

Шергин Я.В. <sup>1</sup>

## Исследование адсорбционных свойств катиона Са с использованием теории функционала плотности

1. Адсорбционные свойства катионов в цеолитах сильно отличаются от свойств оксидов тех же элементов. Для объяснения этого эффекта были исследованы ИК-спектры СО, адсорбированного на СаО при воздействии различных газообразных кислот [1]. Было показано, что переход окружающих ионов  $O^{2-}$  в карбонатные, сульфитные или сульфатные ионы приводит к смещению полосы валентных колебаний молекулы С-О, связанной с катионом  $Ca^{2+}$ , приближаясь к величине, характерной для кальциевых цеолитов. В цеолитах была продемонстрирована адсорбция двух или даже трех молекул СО на одном и том же катионе. В спектрах СО, адсорбированного на никелевых цеолитах, соединения моно-, ди- и трикарбонилы отображают на спектрах одну, две или три хорошо разрешенных полосы, которые определенным образом смещаются при замещении атома углерода на изотоп  $^{13}C$  [2]. Однако для СО, адсорбированного на цеолите СаУ [3], адсорбция двух молекул на одном и том же катионе, проявляющаяся в смещении полосы СО по мере покрытия, не приводит к ее расщеплению на два максимума, как ожидалось для дикарбонила. При соотношении полос в спектрах адсорбированных смесей  $^{12}CO$ - $^{13}CO$  возникают некоторые трудности, в частности, при повышенных температурах, когда в спектрах выявляется изомерия связывания - адсорбция, при которой часть молекул связывается через атом О.
2. Для лучшего понимания экспериментальных результатов мы провели расчет с помощью метода ТФП для молекул СО, взаимодействующих с катионом Са в кластерах, моделирующих либо фрагмент каркаса цеолита, либо оксид, чистый и модифицированный ионами  $CO_3^{3-}$ , а также для взаимодействия со свободным  $Ca^{2+}$ . Рассчитанные значения частот колебаний умножались на масштабирующие множители, различающиеся для молекул связанными через атом С или О. Помимо частот рассчитывалась интенсивность полосы колебания молекулы С-О.
3. Анализ полученных результатов хорошо согласуется с экспериментальными данными. С увеличением анионного окружения вокруг иона  $Ca^{2+}$  частота колебания молекулы СО увеличивается. Наибольшее значение было получено для СО со свободным катионом  $Ca^{2+}$ , в модели, недоступной для эксперимента.
4. Согласно [4], увеличение частоты валентных колебаний СО сопровождается уменьшением интенсивности соответствующей полосы поглощения, что было подтверждено расчетами.
5. Для дикарбонильного комплекса в кальциевом цеолите, по сравнению с дикарбонилем в никелевом, расщепление полосы СО невелико из-за более слабого взаимодействия между молекулами. Вторая полоса колебания СО совпадает с полосой монокарбонила.
6. С помощью расчетов цеолитов с разными катионами было показано, что энергия переворота для случая с кальцием наименьшая, что позволяет наблюдать изомерию связывания в экспериментах. Также было показано, что частота связанной молекулы СО с катионом кальция выше частоты колебания свободной молекулы СО примерно на то же значения, на сколько колебание связанной молекулы ОС ниже, чем у свободной.

### Список литературы:

1. K.V.Voronina, A.A.Tsyganenko. 2-nd Memorial Symp. "Molecular Photonics" St. Petersburg, 2009. abstr. p. 163.
2. R.Belykh, F.Mauge, A.Tsyganenko. Applied Catalysis A. 583 (2019) 117140.
3. A.Tsyganenko, P.Storozhev, C.Otero Areán. Kinet. Catal., 45 (2004) 530.
4. E.V.Kondratieva, O.V.Manoilova, A.A.Tsyganenko. Kinet. Catal., 49 (2008) 451.

---

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9