

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Взаимодействие молекулы бензола с четырьмя различными кластерами кремнезема, декорированными моно- и двухвалентными катионами (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}) были теоретически изучены теоретически. С помощью расчетов SAPT0 проанализировано изменение энергетических составляющих в зависимости от гидрофобной или гидрофильной позиции адсорбции, размера изучаемого кластера или катиона, используемого для «декорирования». Было обнаружено, что адсорбция бензола на «чистом» кремнеземе обусловлена в основном электростатическими (~37-43%) и дисперсионными (~37-55%) силами.

В то же время взаимодействие катион- π может быть обусловлено значительными электростатическими (~20-50%) и индукционными (~24-54%) энергетическими взаимодействиями. IGM-анализ показывает существование катион- π и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Значительное связывание бензола с декорированной поверхностью кремнезема (до ~ -19.97, -29.63, -93,82 ккал/моль для Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , соответственно) может служить основой для практического воплощения сорбентов для этого типичного органического загрязнителя.

2. Тема работы

Нековалентные взаимодействия между молекулами и различными сорбентами.

3. Состав коллектива

1. Петрушенко Игорь Константинович, к.х.н., ведущий научный сотрудник, Иркутский национальный исследовательский технический университет, руководитель.
2. Петрушенко Константин Борисович, к.х.н., старший научный сотрудник, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, исполнитель.
3. Ржечицкий Александр Эдвардович, инженер-исследователь, Иркутский национальный исследовательский технический университет, исполнитель.

4. Информация о гранте

Инициативная работа

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Цель работы состоит в создании теоретических и методологических основ численного анализа адсорбции различных молекул на наноструктурах с несколькими типами адсорбционных центров, позволяющих описывать и прогнозировать взаимодействия адсорбата и адсорбента..

5.2. Современное состояние проблемы и краткое описание проекта.

Аналогично предыдущему отчету.

6. Методы

В данном исследовании использовались следующие методы вычислений. Геометрии всех изученных структур были оптимизированы с помощью функционала плотности BLYP [29,30] в сочетании с набором базисов def2-SVP [31]. После этого был проведен численный частотный анализ на том же уровне теории. Для правильного учета дисперсионных взаимодействий использовалась дисперсионная поправка Grimme (D3) [32]. Эта комбинация методов, как это было показано, является хорошим способом для исследования нековалентно связанных комплексов [21,33-35]. Для получения значений энергии взаимодействия (E_{int}) использовалась теория возмущений 0-го порядка с адаптацией к симметрии (SAPT0) [26] в сочетании с набором базисов jun-cc-pVDZ [36,37]. Исходные геометрии для расчетов SAPT0 были получены на теоретическом уровне BLYP/def2-SVP. Разложение E_{int} в SAPT0 на физически значимые компоненты позволяет изучать отдельные энергетические вклады: обменные (E_{ex}), электростатические (E_{el}), индукционные (E_{ind}) и дисперсионные (E_{disp}) энергетические члены. Оптимизация геометрии проводилась с помощью Orca 5.0.1 [38], а расчеты SAPT0 - с помощью кода PSI4 (v.1.4) [39]. Более отрицательное значение E_{int} для исследуемого комплекса означает более сильное взаимодействие. Для получения изоповерхностей независимой градиентной модели (IGM) [41,42] использовалась программа Multiwfn 3.8.0 [40]. Для визуализации использовались программы VMD [43] и Chemcraft [44]. В данном разделе были рассмотрены четыре кластерные модели. Первая из них - простая молекула силанола $H_3Si(OH)$ (**1**). Это самый простой кластер для моделирования изолированных OH-групп в кремнеземе, и он используется во многих работах [28]. Еще три модели являются «клеткообразными» моделями кремнезема. Они имеют явные преимущества перед древовидными (или дендритовидными) моделями благодаря своей жесткости SiOH [27,28]. Кроме того, они имеют сходство со строительными единицами цеолитов и с кольцами Si-O, которые проявляются в аморфном кремнеземе [27]. Следующие три модели таковы: $H_3Si_4O_6(OH)$ (**2**), $H_7Si_5O_6(OH)$ (**3**), and $H_7Si_8O_{12}(OH)$ (**4**). Было показано, что эти кластеры успешно

имитируют колебательные характеристики SiOH [27], химические сдвиги ЯМР [28] и адсорбцию молекул NH₃ [45], H₂O и CH₃OH [28]. Несмотря на большое разнообразие периодических моделей, кластерные модели чрезвычайно полезны для изучения особенностей молекулярной адсорбции. Особенно полезными они становятся при использовании методов энергетического разложения. Стоит отметить, что кластерный подход применим только в тех случаях, когда изучаемые свойства носят локальный характер. Оптимизированные структуры и некоторые структурные особенности моделей кластеров **1-4** представлены на Рисунке 1.

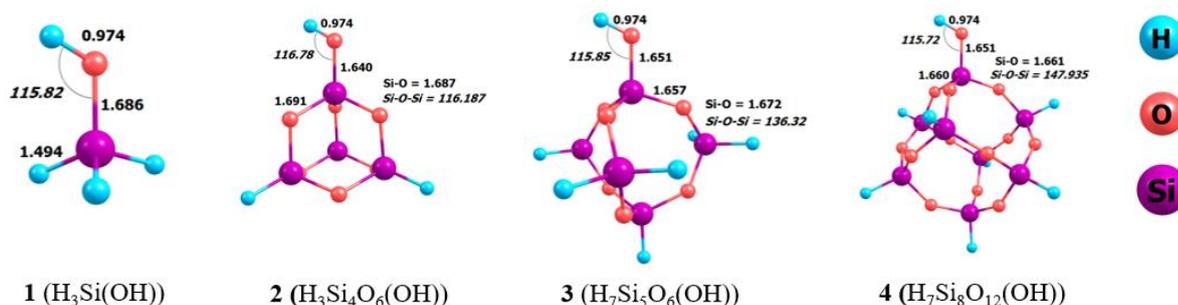


Рис. 1. Оптимизированные структуры кластеров **1-4**. Представлены геометрические параметры для каждого кластера вблизи связи OH. Также представлены средние значения связей Si-O и углов Si-O-Si (курсив). Длины связей указаны в Å, а углы связей - в градусах (°).

7. Полученные результаты

1) Минимальный кластер (**1**) и более крупные кластеры (**2-4**) имеют четкие структурные различия. Более того, кластеры (**2-4**) могут быть использованы для изучения как гидрофильных, так и гидрофобных позиций на поверхности кремнезема. Энергии E_{int} для адсорбции чистых катионов изменяются в следующем порядке: $E_{int}(\mathbf{4}) > E_{int}(\mathbf{3}) > E_{int}(\mathbf{2}) > E_{int}(\mathbf{1})$.

2) С точки зрения разложения полной энергии, два энергетических члена (E_{el} и E_{ind}) определяют общее притяжение изучаемых катионов. Величина и относительный вклад в притяжение этих членов определяются отношением размера к заряду и зарядом используемого катиона. Вклад лондонской дисперсии (E_{disp}) в притяжение является лишь незначительным.

3) В то же время адсорбция бензола на комплексах катион/кремний (катион = Li⁺, Na⁺, Mg²⁺; кремний = **1-4**) демонстрирует следующий тренд: $E_{int}(\mathbf{1}) > E_{int}(\mathbf{2}) > E_{int}(\mathbf{3}) > E_{int}(\mathbf{4})$. Более того, для Li⁺-декорированных кластеров энергетически выгодная адсорбция бензола

определяется почти в равной степени энергетическими условиями E_{el} и E_{ind} . Для Na^+ -декорированных видов большой вклад в притяжение вносит член E_{el} . Для Mg^{2+} наблюдается обратная ситуация. Во всех случаях дисперсионные взаимодействия очень умеренны.

4) Адсорбция бензола на чистых кластерах **1-4** описывается очень малыми значениями E_{int} по сравнению с адсорбцией на кластерах, «декорированных» катионами. В этих случаях установлено существование Н-связей, но их величины достаточно малы, а E_{disp} вносит большой вклад в общее притяжение.

5) Наконец, было обнаружено, что взаимодействие катион- π значительно усиливает связь между бензолом и кремнеземом, «декорированным» катионами. Также наблюдалось сильное взаимодействие между катионами и кластерами **1-4**. Полученные результаты могут способствовать лучшему пониманию особенностей адсорбции ОЗ на кремнеземе и будут способствовать созданию новых сорбентов.

8. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

I.K.Petrushenko, Physisorption of benzene on cation/silica clusters *via* cation- π interactions: theoretical study // Computational and theoretical chemistry 1244 (2025) 115019.

<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.115019>

9. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью работы, поскольку позволяет получать ценные расчетные данные. Во-вторых, оно дает возможность осуществления направленного проведения синтеза необходимых материалов и прогнозирования ожидаемых результатов их использования. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью.