Ruthven D.M. Diffusion of CO2 in 4A and 5A zeolite crystals // J. Colloid Interface Sci. 1980. Vol. 74, № 1. P. 186–195.
- 439. Yucel H., Rutwen M. Diffusion in 4A Zeolite. Study of the Effect of Crystal Size // J.Chem.Soc. Faraday I. 1980. Vol. 76. P. 60–70.
- 440. Ruthven D.M. Diffusion in type A zeolites: New insights from old data // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2012. Vol. 162. P. 69–79.
- 441. Karagedov G.R., Shubin A.A. 23Na NMR study of the mechanism for the dehydration of zeolite NaA // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1988. Vol. 37, № 5. P. 1020–1022.
- 442. Martra G. et al. Alkali and alkaline-earth exchanged faujasites: Strength of Lewis base and acid centres and cation site occupancy in Na- and BaY and Na- and BaX zeolites // Catal. Today. 2002. Vol. 73, № 1–2. P. 83–93.
- 443. Jacobs P.A. et al. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide.Part 2.-Infra-red Study of Carbon Dioxide adsorbed on X Zeolites exchanged with Mono- and Bi-valent Ions // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1973. Vol. 69. P. 2130–2139.
- 444. Garrone E. et al. Coupling of framework modes and adsorbate vibrations for CO[sub 2] molecularly adsorbed on alkali ZSM-5 zeolites: Mid- and far-infrared spectroscopy and ab initio modeling // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117, № 22. P. 10274–10282.
- 445. Bonelli B. et al. Experimental and Quantum Chemical Studies on the Adsorption of Carbon Dioxide on Alkali-Metal-Exchanged ZSM-5 Zeolites // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 104, № 47. P. 10978–10988.
- 446. Llabrés i Xamena F.X., Zecchina A. FTIR spectroscopy of carbon dioxide adsorbed on sodium- and magnesium-exchanged ETS-10 molecular sieves // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4, № 10. P. 1978–1982.
- 447. Garrone E. et al. Coupling of framework modes and adsorbate vibrations for CO 2 molecularly adsorbed on alkali ZSM-5 zeolites : Mid- and far-infrared spectroscopy and ab initio modeling Coupling of framework modes and adsorbate vibrations for CO 2

molecularly adsorbed on a. 2012. Vol. 10274, № 2002.

- 448. Walton K.S., Abney M.B., Douglas LeVan M. CO2 adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange // Microporous Mesoporous Mater. 2006. Vol. 91, № 1–3. P. 78–84.
- Takaishi T., Endoh A. Exchange of oxygen isotopes between carbon dioxide and ion-exchanged zeolites A // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1987. Vol. 83, № 2. P. 411–424.
- 450. Parkyns N.D. The surface properties of metal oxides. Part II. An infrared study of the adsorption of carbon dioxide on [gamma]-alumina // J. Chem. Soc., A. The Royal Society of Chemistry, 1969. P. 410–417.
- 451. Busca G. Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity // Chem. Rev. 2010. Vol. 110, № 4. P. 2217–2249.
- 452. Hudson M.R. et al. Unconventional, highly selective CO2 adsorption in zeolite SSZ-13. // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2012. Vol. 134, № 4. P. 1970–1973.
- 453. Lozinska M.M. et al. Cation gating and relocation during the highly selective "trapdoor" adsorption of CO2 on univalent cation forms of zeolite Rho // Chem. Mater. 2014. Vol. 26, № 6. P. 2052–2061.
- 454. Plant D.F. et al. Molecular Dynamics Simulation of the Cation Motion upon Adsorption of CO 2 in Faujasite Zeolite Systems // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2006. Vol. 110, № 29. P. 14372–14378.
- 455. Barry T.I., Lay L.A. SELECTIVE EXCHANGE OF CATION SITES IN ZEOLITES OBSERVED BY ELECTRON SPIN RESONANCE OF Mn2+-I. LINDE X // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. P. 1821–1831.
- 456. Barry T.I., LAY, A. L. SELECTIVE EXCHANGE OF CATION SITES IN ZEOLITES OBSERVED BY ELECTRON SPIN RESONANCE OF Mn2+-II. LINDE Y // J. Phys. Chem. Solids. 1968. Vol. 29. P. 1395–1405.
- 457. Jeffroy M. et al. Evidence of a framework induced cation redistribution upon water adsorption in cobalt exchanged X faujasite zeolite: a joint experimental and simulation study // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2011. Vol. 138, № 1–3. P. 45–50.
- 458. Reisner B.A. et al. Understanding negative thermal expansion and "trap door" cation relocations in zeolite rho // Chem. Commun. 2000. № 22. P. 2221–2222.
- 459. Shang J. et al. Temperature controlled invertible selectivity for adsorption of N 2 and CH4 by molecular trapdoor chabazites // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, № 35. P. 4544–4546.
- 460. Li G.K. et al. Temperature-regulated guest admission and release in microporous materials // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 8. P. 1–9.
- 461. Siriwardane R. V., Shen M.-S., Fisher E.P. Adsorption of CO ,N , and O on Natural Zeolites // Energy & Fuels. 2003. Vol. 17. P. 571–576.
- 462. Siriwardane R. V. et al. Adsorption of CO 2 on zeolites at moderate temperatures // Energy and Fuels. 2005. Vol. 19, № 3. P. 1153–1159.
- 463. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types / ed. Elsevier. Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon - Tokyo, 2008.
- 464. Lozinska M.M. et al. Cation Control of Molecular Sieving by Flexible Li-Containing Zeolite Rho // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, № 35. P. 19652–19662.
- 465. Corbin D.R. et al. Flexibility of the Zeolite RHO Framework. In Situ X-ray and Neutron Powder Structural Characterization of Divalent Cation-Exchanged Zeolite RHO // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112, № 12. P. 4821–4830.
- 466. Pera-Titus M. et al. Thermodynamic analysis of framework deformation in Na,Cs-RHO zeolite upon CO2 adsorption // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 16, № 44. P. 24391–24400.
- 467. Coudert F.-X., Kohen D. Molecular Insight into CO 2"Trapdoor" Adsorption in Zeolite Na-RHO // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, № 7. P. 2724–2730.
- 468. Guo X., Corbin D.R., Navrotsky A. Thermodynamics of H 2 O and CO 2 Absorption and

Guest-Induced Phase Transitions in Zeolite RHO // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 35. P. 20366–20376.

- 469. Lozinska M.M. et al. Understanding carbon dioxide adsorption on univalent cation forms of the flexible zeolite Rho at conditions relevant to carbon capture from flue gases // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134, № 42. P. 17628–17642.
- 470. Cyvin S.J. Molecular vibrations and mean average amplitudes. Oslo: Universitetforlaget, 1968.
- 471. Takaishi T., Hosoi H. Potential experienced by a floating cesium ion in zeolite A // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86, № 11. P. 2089–2094.
- 472. Yoshida K. et al. Structural analyses of sodium cations embedded within zeolitic nanocavities // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2018. Vol. 259. P. 195– 202.
- 473. Pluth J.J., Smith J. V. Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon, aluminum-ordered superstructure // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102, № 14. P. 4704–4708.
- 474. Heo N.H., Seff K. Reaction of dehydrated Na12-A with cesium. Synthesis and crystal structure of fully dehydrated, fully cesium ion-exchanged zeolite A // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109, № 26. P. 7986–7992.
- 475. Kelemen G., Schön G. Ionic conductivity in dehydrated zeolites // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27, № 22. P. 6036–6040.
- 476. Freeman D.C., Stamires D.N. Electrical conductivity of synthetic crystalline zeolites // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 35, № 3. P. 799–806.
- 477. Kalogeras J.M., Vassilikou-Dova A. Molecular mobility in microporous architectures: Conductivity and dielectric relaxation phenomena in natural and synthetic zeolites // Cryst. Res. Technol. 1996. Vol. 31, № 6. P. 693–726.
- 478. Du T. et al. An optimal trapdoor zeolite for exclusive admission of CO 2 at industrial carbon capture operating temperatures // Chem. Commun. 2018. Vol. 54, № 25. P. 3134–3137.
- 479. Mace A., Hedin N., Laaksonen A. Role of Ion Mobility in Molecular Sieving of CO 2 over N 2 with Zeolite NaKA // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 46. P. 24259–24267.
- 480. Mace A., Laasonen K., Laaksonen A. Free energy barriers for CO2 and N2 in zeolite NaKA: An ab initio molecular dynamics approach // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16, № 1. P. 166–172.
- 481. Pluth J.J., Smith J. V. Crystal structure of dehydrated potassium-exchanged Zeolite A. Absence of supposed zero-coordinated potassium. Refinement of silicon, aluminum-ordered superstructure // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83, № 6. P. 741–749.
- 482. Mace A., Leetmaa M., Laaksonen A. Temporal Coarse Graining of CO2 and N2 Diffusion in Zeolite NaKA: From the Quantum Scale to the Macroscopic // J. Chem. Theory Comput. 2015. Vol. 11, № 10. P. 4850–4860.
- 483. García-Sánchez A. et al. Transferable force field for carbon dioxide adsorption in zeolites // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 20. P. 8814–8820.
- 484. Avgul N.N. et al. Heat of CO2 adsorption at NaX and NaA zeolites and dependence of adsorption on gas pressure and temperature // Zhur. Fiz. Khim. 1968. Vol. 42, № 10. P. 2678–2682.
- 485. Zukal A. et al. Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO2 adsorption on Na-A zeolite // Microporous Mesoporous Mater. 2011. Vol. 146, № 1–3. P. 97–105.
- 486. Lee J.J. et al. Effect of Humidity on the CO 2 Adsorption of Tertiary Amine Grafted SBA-15 // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 42. P. 23480–23487.
- 487. Lee J.J. et al. Silica-Supported Sterically Hindered Amines for CO2 Capture // Langmuir. 2018. Vol. 34, № 41. P. 12279–12292.
- 488. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys.

Rev. Lett. 1980. Vol. 45, № 7. P. 566–569.

- 489. Perdew J.P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1992. Vol. 46, № 11. P. 6671–6687.
- 490. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
- 491. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, № 1. P. 558–561.
- 492. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
- 493. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113, № 22. P. 9901–9904.
- 494. Sheppard D., Terrell R., Henkelman G. Optimization methods for finding minimum energy paths // J. Chem. Phys. AIP, 2008. Vol. 128, № 13. P. 134106.
- 495. Tang W., Sanville E., Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21, № 8. P. 084204.
- 496. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1984. Vol. 81, № 1. P. 511–519.
- 497. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1985. Vol. 31, № 3. P. 1695–1697.
- 498. Schröder K.-P. et al. Bridging hydrodyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H□Y zeolites) // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 188, № 3. P. 320–325.
- 499. Maurin G., Llewellyn P.L., Bell R.G. Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: Grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 33. P. 16084–16091.
- 500. Archer T.D. et al. An interatomic potential model for carbonates allowing for polarization effects // Phys. Chem. Miner. 2003. Vol. 30, № 7. P. 416–424.
- 501. Maguire P.M., Rubalcava H.E. Infrared spectra of bicarbonate ions formed in solid alkali halides by oxyanion oxidation // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1969. Vol. 8, № 2. P. 246–251.
- 502. Bernitt D.L., Hartman K.O., Hisatsune I.C. Infrared Spectra of Isotopic Bicarbonate Monomer Ions // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1965. Vol. 42, № 10. P. 3553–3558.
- 503. Evans J. V., Whateley T.L. Infra-red study of adsorption of carbon dioxide and water on magnesium oxide // Trans. Faraday Soc. 1967. Vol. 63. P. 2769–2777.
- 504. Busca G., Lorenzelli V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces // Mater. Chem. 1982. Vol. 7, № 1. P. 89–126.
- 505. Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B. X-ray diffraction study of cupric ion migrations in two Y-type zeolites containing adsorbed reagents // J. Catal. 1972. Vol. 26, № 3. P. 295– 302.
- 506. Norby P. et al. Cation Migration in Zeolites: An in Situ Powder Diffraction and MAS NMR Study of the Structure of Zeolite Cs(Na)–Y during Dehydration // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102, № 5. P. 839–856.
- 507. Lima E.J. et al. I. Cesium Leaching in CsA and CsX Zeolites // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 32. P. 12103–12110.
- 508. Kremleva A., Vogt T., Rösch N. Monovalent cation-exchanged natrolites and their behavior under pressure. A computational study // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 37. P. 19020–19030.

- 509. Kremleva A., Vogt T., Rösch N. Potassium-exchanged natrolite under pressure. computational study vs experiment // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, № 38. P. 22030– 22039.
- 510. Garrone E. et al. Single and dual cation sites in zeolites: Theoretical calculations and FTIR spectroscopic studies on CO adsorption on K-FER // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 45. P. 22542–22550.
- 511. Pulido A. et al. Adsorption of CO2 on Sodium-Exchanged Ferrierites: The Bridged CO 2 Complexes Formed between Two Extraframework Cations // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 7. P. 2928–2935.
- 512. Rohling R.Y. et al. An Active Alkali-Exchanged Faujasite Catalyst for p -Xylene Production via the One-Pot Diels–Alder Cycloaddition/Dehydration Reaction of 2,5-Dimethylfuran with Ethylene // ACS Catal. 2018. Vol. 8, № 2. P. 760–769.
- 513. Palomino M. et al. Zeolite Rho: A highly selective adsorbent for CO2/CH4 separation induced by a structural phase modification // Chem. Commun. 2012. Vol. 48, № 2. P. 215–217.
- 514. Xu B., Kevan L. Formation of silver ionic clusters and silver metal particles in zeolite rho studied by electron spin resonance and far-infrared spectroscopies // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, № 3. P. 1147–1151.
- 515. Fischer R.X. et al. Condensed phases and macromolecules // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90, № 8. P. 4414–4423.
- 516. Wirawan S.K., Creaser D. CO2 adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method // Microporous Mesoporous Mater. 2006. Vol. 91, № 1. P. 196–205.
- Larin A. V. Deblocking effect of carbonates and hydrogen carbonates in the alkali form zeolites with narrow pores // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2014. Vol. 200. P. 35–45.
- 518. Larin A. V. et al. Theoretical identification of carbonate geometry in zeolites from IR spectra // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2013. Vol. 173. P. 15–21.
- 519. Larin A. V. Deblocking effect of carbonates and hydrogen carbonates in the alkali form zeolites with narrow pores // Microporous Mesoporous Mater. 2014. Vol. 200. P. 35–45.
- 520. Brodskii I.A., Zhdanov S.P. Spectral properties of interionic vibrations in synthetic zeolites // J. Appl. Spectrosc. 1980. Vol. 33, № 3. P. 999–1003.
- 521. Butler W.M. et al. Far-infrared study of cation motion in dry and solvated mono- and divalent cation containing zeolites X and Y // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81, № 22. P. 2061–2068.
- 522. Baimpos T. et al. Effect of gas adsorption on the elastic properties of faujasite films measured using magnetoelastic sensors // Chem. Mater. American Chemical Society, 2008. Vol. 20, № 4. P. 1470–1475.
- 523. Colligan M. et al. Synchrotron X-ray powder diffraction and computational investigation of purely siliceous zeolite Y under pressure // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, № 38. P. 12015–12022.
- 524. Ravikovitch P.I., Neimark A. V. Density functional theory model of adsorption deformation. // Langmuir. 2006. Vol. 22, № 26. P. 10864–10868.
- 525. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
- 526. Gatti C. TOPOND-96. Users Manual. Milan: CNR-CSRSRC, Italy, 1996.
- 527. Coasne B. et al. Enhanced mechanical strength of zeolites by adsorption of guest molecules // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13, № 45. P. 20096–20099.
- 528. Silaghi M.-C. et al. Regioselectivity of Al–O Bond Hydrolysis during Zeolites Dealumination Unified by Brønsted–Evans–Polanyi Relationship // ACS Catal. American Chemical Society, 2015. Vol. 5, № 1. P. 11–15.
- 529. Staudte B., Hunger M., Nimz M. 1H MAS n.m.r. and n.i.r. studies of aluminum-

exchanged ZSM-5 zeolites // Zeolites. 1991. Vol. 11, № 8. P. 837–841.

- 530. Yu Z. et al. Insights into the dealumination of zeolitehy revealed by sensitivity-enhanced 27Al DQ-MAS NMR spectroscopy at high field // Angew. Chemie Int. Ed. 2010. Vol. 49, № 46. P. 8657–8661.
- 531. Fritz P.O., Lunsford J.H. The effect of sodium poisoning on dealuminated Y-type zeolites // J. Catal. 1989. Vol. 118, № 1. P. 85–98.
- 532. Beyerlein R.A. et al. The influence of framework and nonframework aluminum on the acidity of high-silica, proton-exchanged FAU-framework zeolites // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1988. Vol. 92, № 7. P. 1967–1970.
- 533. BARTHOMEUF D., Beaumont R. 298_X, Y, Aluminum-Deficient, Faujasite-Type // J. Catal. 1973. Vol. 30. P. 288–297.
- 534. Datka J., Broc-lawik E., Gil B. IR Spectroscopic Studies and Quantum Chemical Calculations Concerning the O-H Dissociation Energies in Zeolites NaHX and NaHY // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1994. Vol. 98, № 22. P. 5622–5626.
- 535. Ward J.W. The nature of active sites on zeolites I. The decationated Y zeolite // J. Catal. 1967. Vol. 9, № 3. P. 225–236.
- 536. Datka J., Gil B. Heterogeneity of OH Groups in Faujasites Studied by IR Spectroscopy // J. Catal. 1994. Vol. 145, № 2. P. 372–376.
- 537. Agostini G. et al. In situ XAS and XRPD parametric rietveld refinement to understand dealumination of Y zeolite catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, № 2. P. 667– 678.
- 538. Bader R.F.W. Atoms in molecules. Oxford: Oxford Science Publications, 1990.
- 539. Neimark A. V et al. Stress-based model for the breathing of metal–organic frameworks // J. Phys. Chem. Lett. 2010. Vol. 1, № 1. P. 445–449.
- 540. Ståhl K., Hanson J.C. An in situ study of the edingtonite dehydration process from X-ray synchrotron powder diffraction // Eur. J. Mineral. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1998. Vol. 10, № 2. P. 221–228.
- 541. Carl D.R., Armentrout P.B. Experimental Investigation of the Complete Inner Shell Hydration Energies of Ca 2 + : Threshold Collision-Induced Dissociation of Ca 2 + (H 2 O) x Complexes (x = 2 8) // J Phys Chem A. 2012. Vol. 116. P. 3802–3815.
- 542. Carl D.R., Armentrout P.B. Threshold collision-induced dissociation of hydrated magnesium: experimental and theoretical investigation of the binding energies for Mg2+(H2O)x complexes (x=2-10) // ChemPhysChem. 2013. Vol. 14, № 4. P. 681–697.
- 543. Larin A.V., Rybakov A.A., Zhidomirov G.M. Role of distant Al atoms in alkaline earth zeolites for stabilization of hydroxyl groups // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2012. Vol. 116, № 3. P. 2399–2410.
- 544. Grima J.N. et al. Natrolite: a zeolite with negative Poisson's ratios // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 8. P. 086102.
- 545. Xu J. et al. Formation of M2+(O2)(C3H8) species in alkaline-earth-exchanged Y zeolite during propane selective oxidation. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 39. P. 18361– 18368.
- 546. Romanovsky, B.V. Topchieva K.V., Stolyarova L.V., Alekseev A.M. (in Russian) // Kinet. Katal. 1970. Vol. 11. P. 1525.
- 547. Moïse J.C., Bellat J.P., Méthivier A. Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium // Microporous Mesoporous Mater. 2001. Vol. 43, № 1. P. 91– 101.
- 548. Hunger J. et al. Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 1. P. 342–353.
- 549. Dzhigit O.M. et al. Influence of Li+, Na+ and K+ cation concentrations in X and Y zeolites on isotherms and heats of adsorption of propane and water // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1979. Vol. 75. P. 2662–2677.
- 550. Belitsky I.A. et al. Structural transformations in natrolite and edingtonite // Phys. Chem.

Miner. 1992. Vol. 18, № 8. P. 497–505.

- 551. Lee Y. et al. First structural investigation of a super-hydrated zeolite // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 50. P. 12732–12733.
- 552. Hill G.L. et al. High-pressure and-temperature ion exchange of aluminosilicate and gallosilicate natrolite // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, № 35. P. 13883–13885.
- 553. Sanchez-Valle C. et al. Brillouin scattering study on the single-crystal elastic properties of natrolite and analcime zeolites // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98, № 5.
- 554. Ryzhova T.V., Aleksandrov K.S., Korobkova V.M. The elastic properties of rock-forming minerals, V. Additional data on silicates // Physics of the Solid Earth. 166AD. Vol. 2.
- 555. Goryainov S. V., Smirnov M. B. S.A.P. Calculation of lattice dynamics of natrolite and its instability under pressure // Dokl. Phys. Chem. 2000. Vol. 375, № 4. P. 263–267.
- 556. Lotti P. et al. High-pressure study of a natural cancrinite // Am. Mineral. 2012. Vol. 97, № 5–6. P. 872–882.
- 557. Leardini L. et al. Compressibility of microporous materials with CHA topology: 2. ALPO-34 // Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater. 2012. Vol. 227, № 8. P. 514–521.
- 558. Larin A. V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. Influence of hydrogen bonding on the properties of water molecules adsorbed in zeolite frameworks // Int. J. Quantum Chem. 2003. Vol. 92, № 1. P. 71–84.
- 559. Ferro O. et al. High-pressure behavior of bikitaite: an integrated theoretical and experimental approach // Am. Mineral. 2002. Vol. 87, № 10. P. 1415–1425.
- 560. Lee Y. et al. Phase transition of zeolite RHO at high pressure // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 34. P. 8418–8419.
- 561. Arletti R. et al. Structural deformation mechanisms of zeolites under pressure // Am. Mineral. 2003. Vol. 88, № 10. P. 1416–1422.
- 562. Lee Y., Vogt T., Hriljac J.A. Pressure-induced migration of zeolitic water in laumontite // Phys. Chem. Miner. 2004. Vol. 31, № 7. P. 421–428.
- 563. Gatta G.D., Lee Y. Anisotropic elastic behaviour and structural evolution of zeolite phillipsite at high pressure: a synchrotron powder diffraction study // Microporous Mesoporous Mater. 2007. Vol. 105, № 3. P. 239–250.
- 564. Ballone P. et al. High-pressure deformation mechanism in scolecite: a combined computational-experimental study // Am. Mineral. 2002. Vol. 87, № 8–9. P. 1194–1206.
- 565. Gatta G.D., Lee Y. On the elastic behaviour of zeolite mordenite: a synchrotron powder diffraction study // Phys. Chem. Miner. 2006. Vol. 32, № 10. P. 726–732.
- 566. Sani A., Cruciani G., Gualtieri A.F. Dehydration dynamics of Ba-phillipsite: an in situ synchrotron powder diffraction study // Phys. Chem. Miner. 2002. Vol. 29, № 5. P. 351– 361.
- 567. Rodriguez-Cruz S.E., Jockusch R.A., Williams E.R. Hydration energies and structures of alkaline earth metal ions, M2+(H2O)n, n = 5-7, M = Mg, Ca, Sr, and Ba // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, № 38. P. 8898–8906.
- 568. Leardini L. et al. Elastic behavior and high pressure-induced phase transition in chabazite: new data from a natural sample from Nova Scotia // Microporous Mesoporous Mater. 2013. Vol. 170. P. 52–61.
- 569. Sanchez-Valle C. et al. Brillouin scattering study on the single-crystal elastic properties of natrolite and analcime zeolites // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98, № 5. P. 53508.
- 570. Gatta G.D. A comparative study of fibrous zeolites under pressure // Eur. J. Mineral. 2005. Vol. 17, № 3. P. 411–422.
- 571. Lee Y. et al. Anisotropic compression of edingtonite and thomsonite to 6 GPa at room temperature // Phys. Chem. Miner. 2004. Vol. 31, № 1. P. 22–27.
- 572. Canepa P. et al. Structural, elastic, thermal, and electronic responses of small-moleculeloaded metal-organic framework materials // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 3. P. 986–995.
- 573. Zuluaga S. et al. Understanding and controlling water stability of MOF-74 // J. Mater.

Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 14. P. 5176–5183.

- 574. Decoste J.B. et al. The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal-organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66 // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1, № 38. P. 11922–11932.
- 575. Rybakov A.A. et al. Theoretical aspects of methanol carbonylation on copper-containing zeolites // Pet. Chem. 2016. Vol. 56, № 3. P. 259–266.
- 576. Rybakov A.A. et al. Theoretical Analysis of Oxidative Carbonylation of Methanol: Saegusa's Scheme of Dimethylcarbonate Synthesis over Binuclear Cationic Oxo-Clusters in CuNaX Zeolite // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 10. P. 5366–5375.
- 577. Ward J.W. The nature of active sites on zeolites: III. The alkali and alkaline earth ion-exchanged forms // J. Catal. 1968. Vol. 10, № 1. P. 34–46.
- 578. Chao C.C., Lunsford J.H. Electron paramagnetic resonances study of the Cu+-NO complex in a Y-type zeolite // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76, № 11. P. 1546–1548.
- 579. Iwamoto M. et al. Evidence for the presence of extraframework oxygen species in partially metal-ion-exchanged Y zeolites // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1982. Vol. 86, № 2. P. 153–156.
- 580. Kuroda Y. et al. Local crystal structure of exchanged ions in zeolite // Phys. B Phys. Condens. Matter. 1989. Vol. 158, № 1–3. P. 185–187.
- 581. Bérces A. Density functional calculations of dioxygen binding in mono- and dinuclear copper complexes // Int. J. Quantum Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 1997. Vol. 65, № 6. P. 1077–1086.
- 582. Rane N. et al. Characterization and reactivity of Ga+ and GaO+ cations in zeolite ZSM-5 // J. Catal. 2006. Vol. 239, № 2. P. 478–485.
- 583. Woertink J.S. et al. A [Cu2O]2+ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2009. Vol. 106, № 45. P. 18908– 18913.
- 584. Aleksandrov H.A., Vayssilov G.N., Rösch N. Heterolytic dissociation and recombination of H2 over Zn,H-ZSM-5 zeolites—A density functional model study // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. Vol. 256, № 1. P. 149–155.
- 585. Kieger S., Delahay G., Coq B. Influence of co-cations in the selective catalytic reduction of NO by NH3 over copper exchanged faujasite zeolites // Appl. Catal. B Environ. 2000. Vol. 25, № 1. P. 1–9.
- 586. Komatsu T. et al. Kinetic studies of reduction of nitric oxide with ammonia on Cu2+exchanged zeolites // J. Catal. 1994. Vol. 148, № 2. P. 427–437.
- 587. Smeets P.J., Groothaert M.H., Schoonheydt R.A. Cu based zeolites: A UV-vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures // Catal. Today. 2005. Vol. 110. P. 303–309.
- 588. Groothaert M.H. et al. Selective Oxidation of Methane by the Bis(μ-oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2005. Vol. 127, № 5. P. 1394–1395.
- 589. Vanelderen P. et al. Cu-ZSM-5: A biomimetic inorganic model for methane oxidation // J. Catal. 2011. Vol. 284, № 2. P. 157–164.
- 590. Goodman B.R. et al. Theoretical analysis of oxygen-bridged Cu pairs in Cu-exchanged zeolites // Catal. Letters. 1998. Vol. 56, № 4. P. 183–188.
- 591. Zhidomirov G.M., Shubin A.A., Santen R.A. van. Chapter 7 Structure and reactivity of metal ion species in high-silica zeolites / ed. Catlow C.R.A., Santen R.A. van, Smit B.B.T.-C.M. of M.M. London: Academic Press, 2004. P. 201–241.
- 592. Cramer C.J., Smith B.A., Tolman W.B. Ab Initio Characterization of the Isomerism between the // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 7863, № 20. P. 11283–11287.
- 593. Tolman W.B. Making and Breaking the Dioxygen O{\$\\$textminus}O Bond: New Insights from Studies of Synthetic Copper Complexes // Acc. Chem. Res. 1997. Vol. 30, № 6. P. 227–237.

- 594. Tuczek F., Solomon E.I. Charge-Transfer States and Antiferromagnetism of Bridged Cu Dimers: Application to Oxyhemocyanin // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116, № 15. P. 6916–6924.
- 595. Solomon E., Lowery M. Electronic structure contributions to function in bioinorganic chemistry // Science (80-.). 1993. Vol. 259, № 5101. P. 1575–1581.
- 596. Lieberman R.L., Rosenzweig A.C. Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane // Nature. 2005. Vol. 434. P. 177–182.
- 597. Sato H. et al. Templating Effects on the Mineralization of Layered Inorganic Compounds:
 (1) Density Functional Calculations of the Formation of Single-Layered Magnesium Hydroxide as a Brucite Model // Langmuir. American Chemical Society, 2003. Vol. 19, № 17. P. 7120–7126.
- 598. Sarish S.P. et al. Chemistry of Soluble β-Diketiminatoalkaline-Earth Metal Complexes with M–X Bonds (M = Mg, Ca, Sr; X = OH, Halides, H) // Acc. Chem. Res. American Chemical Society, 2011. Vol. 44, № 3. P. 157–170.
- 599. Kobayashi S., Yamashita Y. Alkaline Earth Metal Catalysts for Asymmetric Reactions // Acc. Chem. Res. American Chemical Society, 2011. Vol. 44, № 1. P. 58–71.
- 600. Yam V.W.-W., Yeung P.K.-Y., Cheung K.-K. Unusual reactivity of a luminescent bis-μ-sulfido platinum(II) dimer with methylene chloride. X-Ray structural characterization of [Pt2(μ-S)2(dppy)4] and [Pt(dppy)2(S2CH2)](dppy = 2-diphenylphosphinopyridine) // J. Chem. Soc. Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 1995. № 2. P. 267–269.
- 601. Adams R.D. et al. Group 10 telluride and polytelluride complexes: Synthesis and structures of Pd(Te4)22- and (Ph3P)2Pt(μ-Te)2Pt(PPh3)2 // Polyhedron. 1989. Vol. 8, № 5. P. 701-703.
- 602. Kitajima N., Fujisawa K., Morooka Y. Tetrahedral copper(II) complexes supported by a hindered pyrazolylborate. Formation of the thiolato complex, which closely mimics the spectroscopic characteristics of blue copper proteins // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1990. Vol. 112, № 8. P. 3210–3212.
- 603. Fujisawa K., Moro-Oka Y., Kitajima N. Formation of a μ-η2:η2-disulfide dinuclear copper(II) complex by thermal decomposition of a thiolate complex via C–S bond cleavage // J. Chem. Soc. Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 1994. № 5. P. 623–624.
- 604. Goeden G. V, Huffman J.C., Caulton K.G. A copper-(.mu.2-hydrogen) bond can be stronger than an intramolecular phosphorus .fwdarw. copper bond. Synthesis and structure of di-.mu.-hydridobis[.eta.2-1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane]dicopper // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1986. Vol. 25, № 15. P. 2484–2485.
- 605. Mealli C., Midollini S. An unusual disulfur-bridged nickel dimer with a Ni2S2 planar framework. An example of binuclear coupling promoted by transition metals // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1983. Vol. 22, № 20. P. 2785–2786.
- 606. Di Vaira M., Peruzzini M., Stoppioni P. Ditellurium as a bridging unit between metal-ligand systems. X-Ray crystal structure of [{MeC(CH2PPh2)3}Ni(Te2)Ni{MeC(CH2PPh2)3}]·2C4H8O // J. Chem. Soc. Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 1986. № 5. P. 374–375.
- 607. Brennan J.G. et al. Cluster intermediates in an organometallic synthesis of palladium telluride PdTe // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1990. Vol. 112, № 25. P. 9233–9236.
- 608. Aullón G., Alvarez S. Molecular Structures of Edge-Sharing Square-Planar Dinuclear Complexes with Unsaturated Bridges // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2001. Vol. 40, № 19. P. 4937–4946.
- 609. Choi J.C. et al. Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol // Green Chem. 2002. Vol. 4, № 3. P. 230–234.
- Infrared Spectra of Adsorbed Species. Von L. H. Little, mit ergänzenden Kapiteln von A. V. Kiselev und V. I. Lygin. Academic Press, London-New York 1966. XII, 428 S.,

zahlreiche Abb., geb. 100 s // Angew. Chemie. John Wiley & Sons, Ltd, 1968. Vol. 80, № 11. P. 451.

- 611. Grundner S. et al. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6. P. 7546.
- 612. Das B. et al. A new tri-nuclear Cu-carbonate cluster utilizing CO 2 as a C1-building block-reactive intermediates, a probable mechanism, and EPR and magnetic studies // Dalt. Trans. 2019. Vol. 48, № 11. P. 3576–3582.
- 613. Mukherjee J. et al. Fixation of CO2 in air: Synthesis and crystal structure of a μ3-CO3bridged tricopper(II) compound // J. Chem. Sci. 2005. Vol. 117, № 2. P. 111–116.
- 614. Gao W.S. et al. Electrocatalytic water oxidation studies of a tetranuclear Cu(ii) complex with cubane-like core Cu 4 (μ 3 -O) 4 // New J. Chem. 2019. Vol. 43, № 11. P. 4640–4647.
- 615. Rice M.J., Chakraborty A.K., Bell A.T. Theoretical studies of the coordination and stability of divalent cations in ZSM-5 // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104, № 43. P. 9987–9992.
- 616. Lacheen H.S., Iglesia E. Structure of Zirconium-Exchanged H-ZSM5 Prepared by Vapor Exchange of ZrCl4 // Chem. Mater. American Chemical Society, 2007. Vol. 19, № 7. P. 1877–1882.
- 617. Kantorovich L.N., Gillan M.J., White J.A. Adsorption of atomic oxygen on the MgO (100) surface // J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry, 1996. Vol. 92, № 12. P. 2075–2080.
- 618. Abdel Halim W.S., Shalabi A.S. The stability of peroxide ion O22- at (110), (210) and (001) surfaces of MgO, CaO and SrO periodic ab initio calculations // Solid State Commun. 2002. Vol. 124, № 1. P. 67–72.
- 619. Cramer C.J., Smith B.A., Tolman W.B. Ab Initio Characterization of the Isomerism between the \$µ\$-\$η\$ 2 :\$η\$ 2 -Peroxo- and Bis(\$µ\$-oxo)dicopper Cores // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118, № 45. P. 11283–11287.
- 620. Flock M., Pierloot K. Theoretical Study of the Interconversion of O2-Binding Dicopper Complexes // J. Phys. Chem. A. American Chemical Society, 1999. Vol. 103, № 1. P. 95– 102.
- 621. Bernardi F. et al. Ab Initio Study of the Mechanism of the Binding of Triplet O2 to Hemocyanin // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1996. Vol. 35, № 18. P. 5207–5212.
- 622. Santra S., Stoll H., Rauhut G. Simultaneous adsorption of benzene and dioxygen in CuHY zeolites as a precursor process to the aerobic oxidation of benzene to phenol // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 12, № 24. P. 6345–6351.
- 623. Santra S. et al. Adsorption of dioxygen to copper in CuHY zeolite // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2009. Vol. 11, № 39. P. 8855–8866.
- Huang X., Lee T.J. A procedure for computing accurate ab initio quartic force fields: Application to HO2+ and H2O // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 2008. Vol. 129, № 4. P. 44312.
- 625. Ene A.B. et al. Adsorption of oxygen on copper in Cu/HZSM5 zeolites // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12. P. 6520–6531.
- 626. Udalova O. V., Khaula E. V., Rufov Y.N. The heterogeneous catalytic oxidation of propylene in the presence of singlet oxygen in the reaction mixture // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 81, № 9. P. 1511–1514.
- 627. Udalova O. et al. Thermal generation of singlet oxygen by zeolites and its role in the oxidation of olefins // Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 77. P. 912–916.
- 628. Ali A.M. et al. O23- PtSn / γ -Al 2 O 3 catalyst for direct propane dehydrogenation. Sofia, 2018. № August. P. 2–3.
- 629. Saegusa T., Tsuda T., Isayama K. Reaction of cupric alkoxide and carbon monoxide // J.

Org. Chem. 1970. Vol. 35, № 9. P. 2976–2978.

- 630. Romano U. et al. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. American Chemical Society, 1980. Vol. 19, № 3. P. 396–403.
- 631. Mo W. et al. The influence of halogen anions and N-ligands in CuXn/N-ligands on the catalytic performance in oxidative carbonylation of methanol // Appl. Organomet. Chem. 2010. Vol. 24, № 8. P. 576–580.
- 632. Raab V., Merz M., Sundermeyer J. Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) // J. Mol. Catal. A Chem. 2001. Vol. 175, № 1–2. P. 51–63.
- 633. Anderson S.A., Root T.W. Kinetic studies of carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X zeolite catalyst // J. Catal. 2003. Vol. 217, № 2. P. 396–405.
- 634. Anderson S.A., Root T.W. Investigation of the effect of carbon monoxide on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X and Cu+ZSM-5 zeolites // J. Mol. Catal. A Chem. 2004. Vol. 220, № 2. P. 247–255.
- 635. King S.T. Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu–Y Zeolite // J. Catal. 1996. Vol. 161, № 2. P. 530–538.
- 636. Zhang R., Li J., Wang B. The effect of Si/Al ratios on the catalytic activity of CuY zeolites for DMC synthesis by oxidative carbonylation of methanol: a theoretical study // RSC Adv. 2013. Vol. 3, № 30. P. 12287.
- 637. Engeldinger J. et al. Elucidating the role of Cu species in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on CuY: An in situ spectroscopic and catalytic study // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2010. Vol. 382, № 2. P. 303–311.
- 638. Rebmann G. et al. Cu–Y zeolite supported on silicon carbide for the vapour phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate // Green Chem. 2008. Vol. 10, № 2. P. 207–213.
- 639. Zhang Y. et al. Effects of zeolite structure and composition on the synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on Cu-exchanged Y, ZSM-5, and Mordenite // J. Catal. 2007. Vol. 251, № 2. P. 443–452.
- 640. Keller N., Rebmann G., Keller V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis // J. Mol. Catal. A Chem. 2010. Vol. 317, № 1–2. P. 1–18.
- 641. Sakakura T., Choi J.-C., Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. // Chem. Rev. American Chemical Society, 2007. Vol. 107, № 6. P. 2365–2387.
- 642. Leino E. et al. Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO2 // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2010. Vol. 383, № 1–2. P. 1–13.
- 643. Kitajima N., Moro-oka Y. Copper-Dioxygen Complexes. Inorganic and Bioinorganic Perspectives // Chem. Rev. American Chemical Society, 1994. Vol. 94, № 3. P. 737–757.
- 644. Zhang Y., Bell A. The mechanism of dimethyl carbonate synthesis on Cu-exchanged zeolite Y // J. Catal. 2008. Vol. 255, № 2. P. 153–161.
- 645. Drake I.J. et al. The local environment of Cu+ in Cu-Y zeolite and its relationship to the synthesis of dimethyl carbonate. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 24. P. 11654–11664.
- 646. Zhang Y. et al. Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu-ZSM-5 // J. Catal. 2006. Vol. 244, № 2. P. 219–229.
- 647. Zheng X., Bell A.T. A Theoretical Investigation of Dimethyl Carbonate Synthesis on Cu–Y Zeolite // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112, № 13. P. 5043–5047.
- 648. Engeldinger J., Richter M., Bentrup U. Mechanistic investigations on dimethyl carbonate formation by oxidative carbonylation of methanol over a CuY zeolite: An operando SSITKA/DRIFTS/MS study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14, № 7. P. 2183–2191.
- 649. Shen Y. et al. RSC Advances Reaction mechanism of dimethyl carbonate synthesis on Cu

/ b zeolites : DFT and AIM investigations {. 2012. № Mmc. P. 7109–7119.

- 650. Zheng H. et al. Effect of environment around the active center Cu+ species on the catalytic activity of CuY zeolites in dimethyl carbonate synthesis: A theoretical study // Fuel Process. Technol. Elsevier B.V., 2014. Vol. 128. P. 310–318.
- 651. Drake I.J. et al. An in situ Al K-edge XAS investigation of the local environment of H+and Cu+-exchanged USY and ZSM-5 zeolites. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 24. P. 11665–11676.
- 652. Akune T. et al. ZrO2 Nanocrystals As Catalyst for Synthesis of Dimethylcarbonate from Methanol and Carbon Dioxide: Catalytic Activity and Elucidation of Active Sites // Langmuir. 2018. Vol. 34, № 1. P. 23–29.
- 653. Sun H., Blatter F., Frei H. Oxidation of propane to acetone and of ethane to acetaldehyde by O2 in zeolites with complete selectivity // Catal. Letters. 1997. Vol. 44. P. 247–253.
- 654. Romanov A.N., Rufov Y.N., Korchak V.N. Thermal generation of singlet oxygen (1ΔgO2) on ZSM-5 zeolite // Mendeleev Commun. 2000. Vol. 10, № 3. P. 116–117.
- 655. Blatter F., Frei H. Selective Photooxidation of Small Alkenes by O2with Red Light in Zeolite Y // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116, № 5. P. 1812–1820.
- 656. Zhidomirov G.M., Shubin A.A., van Santen R.A. Structure and reactivity of metal ion species in high-silica zeolites // Computer Modelling of Microporous Materials. Elsevier, 2004. P. 201–241.
- 657. Mukhopadhyay A.B., Oligschleger C., Dolg M. Molecular dynamics investigation of relaxations in zeolite ZSM-5 based amorphous material // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 41. P. 16085–16092.
- 658. Lei G.D. et al. Identification of copper(II) and copper(I) and their interconversion in Cu/ZSM-5 De-NOx catalysts // Appl. Catal. B Environ. 1995. Vol. 5, № 3. P. 245–256.
- 659. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
- 660. Grimme S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 15.
- 661. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput. Chem. 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
- 662. Sheppard D., Terrell R., Henkelman G. Optimization methods for finding minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128, № 13.
- 663. Frisch M.J. et al. Gaussian (16 {R}evision {B}.01. 2016.
- 664. Vydrov O.A., Scuseria G.E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 23. P. 234109.
- 665. Vydrov O.A. et al. Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 7. P. 74106.
- 666. Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P. Tests of functionals for systems with fractional electron number. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126, № 15. P. 154109.
- 667. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648.
- 668. Zhao Y., Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 19.
- 669. Heyd J. et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123, № 17. P. 174101.
- 670. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. Vol. 10, № 44. P. 6615–6620.
- 671. Tao J. et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized

Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91, № 14. P. 146401.

- 672. Perdew J.P. et al. Generalized gradient approximation for solids and their surfaces // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100, № 23. P. 136406.
- 673. Raebiger H., Lany S., Zunger A. Charge self-regulation upon changing the oxidation state of transition metals in insulators // Nature. 2008. Vol. 453, № 7196. P. 763–766.
- 674. Resta R. Charge states in transition // Nature. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 453. P. 735.
- 675. Dunn K.M., Scuseria G.E., Schaefer H.F. The infrared spectrum of cyclotetraoxygen, O4: A theoretical investigation employing the single and double excitation coupled cluster method // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1990. Vol. 92, № 10. P. 6077– 6080.
- 676. Seidl E.T., Schaefer H.F. Theoretical studies of oxygen rings: Cyclotetraoxygen, O4 // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1988. Vol. 88, № 11. P. 7043–7049.
- 677. Förster H. et al. Zeolite-catalysed oxidation of carbon monoxide at unusually low temperatures // J. Chem. Soc. Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 1981. № 20. P. 1064.
- 678. Dickens B., Hyman A., Brown W.E. Crystal structure of Ca2Na2(CO3)3 (shortite) // J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem. 1971. Vol. 75, № 2. P. 129–140.
- 679. Adler H.H., Kerr P.F. Infrared Spectra, Symmetry and Structure Relations of Some Carbonate Minerals // Am. Mineral. 1963. Vol. 48. P. 839–853.
- 680. Dickens B., Bowen J.S. The crystal structure of BaCa(CO3)2 (barytocalcite) // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 2012. Vol. 75A, № 3. P. 197–203.
- 681. Dickens B., Bowen J.S. Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of CaCO3 // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 2012. Vol. 75A, № 1. P. 27–32.
- 682. Sterzel W., Chorinsky E. Die wirkung schwerer kohlenstoffisotope auf das infrarotspektrum von carbonaten // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. 1968. Vol. 24, № 4. P. 353–360.
- 683. Singh J., White R.L. A variable temperature infrared spectroscopy study of CaA zeolite dehydration and carbonate formation // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V., 2019. Vol. 207. P. 189–196.
- 684. Forster H., Schumann M. Infrared Spectroscopic Studies on Carbon Dioxide Adsorption in Alkali-metal and Alkaline-earth-metal Ion-Exchanged A-Type Zeolites Part 1.– General Features of CO, Interaction with A-Type Zeolites. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. Vol. 85, № 5. P. 1149–1158.
- 685. Villarreal A., Castillo-Villalón P., Ramírez J. Analysis of the interaction of Co2 with Na, K, and Ca-exchanged mordenite. An infrared spectroscopic study // J. Mex. Chem. Soc. 2017. Vol. 61, № 2. P. 102–108.
- 686. Billingsley F.P., Krauss M. Multiconfiguration self-consistent-field calculation of the dipole moment function of CO(X 1Σ+) // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60. P. 4130–4138.
- 687. Amos R.D. SCF and CI calculations of the one-electron properties of carbon monoxide as a function of internuclear distance // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 68, № 2–3. P. 536–539.
- 688. Maroulis G. On the Electric Multipole Moments of Carbon Monoxide // Z. Naturforsch. 1992. Vol. 47A. P. 480–484.
- 689. Kirkwood J.G. Polarizabilities, susceptibilities and van der waals forces of atoms with several electrons // Phys. Z. 1932. Vol. 33. P. 57–70.
- 690. Nesbet R.K. Electronic Structure of N2, CO, and BF // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1964. Vol. 40, № 12. P. 3619–3633.
- 691. DIERCKSEN G.I.L.F., Sadley A.J. FINITE FIELD MANY-BODY PERTURBATION THEORY- VII. A COMPLEIE FOURTH-ORDER MBPT STUDY OF MULTIPOLE MOMENTS OF THE CO MOLECULE // Chem. Phys. 1985. Vol. 96, № 17. P. 41.
- 692. Poulsen L.L. An analytical representation of the H2 + CO potential // Chem. Phys. 1982.

Vol. 68, № 1. P. 29–40.

- 693. Maroulis G. No Title // Z. Naturforsch. 1992. Vol. 47A. P. 480-487.
- 694. J.O. Hirschfelder, Curtis C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. London: Wiley, 1954.
- 695. Cohen E.R., Birnbaum G. Influence of the potential function on the determination of multipole moments from pressure-induced far-infrared spectra // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. P. 2443–2454.
- 696. Dagg I.R. et al. Collision-induced absorption in nitrogen at low temperatures // Can. J. Phys. 1985. Vol. 63. P. 625–635.
- 697. Birnbaum G., Cohen E.R. Determination of molecular multipole moments and potential function parameters of non-polar molecules from far infra-red spectra // Mol. Phys. 1979. Vol. 32. P. 161–169.
- 698. Larin A.V., Vercauteren D.P. Comparison of small size alumino-and borosilicates optimised by periodic Hartree-Fock // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. Vol. 142 B. P. 1987–1994.
- 699. Larin A. V., Vercauteren D.P. Lower order atomic multipole moments of the oxygen atoms of "small size" H-form aluminosilicate frameworks // J. Mol. Catal. A Chem. 2001. Vol. 168, № 1–2. P. 123–138.
- 700. Fois E. et al. Water Molecules in Single File: First-Principles Studies of One-Dimensional Water Chains in Zeolites // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2001. Vol. 105, № 15. P. 3012–3016.
- 701. Gard J.A., Tait J.M. The crystal structure of the zeolite offretite, K\${\sb 1.1}\$Ca\${\sb 1.1}\$Mg\${\sb 0.7}\$[Si\${\sb 12.8}\$Al\${\sb 5.2}\$O\${\sb 36}\$].15.2H\${\sb 2}\$O // Acta Crystallogr. Sect. B. 1972. Vol. 28, № 3. P. 825–834.
- 702. Saadoune I. et al. Computational Study of the Structural and Electronic Properties of Dopant Ions in Microporous AlPOs. 2. Redox Catalytic Activity of Trivalent Transition Metal Ions // J. Phys. Chem. 2003. Vol. 107. P. 3012–3018.
- 703. Krogh Andersen E., Ploug-Sorensen G. Berechnung der Flie?grenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizit?tsbedingung f?r Einkristalle // Z. Krist. 1986. Vol. 176. P. 67–71.
- 704. Kvick A., Smith J. V. A neutron diffraction study of the zeolite edingtonite // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. P. 2356–2363.
- 705. Voigt W. On the relation between the elasticity constants of isotropic bodies // Ann. Phys. Chem. 1889. Vol. 274, № 5. P. 573–587.
- 706. Voigt W. Textbook of crystal physics. Leipzig: BB Teubner, 1928.
- 707. Reuss A. Berechnung der Fliebgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitatsbedingung fur Einkristalle // ZAMM - Zeitschrift f?r Angew. Math. und Mech. 1929. Vol. 9, № 1. P. 49–58.
- 708. Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate // Proc. Phys. Soc. Sect. A. 1952. Vol. 65, № 5. P. 349–354.

Приложение А.

А1. Расчёт энергии взаимодействия между адсорбатом и цеолитом

Выражения ЭВ для двухатомных молекул с цеолитом для эмпирического моделирования приведены ниже. Полная энергия взаимодействия U_{tot} между адсорбатом и цеолитом включает электростатический U_{elec}, поляризационный (индукционный) U_{ind}, дисперсионный U_{disp} и отталкивательный U_{rep} члены:

$$U_{elec} = \sum_{L} U^{L}_{elec}$$
(A1)

$$U^{L}_{elec} = \sum_{i} Q_{L} q_{i} P_{L}^{0}(\cos \theta_{i}) R_{i}^{-(L+1)}$$
 (A2)

где q_i - заряд *i* – иона каркаса; R_i - расстояние между произвольным *i*-ионом и центром масс молекулы (ЦММ); θ_i , - угол между молекулярной осью (в случае СО направленной от отрицательного С к положительному О атому) и вектором, направленным из *i*-иона к ЦММ; PL⁰(cos θ_i) - присоединённый полином Лежандра; и QL - центральный молекулярный момент *L*-порядка, для которых существуют альтернативные обозначения, точнее, Q₁ = μ , Q₂ = Θ , Q₃ = Ω , и Q₄ = Φ .

И теоретическая [252], и экспериментальная [686] зависимости дипольного момента СО относительно р были использованы в данной работе (Табл. А2). Зависимости других моментов взяты из литературы (Табл. А3) и аппроксимированы как:

$$Q_{L}(\rho) = \sum_{i=0}^{N} P_{i} (\rho - \rho_{e})^{i}$$
 (A3)

где равновесное расстояние $\rho_e = 2.1322$ а.е. для СО [687], а коэффициенты P_i даны в Табл. А3. Были выбраны величины P₀, P₁ и P₂, рекомендованные Амосом [687] и Марулисом [688] для L = 2-4. Чтобы показать, что эти величины P₁ и P₂ имеют для

L = 2 промежуточное значение среди литературных данных, для (A3) приведены и данные других методов (SCF, CI, MP4-SDQ, CCSD) (строки 1-4 в Табл. A3).

Поляризационная (индукционная) энергия U_{ind} определялась с учётом членов до второй (у_{хххх} и у_{zzzz}) гиперполяризуемости:

$$U_{ind} = -(1/2)(\alpha_{\perp}\cos^{2}\theta_{F} + \alpha_{\parallel}\sin^{2}\theta_{F})F^{2} - (1/6)\beta F^{3} - (1/24)\gamma F^{4}$$
(A4)

где $\theta_{\rm F}$ – угол между осью CO и вектором F электростатического поля приложенного в точке ЦММ; F – величина электростатического поля в указанном положении; α_{\perp} , α_{\parallel} , β , γ - перпендикулярная и параллельная компоненты статической поляризуемости, усреднённые первая и вторая гиперполяризуемости, соответственно, которые даны в представлении (A3) и N = 4 [252] (Табл. A1).

Диполь-дипольная дисперсионная ЭВ между *i*-ионом и молекулой была выражена как:

$$U_{\text{disp}} = -\sum_{i} C(\theta_{i}, \phi) R_{i}^{-6}$$
(A5)

где C(θ_i , ϕ) является анизотропной функцией:

$$C(\theta_{i}, \phi) = (3(C_{i\parallel} - C_{i\perp})\cos^{2}\theta_{i} + C_{i\parallel} + 5C_{i\perp})/6$$
(A6)

в которой диполь-дипольная постоянная C_{ij} ван-дер-Ваальсова (vdW) взаимодействия между i-ионом и адсорбированной молекулой CO (или N₂) в *j*ориентации оценивается через интеркомбинационное правило Кирквуда-Мюллера (KMU) или Слейтера-Кирквуда (SK):

$$C_{ij} = 3/2 \alpha_i \alpha_j / ((\alpha_i / n_i)^{1/2} + (\alpha_j / n_{AB})^{1/2})$$
(A7)

где α_i и n_i - статическая поляризуемость и число электронов *i*-иона, соответственно, а; и nAB - статическая поляризуемость и число электронов молекулы АВ, соответственно (ј отвечает перпендикулярной и параллельной ориентациям *i*-ион-AB без учёта разницы между случаями *i*-AB и *i*-BA). В выражении (А7) мы ввели учёт зарядов ионов q_i : $n_i = n_{Oi} - q_i$, $n_{Oi} -$ полное число электронов нейтрального атома для KMU правила (n_{CO} = 14) и число валентных электронов для SK правила. В последнем случае n_{Oi} выбрано как $n_{CO} = 10$, чтобы валентных электронов, т.е., 4 и 6 для С и О, коррелировать с числом соответственно. Учёт заряда является важным шагом для обоих правил KMU и SK, который приводит к учёту более значительных перераспределений зарядов в каркасе при подгонке модели цеолита по величинам СПП, чем даёт аналогичное приближение Ткаченко-Шеффлера для молекул [72]. Выражение (А7) be может КMU использоваться И ДЛЯ правила, если выразить диамагнитную восприимчивость через α_i и n_i [689], или в представлении через a.e. как: χ_i = $\sqrt{n_i \alpha_i}/(4c^2)$. с – скорость света.

Отталкивательная ЭВ была выражена через R-12:

$$U_{rep} = \sum_{i} \{B_{i\perp} \sin^2\theta_i + (B_{i-CO} + (B_{i-OC} - B_{i-CO}) \sin^2(\theta_i/2))\cos^2\theta_i\}R_i^{-12}$$
(A8)

где отталкивательные постоянные B_{i-OC} , B_{i-CO} и $B_{i\perp}$ рассчитаны в равновесном положении для всех "i-атом - OC, CO (||-ориентации) и CO (\perp -ориентация)" пар, соответственно, через производные (U_k)' = (dU_k/dR_{ij}) по межмолекулярному расстоянию R_{ij} всех частей полной ЭВ U_{tot} :

$$B_{i-OC} = R_{ij}^{13} (\sum_{k} (U_k)')/12$$
 (A9)

где R_{ij} – сумма ионного радиуса i-атома каркаса и vdW радиуса молекулы в jориентации. Электростатическое отталкивание ведёт к полной отталкивательной ЭВ пары O_{zeol} - CO, которое может случиться даже в основном колебательном состоянии CO, что зависит от параметров системы (Рис. A1 и табл. A5). Обычно этот случай соответствует $\rho < \rho_e$ для O_{zeol} - CO. В этих случаях отталкивательные постоянные BO-CO для больших ρ были оценены из (A9), а для малых ρ :

(а) либо из производных дисперсионной ЭВ для $\rho < \rho_{int}$:

$$B^*_{O-CO} = (C_O/12) R_{O_i}^{6}$$
(A10)

где $C_O = 4C_{O||} + 2C_{O\perp}$ - для параллельной ориентации CO, а $C_{O||} + 5C_{O\perp}$ - для перпендикулярной ориентации, точка ρ_{int} определяется пересечением зависимостей (A9) и (A10);

(b) либо пренебрежением части отталкивательной ЭВ при $\rho < \rho^*$:

$$B^*O-CO(\rho) = 0, \text{ if } \Sigma_i U'_i(\rho) < 0$$
 (A11)

где ρ* определяется пересечением зависимости (А9) и осью абсцисс (рис. А1). Угловая зависимость отталкивательной ЭВ (А8) выбрана из условия соответствия его среднего значения B_{av} величине свободновращающейся молекулы:

$$B_{av} = \int d\theta_i \sin\theta_i \{B_{i\perp} \sin^2\theta_i + (B_{i-CO} + (B_{i-OC} - B_{i-CO})\sin^2(\theta_i/2))\cos^2\theta_i\} / (\int d\theta_i \times \sin\theta_i)$$

= $(4B_{i\perp} + B_{i-OC} + B_{i-CO})/6$ (A12)

А2. Пространственная модель СО

Для расчёта пространственной модели СО, которая требуется для оценки отталкивательных постоянных В_{О-СО}, была предложена следующая процедура. Во-первых, сфера с vdW радиусом r_m преобразуется в эллипсоид или сфероцилиндр того же объёма. Это даёт уравнение 3-его порядка, из решения которого определяются полуоси эллипсоида или сфероцилиндра:

$$r_{\perp}^{3} + a\rho_{e} \Delta_{\parallel}^{\perp} r_{\perp}^{2} - (r_{m}/2)^{3} = 0$$
 (A13)

где $\Delta \|^{\perp} = (r\| - r_{\perp})/\rho_e$ - безразмерный параметр, ρ_e – равновесное межъядерное растояние, а = 1 или 3/2 для эллипсоида или сфероцилиндра, соответственно. Вовторых, сумма (rC + rO) должна быть равна диаметру 2r|| молекулы CO. Три радиуса r_⊥, r_C и r_O определяют пространственную модель CO, а изотропный vdW радиус может быть выражен в случае эллипсоида как:

$$r_{\rm m} = 2 \times (r_{\rm L}^2 \times ((r_{\rm C} + r_{\rm O})/2))^{1/3}$$
(A14)

Табл. А1. Линейные функции $X(q) = X(0) - A \times q$ и экспоненциальные функции зависимости радиусов *r* (a.e.) и поляризуемостей $X(q) = X(0) \times \exp(-(q - A)/B)$ (a.e.³) от ионных зарядов q (e) для ионов Na, Rb, Si, Al, O, Ca, Rb.

Ion	X(q)	Тип	X(0)	А
Ca	α	линейная	40.0a)	18.414b)
	r	линейная	3.29a)	0.7086 ^c)
Na	α	линейная	29.78	27.98
	r	линейная	2.91	1.058
Rb	α	линейная	43.9d)	42.2 e)
	r	линейная	2.48d)	1.814 ^f)
0	α	линейная	7.55	9.38
	r	линейная	2.87	0.548
Si	α	экспоненциальнаяд)	0.109	19.40/10.70
	r	линейная	2.23	0.554
Al	α	экспоненциальнаяд)	0.013	19.13/12.39
	r	линейная	2.10	0.383

а) [152]; b) величина A оценена, учитывая $\alpha(Ca^{+2}) = 3.178$ a.e.³ [108]; c) величина A оценена, учитывая $r(Ca^{+2}) = 1.871$ a.e. [108]; d) [153]; e) величина A оценена, учитывая $\alpha(Rb^{+1}) = 1.7$ a.e.³ [153]; f) величина A оценена, учитывая $r(Rb^{+1}) = 1.52$ a.e. [154]; g) A/B величины [34] даны вместо A.

Табл. А2. Зависимости $X(\rho) = \sum_{i=0}^{4} P_i (\rho - \rho_e)^i$ от межъядерного растояния ρ (a.e.) молекулярного дипольного момента μ , средней поляризуемости α (a.e.³), анизотропии поляризуемости $\Delta \alpha$ (параллельная $\alpha_{||}$ и перпендикулярная α_{\perp} поляризуемости выражаются как $\alpha_{||} = \alpha + 2\Delta\alpha/3$, $\alpha_{\perp} = \alpha - \Delta\alpha/3$), первая β_{ZZZ} и вторая (γ_{XXXX} и γ_{ZZZZ}) гиперполяризуемости (a.e.) для CO ($\rho_e = 2.1322$ a.e.).

Х	P ₀	P1	P2	Р3	P4
μ ^{a)}	0.057	-0.6636	0.0008	0.1337	-0.0054
μ ^b)	0.048	-0.6533	0.0304	0.148	-0.0440
α	13.19	5.52	1.74	-0.35	-0.33
Δα	3.66	8.28	3.32	-0.24	-0.42
$\beta_{ZZZ}c)$	30.0	-7.2	-8.3	-9.4	2.1
γ_{XXXX} c)	1400	-47	1575	90	-483
$\gamma_{ZZZZ}^{c)}$	1860	1101	759	323	407

a) [252]; b) [686]; c) наша аппроксимация результатов сс. [252]

Табл. АЗ Зависимости $Q_{L}(\rho) = \sum_{i=0}^{2} P_{i} (\rho - \rho_{e})^{i}$ от межъядерного растояния ρ (a.e.) квадруполя Θ , октуполя Ω , и гексадекаполя Φ (e×a.e.^L) для CO ($\rho_{e} = 2.1322$ a.e.).

QL	P ₀	P ₁	P ₂	Ссылки
_O a,b)	-2.64	1.27	0.45	[690]
	-3.32	0.73	0.75	[686]
	-3.05	1.68	0.81	[691]
	-2.90	1.87	1.11	[692]
	-2.92	0.91	0.83	[688], [687]
Ω	3.59	2.03c)	-0.43	[688], [687]
Φ	-9.10	-7.404d)	1.79	[687]

а) $\Theta = 2\Theta_{ZZ}$; b) для Θ использованы данные из пятой строки сверху; значения P₀ для L = 2-4 из сс.[688], а P₁ и P₂ - из подгонки расчётов КВ типа [687]; с) другая оценка P₁ = 22.55 а.е. [688] – по 3 точкам, рассчитанным на ХФ уровне; d) другая оценка P₁ = -8.1 а.е. – по 3 точкам, рассчитанным на ХФ уровне.

Табл. А4. Влияние выбранной аппроксимации отталкивательных постоянных при положении О-СО в форме (A10) и (A11) для СО (выбранная 3D модель СО дана в 3-ей строке Табл. А7), взаимодействующей с цеолитом NaCaA, на рассчитанные производные ЭВ (10², а.е.) по приведённому смещению межъядерного расстояния $\xi = (\rho - \rho_e)/\rho_e$ (ρ и ρ_e - межъядерное расстояние СО и его равновесное значение) и величины СПП (см⁻¹), полученные методом Букингэма (1.1)^{с)} и численно (1.3).

Модель	Метод	р-интервал	Uξ'	Uξ"	$\Delta v (1.1)^{c)}$	Δν (1.3)
А	(A10)	1.55, 2.89	0.95	3.54	21.8	48.1
	(A10)	1.77, 2.57a)	0.94	5.66	25.9	
	(A10)	2.14, 2.57b)	1.42	1.38	25.1	
	(A11)	1.55, 2.89	1.06	3.48	23.6	41.1
	(A11)	1.77, 2.57a)	1.13	5.47	28.6	
	(A11)	2.07, 2.57b)	1.56	0.71	26.0	
В	(A10)	1.55, 2.89	1.26	3.77	27.2	53.1
	(A10)	1.77, 2.57a)	1.29	6.25	32.6	
	(A10)	2.12, 2.57b)	1.91	0.22	30.2	
	(A11)	1.55, 2.89	1.38	3.50	28.6	38.2
	(A11)	1.77, 2.57a)	1.50	5.22	33.8	
	(A11)	2.03, 2.57b)	1.94	-0.06	30.6	

a) интервал отвечает требованию на колебательную плотность вероятности: $\log_{10}<1|1><-5; b)$ только правая часть зависимости U(ρ) показана на рис. A8a, левая часть опущена при $\rho < \rho^*$, где ρ^* определена через $\Sigma_i U_i(\rho^*)' = 0; c)$ в использованных единицах уравнение (1.1) имеет вид $\Delta v = 195.3 \times (U\xi'')_e + 1577.0 \times (U\xi')_e$



Рис. А1. Зависимость отталкивательных постоянных (а.е.) в форме (А10) (показано продолжением штриховых линий до точки ρ*) и (А11) (показано продолжением сплошых линий с меньшим наклоном после точки пересечения (А9) и (А10)) для СО (выбранная 3D модель СО дана в 3-ей строке Табл. А7), взаимодействующей с моделью (а) А и (б) В цеолита NaCaA, от межъядерного расстояния ρ (а.е.). Разность квадратов колебательных волновых функций первого и основного состояний показаны в гармоническом (точечная линия) и ангармоническом приближениях

Табл. А5. Модели цеолита NaCaA, полученные подгонкой величины СПП (см⁻¹) ($\pm 1.6 \text{ сm}^{-1}$) адсорбированного H₂ к экспериментальной СПП -68.7 $\pm 1.0 \text{ сm}^{-1}$ [58] при q(Al)/q(Si) = 0.75; заряды даны в |e⁻|.

Модель	q0	q(Na)	q(Ca)	f_1	f_2	q(O3)	q(O ₂)	q(O ₁)
А	5.6	0.5	1.2	0.6	1.6	-1.87	-1.17	-0.70
В	7.5	0.6	0.9	0.9	1.05	-1.97	-1.88	-1.69

Табл. А7. Параметры пространственной модели CO (Å), полученные подгонкой величин СПП и ЭВ адсорбированного CO к экспериментальным 40 ± 1.6 см⁻¹ и -13.8 ± 0.2 10⁻³ а.е. в NaCaA с разными зависимостями диполя CO (µ) от межъядерного расстояния (а.е.).

NaCaA модель	r _C	r _O	r⊥	μ	r _m b)
А	2.09a)	2.09	2.25	[686]	4.28
	2.03	2.20	2.25	[252]	4.32
В	1.99	2.16	2.29	[686]	4.29
	1.97	2.16	2.32	[252]	4.29
	4.22, 4.099c)				

^{a)} с приближением (10) для этой модели и (11) для других случаев; ^{b)} vdW радиус r_m получен из (A14); ^{c)} [694], средние величины из измерений вязкости и сечений рассеяния молекулярных пучков.

	Δ_{\perp}	r_{\parallel} ,	r⊥,	$r_m^{a)}$,
Type ^{a)}		Å	Å	Å
Α	0.05	2.158	2.103	4.26
В	0.15	2.216	2.051	_''_
С	0.25	2.276	2.001	-"-
D	0.35	2.339	1.954	-"-
Е	0.45	2.404	1.909	-"-
F	0.55	2.471	1.867	_''_
G	0.45	2.320	1.825	4.09
Н	0.45	2.419	1.924	4.29
	Эı	4.26 ^b), 4.09 ^d), 4.13 ^c)		

Табл. А8. Модели молекулы N₂.

^{а)} перпендикулярный г_⊥ и параллельный г_∥ радиусы были рассчитаны из условия равных объёмов у сферы vdW радиусом г_m и сфероцилиндра с полуосями г_⊥ и г_∥ в форме уравнения (A13); ^{b)} [695]; ^{c)} [685]; ^{d)} [697]

Табл. А9. Полная энергия взаимодействия U_{tot} между N₂ и NaY (Me = Na) или NaRbY (Me = Rb) цеолитами при q(Al)/q(Si) = 0.8447 [160], заряде катиона ЩМ q(Me) (|e|), ионности q₀ (|e|), CRY типе распределения зарядов между О атомами (q(O) = -1.1 е для Si–O–Al типов и -1.0 е для Si–O–Si типов О атомов), величина СПП N₂ (Δv , см⁻¹). Параметры модели (Δ_{\perp} || и др.) молекулы N₂ даны в Табл. А8.

			KMU			SK
q ₀	q(Me)	$\Delta \bot^{\parallel}$	Δν,	$U_{tot} \times 10^3$,	Δν,	$U_{tot} \times 10^3$,
			см-1	a.e.	см-1	.e.
			Zeol	ite NaY ^{a)}		
9.5	0.8	0.05	-2.1	-11.365	-0.7	-9.926
		0.15	-0.5	-10.965	0.7	-9.583
		0.25	0.4	-10.470	1.7	-9.170
		0.35	1.3	-9.933	2.5	-8.710
		0.45	2.6	-9.397	4.0	-8.247
		0.45 ^{b)}	-0.9	-12.466	0.4	-10.883
		0.45 ^{c)}	2.8	-9.253	4.1	-8.119
		0.55	3.4	-8.886	4.8	-7.798
8.5	0.8	0.05	1.6	-11.403	2.9	-9.886
		0.15	2.6	-10.931	3.6	-9.501
		0.45	6.8	-9.676	8.4	-8.413
6.584	0.8	0.05	-7.5	-11.393	-5.4	-9.807
		0.35	-6.0	-10.084	-3.9	-8.141
			Zeolit	e NaRbY ^{d)}		
9.5	0.75 ^{e)}	0.35	-4.3	-8.120	-1.9	-5.140
		0.45	-3.3	-8.026	-1.1	-5.075
		0.55	-2.6	-7.892	-0.1	-5.573
8.5	0.75 ^{e)}	0.05	-3.8	-8.820	-0.5	-6.138
		0.15	-2.6	-8.630	0.0	-6.090
		0.35	-2.2	-8.213	0.1	-5.888
		0.45	-1.4	-8.106	0.6	-5.869
6.584	0.75 ^{e)}	0.15	-8.4	-8.906	-4.8	-5.056
		0.45	-8.6	-8.579	-5.3	-5.832

^{a)} экспериментальная величина $\Delta v = 4 \text{ см}^{-1} [348]$; ^{b)} $r_m = 4.09$ вместо 4.26 Å в остальных случаях; ^{c)} $r_m = 4.29$ вместо 4.26 Å остальных случаях; ^{d)} экспериментальные величины $\Delta v = 4 \text{ и} - 4 \text{ см}^{-1} [348]$, первая относится к Na_{II}, сохранившемуся после обмена [348]; ^{e)} 0.7 |e| для случая SK

Табл. A10. Сравнение компонент СПП (Δv), рассчитанного по ур-ю (1.3) с V = V₀ + U_i для СО (модель A) в цеолитах NaY (q(Na) = 0.8 |e|, q₀ = 9.5 |e|, при правиле KMU для дисперсионных постоянных (ур-е A6)) и NaRbY (q(Rb) = 0.65 |e|, q₀ = 9.5 |e|, при правиле SK) с использованием CRY модели распределения зарядов на О ионах (q(O) = -1.1 е для Si–O–Al типов и -1.0 е для Si–O–Si типов O атомов).

Компонент СПП	Δν, см ⁻¹ NaY NaRbY			
Дипольный	50.3	17.9		
Квадрупольный	10.9	7.3		
Октупольный	-4.4	-0.7		
Гексадекапольный	-2.3	-1.0		
Индуктивный	-12.8	-2.4		
Дисперсионный	-11.4a)	-7.8		
Отталкивательный	-2.9b)	-0.6		
Полный СПП	30.0	12.9		
Экспериментс)	29.0	14.0		

^{а)} -7.9 см⁻¹ с правилом SK; ^{b)} -4.2 см⁻¹ с правилом SK; ^{c)} [348]

Приложение Б.

Б1. Оптимизация геометрии сит

Преимуществом требуемого набора данных для аппроксимации АММ (2.22) является возможность использования геометрий, близких или умеренно удалённых от равновесной. Например, современная схема оценки АММ зависимостей (одной молекулы), сочетающая кригинг-метод [11] и нейронные параметры гауссовых функций по расчётам с геометриями сети, определяет колебательно-возбуждённой молекулы, близкими к равновесному [214]. Тем не менее, для решения данной задачи использовались традиционные ПХФ и ПФП методы оптимизации геометрии цеолитов. С собственной модификацией пакета CRYSTAL95 и подпрограммой Полака-Рибьера была выполнена оптимизация геометрии протонных [186], [698], [38] и катионных [28,29,184,558] форм алюмосиликатов и протонных форм боросиликатов [18], включая параметры ячейки. Аккуратность ПХФ оптимизации протонных форм подтверждена хорошим согласием рассчитанных констант квадруполь-квадрупольного взаимодействия атомов ¹⁷О и ²Н [186], [699] с измеренными для мостикового кислорода Al-¹⁷O(H)-Si [369] и ²Н [365]. Наряду с собственной оптимизационной процедурой была использована и встроенная процедура OPTGEOM, начиная с версии CRYSTAL06 [326]. Наиболее аккуратный подход к оптимизации геометрии был построен в данном варианте при обсуждении причин нестабильности цеолитов, включающих фрагменты Al-O-Al, то есть, нарушающих правило Ловенштейна [377] (часть 2.12).

Оптимизация геометрии систем с большой ЭЯ может быть критически затратной стадией для многих ПФП методов (в том числе, гибридных и более высокого уровня), поэтому более экономные решения крайне полезны. Оптимизация геометрии в атомных базисах в CRYSTAL остаётся много более времязатратной процедурой по сравнению с плосковолновыми базисами, и это также делает крайне желательными меры по оптимизации процедур и экономии ресурсов. Поэтому при решении задач главы 2 параллельно были решены вопросы: 1) анализа возможностей эмпирических методов для оптимизации цеолитов и последствия их использования для расчёта AMM; 2) ускорения оптимизации

322

геометрии с помощью раздельного перемасштабирования геометрии адсорбата и адсорбента при смене базиса.

Для решения первой задач использовались эмпирические (c ИЗ использованием силовых полей) подходы, их результаты сравнивались с литературными данными [38], [28]. Было проверено, что более поздняя полная оптимизация катионной формы MgPHI с 14-ю базисами повторяет кривую относительных энергий (с точностью до постоянной), рассчитанных с данными базисами для едиственной геометрии этой формы, оптимизированной с СП Катлоу и пакетом GULP [28]. Следует заметить, что аккуратная оптимизация исходных РСА моделей имеет разное значение для кальцинированных цеолитов и алюмофосфатов (AlPO), с одной стороны, и Н-форм или форм, содержащих протоны структурообразующих молекул (COM) И воды, с другой. Рентгеноструктурный анализ (PCA) кальцинированных цеолитов и AlPO, не содержащих протонов, даёт достаточно точную геометрию системы. Экспериментальное определение положения протонов в цеолитах составляет проблему, решаемую с помощью комбинации РСА данных с результатами нейтронографического анализа. Поэтому помощь теоретических подходов более важна для определения положения протонов. В этом случае учёт водородных связей, критически зависящих от положения протонов, важен. Поэтому для систем с протонами СП не применялись, и при наличии адсорбированных молекул удавалось сократить время за счёт решения второй из описанных выше задач раздельный подход к оптимизации адсорбата и адсорбента.

Для решения второй из задач нами было предложено предварительное перемасштабирование геометрии адсорбированных молекул (независимо от цеолита) при улучшении качества базиса с последующей полной оптимизацией системы. Было показано, ЧТО для физисорбированных молекул (H_2O) целесообразно проводить перемасштабирование только геометрии адсорбата, наиболее подверженного существенным изменениям при переходе к новому базису по сравнению с более «жёсткой» кристаллической структурой. Нами было уделено особое внимание последовательности этапов оптимизации гидратированных катионных форм (LiABW, NaNAT, BaEDI) [558], [184]. Выигрыш от O-H связей перемасштабирования только длин существенно превышает

323

соответствующие изменения энергии при пересчёте угла Н-О-Н к новому базису для трёх рассмотренных гидратированных форм. На следующем этапе проводится оптимизация положения молекулы. Для полученной оптимизированной геометрии молекул воды в катионных формах алюмосиликатов были исследованы изменения длин валентных связей О-Н и величин ЭПЛ в положениях критических точек водородных связей (ВС) как функции их длин в вариантах ПХФ и ПФП расчётов [558], [184]. Показано, что ВС протона молекулы воды с атомом кислорода цеолита O_z...Н или с атомом кислорода молекулы воды O_w...Н описываются практически совпадающими функциями в координатах «ЭПЛ – длина BC», близкими к таковым для валентных связей О-Н в кластерах молекул воды $(H_2O)_n$, n = 2 - 6 [351]. Соотношение длин водородной и валентной О-Н...О связей воды оказалось в цеолитах таким же, как и в кластерах воды, несмотря на присутствие в цеолите двухвалентного катиона Ba²⁺. Эти закономерности не подтверждались ранними работами методами *ab initio* молекулярной динамики [700], что и стимулировало нашу работу в этом направлении. Полученные нами результаты позволяют говорить надёжной корреляции «ЭПЛ – длина ВС» и об ошибках, допущенных авторами в ранних реализациях своего пакета [700].

Изучены проблемы эмпирической оптимизации, приводящей, как правило, к переоценке электростатической компоненты энергии связи в цеолитах, так как параметры подгоняются для оптимизации геометрии, а не ЭПО или ЭП. Было выполнено сравнение СП, имеющихся в оболочке Cerius 2.4 (UFF, UFF-Valbond, BKS, Дрейдинга и Бурчарта) и пакете GULP1.2 (Катлоу). Из СП, не использующих модель «ядро-оболочка», только СП Бурчарта [84] приближается к качеству СП Катлоу при описании геометрии алюмофосфатов и алюмосиликатов. Обнаружен недостаток H-форм с разными СП и пакетом GULP в виде изменения плотности каркаса при смене положения протона в серии H-форм одного типа. Для сравнения с результатами оптимизации с СП нами были использованы как полная ПХФ и ПФП оптимизации структуры протонных и дегидратированных катионных форм [181], [51], [186], так и одномерная оптимизация координат протонов и катионов Mg в рамках подхода ПФП (B3LYP) с разными базисами [38], [28]. Малые вариации координат катиона Mg²⁺ и протона при одномерной оптимизации

324
позволили фиксировать координаты всех атомов и оценить сходимость ЭП, ЭПО и градиента ЭП (ГЭП) с повышением качества базиса.

Б1.1 Оптимизация геометрии Мд-форм

Преимущество СП Буша относительно СП Катлоу для иона Mg²⁺ было подтверждено сравнением ПФП энергий для двух структур EDI и двух BIK, указанными полученных при оптимизации с силовыми полями, с соответствующими энергиями, полученными пакетом GULP [83]. Преимущество структур, оптимизированных с СП Буша, было много меньше по величине ПФП энергии (0.012 и 0.008 a.e. для EDI и BIK), чем по величине GULP энергии (0.158 и 0.082 а.е., соответственно). Это подтверждает большую аккуратность СП Буша для Mg²⁺. Применение экономной оптимизации с указанными силовыми полями оправдывается наблюдаемой корреляцией между величинами ПФП и GULP энергий (оценка ПФП энергии по оси ОУ или GULP энергии по оси ОХ на Рис. Б2). На Рис. Б2 использованы обозначения, объясняемые в Таблице Б4. Традиционно считается более выгодным положение катиона возле кислородов типа Si-O-Al (знак + на Рис. Б1 и в Таблице Б4) по сравнению с SiOSi (знак -) как следствие большей энергии взаимодействия катиона и анионной подрешётки на близких расстояниях. Таким образом, обозначение (3++-) соответствует катиону, координированному по двум ближайшим кислородам Si-O-Al типа (O_{as}) и одному более удалённому Si-O-Si типа (O_{ss}).

Отличия в координационном числе, расстояниях Mg-O, числе O_{as} или O_{ss} ближайших соседей, каждый из которых может влиять на общую энергию системы, не позволяют на ограниченном наборе структур подтвердить предпочтительность занятия катионом мест возле O_{as}, а не возле O_{ss} атомов. Однако, во-первых, во всех рассматриваемых случаях ближайшим к катиону является кислород O_{as} типа (Рис. За). Более выгодное положение катиона возле кислородов О_{аs} типа относительно O_{ss} подтверждается для всех магниевых форм цеолитов (Табл. Б4). И для Zn^{2+} , и Mg^{2+} наиболее ΠФП для выгодными на уровне расчёта оказались координационные числа 4-5. Исключение составляют цеолиты GIS и BIK. В них координационное числа 2 и 3 отличны от случаев координации в других цеолитах,

325

как и существенно более короткое расстояние Mg-O. Рентгеноструктурное расстояние Mg²⁺ до кислорода молекулы воды, например, того же порядка (1.98 Å и более), что и расстояние от Mg²⁺ до цеолитного атома кислорода [701]. Эта величина коррелирует с суммой ионных радиусов, определённых по Шэннону [108], которая при координационном числе 2 для атома кислорода (ионный радиус $r_{ion} = 1.35$ Å) меняется от 1.92 до 2.07 Å с изменением координационного числа магния от 4 ($r_{ion} = 0.57$ Å) до 6 ($r_{ion} = 0.72$ Å) [108].

Кроме того, для общей энергии системы имеет значение и плотность каркаса (ПК, Табл. Б4), например, более плотные сита более стабильны [83]. Для сравнения результатов оптимизации приведём интервалы величин ПК дегидратированных Zn-и Mg-замещенных форм, общей тенденцией для которых является меньшая плотность при замещении ионом Mg. Более точно, интервал изменения ПК для всех моделей ZnBRE составляет от 2.067 до 2.114 г см⁻³, а для всех моделей MgBRE - от 1.981 до 2.055 г см⁻³, тогда как интервалы изменения ПК для ZnGOO и MgGOO составляют от 2.196 до 2.396 и 1.812 до 2.188 г см⁻³, соответственно. Оптимизация может приводить и к повышению, и к уменьшению ПК относительно ПК исходной модели. Дегидратированный MgBIK, оптимизированный с GULP, имеет объём ЭЯ 300.3 а.е.³, что соответствует ПК = 2.115 г см⁻³, относительно экспериментального объема 294.9 аи³ гидратированного LiBIK (ПК = 20.3 T/1000 Å³ для данной модели, но нет ПК, выраженной в г см⁻³).

Как следует из сравнения ПК различных типов, отдельные структуры могут оптимизироваться в широком и узком интервалах величин ПК (Таблица Б4). Так, для PHI и GOO интервал величин ПК занимает около 0.35 и 0.38 г см⁻³, соответственно, а для BRE – только 0.06 г см⁻³. Данный разброс следует, повидимому, отнести к меньшей аккуратности СП Катлоу в приложении к цеолитам. В пользу данного вывода указывает и появление похожих дефектов SiOAl₂ типа в двух различных (EDI и BRE) структурах. Так, для модели BRE3 расстояния O-Al в дефекте составляют 1.798 и 1.988 Å. Другой её особенностью является присутствие пяти-координационного AlO₅ с расстояниями Al-O от 1.730 до 2.005 Å. Для EDI типов второе расстояние O-Al в дефекте SiOAl₂ существенно больше, 2.178 и 2.296 Å, в EDI30 и EDI31, соответственно. Дефект другого вида, Si₂OAl был получен в модели BIK5, где также Al был замещён на Mg, что привело к трёх-

326

координационной позиции Mg в каркасе с одним очень коротким расстоянием 1.72 Å. Однако, при моделировании такого замещения Al на ион Mg на уровне ПФП в алюмофосфате ALPO₄-34 был получен в четырёх-координационной позиции с существенно большими расстояниями Mg-O [702], что указывает на некорректный результат нашей эмпирической оптимизации BIK5. Все эти отклонения от традиционных структур указывают на необходимость тщательного отбора моделей, полученных с помощью эмпирической оптимизации.

Дефекты решётки и их связь с используемым СП заслуживают детального анализа в будущем. Для наших целей наиболее важно избежать аппроксимации AMM атомов, составляющих дефект или всей структуры, полученной с таким дефектом, который не является типичным для рассматриваемой структуры. Таблица Б1. Название, число атомов, число типов Si (n_{Si}) и O (n_O) атомов, атомных орбиталей (AO) на элементарную ячейку (ЭЯ) с 88-31G*(Si)/8-411G*(O) базисом, группа симметрии и плотность каркаса (ПК) рассмотренных ПКЦ [55].

	1		1	1		1
Тип	IZA тип ^{а)}	Атом/ЭЯ	$n_{\rm Si}/n_{\rm O}$	АО/ЭЯ	Группа	ПК, T/1000 Å ³
α-кварц	-	9	1/1	138	P3221	26.0
кристобалит	-	12	1/2	184	C222 ₁	22.4
шабазит	CHA	36	1/4	552	R3c	14.2
дашиардит	DAC	36	4/9	552	C2/m	17.5
епистильбит	EPI	36	5/16	552	C2	17.6
содалит	SOD	36	2/1	552	P43n	17.2
тета-1	TON	36	4/7	552	Cmc2 ₁	19.7
мерлиноит	MER	48	2/6	736	Immm	16.0
бревстерит	BRE	48	4/9	736	P2 ₁ /m	17.3
филлипсит	PHI	48	4/9	736	P2 ₁ /m	15.8
SUZ-4	SZF	54	4/8	828	Cmmm	18.0
стильбит	STI	54	5/10	828	C2/m	16.3
хейландит	HEU	54	5/10	828	C2/m	17.1
ZSM-57	MFS	54	8/14	828	Imm2	18.2
гмелинит	GME	72	1/4	1104	P6 ₃ /mmc	14.6

^{a)} [463]

Таблица Б2. Число атомов (*K*), переменных (*J*) и МНК ошибки (%) подгонки с урав-ями (1-2) для Si и O атомов в ПКЦ рассчитанных на B3LYP/88-31G*(Si)/8-411G*(O) и 66-21G*(Si)/8-411G*(O) уровнях. ПКЦ были получены из РСА анализа или оптимизированы с пакетом GULP и СП Катлоу или Сиерки-Зауэра.

Data	Si			0		
	Κ	J	МНК ошибка	Κ	J	МНК ошибка
Сиерки-Зауэра СП/88-	40	2^{a}	0.35	84	3 ^{a)}	0.613
31G*(Si)/8-411G*(O)		3 ^{b)}	0.34		4 ^{b)}	0.545
Катлоу СП + Сиерки-	45	2	0.53	95	3	1.530
Зауэра СП/88-31G*(Si)/8-		3	0.48		4	1.510
411G*(O)						
PCA/88-31G*(Si)/8-	36	2	0.66	76	3	2.09
411G*(O)		3	0.52		4	2.08
PCA /66-21G*(Si)/8-	40	2	1.23	70	3	2.44
411G*(O)		3	1.16		4	2.43

^{a)} случай J = 2 для Si атомов и J = 3 для O атомов отвечает упрощённому описанию ("low") с выражением (); ^{b)} случай J = 3 для Si атомов и J = 4 для O атомов отвечает аккуратному описанию ("high") с выражением ();

Название	IZA символ	Число атомов/ЭЯ	$n_{\rm Al}/n_{\rm Si}/n_{\rm O}$	АО/ЭЯа)	Группа симметрии
Жисмондин	GIS	52	2/2/8	780	$P2_1/c$
Бревстерит	BRE	50	1/3/9	718	$P2_1/m$
Гускеркит	GOO	50	2/6/16	718	P21
Филлипсит	PHI	50	1/3/9	718	$P2_1/m$
Лаумонтитб)	LAU	38	2/1/8	554	C2/m
Эдингстонит	EDI	32	1/2/5	472	P21212
Бикитаит	BIK	19	2/4/12	277	P1

Таблица Б3. Символ, число атомов на ЭЯ, число Al, Si и O типов ($n_H = n_{Al}$), атомных орбиталей (AO) на ЭЯ (UC), группа симметрии цеолитов.

a) для Zn-замещённых форм с базисом ps-21G**; б) только Zn-замещённые формы

Таблица Б4.Модели Mg-цеолитов, позиция замещения атома кремния на алюминий, плотность каркаса (ПК, г/см³), энергии (U/базис, а.е.), рассчитанные на ПФП уровне с двумя базисами (сдвиг на - ΔU_1 а.е. с ps-21G** базисом или на - ΔU_2 а.е. с 85-11G** базисом) для моделей, оптимизированных пакетом GULP (эВ, 1 эВ = 23.06 ккал/моль), плотность каркаса (ПК, г/см³), расстояния до атомов кислорода ("+" для Si-O-Al и "-" для Si-O-Si типов) и обозначения типов координации катионов Mg в Mg-формах. Корреляция энергий MgGOO моделей, рассчитанных на разных уровнях теории (DFT и СП) показана на рис. Б2.

Назва-	Место	ПК	-U/	-U/	-U/	Расстояния Mg-O и обозначение				
ние	Al		85-11G**	ps-21G**	GULP	атомов кислорода				
$\Delta U_2 = 7253; \Delta U_1 = 2862$										
BRE6	Al(1)	2.016	0.991417	0.299749	1945.29	2*1.974, 2*2.006, 4++++				
BRE7	Al(1)	2.013	0.962733	0.273122	1944.82	2*1.981, 2*2.049, 4++				
BRE4	Al(1)	2.045	0.913516	0.234033	1944.00	2*1.956, 2.048, 3++ -				
BRE5	Al(1)	1.981	0.897573	0.212695	1942.69	2*1.917, 2*2.310, 4++++				
BRE3	Al(2)	2.041	0.877553	0.226139	1946.90	2*1.862, 2*2,233, 4++++				
			Z	$\Delta U_2 = 7253;$	$\Delta U_1 = 28$	62				
PHI32 ^a	Al(1)	2.175	0.986362	0.281782	1943.38	2*2.042, 2*2.059, 2.092, 5++				
PHI21	Al(3)	1.940	0.959437	0.260056	1944.02	2*2.076, 2*2.112, 2.221, 5++				
PHI11	Al(3)	1.826	0.908497	0.199334	1942.89	2*1.924, 2++				
PHI15	Al(1)	1.866	0.896305	0.194209	1942.79	2*2.001, 2*2.198, 2.312, 5++				
				$\Delta U_2 = 7253;$	$\Delta U_1 = 28$	62				
GOO8	Al(7,8)	2.188	0.963399	0.270669	1938.44	1.991, 2.022, 2.046, 2.129, 2.262, 5+++				
GOO12	Al(7,8)	1.995	0.961433	0.266907	1939.67	1.911,1.989,1.991,2.145, 4+ - + -				
G007	Al(7,8)	2.063	0.929003	0.234989	1944.08	1.966, 1.971, 2.001, 2.216, 4-++-				
G009	Al(7,8)	1.812	0.902858	0.227973	1937.90	2*1.996, 2*2.066, 2*2.148, 6++				
GOO10	Al(7,8)	2.036	-	0.223418	1944.68	1.913, 1.981, 2.052, 2.141, 4++				
GO011	Al(7,8)	1.995	0.890741	0.196287	1939.67	1.886, 1.989.2.000, 3++ -				
				$\Delta U_2 = 2746;$	$\Delta U_1 = 112$	22				
BIK7	Al(3,4)	2.212	0.787079	0.491176	715.78	1.877, 1.884, 1.921, 3+++				
BIK2	Al(3,4)	2.116	0.780457	0.491016	715.88	1.886, 1. 860, 1. 885, 3+++				
BIK4	Al(3,4)	2.273	0.742515	0.443567	715.88	1.884, 1. 916, 1. 941, 3+++				
BIK5	Al(3,4)	2.047	0.706339	0.415215	714.42	1.720, 1. 907, 1. 919, 3+++				
				$\Delta U_2 = 4613;$	$\Delta U_1 = 193$	36				
EDI30	Al(3)	2.236	0.358875	0.318049	1173.95	2*1.908, 2*2.196, 4++++				
EDI31	Al(3)	2.152	-	0.305545	1169.62	2*1.994, 2*2.216, 4++++				
				$\Delta U_2 = 7466;$	$\Delta U_1 = 323$	55				
GIS10	A1(3)	1.952	0.021378	0 003864	1827 40	1 809 1 892 2++				

^{а)} Не рассматривалась при подгонке параметров (3), рассмотрена как система для сравнения аппроксимированных и рассчитанных электростатического потенциала (ЭПО) и электрического поля (ЭП)

Таблица Б5. Коэффициенты a_L , оптимальные величины G и соответствующий коэффициент корреляции (r) для масштабированных (3) зависимостей AMM порядка L с базисом B3LYP/ps-21G*(Si, Al)/8-411G*(O)/85-11G*(Mg). Курсивом отмечены случаи невысокой корреляции (r < 0.8).

Тип атома	Параметры	L = 1	L = 2	L = 3	L = 4
4Si0Al	$a_{\rm L}$	5.329	9512.65	3947.98	317.52
	G	3	5	3	2
	r	0.558	0.718	0.984	0.941
3Si1Al	$a_{\rm L}$	1.585×10^{6}	1944.56	4113.22	327.50
	G	15	4	3	2
	r	0.589	0.955	0.976	0.829
2Si2Al	$a_{\rm L}$	15948.5	13677.1	3925.39	288.03
	G	10	5	3	2
	r	0.847	0.945	0.996	0.880
1Si3Al	$a_{\rm L}$	124756.6	1985.41	3465.6	226.96
	G	12	4	3	2
	r	0.860	0.974	0.998	0.858
0Si4Al	$a_{\rm L}$	3416.6	160956.8	131.50	277.71
	G	8	6	2	2
	r	0.924	0.971	0.999	0.967
Al	a_{L}	66859.6	2489.05	160.23	380.85
	G	11	4	2	2
	r	0.625	0.895	0.981	0.751
O _{as}	$a_{\rm L}$	-2.924	16.802	4593.38	147.65
	G	3	3	4	2
	r	0.778	0.708	0.363	0.786
O _{ss}	a_{L}	-3.195	1121.55	-	12072.6
	G	3	5	-	3
	r	0.826	0.683	-	0.845
Mg	a _L	63.167	192.20	59.74	81083.1
	G	5	3	2	3
	r	0.829	0.839	0.800	0.753

Таблица Бб. Вклады α (а.е.) в КК (2.5а), рассчитанные на уровне B3LYP/6-21G**, для атома P1 AEL сита от ближайших атомов, находящихся на расстоянии d_{iP1} от центрального (P1) при изменении показателя G. Жирным шрифтом выделены вклады для каждой из двух оболочек.

(L, m)	і-атом	d_{iPI} , a.e.	α (G = 1)	α (G = 5)
(1,-1)	O_4	2.847	0.0295	4.494×10^{-4}
	O_1	2.857	0.0220	3.298×10^{-4}
	O_5	2.867	0.0478	7.078×10^{-4}
	O_7	2.894	-0.1052	-1.499×10 ⁻³
	1-ая о	болочка	-0.0058	-1.200×10 ⁻⁵
	Al_2	5.771	0.0564	5.086×10^{-5}
	Al_1	5.876	-8.768×10^{-4}	-7.386×10 ⁻⁷
	Al_2	5.890	-0.0240	-1.982×10^{-5}
	Al_1	5.950	-8.536×10^{-4}	-6.313×10 ⁻⁷
	1-ая и 2-а	ая оболочки	0.0249	1.767×10 ⁻⁵
(2,-2)	O_4	2.847	0.1613	3.733×10 ⁻⁵
	O_1	2.857	-0.0180	-4.054×10^{-6}
	O_5	2.867	-0.1996	-4.369×10 ⁻⁵
	O_7	2.894	0.0682	1.276×10^{-5}
	1-ая с	болочка	0.0065	2.348×10 ⁻⁶
	Al_2	5.771	-0.1392	-1.131×10 ⁻⁷
	Al_1	5.876	-4.948×10 ⁻³	-3.510×10 ⁻⁹
	Al_2	5.890	0.1248	8.506×10^{-8}
	Al_1	5.950	2.100×10^{-4}	1.338×10^{-10}
	1-ая и 2-а	яя оболочки	-0.0127	2.317×10 ⁻⁶
(3,-3)	O_4	2.847	1.0605	3.735×10^{-6}
	O_1	2.857	1.886×10^{-3}	3.298×10 ⁻⁴
	O_5	2.867	0.8830	2.860×10^{-6}
	O_7	2.894	1.4778	4.283×10 ⁻⁶
	1-ая о	болочка	3.4321	3.407×10 ⁻⁴
	Al_2	5.771	-0.1729	-1.266×10^{-10}
	Al_1	5.876	-0.0349	-2.085×10^{-11}
	Al_2	5.890	-0.7629	-4.291×10^{-10}
	Al_1	5.950	-6.246×10 ⁻⁵	-3.175×10^{-14}
	1-ая и 2-а	я оболочки	2.4523	3.407×10 ⁻⁴
(4,-4)	O_4	2.847	8.3249	4.461×10^{-7}
	O_1	2.857	0.0397	2.017×10^{-9}
	O_5	2.867	-3.6784	-1.762×10^{-7}
	O ₇	2.894	-4.2048	-1.737×10 ⁻⁷
	1-ая о	болочка	0.4813	9.822×10 ⁻⁸
	Al_2	5.771	5.2854	3.488×10^{-12}
	Al_1	5.876	-0.3062	-1.541×10^{-13}
	AI_2	5.890	5.3875	2.501×10^{-12}
	AI_1	5.950	2.227×10 ⁻³	9.036×10 ⁻¹⁸
	1-ая и 2-а	я оболочки	10.8480	9.818×10 ⁻⁸

Таблица Б7. Вклады α (а.е.) в КК (2.5а), рассчитанные на уровне B3LYP/6-21G**, для атома O1 AEL сита от ближайших атомов, находящихся на расстоянии d_{iO1} от центрального (O1) при изменении показателя G. Жирным шрифтом выделены максимальные вклады атомов для каждой из двух оболочек.

(L, m)	і-атом	d_{iO1} , a.e.	α (G = 1)	α (G = 5)
(1,-1)	P1	2.857	0.0602	9.037×10 ⁻⁴
	Al1	3.240	0.0210	1.911×10^{-4}
	1-ая	оболочка	0.0812	1.095×10^{-3}
	O4	4.655	0.0028	5.957×10 ⁻⁶
	05	4.659	0.0095	2.017×10^{-5}
	07	4.734	-0.0482	-9.589×10 ⁻⁵
	08	5.221	-0.0405	-5.447×10^{-5}
	06	5.301	0.0156	1.972×10^{-5}
	O4	5.349	0.0021	2.589×10^{-6}
	1-ая и 2-	ая оболочки	0.0226	9.929×10 ⁻⁴
(2,-2)	P1	2.857	0.0493	-1.111×10 ⁻⁵
	Al1	3.240	0.0057	4.691×10^{-7}
	1-ая	оболочка	0.0550	-1.064×10 ⁻⁵
	O4	4.655	0.0108	4.873×10^{-8}
	05	4.659	-0.0196	-8.840×10 ⁻⁸
	07	4.734	-0.0062	-2.468×10 ⁻⁸
	08	5.221	0.0269	4.869×10^{-8}
	06	5.301	-0.0343	-5.492×10 ⁻⁷
	O4	5.349	0.0073	1.091×10^{-8}
	1-ая и 2-	ая оболочки	0.0398	-1.119×10 ⁻⁵
(3,-3)	P1	2.857	0.0052	1.747×10 ⁻⁸
	Al1	3.240	-0.0076	-5.696×10 ⁻⁹
	1-ая	оболочка	-0.0024	1.177×10^{-8}
	O4	4.655	0.0515	4.975×10^{-10}
	05	4.659	0.0474	4.531×10^{-10}
	07	4.734	0.3904	3.684×10 ⁻⁹
	08	5.221	0.2821	6.876×10^{-10}
	06	5.301	0.0763	1.548×10^{-10}
	O4	5.349	0.0315	5.740×10^{-11}
	1-ая и 2-	ая оболочки	0.8767	1.731×10 ⁻⁸
(4,-4)	P1	2.857	-0.1089	-5.525×10 ⁻⁹
	Al1	3.240	-0.0122	-7.624×10^{-11}
	1-ая	оболочка	-0.1211	-5.602×10^{-9}
	O4	4.655	0.3069	6.309×10 ⁻¹²
	05	4.659	-0.1313	-2.663×10^{-12}
	07	4.734	0.2360	3.712×10^{-12}
	08	5.221	-0.9205	-3.020×10^{-12}
	06	5.301	-0.1381	-3.548×10 ⁻¹²
	O4	5.349	0.1683	3.751×10^{-13}
	1-ая и 2-	-ая оболочки	-0.5998	-5.600×10 ⁻⁹

Таблица Б8. Вклады α (а.е.) в КК (2.5а), рассчитанные на уровне B3LYP/6-21G**, для атома Al₁ AEL сита от ближайших атомов, находящихся на расстоянии d_{iAl1} от центрального (Al1) при изменении показателя G. Жирным шрифтом выделены максимальные вклады атомов для каждой из двух оболочек.

(L, m)	і-атом	d_{iAll} , a.e.	α (G = 1)	α (G = 5)
(1,-1)	01	3.240	0.0150	1.365×10^{-4}
	08	3.248	-0.0886	-7.959×10 ⁻⁴
	O4	3.254	0.0206	1.835×10^{-4}
	O6	3.289	0.0560	4.787×10^{-4}
	1-ая	оболочка	0.0030	2.793×10^{-6}
	P2	5.777	-0.0521	-4.677×10 ⁻⁵
	P1	5.870	0.0017	1.446×10^{-6}
	P2	5.899	0.1124	9.278×10 ⁻⁵
	P1	5.950	0.0017	1.336×10^{-6}
	1-ая и 2-	-ая оболочки	0.0666	5.159×10^{-5}
(2,-2)	01	3.240	-0.0041	-3.351×10^{-7}
	08	3.248	0.1185	9.559×10^{-6}
	O4	3.254	0.1111	8.839×10^{-6}
	06	3.289	-0.2135	-1.561×10 ⁻⁵
	1-ая	оболочка	0.0121	2.457×10^{-6}
	P2	5.777	0.2658	2.143×10 ⁻⁷
	P1	5.870	0.0097	6.870×10^{-9}
	P2	5.899	-0.2382	-1.624×10^{-7}
	P1	5.950	4.000×10^{-4}	2.619×10^{-10}
	1-ая и 2-	-ая оболочки	0.0498	2.516×10^{-6}
(3,-3)	01	3.240	-0.0054	-4.069×10^{-9}
	08	3.248	1.0393	7.528×10 ⁻⁷
	O4	3.254	0.7326	5.196×10 ⁻⁷
	06	3.289	0.6966	4.354×10^{-7}
	1-ая	оболочка	2.4630	1.704×10^{-6}
	P2	5.777	-1.5736	-1.139×10 ⁻⁹
	P1	5.870	0.0683	4.081×10^{-11}
	P2	5.899	-0.6506	-3.661×10^{-10}
	P1	5.950	1.000×10^{-4}	6.216×10^{-14}
	1-ая и 2-	-ая оболочки	0.3072	1.702×10^{-6}
(4,-4)	01	3.240	0.0080	5.446×10^{-11}
	08	3.248	-7.3097	-4.755×10 ⁻⁸
	O4	3.254	5.8562	3.704×10^{-8}
	06	3.289	-0.3247	-1.736×10 ⁻⁹
	1-ая	оболочка	-1.7703	-1.219×10^{-8}
	P2	5.777	10.5503	6.856×10 ⁻¹²
	P1	5.870	0.5993	3.017×10^{-13}
	P2	5.899	10.5965	4.922×10^{-12}
	P1	5.950	4.350×10 ⁻⁵	1.768×10^{-17}
	1-ая и 2-	-ая оболочки	19.9759	-1.218×10 ⁻⁸

Таблица Б9. Экспериментальные (PCA) и теоретические, рассчитанные с пакетом CRYSTAL (PHF), или на кластерной уровне с пакетом GAUSSIAN98 (G98) координации катионов к каркасным атомам и геометрии кластеров Me⁺ⁿ(H₂O_w)_m

		-	0	
Me	Метод	R _{Me-O} , Å ^a	R _{OH} , Å	Н-О-Н, °
Li	LiABW, PCA [703]	1.913,1.968w, 1.981, 1.942	0.955, 1.096	126.4
	PHF/6-1G/STO-3G ^{b)}	1.814w, 1.878, 2×1.942	1.012, 0.993	105.4
	G98/6-1G*/6-21G*	1.724	0.955	103.8
	G98/MP2/6-311+G**	1.866	0.965	105.0
Na	NaNAT, PCA [463]	2.367, 2.370w, 2.391w,	0.974, 0.968	114.0
		2.395, 2.518		
	PHF/8-511G/STO-3G ^{c)}	2.345w, 2.368, 2.380,	1.003, 0.995	109.2
		2.382w, 2.512		
	G98/8-511G/STO-3G ^{d)}	2.022	0.981	103.7
	G98/8-511G*/6-21G* ^{d)}	2.096	0.955	103.2
	G98/MP2/6-311+G** ^{e)}	2.290	0.963	103.9
Ba	BaEDI, PCA [704]	2×2.792w, 2×2.788w	2×0.959, 2×0.928	2×101.7,
			2×0.942, 2×0.956	2×111.3
	PHF/HWSC3-1G*	2×2.729w, 2×2.746w	2×0.993, 2×0.994	2×100.9,
	/STO-3G ^{f)}		2×0.993, 2×0.995	2×104.1
	G98/LANL2MB*	4×2.631	4×0.958	4×105.2
	/6-21G* ^{g)}			
	G98/B3LYP/LANL2MB*	4×2.720	4×0.969	4×104.1
	/6-311+G** ^{h)}			
	Эксперимент (газ)		0.959	103.9

^{a)} *w* означает расстояние до кислорода воды; ^{b)} ХФ оптимизация фракционных координат и параметров ЭЯ с ПГУ (PHF); ^{c)} ХФ оптимизация только координат Na⁺ и H₂O с ПГУ; ^{d)} RHF SCF cluster оптимизация при фиксированном O_w...Na⁺...O_w угле (141.2°); ^{e)} MP2 кластерная оптимизация с вартированием угла O_w...Na⁺...O_w до 180°; ^{f)} ХФ оптимизация только координат H₂O с ПГУ; ^{g)} частичная кластерная оптимизация при фиксированных O_w...Na⁺...O_w до 180°; ^{f)} ХФ оптимизация с псевдопотенциальным LANL2MB базисом, включающим 31-валентнорасщеплённый базис [663] и *d*-функции на Ba⁺², приводящая к углам O_w...Ba⁺²...O_w = $2 \times 110.6, 2 \times 110.7, 107.1, 107.2°$, близким к тетраэдрическим

Таблица Б10. Критические точки связей (СР) ЭПЛ, рассчитанные с пакетами ТОРОND96 [526] и GAUSSIAN98 [663] для связей между водородными атомами адсорбированной воды в LiABW (модели XRD и PHF), изолированная молекула воды, и вода в Li⁺(H₂O) кластере, построенном из модели LiABW. |OH| - длина связи (в Å) относится к изучаемому Н атому, расстояния между атомами и СР-точками (|X-CP|, X = О или H, в Å), electron density ρ (in au), Лапласиан в СР положении $\nabla^2 \rho$ (в au), эллиптичность связи (ELLI) are given. Самые короткие BC для каждого типа протона приведены курсивом

Туре	$ O_xH_y $	Σ X-CP	H _y -CP	O _x -CP	ρ(CP)	$\nabla^2 \rho(CP)$	ELLI
	LiABW/X	RD/PHF/ps-	21*(Si, Al)/	6-21G*(O,H)/6-1G*(Li)/	TOPOND96	5
O _w -H ₁	1.096	1.096	0.245	0.851	0.247	-1.191	0.026
$O_{z}H_{1}$	2.169	2.176	0.798	1.378	0.014	0.060	0.103
O _z H ₁	2.807	3.048	1.303	1.745	0.002	0.009	1.088
O _w H ₁	2.993	3.412	1.627	1.785	0.001	0.008	2.416
$O_{w}H_2$	2.004	1.967	0.650	1.317	0.019	0.082	0.036
O _z H ₂	2.998	3.077	1.317	1.760	0.002	0.013	1.447
		H ₂ O/	XRD/MP2(F	Full)/6-311G	**/AIM		
O _w -H ₁	1.096	1.096	0.426	0.670	-	-1.289	0.027
O _w -H ₂	0.953	0.953	0.286	0.667	-	-2.671	0.024
		$Li^+(H_2C)$	D)/XRD/MP2	2(Full)/6-311	G**/AIM		
O _w -H ₁	1.096	1.096	0.380	0.716	-	-1.454	0.021
O _w -H ₂	0.953	0.953	0.263	0.690	-	-2.722	0.019
	LiABW/P	HF/PHF/ps-2	21*(Si, Al)/6	5-21G*(O,H))/6-1G*(Li)/	TOPOND96	
O _w -H ₁	1.012	1.012	0.191	0.821	0.313	-2.445	0.027
$O_{z}H_{1}$	2.162	2.172	0.830	1.342	0.016	0.077	0.149
O_zH_1	2.783	3.076	1.315	1.761	0.001	0.008	2.068
O _z H ₁	3.071	3.118	1.330	1.788	0.001	0.009	0.363
O _w -H ₂	0.993	0.994	0.168	0.826	0.330	-3.084	0.023
$O_{w}H_2$	2.246	2.247	0.828	1.420	0.011	0.055	0.023
		HABW(B)	/PHF/PHF/p	os-21*(Si)/6-	21G*(O,B,H	[)	
$O_w H_{1b}$	1.625	1.634	0.541	1.093	0.060	0.158	0.076
O _z H ₂	1.927	1.951	0.778	1.173	0.034	0.173	0.512
O _z H ₂	2.402	2.412	0.922	1.490	0.008	0.043	7.281
		$Li^+(H_2O)/F$	PHF/HF/6-21	G*(O,H)/6-	1G*(Li)/AIN	1	
O _w -H ₁	1.012	1.012	0.154	0.858	-	-2.206	0.031
O _w -H ₂	0.993	0.993	0.074	0.919	-	-2.848	0.028
		$Li^+(H_2O)$	D)/PHF/MP2	2(Full)/6-311	G**/AIM		
O _w -H ₁	1.012	1.012	0.380	0.632	-	-2.181	0.021
O _w -H ₂	0.993	0.993	0.263	0.730	-	-2.394	0.020

Пара-	ПКЦ		Оптим-ная <i>a</i> -SiO ₂		Неоптим-ная <i>a</i> -SiO ₂	
метр	Si (2.26)	O (2.28)	Si (2.26)	O (2.28)	Si (2.26)	O (2.28)
a ₁	-0.5547	0.4824	-1.0061	0.2078	-4.493×10 ⁻³	0.2879
a ₂	0.5071	0.3938	0.7633	1.0171	3.000	0.8095
a ₃	-1.44×10^{-3}	-0.1695	0.8503	-0.0297	-1.44×10 ⁻³	2.391×10 ⁻³
a_4	-1.6439	-0.4457	-1.174×10 ⁻³	10.202	-1.6439	7.338
a ₅	-0.2907	-0.6445	-1.6439	-2.247	-0.9388	-5.8227
a ₆	0.9926	-1.350	0.1244	-1.500	0.7312	-1.3586
\mathcal{G}_0	-	2.7747	-	1.7575	-	1.8356

Таблица Б11. Подогнанные параметры уравнений (2.26, 2.28) для зарядов атомов Si и O в ПКЦ и аморфной SiO₂ (*a*-SiO₂).

Таблица Б12. Коэффициенты a_L , оптимальные величины G, коэффициенты корреляции r AMM зависимостей (ур. 2.22, 2.23а) рассчитанные на B3LYP уровне, для моделей полностью кремниевых цеолитов (ПКЦ) (оптимизированные наборы [55]), неоптимизированной^{а, b)} и оптимизированной^{c)} 192-атомной модели аморфной a-SiO₂ [56]. Для a-SiO₂, число точек, использованных при подгонке, равно $M = J^*(2L + 1)$ для каждого AMM L-порядка, где J = 64 для Si и 128 для O атомов, соответственно.

Атом	Система	Параметр	L = 1	L = 2	L = 3	L = 4
Si	ПКЦ	$a_{ m L}$	-5.58×10 ⁻⁴	-0.1913	60.95	112.05
	[55]	G	-2	1	2	2
		r	-0.718	-0.600	0.994	0.724
	$a-{\rm SiO_2}^{\rm a)}$	$a_{ m L}$	214060.9	12088.8	1726.04	1.3973
		G	12	5	3	1
		r	-0.576	-0.808	0.983	0.637
	$a-\mathrm{SiO}_2^{\mathrm{a,b)}}$	$a_{\rm L}$	49399.7	1365.21	1720.81	188.10
		G	11	4	3	2
		r	0.750	0.866	0.962	0.640
	$a-\mathrm{SiO_2}^{\mathrm{c})}$	$a_{\rm L}$	14886.7	10450.3	1564.7	1.4582
		G	10	5	3	1
		r	-0.768	-0.756	0.989	0.692
0	ПКЦ	$a_{\rm L}$	-25.0	4404.4	-1.93×10 ⁻⁶	-2.25×10^{-5}
	[55]	G	6	5	-2	-1
		r	-0.957	0.992	-0.934	0.951
	a-SiO ₂ ^{a)}	$a_{\rm L}$	-26.111	4.4421×10^{6}	2.9723×10^{7}	-1.371×10 ⁻⁵
		G	5	7	6	-1
		r	-0.942	0.957	0.602	0.759
	a-SiO ₂ ^{c)}	$a_{\rm L}$	-25.02	4.0642×10^{6}	7.092×10^{8}	-1.973×10 ⁻⁵
		G	6	8	7	-1
		r	-0.944	0.978	0.718	-0.844

^{а)} неоптимизированная 192-атомная модель, для совместного представления с оптимизированной моделью на рис. 2.7, некоторые оптимальные полученные значения *G* соответствуют оптимизированной геометрии; ^{b)} подгонка только для 12 дефектов типа SiO₅, J = 12 (см. заголовок); ^{c)} оптимизация с пакетом VASP5.2 [491], [492] описана в тексте. Рисунок Б1. Элементарная ячейка 192-атомной модели аморфной SiO₂ [335]. Атомы кислорода и кремния показаны красным и жёлтым цветом, соответственно. Показаны позиции двух дефектов OSi₃.





Рис. Б2. Корреляция энергий (а) MgGOO и (б) ZnGOO моделей, оптимизированных пакетом GULP (эВ, 1 эВ = 23.06 ккал/моль = 0.03675 а.е.) и рассчитанных на ПФП/В3LYP уровне (а.е.) с (а) ps-21G** или (б) 85-11G** базисами. Обозначения типов координации катионов Ме по O_{as} (+) и O_{ss} (-) атомам отвечают возрастанию Ме-О расстояний в Мg-формах (напр., 4+-++ отвечает 3 атомам O_{as} типа и одному O_{ss} типа с второму по близости к катиону). Коэффициент корреляции показан на рис..

Базис	Описание базиса ^{а)}	Энергия ^{с)}
	MgPHI32	
BS1	STO-3G	-7162.650835
BS2	86-1G(Mg)/6-21G(T) ^{b)} /6-311G(O)	-7252.845954
BS3	86-1G(Mg)/85-11G(Al)/8-31G(Si)/8-411G(O)	-7253.297667
BS4	86-1G(Mg)/6-21G(T)/6-311G*(O)	-7253.492173
BS5	85-11G*(Mg, Al)/8-31G*(Si)/6-31G*(O)	-7253.969293/-7253.969295 ^{d)}
BS6	85-11G*(Mg, Al)/6-21G*(Si)/8-411G*(O)	-7253.977082
BS7	86-1G(Mg)/85-11G(Al)/8-31G(Si)/8-411G*(O)	-7254.023335
BS8	85-11G*(Mg)/8-31G*(T)/6-31G*(O)	-7254.070583
BS9	86-1G*(Mg)/6-21G*(T)/6-311G*(O)	-7254.303460/-7254.303471 ^{e)}
BS10	85-11G*(Mg)/8-31G*(T)/6-311G*(O)	-7254.652030
BS11	86-1G*(Mg)/8-31G*(T)/6-311G*(O)	-7254.741868
BS12	85-11G*(Mg)/8-31G*(T)/6-311G*(O)	-7254.769227/-7254.769260 ^{f)}
BS13	86-1G*(Mg)/85-11G*(Al)/8-31G*(Si)/8-411G*(O)	-7254.879366
BS14	85-11G*(Mg, Al)/8-31G*(Si)/8-411G*(O)	-7254.887924/-7254.887940 ^{g)}
	PHI	
BS1	STO-3G	-6953.129356/-6952.879129
BS2	6-21G(Si)/6-311G(O)	-7040.456428/ - ^{h)}
BS3	8-31G(Si)/8-411G(O)	-7041.075272/ - ^{h)}
BS4	6-21G(Si)/6-311G*(O)	-7041.047628/-7040.789478
BS5	8-31G*(Si)/6-31G*(O)	-7041.843270/-7041.456332
BS6	6-21G*(Si)/8-411G*(O)	-7041.690368/-7041.330555
BS7	8-31G(Si)/8-411G*(O)	-7041.715867/-7041.395712
BS8	6-21G*(Si)/6-311G*(O)	-7042.077396/-7041.714696
BS9	8-31G*(Si)/6-311G*(O)	-7042.521530/-7042.143823
BS10	8-31G*(Si)/8-411G*(O)	-7042.338732/-7042.317448

Табл. Б13. Полные энергии (a.e.), рассчитанные на ПФП/В3LYP уровне, для катионной MgPHI формы и ПКЦ РНІ формы.

^{a)} обозначения орбиталей внутренних оболочек для 66-21G* и 88-31G* базисов на Si и Al сокращены как 6-21G* и 8-31G*; ^{b)} T = Si, Al; ^{c)} в первой (MgPHI) части, энергия дана для Mg2...O47 расстояния 2.0918 Å, оптимизированного на GULP/Катлоу СП уровне, вторая энергия после слэш отвечает |Mg2...O47|, оптимизированному с базисами BS5, BS9, BS12 и BS14; во второй (PHI) части таблицы энергии даны для оптимизированной/неоптимизированной ПКЦ PHI моделей, соответственно; ^{d)} |Mg2...O47| = 2.0847 Å; ^{e)} |Mg2...O47| = 2.0854 Å; ^{f)} |Mg2...O47| = 2.0829 Å; ^{g)} |Mg2...O47| = 2.0984 Å; ^{h)} не достигнуто ССП сходимости для нерелаксированной модели Табл. Б14. ОМНК разница^{а)} (%, согласно ур. (2.29) без сдвига (2.31) или со сдвигом по (2.32)) между ЭП и ЭПО, рассчитанных с разными базисами (Табл. Б13) относительно данных для BS14 на ПФП/B3LYP уровне (а.е.) по области отрицательных значений ЭПО в каждой плоскости MgPHI. ΔM – отношение числа M точек с отрицательным ЭПО к общему числу точек (M_0) в каждом сечении [28].

Сечение	ΔM				ЭП ($(2.29)^{b)}$			
		BS1	BS2	BS3	BS4	BS	5 1	BS6	BS7
Si18-O49-Si15	0.552	46.35	13.18	14.69	3.89	9.55/9	9.51 1	1.35	3.36
047-031-045	0.510	47.31	16.56	17.93	4.89	9.68/9	9.71 1	1.48	3.11
O19-Si11-O35	0.622	47.30	14.57	16.26	4.50	9.83/9	9.86 1	1.10	3.25
		BS8	BSS) BS	510 E	BS11	BS12	BS	13
		8.22	7.43/7.	36 10	0.31 9	9.50 9	.19/9.1	4 0.2	22
		8.49	7.90/7.	86 10	.60 9	9.98 9	.49/9.5	2 0.4	15
		8.64	7.83/7.	88 10	.67 10).03 9	.58/9.6	2 0.5	50
					ЭПО	$(2.29)^{b}$			
		BS1	BS2	BS3	BS4	BS	5	BS6	BS7
Si18-O49-Si15	0.552	30.82	0.25	43.81	23.80	15.37/1	15.11	28.92	26.72
047-031-045	0.510	29.95	1.92	42.66	24.57	15.85/1	15.56	29.57	27.05
O19-Si11-O35	0.622	27.74	0.88	45.40	25.58	16.32/1	15.29	31.14	27.41
		BS8	В	S9	BS10	BS11	BS1	2 I	3S13
		19.42	46.72/	46.57	20.78	24.77 2	25.95/2	5.75	0.57
		20.35	48.24/	48.01	21.41	26.26 2	27.09/2	6.77	0.54
		22.25	50.27/	50.31	22.15	28.62	29.41/2	9.43	0.53
					ЭПО	(2.32)			
		BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	
Si18-O49-Si15	0.552	52.43	25.05	40.97	15.34	9.59	13.84	2.59	
047-031-045	0.510	49.74	22.61	39.19	15.91	9.82	13.94	2.90	
O19-Si11-O35	0.622	50.21	23.23	41.01	16.66	9.72	13.74	3.66	
		BS8	BS9	BS10	BS11	BS12	BS13		
		8.89	6.64	9.92	9.94	9.38	0.90		
		9.03	6.38	9.89	9.93	9.21	1.05		
		9.38	5.95	9.42	9.48	8.84	1.20		

^{а)} максимальное ОМНК для каждого свойства, ЭПО или ЭП, среди базисов, более высокого качества, чем BS3, дано жирным шрифтом; ^{b)} величины после слэш (/) отвечают Mg положениям, оптимизированным с соответствующими базисами (исправленные Mg-O расстояния указаны в табл. Б13)

Табл. Б15. Средние ЭП, рассчитанные (×10², au) с разными базисами относительно данных для BS14 на ПФП/B3LYP уровне (а.е.) по области отрицательных ЭПО в каждой плоскости РНІ и MgPHI. Экспериментальные значения ЭП (×10², а.е.) относятся к положению ЦММ [28].

Тип	Плоскость	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10)
PHI ^{a)}	Si16-O47-Si13	1.529	2.054	1.726	2.122	1.607	7 1.674	1.784	1.568	1.589	1.602	
	045-029-043	1.863	2.523	2.127	2.609	1.980	0 2.060	2.200	1.943	1.960	1.982	
	O17-Si9-O33	1.377	1.849	1.506	1.935	1.391	1 1.447	1.577	1.354	1.375	1.375	
		BS1	BS2	BSE	8 E	S4	BS5	BS6	BS7			
MgPHI ^{b)}	Si18-O49-Si15	3.517	4.934	4 5.11	6 4.	501	4.211	4.301	4.640)		
	047-031-045	3.359	4.47	8 4.61	1 3.	981	3.734	3.878	4.07	1		
	O19-Si11-O35	2.985	4.07	0 4.19	7 3.	684	3.433	3.537	3.784	1		
		BS8	BS9	BSI	10 E	S 11	BS12	BS13	BS14	4		
		4.182	4.19	3 4.21	2 4.	177	4.165	4.509	4.50	5		
		3.722	3.72	3 3.74	5 3.	743	3.720	3.980	3.974	1		
		3.436	3.44	3 3.43	2 3.	454	3.428	3.689	3.683	3		
Экс	сперимент	5.5 д	ля О	₂ /CaA	[66],	0.47	7 для	N ₂ /Na	ıRbY	[348]	, 2.5	для
		CO/M	lgβ [3	49], 1	.9 дл	ия СС	D/Caβ	[349],	2.0-3	.8 дл	я N ₂ ,	D ₂ ,
	O_2/Li	X [14]], 1.9-2	2.3 д.	ля N2	2, D ₂ ,	O ₂ /LiN	VaX []	[4], 1	.3-1.5	для	
	D ₂ /Na	nA [13]]									

^{а)} BS1-BS10 использованы для ПКЦ в той же работе [28]

Базис	Базис ^{а)}	Описание базиса ^{b)}	HBRE	НСНА
BS1	BS1	STO-3G	-6769.322356	-5076.940019
BS2	BS2	3-21G	-6819.246372	-5114.311008
BS3	BS3	6-21G**	-6852.924843	-5139.640568
BS4	BS4	21G*(H)/6-21G*(T)/6-31G*(O)	-6855.553372	-5141.603022
BS5	BS6	21G*(H)/6-21G*(Si)/85-11G*(Al)/6-311G*(O)	-6855.921992	-5141.889146
BS6	BS5	511G*(H)/88-31G*(Si)/85-11G*(Al)/6-31G*(O)	-6855.934003	-5141.919879
BS7	BS5	511G*(H)/88-31G*(T)/6-31G*(O)	-6856.026728	-5141.992409
BS8	BS6	21G*(H)/6-21G*(T)/6-311G*(O)	-6856.293771	-5142.154992
BS9	BS7	511G*(H)/88-31G*(Si)/85-11G*(Al)/6-311G*(O)	-6856.620862	-5142.427687
BS10	BS7	511G*(H)/88-31G*(T)/6-311G*(O)	-6856.729096	-5142.512532
BS11	BS8	21G*(H)/88-31G*(Si)/85-11G*(Al)/8-411G*(O)	-6856.848915	-5142.614370
BS12	BS8	511G*(H)/88-31G*(Si)/85-11G*(Al)/8-411G*(O)	-6856.850307	-5142.616940
BS13	BS8	511G*(H)/88-31G*(T)/8-411G*(O)	-6856.894512	-5142.648080

Табл. Б16. Полные энергии, рассчитанные на ПФП/В3LYP уровне (а.е.) для протонных форм HBRE и HCHA с приведёнными базисами.

^{a)} соответствие с базисами BS1-BS8, использованными для ПКЦ СНА в той же работе [38]; ⁶⁾ T = Si, Al

Табл. Б17. Средние ЭП, рассчитанные (×10², а.е.) с разными базисами на ПФП/В3LYP уровне (а.е.) по области отрицательных ЭПО в каждой плоскости СНА, НСНА и HBRE. Экспериментальные значения ЭП (×10², а.е.) относятся к положению ЦММ.

Тип	Плоскость	BS1	BS2	BS3 E	BS4 I	BS5 BS	S6 BS7	BS8	
CHA ^{a)}	O2-Si33-Si30	2.431	3.160	1.926 2	.345 2	2.319 2.3	376 2.344	2.597	
	06-05-02	2.517	3.684	2.715 3	.288 3	3.233 3.2	206 3.133	3.551	
	Si35-Si25-O8	1.375	1.818	1.084 1	.327 1	.316 1.3	855 1.339	1.501	
	011-08-012	1.345	1.732	0.983 1	.212 1	.189 1.2	222 1.203	1.329	
		BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	
HCHA ^{b)}	Al11-O36-Si4	2.514	3.347	2.418	2.81	1 2.870	2.817	2.791	
	013-036-014	1.456	1.951	1.401	1.59	1 1.621	1.565	1.550	
		BS8	BS9	BS10	BS11	I BS12	BS13		
		2.782	2.793	2.755	3.04	7 3.040	3.015		
		1.581	1.551	1.534	1.690	6 1.677	1.667		
		BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	
HBRE ^{b)}	H3-H2-O46	2.435	3.471	2.524	2.963	3 2.953	3 2.966	2.925	
	Al6-Al7-Si19	2.470	3.520	2.389	2.829	9 2.819	2.879	2.784	
	H3-H2-Si19	2.030	2.898	1.934	2.258	8 2.245	5 2.202	2.243	
		BS8	BS9	BS10	BS1	1 BS12	BS13		
		2.932	2.939	2.887	3.218	8 3.211	3.182		
		2.797	2.854	2.742	3.10	7 3.100	3.058		
		2.241	2.179	2.218	2.48	1 2.473	3 2.468		
Эксі	перимент	5.5 дл	ія O ₂ /C	aA [66]	, 0.47	для N ₂ /I	NaRbY [34	48], 2.5	для
1		CO/M	gβ [349], 1.9 дл	я СО/С	Caβ [349]			
	2.0-3.	8 для	N ₂ , D ₂ ,	O ₂ /Li	X [14],	1.9-2.3 J	цля N ₂ ,	D ₂ ,	
		O ₂ /Lil	NaX [14], 1.3-1.	5 для D	02/NaA [1	3]		

^{а)} BS1-BS8 базисы использованы для ПКЦ как в [39]; ^{b)} соответствие между базисами BS1-BS13 и BS1-BS8 показано в табл. II сс. [38].

Табл. Б18. ОМНК разница^{а)} (%) между ЭП и ЭПО, рассчитанными с разными базисами относительно данных для BS13 на ПФП/B3LYP уровне (а.е.) по области отрицательных значений ЭПО в каждой плоскости HCHA and HBRE; $\Delta M = M$ / M_0 , где M - число точек с отрицательным ЭПО, M_0 - общее число точек в каждом сечении [38].

Тип	Плоскость	ΔΜ	ЭП
			BS1 BS2 BS3 BS4 BS5 BS6 BS7
HCHA	Al11-O36-Si4	0.445	45.61 16.30 20.58 7.21 ^{a)} 3.51 11.51 9.24
	013-036-014	0.671	48.86 20.80 18.83 6.44 3.03 10.29 9.21
			BS8 BS9 BS10 BS11 BS12 BS12 ^{b)}
			8.47 13.56 ^{c)} 11.46 <i>1.52 1.31</i> 0.002
			7.53 12.49 11.28 1.80 0.96 0.002
			BS1 BS2 BS3 BS4 BS5 BS6 BS7
HBRE	H3-H2-O46	0.583	48.78 15.24 19.50 6.53 12.50 9.98 8.48
	Al6-Al7-Si19	0.505	38.42 16.18 20.74 7.15 13.76 9.64 9.17
	H3-H2-Si19	0.602	34.39 17.75 21.60 8.58 14.22 12.86 9.18
			BS8 BS9 BS10 BS11 BS12 BS12 ^{b)}
			7.60 11.57 10.20 1.67 1.64 0.001
			8.27 11.40 11.04 1.87 1.83 0.001
			9.35 14.45 ^{c)} 10.68 <i>1.22 1.07</i> 0.002
			ЭПО
			BS1 BS2 BS3 BS4 BS5 BS6 BS7
HCHA	Al11-O36-Si4	0.445	33.71 25.72 71.61 43.75 24.15 16.97 21.33
	013-036-014	0.671	41.39 35.33 89.61 55.84 32.96 24.23 28.98
			BS8 BS9 BS10 BS11 BS12 BS12 ^{b)}
			49.92 22.01 27.62 1.82 1.30 0.003
			64.10 ^{c)} 31.77 37.76 2.06 1.78 0.229
			BS1 BS2 BS3 BS4 BS5 BS6 BS7
HBRE	H3-H2-O46	0.583	31.73 21.65 78.39 46.31 38.51 21.02 23.71
	Al6-Al7-Si19	0.505	28.80 19.95 76.39 45.18 38.56 21.81 22.55
	H3-H2-Si19	0.602	35.10 32.65 88.86 52.96 48.39 21.14 27.69
			BS8 BS9 BS10 BS11 BS12 BS12 ^{b)}
			53.77 26.96 30.96 2.34 1.98 0.002
			52.67 27.85 29.78 1.85 1.80 0.004
			62.40 ^{c)} 28.72 37.04 2.31 1.44 0.069

^{а)} величины, рассчитанные с частичной оптимизацией (ОН групп) даны курсивом; ^{b)} по области значений ЭПО, включающей положительные ЭПО значения; ^{c)} максимальные ОМНК для каждого свойства, ЭП и ЭПО, для базисов лучшего качества, чем BS3, двны жирным шрифтом.

Рис. БЗ Изопотенциальные линии ЭПО, отвечающие расчёту на ПФП/ВЗLYP/ BS13 уровне в четырёх сечениях (а) O2-Si33-Si30, (б) O6-O5-O2, (в) Si35-Si25-O8, (г) O11-O8-O12 в CHA (Табл. Б13).



Рис. Б4 Зависимости ионности q_0 (е) от ЭПО (ЕР, а.е.) $q_0 = a \times EP + b$, рассчитанные с разными базисами на ПФП/РВЕ (заштрихованные символы) и ПФП/РW91 (незаштрихованные символы) уровнях (а.е.) по области отрицательных значений ЭПО в плоскостях O19-O23-O20 (кружки), O25-O27-O22 (ромбы), Si3-Si2-O34 (треугольники) в ПКЦ ТОN.



Табл. Б19. Длины О-Н связей, оптимизированные с разными базисами на PDFT/B3LYP уровне в HCHA и HBRE [38].

Базис	HBRE	HCHA
Начальное	0.9968^{a}	0.9722^{b}
BS4	0.9864	0.9725
BS11	0.9829	0.9699
BS12	0.9836	0.9710
BS13	0.9827	0.9709

^{а)} оптимизированные с GULP/Сиерка-Зауер СП; ^{b)} оптимизированные на PHF/STO-3G уровне



Рис. Б5 Изопотенциальные линии ЭПО, отвечающие расчёту на ПФП/В3LYP/ВS13 уровне в (а-в) трёх сечениях НВRE и (г, д) двух сечениях НСНА (Табл. Б13).



Рис. Бб. Ионность $q_0(e^-)$ или средний заряд атома кислорода $Q_{0, aver}(O)$ (e⁻) как функция базиса ми BS1-BS8 на уровне ПФП/B3LYP расчёта для ПКЦ (незаполненные символы) СНА (кружки) и ТОN (ромбы) и AlPO4 (заполненные символы) АТО (треугольники вверх), AlPO4-34 (треугольники вниз) и ATN (кружки), оптимизированные разными методами [38].

Табл. Б20. ОМНК разница^{а)} (%) между ЭП и ЭПО, рассчитанных с разными базисами относительно данных для BS13 на ПФП/B3LYP уровне (а.е.) по области отрицательных значений ЭПО в каждой плоскости НСНА и НВRЕ при оптимизации длин О-Н связей на уровне каждого базиса (табл. Б19). Сравнивать с данными табл. Б18 (величины курсивом) с учётом замены двух сечений из трёх в случае HBRE, в которых сетки были связаны с положениями протонов. были построены на заменены сечения ΔM – отношение числа M точек с отрицательным ЭПО к общему числу точек (M_0) в каждом сечении [38].

Туре	Plane	ΔΜ	BS4	BS11	BS12	BS4 BS11 BS12		
				EF	1	EP		
HCHA	Al11-O36-Si4	0.445	7.21	1.51	1.31	43.77 1.83 1.30		
	013-036-014	0.671	6.44	1.79	0.79	55.88 2.05 1.78		
HBRE	O46-O47-Si19	0.562	7.14	1.97	1.70	47.55 2.38 1.97		
	Al6-Al7-Si19	0.484	7.16	1.95	1.92	45.20 1.98 1.54		
	046-047-037	0.573	6.55	1.30	1.29	44.88 2.59 1.82		



Рис. Б7. Заряды Si атомов (e⁻) относительно среднего Si-O расстояния R (Å) до ближайших соседей в ПКЦ (FER, MFS, MOR, MTW, MAZ, VFI, MEL, BEA, NES, MCT, MFI), рассчитанных с пакетом CRYSTAL92 и базисами STO-3G (ромбы), 8-31G(Si)/6-21G(O) (треугольники), ps-21G* (незаполненные кружки), 6-21G* (заполненный кружок, MON). Штриховой линией показана зависимость (2.24), скорректированная для уровня 6-21G* в цеолите MOR по рассчитанному Si заряду в цеолите MON, что указывает вертикальная стрелка (разность Si зарядов в цеолите MON, рассчитанную с базисами ps-21G* и 6-21G*) [53].

Табл. Б21. Параметр *а* зависимости $q_0 = a \times EP + b$, рассчитанной с разными базисами ПФП/B3LYP уровне (a.e.) по области отрицательных значений ЭПО в каждой плоскости РНІ и MgPHI (рис. Б3). Коэффициент корреляции и наклон указаны при учёте всех базисов (*r*', *a*') и с удалёнными BS1-BS3 базисами (*r*, *a*) [28].

Туре	Plane	r'	a'	r	а
PHI	Si16-O47-Si13	0.758	11.30	0.869	11.83
	045-029-043	0.759	11.67	0.876	12.26
	O17-Si9-O33	0.786	12.13	0.880	12.35
MgPHI	Si18-O49-Si15	0.978	14.05	0.991	14.77
	047-031-045	0.980	13.98	0.991	14.42
	O19-Si11-O35	0.977	13.54	0.989	14.07

Таблица Б22. Малликеновские заряды (а.е.), рассчитанные на ПФП уровне с ps-21G** и 85-11G** базисами с учётом и без *d*-поляризационных функций на атоме Mg для MgPHI (модель PHI32).

Атом	ps-21G**/	ps-21G**/	85-11G**/	85-11G**/
	85-11G(Mg)	85-11G(Mg)*	85-11G(Mg)	85-11G(Mg)*
Mg	1. 494	1. 439	1.595	1.535
Al	1.522	1.522	1.565	1.561
Si(2,2)	1.567	1.568	1.638	1.636
Si(3,1)	1.563	1.563	1.673	1.663
Si(4,0)	1.657	1.659	1.659	1.657
O _{1ss}	-0.8130	-0.8129	-0.7978	-0.7979
O _{2as}	-0.8871	-0.8870	-0.9543	-0.9544
O _{3as}	-0.8645	-0.8644	-0.8765	-0.8764
O _{4ss}	-0.9371	-0.9282	-0.9821	-0.9642
O _{5as}	-0.8780	-0.8774	-0.9113	-0.9110
O _{6ss}	-0.8480	-0.8480	-0.8495	-0.8498
O _{7as}	-0.9501	-0.9398	-1.042	-1.020
O _{8ss}	-0.9446	-0.9366	-1.019	-1.001
O _{9ss}	-0.8123	-0.8122	-0.8208	-0.8211



Рис. Б8. Отношение абсолютных величин величин ЭП (а.е.) в MgPHI и PHI при изменении базисов в ряду (табл. Б13) в трёх сечениях каркаса PHI [28].



Рис. Б9. Изопотенциальные линии ЭПО, отвечающие расчёту на ПФП/В3LYP/ВS14 уровне в сечениях (а, слева) Si18-O49-Si15, (b, центр) O47-O31-O45, (c, справа) O19-Si11-O35 цеолита MgPHI (Табл. Б13) [28].

Atoms	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8
Mg	0.830	1.860	1.927	1.850	1.574	1.527	1.918	1.573
AÌ	0.996	1.752	2.297	1.825	2.024	2.006	2.471	1.514
Si ₁	1.111	1.665	2.094	1.987	1.966	1.663	2.759	1.968
Si ₂	1.143	1.742	2.193	2.007	1.993	1.685	2.783	2.001
Si ₃	1.190	1.824	2.179	2.072	2.021	1.657	2.712	2.022
O_1	-0.589	-0.899	-1.074	-1.021	-0.994	-0.799	-1.355	-0.995
O_2	-0.643	-0.970	-1.248	-1.099	-1.130	-1.077	-1.506	-1.014
O ₃	-0.619	-0.944	-1.217	-1.079	-1.111	-1.013	-1.493	-0.975
O_4	-0.593	-1.105	-1.309	-1.180	-1.125	-0.961	-1.476	-1.126
O_5	-0.622	-0.952	-1.219	-1.079	-1.105	-1.036	-1.482	-0.972
O_6	-0.604	-0.892	-1.049	-1.038	-1.023	-0.850	-1.340	-1.014
O_7	-0.590	-1.143	-1.414	-1.215	-1.222	-1.127	-1.592	-1.113
O_8	-0.591	-1.116	-1.324	-1.196	-1.156	-1.002	-1.530	-1.157
O ₉	-0.594	-0.890	-1.069	-1.010	-1.008	-0.820	-1.351	-1.007
O _{aver}	-0.607	-0.989	-1.215	-1.102	-1.099	-0.972	-1.461	-1.037
MgPHI	BS9	BS10	BS11	BS12	BS13	BS14		
Mg	1.780	1.546	1.779	1.544	1.857	1.685		
Al	1.144	1.999	1.337	1.335	2.121	2.119		
Si ₁	1.084	1.776	1.789	1.782	2.159	2.152		
Si ₂	1.118	1.809	1.828	1.816	2.203	2.184		
Si ₃	1.142	1.818	1.821	1.817	2.139	2.134		
O ₁	-0.528	-0.885	-8.854	-0.885	-1.050	-1.052		
O_2	-0.640	-1.071	-9.230	-0.921	-1.228	-1.228		
O ₃	-0.614	-1.049	-8.727	-0.872	-1.198	-1.199		
O_4	-0.803	-1.040	-1.087	-1.041	-1.243	-1.200		
O_5	-0.626	-1.045	-8.761	-0.875	-1.198	-1.199		
O_6	-0.598	-0.927	-9.165	-0.916	-1.072	-1.072		
O_7	-0.875	-1.173	-1.090	-1.027	-1.373	-1.319		
O_8	-0.841	-1.073	-1.129	-1.073	-1.306	-1.255		
O 9	-0.542	-0.899	-8.990	-0.897	-1.070	-1.067		
O _{aver}	-0.672	-1.022	-0.958	-0.940	-1.194	-1.179		

Табл. Б23. Малликеновские заряды (e⁻) и ионность O_{aver} (или q_0) рассчитанные на ПФП/В3LYP уровне для MgPHI.

Таблица Б24. Ошибка ОМНК типа є (2.29) для аппроксимации ЭПО и ЭП, рассчитанных с учётом до порядка L, для M точек (из $M_0 = 9180$) в плоскости сечения Si18-O49-Si15, для выделенной области ЭПО [X, Y] (ЭПО < 0 соответствует красной области на Рис.Б10, а контур – на рис. Б9а, в урезанном виде) в MgPHI (модель PHI32, см. Табл. Б4) на B3LYP/85-11G(Mg)/85-11G*(Al)/6-21G*(Si)/8-411G*(O) уровне теории.



Рис. Б10. Ошибка ОМНК (2.29) при аппроксимации ЭПО в плоскости сечения Si18-O49-Si15 по области ЭПО < 0 (соответствует красной области) с ЭПО контуром на puc. Б9а (там в ограниченном виде), рассчитанного с пакетом CRYSTAL98 на B3LYP/85-11G(Mg)/85-11G*(Al)/6-21G*(Si)/8-411G*(O) уровне в MgPHI модели (см. Табл. Б4).

Табл. Б25. Углы *T-O-T*' (°), константы квадруполь-квадрупольного взаимодействия $C_{qq}(^{17}\text{O})$ (МГц) и параметры асимметрии градиента поля $\eta(^{17}\text{O})$ в MgPHI, нерелаксированной и релаксированной РНІ моделях, рассчитанных на B3LYP/BS13 или BS14 и B3LYP/BS10 уровнях, соответственно.

Atoms	T-O-T' C _{qq} η	
	BS13/BS14/MgPHI	
O _{1ss}	138.49 5.996/5.996 0.236/0.237	
O_{2as}	130.29 3.836/3.839 0.377/0.377	
O _{3as}	132.52 4.646/4.645 0.186/0.186	
O _{4ssMg}	132.15 4.496/4.488 0.913/0.919	
O _{5as}	132.31 4.366/4.365 0.102/0.103	
O _{6ss}	126.69 5.216/5.212 0.351/0.353	
O _{7asMg}	122.73 3.729/3.723 0.897/0.901	
O _{8ssMg}	116.35 4.856/4.863 0.396/0.383	
O _{9ss}	138.54 6.141/6.145 0.176/0.171	
	BS10/PHI нерелаксированная	
O _{1ss}	138.49 5.967 0.182	
O_{2ss}	130.29 5.313 0.592	
O _{3ss}	132.52 6.537 0.314	
O_{4ss}	132.15 5.652 0.537	
O _{5ss}	132.31 6.317 0.242	
O _{6ss}	126.69 5.694 0.177	
O _{7ss}	122.73 6.163 0.789	
O _{8ss}	116.35 4.972 0.771	
O _{9ss}	138.54 6.310 0.176	
	BS10/PHI релаксированная	
O _{1ss}	142.48 6.972 0.182	
O _{2ss}	146.30 6.870 0.182	
O _{3ss}	142.52 6.976 0.183	
O_{4ss}	146.41 6.874 0.181	
O _{5ss}	153.76 7.111 0.136	
O _{6ss}	144.62 6.848 0.193	
O _{7ss}	145.23 7.161 0.134	
O _{8ss}	148.31 7.206 0.174	
O_{9ss}	148.65 7.213 0.171	



Рис. Б11 Средний заряд атомов кислорода O_{aver} (e) с разными базисами BS1-BS13 (табл. Б16) на уровне ПФП/B3LYP расчёта для HCHA (заполненные символы) и HBRE (пустые символы).



Рис. Б12. Поведение абсолютных величин анизотропии градиента (η) атомов ¹⁷О в ПКЦ РНІ (треугольники вверх), TON (ромбы), ATS (треугольники вниз) и в форме MgPHI (кружки) относительно угла T-O-T' (°) на уровне ПФП/B3LYP/(BS10, BS14) расчёта. Аппроксимация (штриховая линия) относится к ПКЦ данным.

Табл. Б26. Ненулевые коээфициенты ненормированных полиномов Лежандра [282]
$X_{L}^{m}(A,i) = \Sigma_{(t,u,v)} C_{tuv} x^{t} y^{u} z^{v}$, где $x = X_{i} - X_{A}$, $y = Y_{i} - Y_{A}$, $z = Z_{i} - Z_{A}$, отвечающие двум
произвольным <i>i</i> - и <i>A</i> -атомам в (2.23).

(L, m)	$C_{tuv}(t,u,v)$			
0,0	1 (0, 0, 0)			
1,1	1 (1, 0, 0)			
1,0	1 (0, 0, 1)			
1,-1	1 (0, 1, 0)			
2,2	3(2,0,0) - 3(0,2,0)			
2,1	3 (1, 0, 1)			
2,0	-1/2 (2, 0, 0) $-1/2$ (0, 2, 0) $-1/2$ (0, 0, 2)			
2,-1	3 (0, 1, 1)			
2,-2	6 (1, 1, 0)			
3,3	15(3,0,0) -45(1,2,0)			
3,2	15 (2, 0, 1) -15 (0, 2, 1)			
3,1	-3/2 (3, 0, 0) -3/2 (1, 2, 0) 6 (1, 0, 2)			
3,0	-3/2 (2, 1, 0) -3/2 (0, 2, 1) 1 (0, 0, 3)			
3,-1	-3/2 (2, 1, 0) -3/2 (0, 3, 0) 6 (0, 1, 2)			
3,-2	30 (1, 1, 1)			
3,-3	45(2, 1, 0) -15(0, 3, 0)			
4,4	105 (4, 0, 0) -630 (2, 2, 0) 105 (0, 4, 0)			
4,3	105 (3, 0, 1) -315 (1, 2, 1)			
4,2	-15/2 (4, 0, 0) 45 (2, 0, 2) 15/2 (0, 4, 0) -45 (0, 2, 2)			
4,1	-15/2(3, 0, 1) -15/2(1, 2, 1) 10(1, 0, 3)			
4,0	3/8 (4, 0, 0) 3/4 (2, 2, 0) -3 (2, 0, 2) 3/8 (0, 4, 0) -3 (0, 2, 2) 1 (0, 0, 4)			
4,-1	-15/2(2, 1, 1) -15/2(0, 3, 1) 10(0, 1, 3)			
4,-2	-15 (3, 1, 0) -15 (1, 3, 0) 90 (1, 1, 2)			
4,-3	315 (2, 1, 1) -105 (0, 3, 1)			
4,-4	420 (3, 1, 0) -420 (1, 3, 0)			

Табл. Б27. Параметр *а* зависимости $q_0 = a \times EP + b$, рассчитанной с разными базисами ПФП/ВЗLYP уровне (а.е.) по области отрицательных значений ЭПО в каждой плоскости HCHA, HBRE и CHA (рис. Б3). Коэффициент корреляции указан при учёте всех базисов (*r*') и с удалённым STO-3G базисом (*r*) [38].

Туре	Plane	r' ^{a)}	r	a
HCHA	Al11-O36-Si4	0.869	0.959	21.65
	013-036-014	0.903	0.944	22.40
HBRE	H3-H2-O46	0.824	0.938	16.63
	O46-O47-Si19	0.847	0.939	17.11
	H3-H2-Si19	0.886	0.953	18.23
CHA	O2-Si33-Si30	0.927	0.981	21.48
	06-05-02	0.789	0.936	15.68
	Si35-Si25-O8	0.933	0.974	19.96
	011-08-012	0.911	0.976	19.92

^{a)} при учёте всех базисов вместе с STO-3G (BS1 на рис. Б19)


Рис. Б28. (а) Кинетическая энергия U_{kinet} (а.е.) как функция среднего расстояния Mg-O (R_{av}, Å), (b) R_{av} как функция отношения $-U_{pot}/U_{kin}$, (c) полная энергия U_{tot} как функция отношения U_{pot}/U_{kin} для моделей MgPHI (кружки) и MgBRE (треугольники) с фрагментом Al-O-Al (незаштрихованные символы) и без него (заштрихованные символы), оптимизированных на B3LYP/86-1G*(Mg)/88-31G*(Si,Al)/8-411G*(O) уровне.

Приложение В.

В1. Методы оценок упругих свойств поликристаллов по упругим свойствам составляющих их зёрен.

При хаотическом соединении микрокристаллов (или зёрен) в поликристалл полученное образование с хорошей точностью можно считать изотропным. Для расчёта упругих свойств поликристалла приняты две системы оценок, сверху и снизу, которые после усреднения приводят к оптимальной величине. Оценка снизу выполняется по методу Фойгта, в рамках которого полагается, что все зёрна испытывают одинаковую деформацию под нагрузкой, а напряжение в них отличается. Среднее напряжение рассчитывается через интегрирование элементов тензора упругости **С** по по всем направлениям [705], [706]:

$$S_{Voigt} = \frac{1}{9} \Big(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \Big)$$

$$S_{Voigt} = \frac{1}{15} \Big(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{56}) - C_{12} - C_{13} - C_{23} \Big)$$
(B1)

Оценка сверху по методу Рёйсса исходит из обратного предположения, что все зёрна испытывают разную деформацию, а напряжение в них выравнивается [707]. Расчёт упругих свойств выполняется через интегрирование элементов упругих податливостей **F**, матрица которого является обратной матрице тензора модулей упругости [707]. Выражения для модуля сдвига S и объемного модуля В поликристалла по методу Рёйсса:

$$B_{Reuss} = \left(F_{11} + F_{22} + F_{33} + 2(F_{12} + F_{13} + F_{23})\right)^{-1}$$

$$B_{Reuss} = \frac{15}{4(F_{11} + F_{22} + F_{33} - F_{12} - F_{13} - F_{23}) + 3(F_{44} + F_{55} + F_{66})}$$
(B2)

Хиллом и было показано, что модули упругости, оцененные по Фойгту и Рёйссу, являются, соответственно, нижними и верхними оценками модулей упругости реальных поликристаллов [708]. Им были предложены среднеарифметические величины как более точные оценки упругих модулей сдвига и объёмного модулей:

$$S_{HIII} = \frac{S_{Reass} + S_{Voigt}}{2}$$
$$B_{HIII} = \frac{B_{Reass} + B_{Voigt}}{2}$$
(B3)

Для модуля Юнга (реакция системы в том же направлении, что и действие силы при одноосном растяжении или сжатии) среднеарифметическая величина по Хиллу выражается через модуль сдвига и объёмный модуль:

$$E_{HIII} = \left(\frac{1}{3B_{HIII}} + \frac{1}{9S_{HIII}}\right)^{-1} \tag{B4}$$

Таблица В1. Изменение энергий ΔU (ккал/моль) систем относительно наиболее стабильного случая с полной энергией U_N (эВ) с *N* молекулами карбонатов в ячейке, *N* = 0 - 2, $\Delta U = U - U_N$, E_x , E_y , E_z (ГПа) - компоненты модуля Юнга, ΔE_i (%, в скобках) – изменения компонент модуля Юнга относительно случая *N* = 0, и среднее по Хиллу значение модуля Юнга в цеолитах NaX и NaKX (номер катиона Me = Na, K, близкого к карбонату, показан в скобках в первом столбце и соответствует рис. 3.2), полученные с LDA и PBE методов расчёта с примененем PAW псевдопотенциалов (отрицательный знак ΔE_i соответствует уменьшению модуля).

N	$\Delta U^{c)}$	$E_x \left(\Delta E_x \right)$	$E_y \left(\Delta E_y \right)$	$E_z \left(\Delta E_z \right)$	$E\left(\Delta E\right)$
]	NaX, LDA (U	$J_0 = -1285.675, U_0 = -1285.675$	$J_1 = -1325.703,$	$U_2 = -1366.649$	eV)
0	-	39.31 (0.0)	38.28 (0.0)	34.22 (0.0)	35.68 (0.0)
1(151)	0.000	32.97 (-16.1)	35.86 (-6.3)	29.87 (-12.7)	31.82 (-10.8)
1(152)	0.145	36.31 (-7.6)	31.84 (-16.8)	32.57 (-4.8)	32.68 (-8.4)
1(149)	0.163	32.65 (-16.9)	26.41 (-31.0)	26.32 (-23.1)	29.62 (-17.0)
1(150)	1.679	25.69 (-34.7)	29.41 (-23.2)	30.64 (-10.4)	29.57 (-17.1)
2(155,151)*	0.000	33.88 (-13.8)	27.26 (-28.7)	27.52 (-19.6)	28.51 (-20.1)
2(153,149)*	0.305	-	-	-	-
2(156,152)	1.005	28.07 (-28.6)	31.65 (-17.3)	28.13 (-17.8)	29.13 (-18.3)
2(154,150)	1.133	-	-	-	-
NaX, PBE ($U_0 = -1177.86$	$b, U_1 = -1215.16$	1, -1237.263 ^{c)} , U	$J_2 = -1253.441, -$	-1275.869 ^{с)} эВ)
0	-	52.47 (0.0)	58.08 (0.0)	52.12 (0.0)	50.82 (0.0)
1(151)	0.000 0.000 ^{c)}	51.21 (-2.4)	56.47 (-2.8)	49.72 (-4.6)	49.39 (-2.8)
1(149)	0.115 0.112 ^{c)}	51.00 (-2.8)	54.57 (-6.1)	51.74 (-0.7)	49.38 (-2.8)
1(152)	0.735	50.51(-3.7)	57.53 (-0.9)	51.05 (-2.1)	49.31 (-3.0)
1(150)	1.042	50.77 (-3.2)	52.08 (-10.3)	51.04 (-2.1)	48.16 (-5.2)
2(153,149)*	$0.000 \\ 0.000^{c)}$	50.03 (-4.7)	52.54 (-9.5)	50.96 (-2.2)	48.13 (-5.3)
2(155,151)*	0.347 $0.249^{c)}$	51.06 (-2.7)	53.99 (-7.0)	49.82 (-4.4)	48.35 (-4.9)
2(154,150)	0.810	49.83 (-5.0)	49.58 (-14.6)	51.98 (-0.3)	47.91 (-5.7)
2(156,152)	1.072	50.10 (-4.5)	55.89 (-3.8)	50.28 (-3.6)	48.66 (-4.3)
NaKX, PBE	$(U_0 = -1177.2)$	$283, U_1 = -1214.4$	421, -1235.422 °	$U_2 = -1252.200$	0, -1273.665 ^{c)} , -
		1253.770 ^{b)} ,	-1274.972 ^{b,c)} эЕ	3)	
0	-	47.91 (0.0)	51.40 (0.0)	45.18 (0.0)	44.49, (0.0) 45.96 ^{c)}
1(151)	0.000 0.280 ^{c)}	48.37 (1.0)	50.16 (-2.4)	-44.68 (-1.1)	45.52 (2.3)
1(149)	$0.016 \\ 0.000^{c)}$	47.65 (-0.5)	49.6 (-3.5)	45.81 (1.4)	45.10 (1.4)
1(150)	0.111	47.18 (-1.5)	51.89 (1.0)	45.59 (+0.9)	46.01 (3.4)
1(152)	0.331	46.07 (-3.8)	51.40 (2.0)	44.13 (-2.3)	45.18 (1.6)
2(156,152)	$0.000 \\ 0.000^{c)}$	46.01 (-3.9)	54.67 (6.4)	43.20 (-4.4)	43.77 (-1.6)
2(154,150)	$\begin{array}{c} 0.409, \\ 0.616, {}^{\rm c)}, {}^{\rm b)}, \\ {}^{\rm b,c)} \end{array}$	47.51 (-0.8)	48.89 (-4.9)	46.79 (3.6)	45.39 (2.0)
2(155,151)	0.448, 1.176 ^{b)} , 1.133 ^{b,c)}	49.82 (4.0)	48.72 (-5.2)	46.43 (2.7)	46.00 (3.4)
2(153,149)	$\begin{array}{c} 0.540 \\ 0.852^{\rm b)}, \\ 1.118^{\rm b,c)} \end{array}$	47.11 (-1.6)	49.85 (-3.0)	44.15 (-2.3)	43.90 (-1.3)

а) * образование CO₃⁻²; ^{b)} Начальное задание пары HCO₃^{-/}CO₃⁻² вместо двух CO₃⁻²; ^{c)} метод PBE-D2

Таблица В2. Изменение энергий ΔU (ккал/моль) систем относительно наиболее стабильного случая с полной энергией U_N (эВ) с *N* молекулами карбонатов в ячейке, *N* = 0 - 2, $\Delta U = U - U_N$, E_x , E_y , E_z (ГПа) - компоненты модуля Юнга, ΔE_i (%, в скобках) – изменения компонент модуля Юнга относительно случая *N* = 0, и среднее по Хиллу значение модуля Юнга в цеолитах NaX и NaKX (номер катиона Me = Na, K, близкого к карбонату, показан в скобках в первом столбце и соответствует рис. 3.2), полученные с использованием силовых полей Сиерки-Зауера и Катлоу (отрицательный знак ΔE_i соответствует уменьшению модуля).

N(№ Na)	$\Delta U^{c)}$	$E_x \left(\Delta E_x \right)$	$E_y (\Delta E_y)$	$E_z \left(\Delta E_z \right)$	$E(\Delta E)$	$V(\Delta V)$
	NaX,	СП Катлоу (U ₀ =	= -5360.381, U ₁ :	= -5399.792, U ₂	=-5437.624 э]	B)
0	-	55.75 (0.0)	55.58 (0.0)	64.64 (0.0)	52.90 (0.0)	3872.14 (0.0)
1(150)	0.00	57.43(3.0)	52.00 (-6.5)	57.65(-10.8)	48.59 (-	3901.43 (0.76)
					8.1)	
1(152)	9.68	57.5 (3.3)	47.19(-13.3)	62.29 (-3.6)	50.65 (-	3884.61 (0.32)
					4.3)	
1(151)	14.67	56.9 (2.0)	52.30(-5.9)	62.75 (-2.9)	51.12 (-	3889.02 (0.44)
					3.4)	
1(149)	23.57	53.77 (-3.5)	51.91 (-6.6)	59.37 (-8.2)	49.31 (-	3885.31 (0.34)
					6.8)	
2(154,150)	0.00	51.52 (-7.6)	50.44 (-9.3)	57.93 (-10.4)	49.52 (-	3903.86 (0.82)
					6.4)	
2(156,	2.05	52.34 (-6.1)	48.85 (-12.1)	60.47 (-6.5)	48.72 (-	3901.06 (0.75)
152)					7.9)	
2(155,	5.37	46.43 (-16.7)	44.45 (-20.0)	56.36 (-12.8)	45.90(-	3905.97 (0.87)
151)					13.2)	
2(153,	13.69	40.12 (-28.0)	48.08 (-13.5)	62.73 (-3.0)	50.88 (-	3898.42 (0.68)
149)					3.8)	
N	aX, CП (Сиерки-Зауера ($U_0 = -5348.677,$	$U_1 = -5429.040$	$, U_2 = -5510.2$	36 эВ)
0	-	50.46 (0.0)	50.45 (0.0)	51.14 (0.0)	45.81 (0.0)	4086.72 (0.0)
1(151)	0.0	46.27(-8.3)	44.11 (-12.6)	45.57 (-10.9)	40.39 (-	4103.39 (0.41)
					11.8)	
1(149)	1.13	44.82 (-11.2)	45.07 (-10.7)	50.54 (-1.1)	42.25 (-	4105.29 (0.45)
					7.8)	
1(152)	3.04	47.85 (-5.2)	46.39 (-8.0)	50.28 (-1.7)	42.07 (-	4095.81 (0.22)
					8.2)	
1(150)	13.69	48.57(-3.7)	46.31 (-8.2)	54.00 (5.6)	43.67 (-	4097.45 (0.26)
					4.7)	
2(154,	0.0	47.76 (-5.4)	47.22 (-6.4)	55.33 (8.2)	41.62 (-	4102.38 (0.38)
150)					9.1)	
2(153,	16.02	38.82 (-23.1)	42.86(-15.0)	51.22 (0.0)	41.96 (-	4104.57 (0.43)
149)					8.4)	
2(155,	21.11	47.21 (-6.4)	43.58 (-13.6)	45.55 (-10.9)	40.89 (-	4097.38 (0.26)
151)					10.7)	
2(156,	26.05	45.95 (-8.9)	41.55 (-17.6)	49.99 (-2.2)	41.53 (-	4104.86 (0.44)
152)					9.3)	
Na	КХ, СП	Сиерки-Зауера	$(U_0 = -5330.037)$	$U_1 = -5411.07$	1, $U_2 = -5492$.	549 эВ)
0	-	50.45 (0.0)	53.46 (0.0)	56.53 (0.0)	47.07 (0.0)	4154.59 (0.0)
1(149)	0.0	40.13 (-20.5)	44.43 (-16.9)	52.20 (-7.7)	42.03 (-	4139.93(-0.35)
					10.7)	

1(151)	2.69	39.34 (-22.0)	44.24 (-17.2)	54.14 (-4.2)	42.62 (-9.5)	4139.77(-0.36)
1(150)	6.41	43.44 (-13.9)	46.49 (-13.0)	55.76 (-1.3)	42.87 (-8.9)	4142.67(-0.29)
1(152)	9.96	42.97 (-14.8)	46.63 (-12.8)	54.22 (-4.1)	43.21 (-8.2)	4139.89(-0.35)
2(155,	0.0	43.82 (-13.1)	37.57 (-29.7)	52.92 (-6.4)	41.17 (-	4089.04(-1.58)
151)					12.5)	
2(154,	6.48	39.68 (-21.3)	43.41 (-18.8)	53.47 (-5.4)	40.93 (-	4099.88(-1.32)
150)					13.0)	
2(153,	18.81	35.57(-29.5)	37.12 (-30.6)	46.65 (-	38.09 (-	4124.59(-0.72)
149)				17.5)	19.1)	
2(156,	20.29	46.48 (-7.9)	40.92 (-23.5)	52.52 (-7.1)	41.57 (-	4107.61(-1.13)
152)					11.7)	

Таблица ВЗ. Объемные (Bulk) и сдвиговые (Shear) модули, полученные по Фойгту, Рёйссу и Хиллу (ГПа) и их изменения Δ (в %) в моделях цеолита NaX с *N* карбонатами с использованием поля Сиерки-Зауера. номер катиона Na, близкого к карбонату, показан в скобках в первом столбце и соответствует рис. 3.2.

N(atoms)	Модуль	Рёйсс (Д)	Фойгт (Д)	Хилл (<i>Д</i>)
0	Bulk	41.63 (0.0)	41.76 (0.0)	41.69 (0.0)
	Shear	16.64 (0.0)	18.16 (0.0)	17.40 (0.0)
1(151)	Bulk	41.19 (-1.1)	42.06 (0.7)	41.62 (-0.2)
	Shear	14.38 (-13.6)	15.81 (-12.9)	15.09 (-13.3)
1(149)	Bulk	39.38 (-5.4)	39.45 (-5.5)	39.42 (-5.4)
	Shear	15.26 (-8.3)	16.72 (-7.9)	15.99 (-8.1)
1(152)	Bulk	38.94 (-6.5)	38.33 (-8.2)	39.13 (-6.1)
	Shear	15.13 (-9.1)	16.72 (-7.9)	15.93 (-8.4)
1(150)	Bulk	41.73 (0.2)	42.14 (0.9)	41.94 (0.6)
	Shear	18.29 (9.9)	19.57 (7.8)	18.93 (8.8)
2(154, 150)	Bulk	41.88 (0.6)	42.01 (0.6)	41.95 (0.6)
	Shear	14.76 (-11.3)	16.44 (-9.5)	15.60 (-10.3)
2(153, 149)	Bulk	40.87 (-1.8)	41.04 (-1.7)	40.95 (-1.8)
	Shear	15.04 (-9.6)	16.54 (-8.9)	15.79 (-9.3)
2(155, 151)	Bulk	40.45 (-2.8)	40.94 (-2.0)	40.70 (-2.4)
	Shear	14.54 (-12.6)	16.14 (-11.1)	15.34 (-11.8)
2(156, 152)	Bulk	38.71 (-7.0)	38.82 (-7.0)	38.77 (-7.0)
	Shear	14.99 (-9.9)	16.44 (-9.5)	15.72 (-9.7)

Табл. В4. Абсолютные величины энергий (U, eV) и её изменения (Δ U, эВ и ккал/моль) при образовании CO₃²⁻ и HCO₃⁻ в цеолитах MeY, оптимизированных на разных уровнях теории. Число *М* после наклонной линии в"CO₃²⁻/M" или "HCO₃⁻/M" нумерует модели, если их больше, чем одна.

Me	Частица	Метод	U		ΔU
				эВ	ккал/моль
Li	нет	PBE	1170.831	-	-
		PBE-D2	1185.178	-	-
		optB86b-vdW	1088.526	-	-
	CO ₃ ²⁻	PBE	1201.667	6.334	146.062
		PBE-D2	1216.272	6.076	140.112
		optB86b-vdW	1116.762	6.708	154.686
	HCO ₃ ⁻	PBE	1206.378	1.623	37.426
		PBE-D2	1221.373	0.975	22.484
		optB86b-vdW	1121.385	2.113	48.726
Na	нет	PBE	1161.208	-	-
		PBE-D2	1176.725	-	-
		optPBE-vdW	1107.569	-	-
		optB88-vdW	1111.465	-	-
		optB86b-vdW	1072.540	-	-
	CO_{3}^{2}	PBE	1192.746	5.632	129.874
		PBE-D2	1208.473	5.422	125.031
		optB86b-vdW	1101.732	5.748	132.549
		optB88-vdW	1141.793	1.033	23.821
	HCO ₃ ⁻	PBE	1196.482	1.896	43.722
		PBE-D2	1212.296	1.599	36.823
		optB86b-vdW	1105.304	2.180	50.271
		optB88-vdW	1146.123	-0.067	-1.545
K	нет	PBE	1159.567	-	-
		PBE-D2	1174.513	-	-
		optB86b-vdW	1060.175	-	-
	$CO_3^{2-}/1$	PBE	1194.398	2.339	53.937
		PBE-D2	1209.951	1.732	39.940
		optB86b-vdW	1092.419	2.700	62.262
	$CO_3^{2-}/2$	PBE	1194.301	2.436	56.174
		PBE-D2	1209.573	2.110	48.657
		optB86b-vdW	1092.277	2.842	65.537
	HCO3 ⁻ /1	PBE	1195.975	0.772	17.803
		PBE-D2	1211.487	0.196	4.520
		optB86b-vdW	1094.544	0.563	12.983
	HCO ₃ ⁻ /2	PBE	1196.014	0.723	16.672
		PBE-D2	1211.238	0.451	10.400

		optB86b-vdW	1094.046	1.073	24.743
Cs	нет	PBE	1155.783	-	-
		PBE-D2	1174.629	-	-
		optB86b-vdW	1067.594	-	-
		optB88-vdW	1092.623	-	-
	2	optPBE-vdW	1091.871	-	-
	$CO_3^{2-}/1$	PBE	1191.983	0.970	22.368
		PBE-D2	1210.190	1.670	38.510
		optB86b-vdW	1099.894	2.644	60.971
	$CO_3^{2-}/2$	PBE	1191.734	1.219	28.110
		PBE-D2	1209.973	1.887	43.514
		optB86b-vdW	1099.726	2.812	64.845
	$CO_3^{2-}/3$	PBE	1191.888	1.065	24.559
		PBE-D2	1210.150	1.710	39.433
		optB86b-vdW	1099.785	2.761	63.669
	$CO_3^{2-}/4$	PBE	1191.732	1.221	28.156
		PBE-D2	1210.154	1.706	39.340
		optB86b-vdW	1100.040	1.498	34.544
	HCO3 ⁻ /1	PBE	1193.583	-0.630	-14.528
		PBE-D2	1212.332	-0.472	-10.844
		optB86b-vdW	1102.302	0.236	5.442
	HCO ₃ ⁻ /2	PBE	1193.581	-0.628	-14.482
		PBE-D2	1212.269	-0.409	-9.432
		optB86b-vdW	1102.209	0.329	7.587
	HCO ₃ ⁻ /3	PBE	1193.627	-0.674	-15.542
		PBE-D2	1212.360	-0.483	-11.138
		optB86b-vdW	1102.363	0.175	4.036
	HCO ₃ ⁻ /1/CO _{2A}	PBE	1216.692	-0.159	-3.67
		PBE-D2	1235.706	-0.424	-9.78
		optB86b-vdW	1123.880	-0.820	-18.91
	HCO ₃ ⁻ /1/CO _{2B}	PBE	1216.755	-0.222	-5.12
		PBE-D2	1235.749	-0.467	-10.77
		optB86b-vdW	1123.814	-0.754	-17.39
	HCO ₃ ⁻ /1/CO _{2C}	PBE	1216.672	-0.139	-3.21
		PBE-D2	1235.672	-0.390	-8.99
		optB86b-vdW	1123.807	-0.870	-20.06
	HCO ₃ ⁻ /1/CO _{2D}	PBE	1216.616	-0.083	-1.91
		PBE-D2	1235.552	-0.268	-6.18
		optB86b-vdW	1123.601	-0.541	-12.48
	HCO ₃ ⁻ /1/CO _{2E}	PBE	1216.611	-0.078	-1.80
		PBE-D2	1235.542	-0.258	-5.95
		optB86b-vdW	1123.425	-0.365	-8.42
	HCO ₃ /3/CO _{2A}	PBE-D2	1235.779	-0.515	-11.88
	$HCO_3^{-}/3/CO_{2B}$		1235.783	-0.517	-11.92

	HCO ₃ ⁻ /3/CO _{2D}		1235.661	-0.456	-10.52
	$HCO_3^{-}/3/CO_{2E}$		1235.689	-0.470	-10.84
	HCO ₃ ⁻ /3/CO _{2F}		1235.550	-0.401	-9.24
NaCs	нет	PBE	1158.416	-	-
		PBE-D2	1174.310	-	-
		optB86b-vdW	1067.184	-	-

Табл. В5. Энергии частиц X (эВ) для баланса (4) на разных уровнях теории (1 эВ = 23.06 ккал/моль).

X	PBE-D2 ^{a)}	optPBE-vdW	optB88-vdW	optB86b-vdW
CO ₂	22.950	21.572	21.521	20.758
H ₂ O	14.219	13.680	13.070	13.186
CO ₂ +H ₂ O	37.169	35.252	34.591	34.944

^{а)} те же величины и для PBE

Таблица Вб. Расстояния Ва-О (Å) рассчитанные на уровне PBE/PAW и измерянные (PCA) in разных фазах BaEDI [540] и BaPHI [566]. Звёздочками помечены случаи с водой. Центры I и заселены в фазе А (332 K), и только центры I и I' – в полностью дегиратированной фазе D (700 K) из сс. [540]. Случаи наиболее удачного совпадения с экспериментом выделены жирным шрифтом для BaEDI геометрий.

DFT pacuët		Эксперимент (РСА)							
BaPHI BaEDI		DI	BaEDI [540]		BaPHI [566]				
no H ₂ O	$+ H_2O$	no	+ H ₂ O,	+ H ₂ O,	$+H_2$	₂ O,	+ H ₂ O,	no H	H ₂ O,
		H ₂ O	310 K	643 K	332	332 K		700) K
2.693	2×2.757*	2×2.670	2×2.76*	2.56*	2.942*	2.722*	3.058*	2.880	2.730
2.742	2×2.803*	2×2.893	2×2.80*	2.60*	2.943*	2.745	3.125*	2.918	2.960
2.775	2×2.959	2×2.938	2×2.91	2.74	2.943	2.763	3.163	2.964	3.024
3.040	2×3.020		2×3.00	2.94	2,317	2.911	3.281	3.038	3.029
3.095	2×3.103*		2×3.09	2.97	3.185*	2.938	3.350	3.058	3.076
3.197					3.217	3.292*	3.390*	3.457	3.318

Приложение Г.

Г1. Образование катионных оксидных биядерных кластеров (оксакластеров) и их свойства

Г1.1. Процедура расширения в расчётах методом изолированного кластера

Важным методическим шагом проверки расчётов В приближении изолированного кластера является сравнение с расчётами более широкого кольца (L в табл. 4.2), в котором учитывается релаксация и 16-ти атомов кислорода, ближайших к T-атомам колца (T = Si, Al) и замещённых протонами на первом этапе. Трудность данного этапа связана с тем, что продолжение ОН связей выбирается не произвольно, а должно согласоваться с существующей структурой MeMOR, из которой вырезается 8R кольцо. Такая модель строится в следующем порядке. После оптимизации изолированного «малого» кластера, в котором атомы водорода связаны с Т-атомами кольца, координаты всех атомов и его центра масс изменяются. Чтобы уменьшить время оптимизации расширенного кластера, его относительная геометрия фиксируется и оптимизируется положение только его центра масс в начальной структуре цеолита, таким образом, чтобы расстояние водородами и добавляемыми атомами кислорода каркаса было между минимальным в смысле наименьших квадратов. Это позволяет добавить атомы соответствующие оптимизированным (GULP Катлоу СП) кислорода, И кристаллографическим позициям, вместо атомов водорода при минимуме искажения связей Si-O так, что решение (ССП сходимость) для возмущённой структуры на выбранном уровне B3LYP/6-31G* остаётся возможным. Для этого производится наложение центров и главных осей двух эллипсоидов инерции, относящихся к начальному и оптимизированному кластерам. Затем к выбранным атомам кислорода добавляются новые атомы водорода и оптимизируется расширенный кластер. Сравнение исходной и оптимизированной геометрий малого кластера приведено на рис. 1 и указывает на малость искажения кольца.

372



Рис. Г1. (слева) Координата реакции окисления СО на кластере MgO₂Mg в канале цеолита MgPHI [40]. Симметричный и асимметричный пути реакции отвечают сохранению симметрии MgPHI ($P2_1/m$) или группе P1, соответственно, при которых реакции на двух MgO₂Mg в ЭЯ (справа) выполняются одновременно и последовательно. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 1, Mg показан зелёным цветом.



Рис. Г2. Альтернативные геометрии реагентов (a4, a4b, a4c) для атаки первой молекулой CH₃OH и геометрии реагентов (h0), переходных состояний (TS), интермедиата (e2) и продукта (g2) атаки второй молекулой CH₃OH по карбонату меди, оптимизированные на уровне B3LYP/6-31G*. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на

рис. 1. Изменения энергии реакции (ккал/моль) показаны возле каждого состояния относительно энергии реагента a0 (физисорбированный метанол на рис. 4.2).



Рис. Г3. Энергия (ккал/моль) вдоль координаты реакции (Å) атаки (а) первой и (б) второй молекул CH₃OH по Cu(OH)₂Cu (4.2-4.3) в цеолите CuNaX на PBE/PAW уровне [576]. Геометрии реагентов, переходных состояний, интермедиата показаны стрелками. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. Г2.

Табл. Г1. Изменение энергии (ΔU , ккал/моль), барьер (Е[#], ккал/моль) и мнимая частота переходного состояния (- $i\omega$, см⁻¹) реакций (4.2) и (4.3), рассчитанные на РВЕ и РВЕsol уровнях с D2, TS и D3(BJ) поправками в оценке ДЭВ.

Реакция	Метод	ΔU	$\mathrm{E}^{\#}$	- <i>i</i> ω
(4.2)	PBE	4.15	13.61	254.6
	PBEsol	8.28	19.58	281.3
	PBE-D3(BJ)	6.76	16.17	262.4
	PBE-D2	8.14	15.54	246.8
	PBE-TS	6.02	14.83	271.0
(4.3)	PBE	-11.16	13.54	223.8
	PBE-D2	-8.09	15.08	123.0





Рис. Г4. Профиль (эВ) относительно координаты реакций СО с кластером Me(OCH₃)₂Me в цеолите NaMeX, Me = Cu (заштрихованные символы), Ca (незаштрихованные символы), в рамках решения с ПГУ на PBE/PAW уровне теории. Показаны геометрии реагентов, переходного состояния и продуктов для случая Me = Ca. Соотношение цветов с типами атомов совпадает с принятым на рис. 1, зелёный – для Ca.



Рис. Г5. Геометрии реагентов (MgO₂Mg)PHI+CO (а, г), переходных состояний (б, д), продуктов (MgCO₃Mg)PHI (в, е) рассчитанных на (а-в) B3LYP/6-31G* и (г-е) LDA-CA уровнях теории с (а-в) GAUSSIAN03 и (г-е) VASP в MgMOR [42]. Соотношение цветов с типами атомов для (а-в): белый, серый, красный, голубой, розовый, желтый для H, C, O, Si, Al, Mg, для (г-е): коричневый, красный, желтый, фиолетовый, зелёный для H, C, O, Si, Al, Mg. Номера атомов для табл. Г3 указаны на рис. Г5а, г.

Табл. Г2. Относительные ΔU (ккал/моль) и полные U (а.е.) энергии реакции (4.5) в кластерах Ca₂O_X(8R) и Ca₂O_X(6R+4R) для X = 2 - 4 в синглетных состояниях, Ca...Ca и O-O расстояния (Å), рассчитанные на B3LYP/6-31G* уровне. Отрицательные ΔU отвечают экзотермическому эффекту. Полная электронная энергия O₂ -150.316605 а.е. на B3LYP/6-31G* уровне.

E				1				
	Х	ΔU /	U	Ca.	Ca	0-0		
		8R	6R+4R	8R	6R+4R	8R	6R+4R	
	1	-/-4264.491843, -/-4257.092215 ^{a)}	-/-4264.491843	3.746	3.946	-	-	
	2	-24.8/-4339.689680, -27.9/-4332.108661 ^{a)}	-26.5/- 4413.862290	3.754	3.904	1.556	1.572	
	3	-6.1/-4414.857819, -12.7/-4407.090918 ^{a)}	-8.6/-4489.034256	3.661	3.801	1.493, 1.495	1.496, 1.498	
	4	5.2 ^{b)} /-4490.007960	-1.7/-4564.195254	3.940	3.913	1.340, 1.359, 1.998, 2.498	1.358, 1.362, 1.928, 2.514	

^{a)} на MP2/6-31G* уровне, полная электронная энергия O₂ -149.944087 а.е.; ^{b)} небольшой экзотермический эффект -1.1 ккал/моль отвечает реакции Ca₂O₂(8R) + O₂ \rightarrow Ca₂O₄(8R).

Табл. ГЗ. Расстояния (Å) и углы (°) реагентов (MgO₂Mg)PHI+CO (REA), переходных состояний (TS), продуктов (MgCO₃Mg)PHI (PRO) рассчитанных на (ав) B3LYP/6-31G* и (г-е) LDA-CA уровнях теории с (а-в) GAUSSIAN03 и (г-е) VASP [40]. Данные относятся к рис. Г5, где показаны номера атомов (рис. Г5а, г).

	REA		Г	TS	PRO	
Parameter	VASP	Cluster	VASP	Cluster	VASP	Cluster
Mg42Mg104	3.715	3.473	3.563	3.673	3.800	3.950
Mg42-O96	1.901	1.909	1.851	1.905	1.907	1.975
Mg42-O98	1.901	1.934	2.560	2.608	3.567	3.615
Mg104-O96	1.836	1.896	1.802	1.865	1.895	1.978
Mg104-O98	1.957	1.917	1.937	2.055	1.967	2.005
O96-O98	1.491	1.608	1.846	1.864	2.217	2.225
Mg42-C2	2.227	2.417	2.170	2.254	2.305	2.355
C2-O40	1.212	1.131	1.186	1.214	1.268	1.270
C2O98	1.438	3.220	1.374	1.322	1.271	1.269
Mg42-O96-	167.45	131.76	157.36	153.84	176.05	175.26
Mg104						
Mg42-O98-	110.69	128.83	100.75	103.27	81.16	84.01
Mg104						
O96-Mg42-O98	35.69	49.46	42.62	45.66	32.73	32.53
O96-Mg104-O98	46.17	49.88	59.27	56.63	70.06	68.75



Рис. Г6 Геометрия продуктов реакции (4.4), оптимизированных на PBE-D2/PAW уровне теории с VASP in CuNaX. Соотношение цветов с типами атомов: белый, коричневый, красный, синий (маленькие сферы), желтый, фиолетовый, синий (большие сферы), для H, C, O, Na, Si, Al, Cu. Номера атомов указаны для рис. 4.5.