

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра неорганической химии

ПОЛЯКОВА
Карина Дмитриевна

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ГОМО- И БИЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ Cu, Ag И Au В
ПРОЦЕССЕ ФРАГМЕНТАЦИИ NO
Дипломная работа

Научный руководитель:
Доцент, кандидат химических наук
_____ Матулис В.Э.

Рецензент:

Допущена к защите
«__» _____ 2025 г.
Зав. кафедрой неорганической химии БГУ,
доктор химических наук
_____ Свиридов Д.В.

Минск, 2025

РЕФЕРАТ

Полякова Карина Дмитриевна

Дипломная работа, 46 с., 9 рис., 2 табл., 67 источников.

Сравнительное исследование гомо- и биядерных кластеров Cu, Ag и Au в процессе фрагментации NO.

Ключевые слова: ГОМОЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ, БИЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ, МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО, ФРАГМЕНТАЦИЯ NO, DFT, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.

Объект исследования: Гомо- и биядерные кластеры меди (Cu), серебра (Ag) и золота (Au).

Цель работы: Изучение каталитической активности гомо- и биядерных кластеров меди, серебра и золота в реакции фрагментации молекулы NO методом квантово-химического моделирования.

Методы исследования: Квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности (DFT), программный пакет Gaussian 09, анализ молекулярных орбиталей (энергия ВЗМО), анализ распределения зарядов (метод NBO), сравнительный анализ геометрических и электронных характеристик кластеров.

В теоретической части рассмотрены фундаментальные свойства оксида азота (NO) и его роль в химических процессах. Проведён обзор современных подходов к фрагментации NO, включая механизмы селективного каталитического восстановления. Описаны структурные особенности гомо- и биядерных кластеров переходных металлов (Cu, Ag, Au).

Экспериментальная часть включает квантово-химическое моделирование взаимодействия кластеров Cu, Ag и Au с молекулой NO методом функционала плотности с использованием программного пакета Gaussian 09. Для каждого исследуемого кластера проведён анализ геометрии, энергии ВЗМО и распределения зарядов (методом NBO). Рассчитано удлинение связи N=O в результате адсорбции на металлические центры. Сопоставлены каталитические свойства гомо- и биядерных кластеров.

Показано, что наибольшей каталитической активностью характеризуются биядерные кластеры серебро-золото и медь-золото, проявляя при этом высокий синергетический эффект. Выявлены умеренные корреляции длины связи с зарядом и энергией ВЗМО. Установлено, что эти параметры важны, но недостаточны для полной оценки каталитической активности.

Результаты работы: Разработан подход к теоретической оценке каталитической активности кластеров Cu, Ag и Au. Определены наиболее активные структуры. Подтверждена роль заряда и энергии ВЗМО в активации связи NO.

Область применения: при разработке катализаторов для очистки выбросов NO, в энергетике, сенсорике и биомедицине.

РЭФЕРАТ

Палякова Карына Дзмітрыеўна

Дыпломная работа, 46 с., 9 мал., 2 табл., 67 крыніца.

Параўнальнае даследаванне гомоядзерных і біядзерных кластэраў Cu, Ag і Au у працэсе фрагментацыі NO.

Ключавыя словы: ГАМАЯДЗЕРНЫЯ КЛАСТАРЫ, БІЯДЗЕРНЫЯ КЛАСТАРЫ, МЕДЗЬ, СЯРЭБРА, ЗОЛАТА, ФРАГМЕНТАЦЫЯ NO, DFT, ЭЛЕКТРОННАЯ БУДОВА, КАТАЛІТЫЧНАЯ АКТЫЎНАСЦЬ.

Аб'ект даследавання: Гомоядзерныя і біядзерныя кластэры медзі (Cu), сярэбра (Ag) і залата (Au).

Мэта работы: Вывучэнне каталізатарнай актыўнасці гомоядзерных і біядзерных кластэраў медзі, сярэбра і залата ў рэакцыі фрагментацыі малекулы NO метадам квантава-хімічнага мадэлявання.

Методы даследавання: Квантава-хімічнае мадэляванне, тэорыя функцыянала шчыльнасці (DFT), праграмны пакет Gaussian 09, аналіз малекулярных арбіталяў (энергія ВЗМО), аналіз размеркавання зарадаў (метада NBO), параўнальны аналіз структурных і электронных характарыстык кластэраў.

У тэарэтычнай частцы разгледжаны фундаментальныя ўласцівасці аксиду азоту (NO) і яго роля ў хімічных працэсах. Праведзены агляд сучасных падыходаў да фрагментацыі NO, уключаючы механізмы селектыўнага каталітычнага аднаўлення. Апісаны структурныя асаблівасці гама- і біядзерных кластэраў пераходных металаў (Cu, Ag, Au).

Эксперыментальная частка ўключае квантава-хімічнае мадэляванне ўзаемадзеяння кластэраў Cu, Ag і Au з малекулай NO метадам функцыяналу шчыльнасці з выкарыстаннем праграмага пакета Gaussian 09. Для кожнага даследаванага кластэра праведзены аналіз геаметрыі, энергіі ВЗМА і размеркавання зарадаў (метадам NBO). Разлічана падаўжэнне сувязі N=O у выніку адсарбцыі на металічных цэнтрах. Супастаўлены каталітычныя ўласцівасці гама- і біядзерных кластэраў.

Паказана, што найбольшай каталітычнай актыўнасцю характарызуюцца біядзерныя кластэры срэбра-золата і медзь-золата, праяўляючы пры гэтым высокі сінэргічны эфект. Выяўлены ўмераныя карэляцыі даўжыні сувязі з зарадам і энергіяй ВЗМА. Устаноўлена, што гэтыя параметры важныя, але недастатковыя для поўнай ацэнкі каталітычнай актыўнасці..

Вынікі работы: Распрацаваны падыход да тэарэтычнай ацэнкі каталітычнай актыўнасці кластэраў Cu, Ag і Au. Вызначаны найбольш актыўныя структуры. Пацверджана роля зараду і энергіі ВЗМА ў актывацыі сувязі NO.

Галіна прымянення: пры распрацоўцы каталізатараў для ачысткі выкідаў NO, у энергетыцы, сэнсорыцы і бія-медыцыне.

ABSTRACT

Polyakova Karina Dmitrievna

Graduate work, 46 pag., 9 pics., 2 tabl., 67 ref.

Comparative study of homo- and bimetallic clusters of Cu, Ag, and Au in the process of NO fragmentation.

Keywords: HOMOMETALLIC CLUSTERS, BIMETALLIC CLUSTERS, COPPER, SILVER, GOLD, NO FRAGMENTATION, DFT CALCULATIONS, GAUSSIAN 09W, HOMO ENERGY, CHARGE ANALYSIS, CATALYTIC ACTIVITY.

Research object: Homo- and bimetallic clusters of copper (Cu), silver (Ag), and gold (Au).

Purpose of work: Study of catalytic activity of homo- and bi-nuclear clusters of copper, silver and gold in the fragmentation reaction of NO molecule by quantum-chemical modeling

Research methods: Quantum-chemical modeling, density functional theory (DFT), Gaussian 09 software package, molecular orbitals analysis (VZMO energy), charge distribution analysis (NBO method), comparative analysis of geometrical and electronic characteristics of clusters.

In the theoretical part the fundamental properties of nitric oxide (NO) and its role in chemical processes are considered. Modern approaches to NO fragmentation, including mechanisms of selective catalytic reduction, are reviewed. Structural features of homo- and binuclear clusters of transition metals (Cu, Ag, Au) are described.

The experimental part includes quantum-chemical modeling of the interaction of Cu, Ag and Au clusters with NO molecule by density functional method using Gaussian 09 software package. For each studied cluster, the geometry, VZMO energy and charge distribution were analyzed (by NBO method). The elongation of the N=O bond as a result of adsorption onto metal centers was calculated. The catalytic properties of homo- and binuclear clusters were compared.

It is shown that silver-gold and copper-gold binuclear clusters are characterized by the highest catalytic activity, showing high synergistic effect. Moderate correlations of the bond length with the charge and energy of the VZMO were revealed. It was found that these parameters are important but insufficient for a complete evaluation of the catalytic activity.

Results of the work: An approach to the theoretical evaluation of catalytic activity of Cu, Ag and Au clusters has been developed. The most active structures were determined. The role of charge and energy of VZMO in activation of NO bond was confirmed.

Application area: development of catalysts for NO emission purification, energy, sensing, and biomedicine.

