

УДК 544.176:546.882:544.183.25

Е. С. Папуловский¹, А. А. Шубин^{1,2}, О. Б. Лапина^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Новосибирск, 630090, Россия

fyr@catalysis.ru, A.A.Shubin@catalysis.ru, olga@catalysis.ru

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ НИОБИЕВЫХ ЦЕНТРОВ
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ
ЯДРА ⁹³Nb *

На основе расчетов теории функционала электронной плотности моделируются кластеры оксида ниобия на поверхности Al₂O₃. ЯМР параметры ядер ⁹³Nb, входящих в состав моделируемых кластеров, были определены методом GIPAW. Рассмотренные ниобиевые системы отвечают высокому содержанию металла на поверхности носителя. Атом ниобия имеет высокую координацию и связан с остальными ниобиевыми полиэдрами в основном одной или двумя связями. Для большинства оксидных ниобиевых частиц координационное число ниобия равно шести. Обсуждаются найденные корреляции между ЯМР параметрами ядра ⁹³Nb и особенностями его координационного окружения.

Ключевые слова: ниобиевые катализаторы, поверхностные центры, ЯМР ядра ⁹³Nb, расчеты параметров ядерного спин-гамильтониана из первых принципов.

Введение

Ниобийалюминиевые катализаторы, прокаленные при высоких температурах (850 °С), демонстрируют высокую каталитическую активность во многих каталитических реакциях, включая деалкилирование кумола [1], изомеризацию α-пинена в камфен и лимонен [2], реакцию Фриделя – Крафтса бензилового спирта и анизол [3; 4]. Знание структуры поверхностных центров, содержащих активный ниобиевый компонент, является ключевым моментом для определения механизма гетерогенного катализа и целенаправленного поиска новых катализаторов. Как известно,

метод ЯМР твердых тел может быть достаточно информативным в приложении к катализу [5], однако для обладающих электрическим квадрупольным моментом ядер (спин ядра $I > 1/2$) в случае больших ядерных моментов и градиентов локальных электрических полей метод имеет серьезные ограничения, связанные с квадрупольным уширением сигнала ЯМР. Ядро ⁹³Nb имеет спин $I = \frac{9}{2}$, а спектры ЯМР ⁹³Nb оксидных ниобиевых соединений в большинстве случаев сильно уширены из-за квадрупольных эффектов второго порядка в суперпозиции с существенным вкладом в уширение анизотропии хими-

* Большая часть теоретических расчетов была проведена на компьютерах Сибирского суперкомпьютерного центра (<http://www2.sccc.ru/>). Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.1.17).

Папуловский Е. С., Шубин А. А., Лапина О. Б. Теоретическое моделирование структуры поверхностных ниобиевых центров на основе данных твердотельной ЯМР спектроскопии ядра ⁹³Nb // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2016. Т. 11, № 2. С. 77–91.

ческого сдвига [6]. Присутствие нескольких типов поверхностных ниобиевых центров, каждый из которых, в свою очередь, может дополнительно иметь статистическое распределение параметров спин-гамильтониана, делают реальный катализатор сложной для экспериментального исследования системой, однако эта задача может быть облегчена использованием теоретических расчетов структуры и расчетами параметров ядерного спин-гамильтониана ядра ^{93}Nb исходя из первых принципов.

Результаты расчетов помогают понять структуру поверхностных центров, а сравнение экспериментальных и полученных исходя из результатов теоретических расчетов модельных ЯМР спектров позволяет судить о характере различий между разными типами центров. Из литературы известно, что, несмотря на большой порядковый номер ядра ^{93}Nb , теоретические расчеты его ЯМР параметров способны уменьшить неопределенность экспериментов ЯМР [7; 8]. Так, была найдена зависимость между содержанием ниобия и каталитической активностью системы $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, указывающая на то, что молекулярная структура поверхностных центров зависит от степени заполнения поверхности ниобием [2; 9]. Образцы с высоким содержанием ниобия могут содержать частицы Nb_2O_5 ; в то время как для образцов $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ с низким содержанием ниобия типичны мономерные и димерные ниобиевые центры [10–13]. Дальнейшее увеличение содержания ниобия вызывает увеличение полимеризации ниобиевых частиц. Заметим, что в зависимости от начальных условий ниобиевые частицы формируют островки даже при низком содержании ниобиевого компонента [14].

В предыдущей статье [15] нами было проведено моделирование мономерных и димерных ниобиевых центров, образующихся на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при низком содержании ниобия. В данной работе мы моделируем катализаторы с высоким содержанием ниобия, когда значительное число атомов ниобия уже не имеет прямой связи с носителем. Согласно экспериментальным данным ЯМР, ниобиевые центры, скорее всего, высококоординированы и имеют координационное число 6–8; для них характерен химический сдвиг в диапазоне 1 000–1 100 м. д. и ядерная квадра-

польная константа находится в диапазоне от 40 до 60 МГц [16].

Детали расчетов

Все расчеты были выполнены методом функционала электронной плотности (DFT) в программном пакете CASTEP [17]. Для задания обменно-корреляционного взаимодействия использовался функционал PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof) вместе с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) [18] и ультрамягкими псевдопотенциалами [19; 20] в плосковолновом базисе. Оптимизация геометрии выполнялась с пороговой энергией 350 эВ с использованием алгоритма BFGS (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno) [21]. Метод GIPAW [22] с пороговой энергией 600 эВ использовался при расчете ЯМР параметров ядра ^{93}Nb . Интегрирование в обратной решетке проводилось только в одной Г-точке, что в данном случае достаточно, учитывая большую протяженность модельной ячейки $18 \times 18 \times 18 \text{ \AA}$.

Условные обозначения ЯМР

В данной работе компоненты тензора химического сдвига приводятся в соответствии с правилами Хаберлена:

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}),$$

$$\Delta\delta = \delta_{zz} - \delta_{iso},$$

$$\eta_\delta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\Delta\delta}; 0 \leq \eta_\delta \leq 1.$$

Здесь собственные значения химического сдвига считаются упорядоченными в соответствии с правилом

$$|\delta_{yy} - \delta_{iso}| \leq |\delta_{xx} - \delta_{iso}| \leq |\delta_{zz} - \delta_{iso}|.$$

Химический сдвиг δ получается из рассчитанного теоретически магнитного экранирования σ посредством формулы

$$\delta = a(\sigma_{iso}^{ref} - \sigma),$$

в данном случае параметр a немного отличается от единицы для лучшего соответствия между экспериментальными и теоретическими результатами для большого числа индивидуальных соединений ниобия. Величины $a = 0,977$ и $\sigma_{iso}^{ref} = -578,09$ взяты из статьи [8].

Результаты расчетов

Всего было смоделировано восемь кластеров, их формулы приведены в таблице, а сами кластеры представлены на рис. 1. Для генерации этих структур использовалось последовательное добавление NbO_3H к затравочной частице Al_xO_y . Также в систему дополнительно добавлялись молекулы H_2O . Таким образом, в конечном счете, получались кластеры, моделирующие островок Nb_2O_5 на поверхности оксида алюминия.

Рассчитанные ЯМР параметры ядра ^{93}Nb и длины химических связей приведены в приложении, на рис. 2–4 показаны найденные как корреляции между различными параметрами спин-гамильтониана, так и зависимость этих параметров от длины связи $\text{Nb}=\text{O}$. Прежде всего, исходя из экспериментальных предположений, ниобий предполагается высоко координированным (6–8), по результатам расчета, однако, почти все частицы NbO_x – октаэдры, среди них лишь несколько пирамид и тригональных бипирамид (см. рис. 1, а).

В целом, теоретическое изотропное значение химического сдвига несколько больше значения, определенного из эксперимента, однако это отличие может быть объяснено квадрупольными эффектами второго порядка теории возмущений (см. рис. 2, а). Теоретические константы ядерного квадрупольного взаимодействия также больше, чем найденные из эксперимента. Однако в реальном катализаторе ниобиевые частицы имеют большое число гидроксогрупп и координированной воды, молекулярная подвижность которых приводит к эффективному усреднению квадрупольной константы для ^{93}Nb , по сравнению со случаем фиксированного локально (координационного) окружения.

Интересно, что прослеживается зависимость между величиной анизотропии химического сдвига и степенью ассоциации ниобиевых частиц (см. рис. 2, б). Указанные на диаграмме номера групп связаны с числом атомов кислорода $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$. Число 2 значит, что ниобиевая частица является элементом цепи, 1 – цепь на ней заканчивается, 3 и 4 – связь ребром с одной частицей NbO_x и одинарная связь с другой. Лишь две частицы из группы 3 не связаны ребром, а являются разветвлением цепи, однако они были объединены с этой группой. Частицы, соединенные

ребром и вершиной, имеют узкий (для ядра ^{93}Nb) диапазон анизотропии тензора химического сдвига 150–300 м. д., с центром масс в районе 200 м. д. Если на ниобиевой частице заканчивается цепь, ее анизотропия химического сдвига имеет диапазон 120–400 м. д., шире, чем в предыдущем случае. При этом основная масса точек находится вблизи 250 м. д. Частицы, которые являются элементами цепи, имеют самый широкий диапазон значений анизотропии химического сдвига – практически весь диапазон, наблюдаемый для ниобия.

Только небольшая часть ниобиевых частиц имеет параметр асимметрии химического сдвига меньше 0,5, однако это ожидаемо, поскольку известно, что ниобий не склонен к образованию аксиальных координационных полиэдров.

Корреляция между анизотропией и асимметрией тензора химического сдвига ^{93}Nb для рассчитанных частиц приведена на рис. 3. В общем ниобиевые центры не имеют предпочтительного знака анизотропии, однако, если частица обладает связью $\text{Nb}=\text{O}$, вне зависимости от того, является ли она пяти- или шестикоординированной, она имеет отрицательную анизотропию тензора химического сдвига с центром масс вблизи 400 м. д. Почти все частицы со связью $\text{Nb}=\text{O}$ имеют параметр асимметрии химического сдвига в узком диапазоне 0,6–0,8.

Также прослеживается слабая зависимость ядерной квадрупольной константы и анизотропии химического сдвига от длины связи $\text{Nb}=\text{O}$ (см. рис. 4). Чем длиннее связь, тем больше ядерная квадрупольная константа и анизотропия тензора химического сдвига.

Формулы модельных кластеров

Номер кластера	Формула
1	$\text{H}_{26}\text{O}_{27}\text{AlNb}_5$
2	$\text{H}_{22}\text{O}_{25}\text{AlNb}_5$
3	$\text{H}_{31}\text{O}_{31}\text{Al}_2\text{Nb}_5$
4	$\text{H}_{29}\text{O}_{30}\text{Al}_2\text{Nb}_5$
5	$\text{H}_{26}\text{O}_{27}\text{AlNb}_5$
6	$\text{H}_{29}\text{O}_{30}\text{Al}_2\text{Nb}_5$
7	$\text{H}_{26}\text{O}_{27}\text{AlNb}_5$
8	$\text{H}_{26}\text{O}_{27}\text{AlNb}_5$

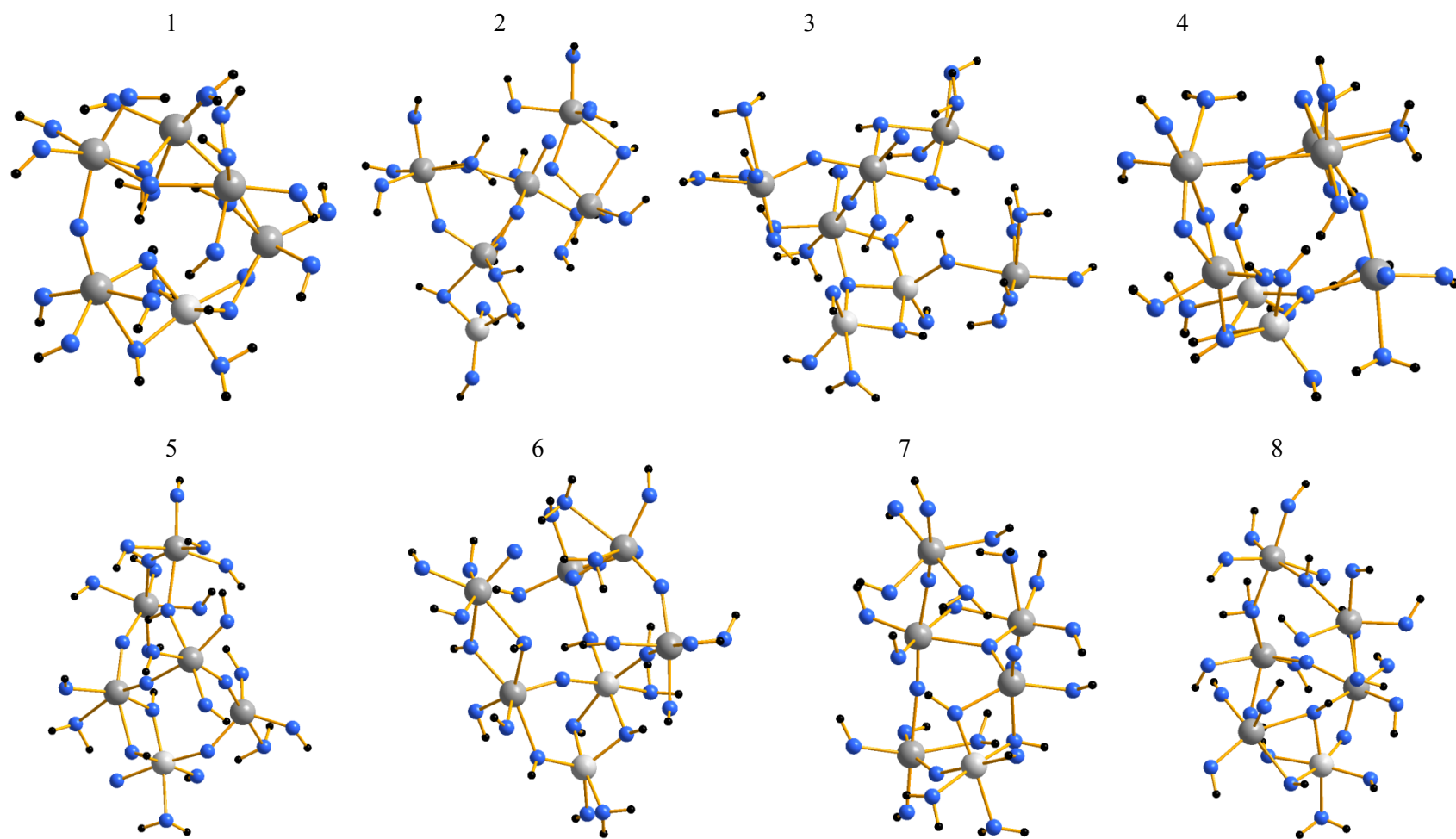


Рис. 1. Кластеры 1–8, рассчитанные в статье

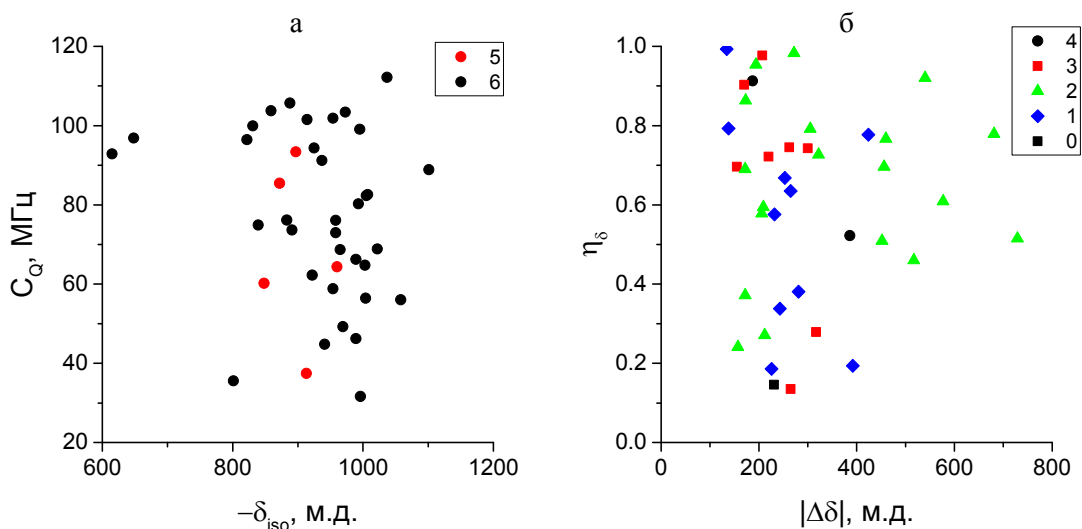


Рис. 2. Взаимосвязь квадрупольной константы и изотропного значения химического сдвига (а), красный цвет – пятикоординированный ниобий, черный – шестикоординированный; взаимосвязь модуля анизотропии химического сдвига и асимметрии тензора химического сдвига для разного количества связей Nb–O–Nb, обозначенного точками разного цвета и формы (б), черная точка – 4 атома Nb–O–Nb, красный квадрат – 3, черный квадрат – 0, зеленый треугольник – 2, синий ромб – 1

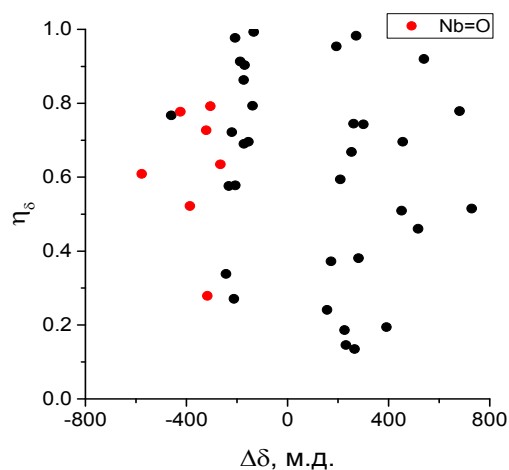


Рис. 3. Корреляция между анизотропией и асимметрией тензора химического сдвига ^{93}Nb для рассчитанных частиц. Красным цветом выделены частицы ниобия, имеющие двойную связь Nb=O

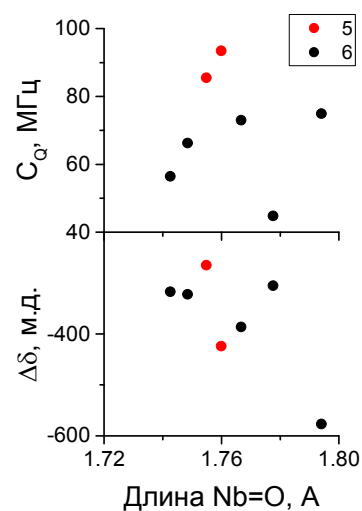


Рис. 4. Квадрупольная константа и анизотропия химического сдвига частиц с двойной связью Nb=O

Важно, что наличие двойной связи усредняет параметры спектров ЯМР сильнее, чем в других случаях. Усреднение параметров происходит изменением длин связей, которое вызывается прыжками атомов водорода, на порядке времен несколько сот фемтосекунд [23]. Разница длин Nb=O и Nb-OH, составляет 0,1–0,3 Å, что вызывает сильные изменения электронной плотности.

На положение кислорода двойной связи будет также влиять движение молекул воды, которые могут координироваться и отходить, за несколько десятков фемтосекунд, вызывая также поворот осей градиента электрического поля [24].

Заключение

В работе были рассчитаны ЯМР параметры ^{93}Nb для ряда смешанных кластеров ниобия и алюминия. Преимущественное координационное число ниобия равно 6. Выявлена небольшая зависимость степени ассоциации ниобия и анизотропии тензора химического экранирования ядра ^{93}Nb . Обнаружена линейная зависимость между длиной связи Nb=O и величиной анизотропии химического сдвига, а также константой ядерного квадрупольного взаимодействия ядра ^{93}Nb .

Список литературы

1. *Abdel-Rehim M. A. et al.* Acid-base reactions on alumina-supported niobia // *Appl. Catal. A Gen.* 2006. Vol. 305, № 2. P. 211–218.
2. *Kitano T. et al.* Bronsted Acid Property of Alumina-Supported Niobium Oxide Calcined at High Temperatures: Characterization by Acid-Catalyzed Reactions and Spectroscopic Methods // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society.* 2012. Vol. 116, № 21. P. 11615–11625.
3. *Shishido T. et al.* Bronsted Acid Generation over Alumina-Supported Niobia by Calcination at 1173 K // *Catal. Letters.* 2009. Vol. 129, № 3–4. P. 383–386.
4. *De la Cruz M. H. C. et al.* Liquid phase alkylation of anisole by benzyl alcohol catalyzed on alumina-supported niobia // *Catal. Commun.* 2007. Vol. 8, № 11. P. 1650–1654.
5. *Mastikhin V. M.* Characterization of surface active sites of catalysts with high-resolution solid-state NMR // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 1993. Vol. 78. P. 143–166.
6. *Lapina O. B. et al.* Practical aspects of ^{51}V and ^{93}Nb solid-state NMR spectroscopy and applications to oxide materials // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2008. Vol. 53, № 3. P. 128–191.
7. *Hanna J. V et al.* A ^{93}Nb solid-state NMR and density functional theory study of four- and six-coordinate niobate systems // *Chemistry.* 2010. Vol. 16, № 10. P. 3222–3239.
8. *Papulovskiy E. et al.* Theoretical and experimental insights into applicability of solid-state ^{93}Nb NMR in catalysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, № 14. P. 5115–5131.
9. *Jehng J.-M., Wachs I. E.* Molecular design of supported niobium oxide catalysts // *Catal. Today.* 1993. Vol. 16, № 3–4. P. 417–426.
10. *Jehng J.-M., Wachs I. E.* Niobium Oxalate New Precursor for Preparation of Supported Niobium Oxide Catalysts // *Symposium on New Catalytic Materials and Techniques.* 1989. P. 232–242.
11. *Jehng J.-M., Wachs I. E.* The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts // *Catal. Today.* 1990. Vol. 8, № 1. P. 37–55.
12. *Vuurman M. A., Wachs I. E.* In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96, № 12. P. 5008–5016.
13. *Tanaka T. et al.* XAFS study of niobium oxide on alumina // *Catal. Today.* 1996. Vol. 28, № 1–2. P. 71–78.
14. *Mendes F. M. T. et al.* Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts // *Catal. Today.* 2003. Vol. 78, № 1–4. P. 449–458.
15. *Papulovskiy E., Shubin A. A., Lapina O. B.* Structure of niobium surface sites grafted on alumina with low niobium content from first-principle calculations based on ^{93}Nb Solid-State NMR spectroscopy // *Mater. Chem. Physics.* 2015. Vol. gost.
16. *Papulovskiy E. et al.* Effect of Impregnation on the Structure of Niobium Oxide/Alumina Catalysts Studied by Multinuclear Solid-State NMR, FTIR and Quantum Chemical Calculations // *J. Phys. Chem. C.* 2015.
17. *Clark S. J. et al.* First principles methods using CASTEP // *Zeitschrift für Krist.* 2005. Vol. 220, № 5/6. P. 567–570.

18. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
19. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41, № 11. P. 7892–7895.
20. Yates J., Pickard C., Mauri F. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76, № 2. P. 024401.
21. Pfrommer B. G. et al. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method // *J. Comput. Phys.* 1997. Vol. 131, № 1. P. 233–240.
22. Pickard C. J., Mauri F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, № 24. P. 245101-1–245101-13.
23. Teichler H. Theory of hydrogen hopping dynamics including hydrogen-lattice correlations // *J. Less Common Met.* 1991. Vol. 172–174. P. 548–556.
24. Huggins B. A., Ellis P. D. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance study of aluminas and their surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114, № 6. P. 2098–2108.

Материал поступил в редколлегию 29.02.2016

E. S. Papulovskiy¹, A. A. Shubin^{1,2}, O. B. Lapina^{1,2}

¹ G. K. Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS
5 Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

² Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

fyr@catalysis.ru, A.A.Shubin@catalysis.ru, olga@catalysis.ru

THEORETICAL MODELING OF THE STRUCTURE OF SURFACE NIOBIUM SITES BASED ON SOLID-STATE ⁹³Nb NMR

In this work niobium oxide clusters on the surface of Al₂O₃ are modeled using DFT calculations. ⁹³Nb NMR parameters of modeled clusters were computed with the GIPAW method. The niobia system under consideration represents high niobium loading on the surface of the support. The niobium atoms are highly coordinated and linked to the other niobia polyhedra by one or two bonds. The most of the niobium oxide particles has a coordination number of six. The correlations found between ⁹³Nb NMR parameters and coordination environment are discussed.

Keywords: niobium catalysts, surface sites, ⁹³Nb NMR, first-principles calculations.

Параметры ^{93}Nb ЯМР смоделированных центров ниобия

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{\text{iso}}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_{δ}	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
1	1	648	517	0,46	96,84	0,55	6	2	2	5	0	1	0	1,8530 1,9269 1,9768 2,0035 2,2097 2,2479
	2	958	-220	0,72	76,11	0,48	6	0	3	5	0	0	0	1,8598 1,9166 1,9845 2,0359 2,1013 2,1699
	3	937	-134	0,99	91,20	0,81	6	2	1	4	0	1	0	1,8648 1,9192 1,9225 2,0045 2,1322 2,3210
	4	1003	-172	0,69	64,7	0,87	6	0	2	6	0	0	0	1,8759 1,8760 1,9065 2,0841 2,1540 2,2363
	5	993	272	0,98	-80,28	0,65	6	0	2	6	0	0	0	1,8689 1,8722 1,8961 2,1033 2,1955 2,2202

Продолжение таблицы

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{iso}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_δ	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
2	1	960	262	0,75	-64,33	0,85	5	1	3	4	0	0	1	1,7889 1,8661 1,9867 2,0345 2,0891
	2	831	-460	0,77	-99,91	0,61	6	0	2	5	0	0	1	1,8911 1,9414 1,9897 1,9900 2,0612 2,2241
	3	1004	-317	0,28	-56,45	0,29	6	0	3	5	1	0	1	1,7426 1,9216 1,9891 2,1445 2,1499 2,3147
	4	848	456	0,7	-60,19	0,58	5	0	2	4	0	0	1	1,8414 1,8531 1,9219 1,9737 2,1767
	5	969	157	0,24	49,24	0,58	6	0	2	5	0	0	0	1,9111 1,9112 1,9393 1,9530 2,1529 2,2160

Продолжение таблицы

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{iso}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_δ	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
3	1	925	231	0,15	-94,32	0,97	6	1	0	7	0	0	0	1,8423 1,9164 1,9281 1,9329 2,2364 2,3985
	2	1005	-243	0,34	-82,34	0,36	6	0	1	6	0	0	0	1,8424 1,9183 1,9270 2,0354 2,0488 2,4487
	3	941	-305	0,79	-44,8	0,44	6	0	2	6	1	0	1	1,7776 1,9017 1,9357 2,1596 2,2377 2,2625
	4	958	-386	0,52	-72,98	0,86	6	0	4	3	1	0	1	1,7667 1,9003 1,9324 2,1514 2,2441 2,2550
	5	922	-232	0,58	-62,24	0,32	6	2	1	4	0	1	0	1,7591 1,8866 2,0162 2,0256 2,1749 2,4599

Продолжение таблицы

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{iso}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_δ	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
4	1	897	-424	0,78	93,40	0,62	5	1	1	6	1	0	0	1,7599 1,8332 1,9787 2,0491 2,1970
	2	954	265	0,14	101,85	0,55	6	0	3	5	0	0	1	1,8503 1,9380 1,9567 2,0292 2,2066 2,2194
	3	1101	-170	0,9	88,89	0,80	6	0	3	4	0	0	1	1,8851 1,9057 1,9160 1,9868 2,0872 2,3360
	4	801	729	0,52	-35,56	0,95	6	2	2	4	0	1	1	1,9202 1,9322 1,9522 2,0337 2,0696 2,1691
	5	1037	-155	0,7	-112,2	0,39	6	0	3	3	0	0	1	1,9192 1,9387 1,9467 1,9584 2,0474 2,3054

Продолжение таблицы

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{iso}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_{δ}	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
5	1	913	392	0,19	37,45	0,78	5	1	1	3	0	0	0	1,8133 1,8690 1,8999 1,9203 2,3733
	2	965	172	0,37	-68,69	0,86	6	0	2	6	0	0	0	1,8912 1,9249 1,9556 1,9829 2,1321 2,1593
	3	996	194	0,95	31,62	0,94	6	2	2	5	0	1	0	1,8197 1,9014 1,9551 2,0817 2,1395 2,2506
	4	883	-212	0,27	-76,17	0,5	6	0	2	5	0	0	0	1,9210 1,9435 1,9792 1,9828 2,0124 2,2072
	5	989	-207	0,98	-46,22	0,35	6	0	3	4	0	0	0	1,8880 1,9327 1,9498 2,0065 2,0907 2,1655

Продолжение таблицы

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{iso}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_δ	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
6	1	888	209	0,59	105,66	0,31	6	1	2	4	0	0	1	1,9045 1,9130 1,9156 1,9254 2,2683 2,3348
	2	839	-577	0,61	-74,92	0,50	6	0	2	5	1	0	1	1,7940 1,9710 1,9857 2,0383 2,1628 2,2852
	3	1007	-138	0,79	82,62	0,82	6	1	1	5	0	0	0	1,9175 1,9338 1,9382 2,0149 2,0151 2,2311
	4	891	681	0,78	-73,62	0,28	6	2	2	5	0	0	1	1,7900 1,9517 1,9552 2,0533 2,1770 2,2752
	5	954	300	0,74	58,84	0,76	6	0	3	5	0	0	1	1,8266 1,8639 1,9355 1,9936 2,3315 2,4340

Продолжение таблицы

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{iso}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_{δ}	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
7	1	973	-187	0,91	103,43	0,87	6	0	4	3	0	0	1	1,8061 1,9222 1,9635 2,0670 2,1330 2,3217
	2	872	-265	0,64	-85,46	0,43	5	2	1	3	1	1	0	1,7548 1,8981 1,9872 2,0477 2,3631
	3	859	253	0,67	103,77	0,76	6	0	1	6	0	0	0	1,8920 1,9379 1,9683 1,9918 2,0432 2,2820
	4	995	226	0,19	99,08	0,37	6	1	1	5	0	0	0	1,8954 1,9127 1,9425 1,9450 2,1892 2,2074
	5	989	-322	0,73	-66,25	0,8	6	0	2	5	1	0	1	1,7485 1,8961 1,9223 2,1772 2,2668 2,3921

Окончание таблицы

Номер кластера	Номер атома	$-\delta_{iso}$, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	η_δ	C_Q , МГц	η_Q	Координационное число	Число связей			Наличие связи Nb=O	Наличие ребра		Длины связей
								Nb-O-Al	Nb-O-Nb	Nb-O-H		Nb Al	Nb Nb	
8	1	1058	281	0,38	-56,05	0,76	6	2	1	6	0	1	0	1,8305 1,8673 1,9104 2,1167 2,2118 2,2512
	2	1022	-206	0,58	-68,87	0,78	6	0	2	6	0	0	0	1,9112 1,9120 1,9682 2,0084 2,0470 2,1559
	3	914	-173	0,86	101,52	0,62	6	2	2	4	0	1	0	1,8113 1,9052 1,9207 1,9981 2,2908 2,3803
	4	615	452	0,51	92,84	0,84	6	0	2	6	0	0	0	1,9555 1,9772 1,9851 1,9900 2,0027 2,1939
	5	822	540	0,92	-96,44	0,79	6	0	2	5	0	0	0	1,8454 1,9118 1,9680 2,0560 2,0687 2,3519