

## Dokładne obliczenia kwantowochemiczne dla procesów na powierzchniach aktywnych katalitycznie

Adam Kubas

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

ul. M. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

[akubas@ichf.edu.pl](mailto:akubas@ichf.edu.pl)

Jednym z podstawowych wyzwań katalizy heterogenicznej jest kontrola procesów chemicznych na powierzchniach ciał stałych. Pełną kontrolę można uzyskać jedynie poprzez dokładne poznanie mechanizmu badanej reakcji katalitycznej. Pomocne są w tym obliczenia kwantowochemiczne dające wgląd w poszczególne czynniki wpływające na wydajność i selektywność katalizatora. Obliczone parametry takie jak bariery energetyczne poszczególnych przemian, parametry strukturalne czy szerokości przerw energetycznych mogą być następnie powiązane z wynikami eksperymentalnymi i wykorzystane w procesie optymalizacji katalizatora.[1]

Dokładność obliczeń kwantowochemicznych zależy od dwóch kluczowych aspektów: przyjętego modelu reprezentującego problem chemiczny oraz od metody obliczeniowej. Wybory te nie są niezależne, gdyż wielkość modelu determinuje dostępne metody obliczeniowe. Stąd chemia powierzchni stanowi takie wyzwanie – z jednej strony odpowiedni model powierzchni musi uwzględniać jej morfologię i siły dalekozasięgowe a z drugiej strony metoda obliczeniowa powinna z wystarczającą dokładnością (najlepiej chemiczną,  $<1$  kcal/mol) opisywać silne wiązania chemiczne (np. kowalencyjne) oraz oddziaływania słabe (np. dyspersyjne). W swojej prezentacji przedstawię opracowane w moim zespole protokoły obliczeniowe, które z sukcesem aplikujemy do powierzchni periodycznych (np. tlenki tytanu [2]), jak i aperiodycznych (np. tlenek grafenu [3]). Informacja otrzymywana z obliczeń to nie tylko parametry strukturalne i energetyczne, ale także spektroskopowe, które ułatwiają powiązanie wyników z danymi doświadczalnymi.

Dodatkowo przedstawię pierwsze, obiecujące wyniki dla metali traktowanych w sposób nieperiodyczny. Opracowana przez nas nowa metoda pozwala w sposób analityczny obliczyć odpowiedź gęstości elektronowej powierzchni metalicznej na obecność modelu cząsteczki (dipola). W przypadku adsorpcji kilku cząsteczek, model pokazuje wyspy o zwiększonej i zmniejszonej gęstości elektronowej (interferencje fal Friedla), które można powiązać ze zmieniającymi się preferencjami miejsca adsorpcji cząsteczek wraz ze wzrostem pokrycia powierzchni [4].

[1] (a) J. K. Nørskov et al., *Nat. Chem.* **2009**, 1, 37; (b) Shambhawi et al., *Cat. Sci. Technol.* **2024**, Advance article, DOI: 10.1039/D3CY01160G.

[2] (a) A. Kubas et al., *J. Chem. Phys. Lett.* **2016**, 7, 4207; (b) A. Khan et al., *ChemSusChem* **2021**, 14, 1351.

[3] (a) E. Gacka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 13456; (b) A. Siklitskaya et al., *Sci. Rep.* **2021**, 11, 7977.

[4] T. Bednarek, A. Siklitskaya, A. Kubas, *submitted*