

Квантово-химическое моделирование адсорбционных и каталитических свойств наночастиц золота в кластерном подходе*

Д.А. Пичугина, С.А. Николаев, Н.Е. Кузьменко

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

В работе изложены основные результаты исследования методом функционала плотности взаимодействия водорода с кластерами золота различного состава, строения и заряда. Показано, что для диссоциации водорода на кластерах необходимо наличие атомов металла с координационным числом четыре, нежесткая структура и положительный заряд. Исследование каталитических свойств наночастиц золота проведено на примере селективного гидрирования ацетилена (C_2H_2) в этилен (C_2H_4). Установлено, что все стадии процесса имеют низкие энергии активации. Обобщение данных, полученных по разработанной методике моделирования каталитических реакций, позволило сформулировать рекомендации к направленному дизайну активных катализаторов парциального гидрирования ацетилена.

1. Введение

Значительный прогресс в разработке квантово-химических методов и программного обеспечения, а также развитие вычислительной техники обеспечили применение компьютерного моделирования в различных областях химии [1,2]. Особый интерес представляет исследование механизмов каталитических реакций с применением суперкомпьютеров, позволяющее за относительно небольшое время осуществлять скрининг веществ по их каталитическим свойствам, исследовать дорогостоящие или опасные соединения. Данные, полученные в ходе суперкомпьютерного расчета, все чаще используются для направленного дизайна инновационных каталитических систем [3-6].

Гетерогенный катализатор, чаще всего представляющий собой частицы металла, закрепленные на поверхности оксидного носителя, является сложным объектом для теоретических расчетов в силу неоднородности. В первом приближении можно представить наиболее важный участок поверхности катализатора (активный центр) кластером металла, не принимая во внимание носитель. Основным аспектом при этом является выбор модели, которая должна адекватно описывать строение активного центра катализатора.

Среди атомных кластеров металлов малые кластеры золота занимают особое положение [7]. Химия кластерных соединений золота имеет длительную историю исследования, и в настоящий момент переживает бурное развитие. Актуальность исследования свойств наночастиц золота связана с их применением в катализе [8, 9]. Несколько десятилетий назад профессором М.Харутой была открыта низкотемпературная каталитическая активность наночастиц золота, нанесенных на оксидный носитель, в реакции окисления СО [10]. В настоящий момент круг реакций, катализируемых наночастицами золота, сильно расширился и охватывает практически все области органического синтеза, нефтехимии и зеленой химии. Причину активности гетерогенных катализаторов, содержащих наночастицы золота, долгое время не удавалось объяснить. Согласно последним предположениям, наибольший вклад в активность золотосодержащих композитов вносят именно малоатомные кластеры, содержащие от 10 до 20 атомов металла и образующиеся на поверхности гетерогенного катализатора наряду с частицами более крупного размера [11-13]. Так при исследовании систем Au_n/FeO_x установлено, что наибольший вклад в каталитическую активность в реакции окисления СО вносят атомные частицы Au_{10} [13]. Данные результаты обосновывают использование кластера золота небольшого размера в качестве модели активного центра золотосодержащего катализатора.

* Работа поддержана грантами РФФИ № 13-03-00320 и № 14-01-00310, Ведущей научной школой РФ 3171.2014.3.

Вычислительные методы и методы квантовой химии внесли существенный вклад в определение структуры кластеров золота [14]. Для Au_n характерен «магический» состав: кластеры, содержащие определенное число атомов, демонстрируют высокую устойчивость. В модели сферической электронной оболочки стабильны кластеры состава 8, 18, 20, 34, 40 и т.д. Дополнительной устойчивостью обладают кластеры, имеющие структуру симметричного полиэдра (тетраэдр, икосаэдр, додекаэдр и др.). Плоские структуры малых Au_n ($n < 12$) образованы плотноупакованными гексагональными фрагментами, а объемные кластеры имеют структуру слегка измененных фрагментов ГЦК решетки металла. Стремление к плоской структуре не характерно для кластеров переходных металлов и является следствием значительных релятивистских эффектов золота, вызывающих в малых Au_n увеличение s-d гибридизации, существенное перекрывание d-орбиталей и сокращение расстояний Au-Au [15]. Состав нейтрального кластера, для которого происходит переход от 2D- к 3D-структурам, точно не известен [16]. Сложности в установлении строения Au_n ($n=11-15$) связаны с наличием большого числа изомеров для каждого n , расчет структуры которых целесообразно проводить с применением суперкомпьютерных технологий. Так расчет методом DFT/PBE 26 изомеров Au_{12} показал, что разница между 2D и 3D изомерами очень мала и составляет 32 кДж/моль. Можно ожидать, что кластер будет легко изменять свою форму при взаимодействии с реагентами.

Кластер Au_{20} являлся объектом многих теоретических исследований [17, 18]. Высокое значение разницы энергии ВЗМО-НСМО, равное 1.77 эВ, свидетельствует о высокой стабильности кластера, что не удивительно, так как кластер содержит магическое число атомов и имеет высокий тип симметрии. Грани кластера являются фрагментами ГЦК решетки металлического золота, следовательно, атомы металла, расположенные на грани могут являться моделями центров, расположенных на плоских фрагментах частицы, а вершинные и реберные атомы моделируют атомы с низким координационным числом. Благодаря этому кластер Au_{20} является популярной моделью для исследования структурных эффектов в каталитических и адсорбционных процессах [19, 20].

Наночастицы золота являются катализаторами парциального окисления ацетилена (C_2H_2) до этилена (C_2H_4) [21, 22]. Практическая значимость данного процесса обусловлена созданием каталитических систем очистки этиленовой фракции от примесей ацетилена, низкая концентрация которого отравляет катализаторы полимеризации [23]. Традиционно катализаторами гидрирования непредельных углеводородов являются системы на основе палладия, нанесенного на оксид алюминия [24]. Недостатком этих систем является полное гидрирование C_2H_2 до C_2H_6 и образование продуктов олигомеризации, так называемого «зеленого масла» [25]. Таким образом, важным свойством катализатора в парциальном гидрировании C_2H_2 наряду с *активностью* является *селективность*, при высоком значении которой наблюдается значительное содержание C_2H_4 в смеси продуктов реакции.

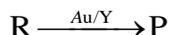
С привлечением методов квантовой химии было показано, что селективность наночастиц золота в парциальном гидрировании ацетилена в первую очередь определяется соотношением теплот адсорбции ацетилена и этилена на активном центре катализатора [20]. Методом функционала плотности изучено взаимодействие C_2H_2 и C_2H_4 с Au_n ($n = 10, 12, 20$) плоского (2D) и объемного (3D) строения. Показано, что при координации углеводорода на вершинах, ребрах и фрагментах Au_3 образуются комплексы π -, ди- σ - или μ -типа соответственно ($C_2H_2^*$). Образованию μ -комплекса способствует динамичная структура поверхности и наличие особых структурных фрагментов Au_3 в составе активного центра. Предсказано, что наибольшая селективность в адсорбции ацетилена достигается на кластерах Au_{12} (3D) и Au_{20} (2D). Не удивительно, что наночастицы золота в селективном гидрировании алкинов проявляют ярко выраженный размерный эффект: селективность катализатора значительно увеличивается при уменьшении размера частиц золота до 3 нм [26].

Активность наночастиц золота в парциальном окислении ацетилена определяется адсорбцией и активацией молекулярного водорода (H_2) и скоростью гидрирования $C_2H_2^*$ до C_2H_4 . Теоретические исследования, позволяющие установить зависимость теплоты адсорбции H_2 от строения и заряда активного центра золотосодержащего катализатора к настоящему моменту не проведены. Так же отсутствуют кинетические и термодинамические данные о стадиях гидрирования $C_2H_2^*$ в $C_2H_4^*$ на Au_{12} (3D), для которого была предсказана высокая селективность на основе соотношения теплот адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 [20].

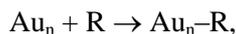
В работе представлены результаты реализации кластерного подхода на суперкомпьютерном комплексе МГУ для исследования каталитических свойств наночастиц золота, а именно для установления влияния строения и заряда кластера золота на ключевую стадию, определяющую активность этих кластеров в парциальном гидрировании C_2H_2 , активацию водорода. Рассмотрено взаимодействие водорода с кластерами Au_8 , Au_{12} , Au_{12}^- , Au_{12}^+ , Au_{20} , являющиеся моделями структурных элементов малых частиц золота, иммобилизованных на поверхности носителя. С целью установления строения активного центра наночастиц золота в селективном гидрировании C_2H_2 до C_2H_4 проведено сопоставление рассчитанных значений энергии связи в Au_nH_2 и энергии активации диссоциации H_2 со строением и зарядом кластера. Построение сечения поверхности потенциальной энергии для стадии $C_2H_2^* \rightarrow C_2H_4^*$ и определение строения и энергии соответствующего переходного состояния (TS) позволило рассчитать кинетические и термодинамические параметры стадии образования C_2H_4 .

2. Методическая и расчетная часть

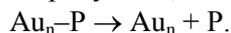
Каталитическая реакция превращения газообразного вещества R в газообразный продукт P, протекающая на катализаторе Au/Y:



исследовалась в кластерном подходе (рис. 1). На поверхности катализатора был выделен фрагмент, моделирующий активный центр и представляющий кластер определенного состава, строения и заряда (Au_n). Первая стадия реакции (стадия «а», рис. 1), включающая адсорбцию и активацию R на поверхности катализатора, рассматривалась как элементарный процесс взаимодействия:



а заключительная стадия «в» (десорбция продукта P) – как процесс распада комплекса Au_n-P :



Совокупность стадий реакции описывалась простыми реакциями превращения комплексов Au_n-R в Au_n-P через возможные интермедиаты I и переходные состояния (TS) (стадия «б», рис. 1). Термодинамические и кинетические параметры стадий определялись на основе расчета полной энергии Au_n , P, R, Au_n-P , Au_n-R , I, TS.

Было исследовано взаимодействие H_2 с Au_8^q (2D), Au_{12}^q (2D), Au_{12}^q (3D), Au_{20} (3D) ($q=\pm 1, 0$), включающее последовательное образование комплексов Au_nH_2 (молекулярная адсорбция) и HAu_nH (диссоциативная адсорбция):



Конкретная цель заключалась в установлении зависимости изменения энергий стадий (ΔE_1 , ΔE_2) и энергии активации диссоциации H_2 (E_a) от строения, состава и заряда кластера.

Для исследованных кластеров золота были рассчитаны параметры, определяющие стабильность (относительная энергия, энергия связи, приходящаяся на один атом, разница энергии высшей заполненной и низшей свободной молекулярными орбиталями). Стабильность кластера Au_n оценивали на основании разности в полных энергиях 3D и 2D изомеров (E_{3D-2D}) [20], энергии связи, приходящейся на один атом в кластере (E_{cb}), и разности в энергии между низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) (E_g).

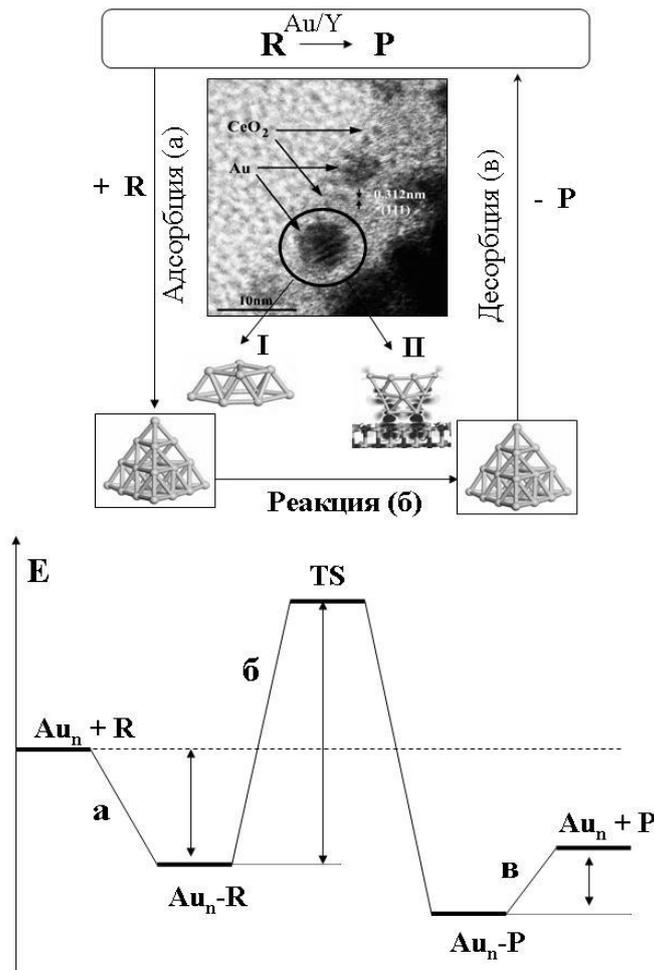


Рис. 1. Общая схема теоретического моделирования каталитической реакции $P \rightarrow R$ на катализаторе Au/Y (Y – носитель) в рамках кластерного подхода.

Оптимизация структур и расчет энергии в кластерном подходе проводился методом ТФП с неэмпирическим локальным функционалом [27]. Учет релятивистских эффектов золота был проведен в рамках полноэлектронного расчета в скалярно-релятивистском приближении, основанном на полном четырех компонентном одноэлектронном уравнении Дирака без учета спин-орбитального взаимодействия. Для большой компоненты биспинора использовался оптимизированный по энергии расширенный базисный набор гауссового типа, для малой компоненты биспинора использовался соответствующий кинетически сбалансированный базисный набор: Au [30s29p20d14f/8s7p5d2f], C [10s7p3d/3s2p1d], H [6s2p/2s1p] [28]. Данный квантово-химический метод успешно ранее применялся в нашей научной группе для моделирования строения и свойств кластеров золота [19, 20, 29, 30].

Оптимизация структуры и расчет энергии участников реакции были проведены в программе «Природа» [31]. Входными параметрами являлись координаты атомов, заряд и мультиплетность молекулы, требуемое значение градиента энергии (10^{-5}), используемый функционал плотности (PBE), критерий сходимости уравнений самосогласованного поля (10^{-6}), точность численного интегрирования (10^{-8}), количество шагов оптимизации (200), а также тип задачи. Начальное приближение структуры переходного состояния задавалось на основе исходного соединения или продукта стадии. Для предполагаемой структуры TS была рассчитана матрица вторых производных энергии по координатам ядер (тип задачи «Hessian»). Далее была выбрана частота колебаний, соответствующая координате реакции и проведена оптимизация ПС. Идентификацию ПС проводили методом IRC (Intrinsic Reaction Coordinate). Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютерном комплексе МГУ имени М.В. Ломоносова [32].

3. Обсуждение результатов

3.1. Образование и строение комплексов Au_8H_2 и HAu_8H

С целью установления формы существования водорода на Au_8 было рассмотрено образование различных изомеров Au_8H_2 в синглетном электронном состоянии, так как согласно литературным данным основное состояние Au_nH_2 при четных значениях n является синглетным [33]. Комплексы Au_8H_2 различались ориентацией молекулы водорода относительно неэквивалентных атомов кластера. В ходе расчетов установлено, что молекула водорода наиболее прочно связывается с атомом золота, обладающим наиболее низким координационным числом (рис. 2, Au_8H_2_1). Это связано с нуклеофильными свойствами H_2 и локализацией положительного заряда по периметру кластера. В комплексе Au_8H_2_1 сохраняется плоская структура кластера, а связь Н–Н расположена перпендикулярно этой плоскости. Подобные структуры комплексов предсказаны для Au_6H_2 [34]. Удлинение расстояния Н–Н в Au_8H_2_1 по сравнению с изолированной молекулой H_2 составило 9.4 %, что свидетельствует о слабой активации. Расчет атомных зарядов выявил смещение электронной плотности от водорода на кластер. Суммарный положительный заряд на атомах водорода составил $+0.05e$. Значение $\Delta E_1(\text{Au}_8\text{H}_2)$, рассчитанное по формуле (2.5), составляет -23 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными, рассчитанными для кластера Au_8 в других работах: -29 кДж/моль [34], -25 кДж/моль [35].

Кроме комплексов, содержащих молекулярно адсорбированный водород, был проведен расчет структуры и энергии двух комплексов HAu_8H , содержащих атомарный водород: Au_8H_2_2 и Au_8H_2_3 (рис. 2). В Au_8H_2_2 атомы водорода связаны с одним общим атомом золота, а в Au_8H_2_3 с разными атомами. В обоих комплексах атомы водорода расположены в плоскости кластера, структура которого остается плоской. В Au_8H_2_3 строение Au_8 значительно изменяется, в следствие энергия Au_8H_2_3 на 17 кДж/моль выше, чем энергия Au_8H_2_2 . Высокая электронная стабильность Au_8H_2_2 подтверждается рассчитанным значением разницы энергии ВЗМО–НСМО, равным 134 кДж/моль. Изменение энергии при образовании комплекса Au_8H_2_2 из Au_8 и H_2 составляет -62 кДж/моль. Это значение хорошо согласуется со значениями энергии диссоциативной адсорбции водорода (-66 кДж/моль), рассчитанным в работе [35].

Так как энергия комплекса Au_8H_2_2 на 39 кДж/моль ниже энергии Au_8H_2_1 , с термодинамической точки зрения процесс диссоциации H_2 на Au_8 возможен. Для оценки E_a диссоциации H_2 на кластере Au_8 был проведен поиск переходного состояния, соответствующий этому процессу. Найденное переходное состояние $\text{TS}_{1,2}\text{-Au}_8\text{H}_2$ соответствует высокому значению энергии активации (77 кДж/моль), что говорит о медленном протекании диссоциации H_2 . Высокий барьер, по-видимому, связан с изменением связи Au-H_2 при переходе от Au_8H_2_1 к Au_8H_2_2 : образование связи в комплексе Au_8H_2_1 осуществляется за счет переноса электронов с молекулы водорода на кластер золота, в комплексе Au_8H_2_2 – за счет переноса электронов с кластера на водород. Высокий барьер активации диссоциации H_2 был также для других кластеров золота [36, 37].

Перемещение атома водорода по кластеру Au_8 (стадия $\text{Au}_8\text{H}_2_2 \rightarrow \text{Au}_8\text{H}_2_3$) требует изменения структуры самого кластера (рис. 2). Энергетический барьер данной стадии незначительный (19 кДж/моль), но процесс является эндотермическим. Благодаря запасу энергии, которой обладает реакционная система, этот процесс возможен. Последующая миграция водорода также происходит с поглощением энергии, но к тому же, требует преодоления более высокого барьера в 59 кДж/моль. Таким образом, миграция $\text{H}_{(s)}$ на кластере Au_8 будет проходить медленно и обратимо.

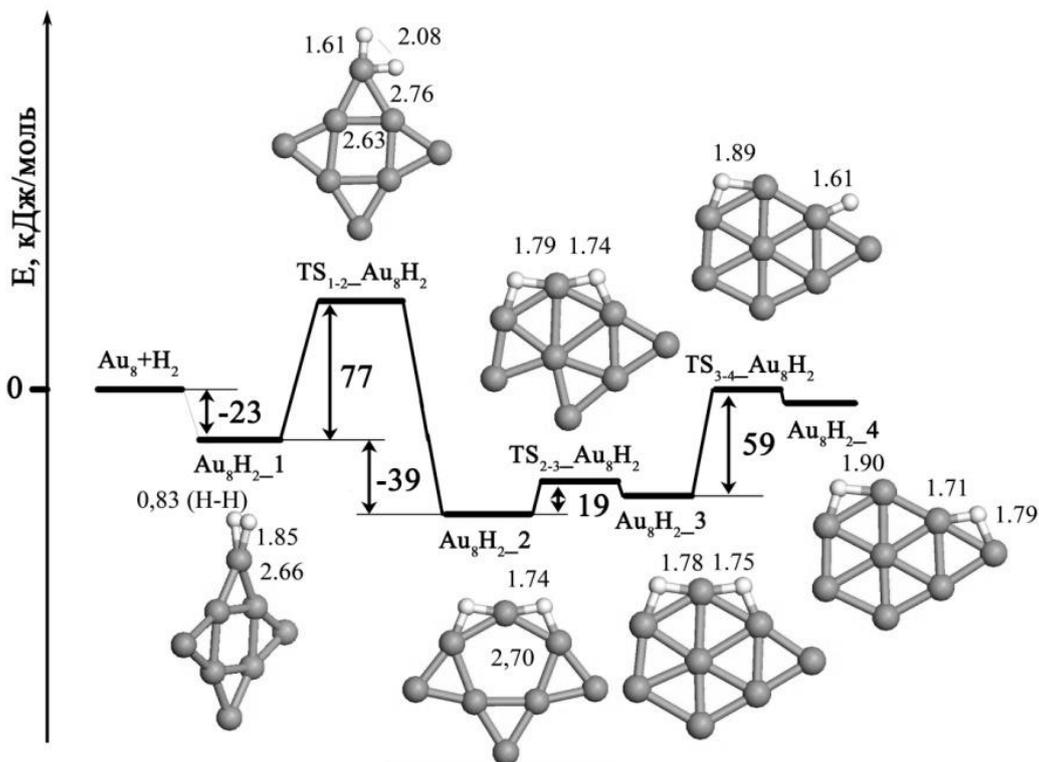


Рис. 2. Энергетическая диаграмма взаимодействия H_2 с Au_8 : образование комплексов Au_8H_{2-1} и Au_8H_{2-2} , содержащих молекулярно связанный и атомарный водород соответственно; миграция атома Н по стороне кластера. Межатомные расстояния приведены в Å.

3.2. Взаимодействие H_2 с 2D и 3D изомерами Au_{12}

Основываясь на полученных данных по взаимодействию водорода с Au_8 , а также литературных данных [38, 39], при оптимизации комплексов $Au_{12}H_2$ рассматривалась координация H_2 только на низко-координированных атомах кластера, имеющих координационное число три для 2D изомера и четыре для 3D изомера. В оптимизированном комплексе $Au_{12}H_2$ (2D) молекула водорода располагается симметрично относительно атома золота, и под некоторым углом к периметру кластера в $Au_{12}H_2$ (3D). Рассчитанные значения ΔE_1 равны 11 и 10 кДж/моль для 2D и 3D изомера соответственно, что косвенно свидетельствует о слабой активации H_2 на исследуемых кластерах. Диссоциация водорода на 2D изомере осуществляется через два переходных состояния. Первое переходное состояние является симметричным и характеризуется коротким расстоянием $R_{H-H} = 1.57$ Å; второе переходное состояние несимметрично и $R_{H-H} = 2.17$ Å. Двух барьерный тип энергетический профиль для диссоциации водорода на Au_{12} (2D) согласуется профилем, определенным методом CCSD(T), для диссоциации H_2 на Au_3 [40].

В $Au_{12}H_2$ (3D) разрыв связи Н–Н осуществляется через одно симметричное переходное состояние при снижении энергии активации до 24 кДж/моль. Образующийся комплекс $HAu_{12}H$ (3D) содержит цепочечные фрагменты Au–H–Au–H. Комплексы HAu_nH , содержащие подобные фрагменты, обладают повышенной устойчивостью, если входящий в состав фрагмента атом золота имеет координационное число четыре [39]. Именно такое координационное число имеет атом золота в $HAu_{12}H$, с которым связаны атомы водорода. Этим и объясняется высокая стабильность $HAu_{12}H$ (3D), $\Delta E_2 = 70$ кДж/моль. Большее значение ΔE_2 и меньшее значение E_a , рассчитанное для диссоциации водорода на 3D изомере по сравнению с 2D изомером, позволяет предположить, что кластеры, имеющие 3D строение, будут более активны в отношении диссоциации водорода, чем кластеры, имеющие 2D строение.

3.3. Взаимодействие H_2 с тетраэдрическим Au_{20} .

Как показало исследование взаимодействия и диссоциации молекулярного водорода на Au_{12} , образованию атомарного водорода способствует 3D структура кластера. Причем, стабильность образующихся комплексов $HAu_{12}H$ зависит от координационного числа атома золота, с которым связаны атомы водорода. Для установления зависимости энергии активации разрыва связи Н-Н в Au_nH_2 и стабильности образующихся HAu_nH от координационного числа атома золота, участвующего в этом процессе, исследовано взаимодействие H_2 и последующая диссоциация на атомах золота кластера Au_{20} , имеющих разное координационное число. В качестве возможных активных центров рассмотрен атом золота на вершине $Au^{(1)}$, ребре $Au^{(2)}$ и грани кластера $Au^{(3)}$. Изменение энергии при взаимодействии H_2 с атомами $Au^{(1)}$, $Au^{(2)}$, $Au^{(3)}$ при образовании $Au_{20}H_{2-i}$ и $HAu_{20}H_i$ через переходные состояния $ПС_i$ ($i = 1, 2, 3$) показано на рис. 3.

Из всех возможных центров связывания водорода наиболее предпочтительным является атом золота, образующий вершину кластера. Для этого случая рассчитанное значение ΔE_1 имеет небольшую отрицательную величину. Два других комплекса $Au_{20}H_{2-2}$ и $Au_{20}H_{2-3}$ характеризуются положительным значением ΔE_1 , что свидетельствует о десорбции H_2 от атомов золота, образующих ребра и грани кластера. Таким образом, единственно возможными центрами связывания H_2 на Au_{20} являются атомы золота, расположенные в вершине кластера. Не смотря на небольшой выигрыш в энергии при диссоциации Н-Н в $Au_{20}H_{2-1}$, энергия активации этого процесса значительная и составляет 116 кДж/моль. Высокий барьер диссоциации водорода на вершинном атоме золота кластера Au_{20} является следствием искажения структуры кластера в переходном состоянии. Как отмечалось, кластер Au_{20} обладает жесткой структурой, замкнутой электронной оболочкой [20], поэтому его низкая реакционная способность по отношению к водороду не удивительно. Вследствие высокого энергетического барьера диссоциация водорода в $Au_{20}H_{2-1}$ возможна при нагревании, что согласуется с данными работ, показывающих необходимость высоких температур для проведения реакций гидрирования на кластерах золота. С другой стороны, рекомбинация водорода по стадии $HAu_{20}H_1 \rightarrow Au_{20}H_{2-1}$ также возможна при нагревании в силу малого значения ΔE_2 . Небольшие значения энергии связи H_2 с Au_{20} будут приводить к обратимой адсорбции водорода на этом кластере. Известно, что сорбция водорода на поверхности золота носит обратимый характер [41], так энергия адсорбции H_2 на $Au(111)$ и $Au(100)$ составляет менее 2 кДж/моль [42].

3.4. Структурные и зарядовые эффекты кластеров золота при адсорбции водорода

Рассчитанные значения ΔE_1 , ΔE_2 и E_a для разных по свойствам кластеров золота сопоставлены в таблице 1. Среди рассмотренных нейтральных Au_8 , Au_{12} и Au_{20} максимальное значение энергии адсорбции, при которой сохраняется связь Н-Н, наблюдается для Au_8 . С увеличением размера кластера до Au_{20} значение ΔE_1 уменьшается до 1 кДж/моль. Аналогичная тенденция уменьшения энергии молекулярной адсорбции H_2 на Au_n при увеличении n была обнаружена при сопоставлении данных, полученных в работах [34-37, 39-43] (таблица 1).

Максимальное значение энергии диссоциативной адсорбции получено для 3D изомера Au_{12} . Для этого же кластера наблюдается наименьшее E_a . Значения энергии активации диссоциации H_2 , рассчитанные на Au_{12} (2D) и Au_{12} (3D), согласуются с энергией активации (36.4 ± 0.2 кДж/моль), определенной по уравнению Аррениуса на основании измеренных скоростей реакции обмена в газовой смеси H_2 - D_2 в системе $Au/TiO_2(110)$ при температуре $350 \div 450$ К [44]. Рассчитанные значения энергии активации также хорошо согласуются с результатами расчета для системы $Au_{\text{стержень}}/TiO_2$ (метод DFT/PW91/PAW), 36 кДж/моль [45]. Причина высокой активности 3D изомера Au_{12} в образовании $H_{(s)}$ обусловлена участием атомов золота, имеющих координационное число четыре, в образовании цепочечных фрагментов -Н-Аu-Н-Аu- в комплексе $HAu_{12}H$. Кроме того, среди рассмотренных кластеров, Au_{12} (3D) обладает наименьшим значением ВЗМО-НСМО (0.91 эВ) и динамической структурой. Нежесткая структура кластеров золота способствует диссоциации водорода; так на кластере Au_{32} , имеющим аморфную структуру, водород адсорбируется со значительной энергией адсорбции, равной 94.5

кДж/моль [46]. Таким образом, причинами низкой энергии активации разрыва связи Н-Н в Au_{12}H_2 (3D) является наличие атомов золота с координационным числом четыре и нежесткая структура кластера.

Заряд кластера значительно влияет на величины ΔE_1 , ΔE_2 и E_a (таблица 1). С анионными кластерами Au_8^- и Au_{12}^- (2D) водород не образует устойчивого комплекса ($\Delta E_1 > 0$), что связано с высоким значением сродства к электрону Au_n^- . Хотя стоит отметить снижение E_a в случае анионных кластеров по сравнению с нейтральными аналогами. Наибольшая активация водорода, следующая из значительных величин ΔE_1 , ΔE_2 и малых E_a , характерна для катионных кластеров, а именно Au_{12}^+ (3D). Не удивительно, что в работе [47] рассматривали ионы Au^{3+} как возможные активные центры образования $\text{H}_{(s)}$ на поверхности золотосодержащего катализатора.

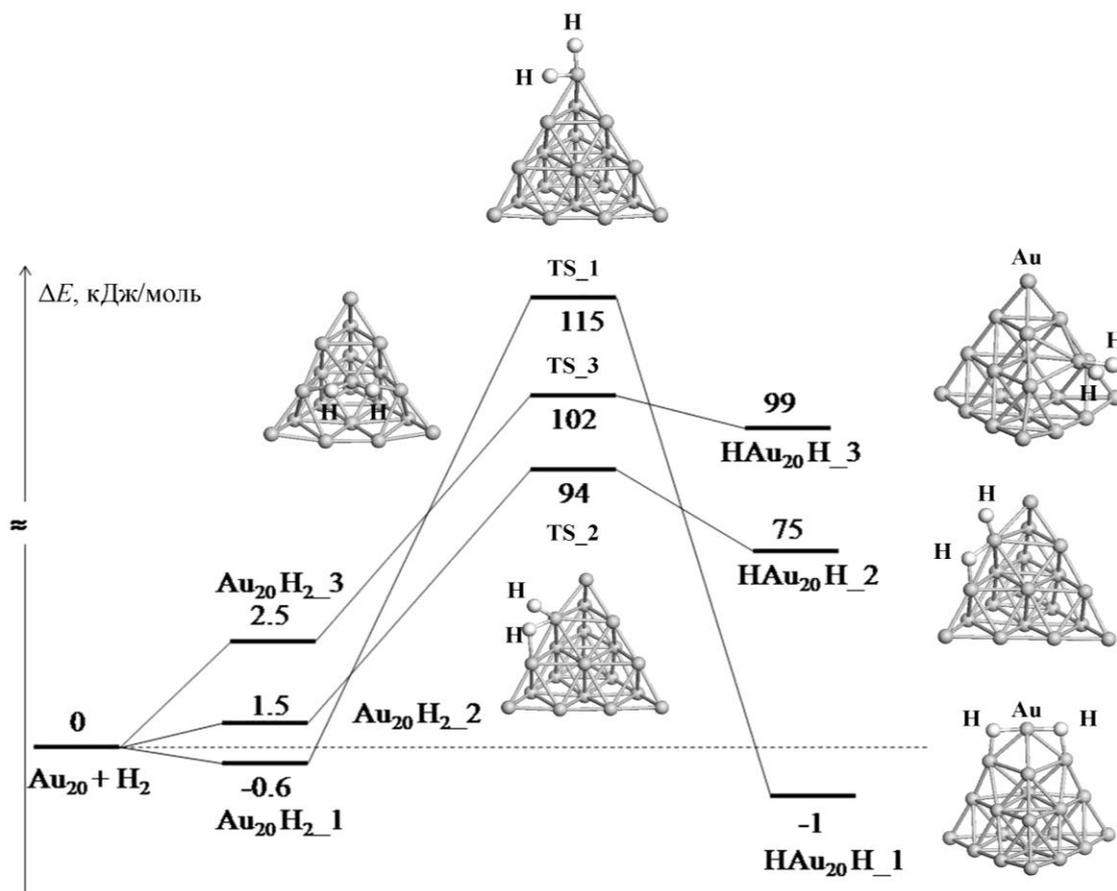


Рис. 3. Изменение энергии при взаимодействии H_2 с Au_{20} при координации водорода по атомам золота в вершине (1), на ребре (2) и на грани (3) кластера.

Таблица 1. Рассчитанные значения изменения энергии в стадиях (10) и (11) (ΔE_1 , ΔE_2 , кДж/моль) и энергии активации в стадии (1) (E_a , кДж/моль) для Au_n^q ($n=8, 12, 20$; $q=\pm 1, 0$).

Au_n	Au_8 (2D)	Au_{12} (2D)	Au_{12} (3D)	Au_{20} (3D)		
				вершина	ребро	грань
ΔE_1	-23	-11	-10	-1	1	3
ΔE_2	-62	-25	-80	-1	75	99
E_a	77	34	25	116	93	100

Au_n	Au_8^- (2D)	Au_8^+ (2D)	Au_{12}^- (2D)	Au_{12}^+ (2D)	Au_{12}^- (3D)	Au_{12}^+ (3D)
ΔE_1	7	-42	5	-37	-1	-25
ΔE_2	-42	-69	-7	-64	-44	-75
E_a	34	74	29	30	32	26

3.5. Моделирование стадии гидрирования $C_2H_2^*$ в C_2H_4 на Au_{12} (3D)

Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии при гидрировании $C_2H_2^*$ в C_2H_4 на Au_{12} (3D) приведена на рисунке 4. Реакция проходит в несколько стадий из комплекса $\mu-C_2H_2Au_{12}$. Образующие в результате диссоциации H_2 атомы водорода должны подойти к адсорбированной молекуле $C_2H_2^*$. Далее через невысокий барьер, равный 5 ккал/моль, происходит образование промежуточного соединения $*CH=CH_2$. Присоединение второй частицы H^* к $*CH=CH_2$ приводит к образованию $C_2H_4^*$ через невысокий активационный барьер, 3 ккал/моль. Таким образом, при наличии на кластере активных частиц H^* можно ожидать быстрое гидрирование ацетилена в этилен.

Известно, что в реальных частицах количество реберных и угловых фрагментов возрастает при уменьшении размера частиц, поэтому следует ожидать высокую селективность в гидрировании у частиц золота малого размера. Данное предположение согласуется с результатами работ [26]. Авторами [26] показано, что при уменьшении размера частиц золота от 8 до 2.5 нм селективность гидрирования увеличивается в 20 раз. Повышение числа координационно-ненасыщенных атомов в частице можно достичь путем допирования золота оксидом второго металла. Этот случай реализуется для высокоселективных катализаторов гидрирования ацетилена в этилен на основе Au-NiO [48].

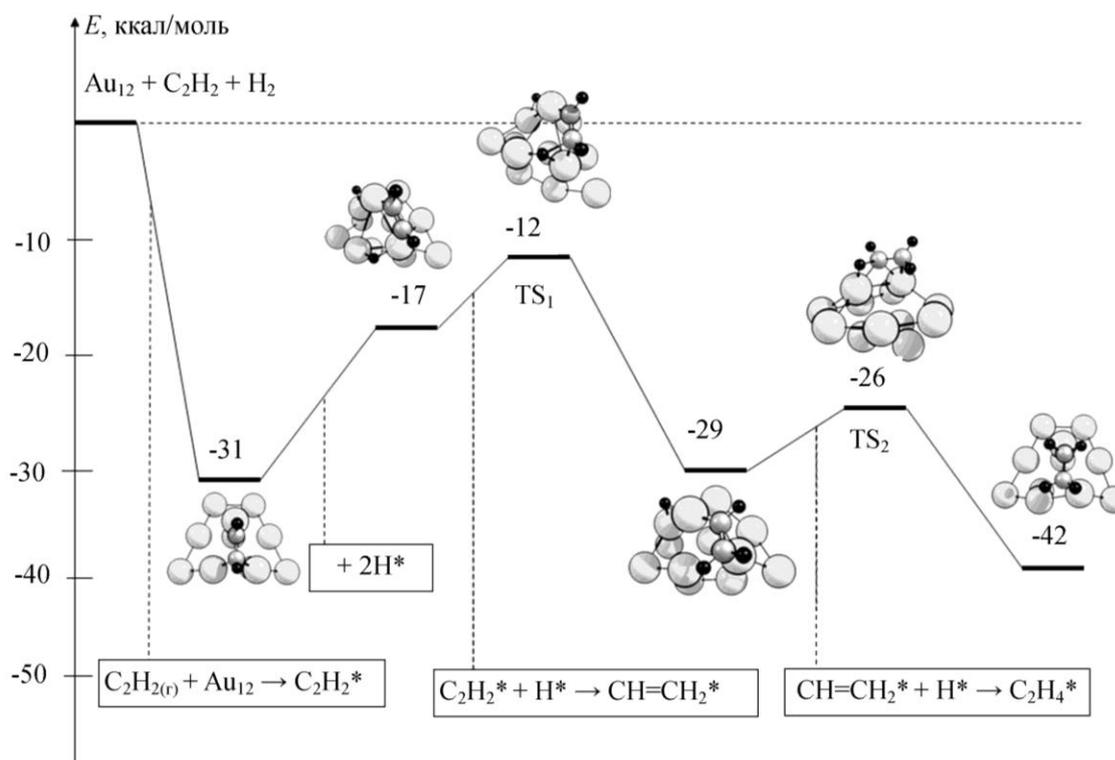


Рис. 4. Изменение энергии при гидрировании C_2H_2 в C_2H_4 на кластере Au_{12} (3D) и структуры соответствующих исходных веществ, продуктов, интермедиатов и переходных состояний (ПС₁ и ПС₂).

4. Выводы

Предложена методика суперкомпьютерного моделирования механизмов каталитических реакций с участием наночастиц золота и опробована в исследовании строения активного центра кластеров золота в парциальном гидрировании ацетилена. Методика основана на кластерном приближении и позволят с высокой точностью определять адсорбционные и каталитические свойства кластеров золота с учетом релятивистских эффектов.

Расчет и сопоставление изменения энергии при образовании Au_nH_2 (ΔE_1), HAu_nH (ΔE_2) ($n=8, 12, 20$) и энергии активации диссоциации H_2 со строением и зарядом кластера показал, что максимальное значение энергии связи в комплексе, в котором сохраняется связь H-H, на-

блюдается для Au₈. Далее с увеличением размера кластера до Au₂₀ значение ΔE_1 уменьшается до 1 кДж/моль. Максимальное значение ΔE_2 и минимальное значение E_a характерно для 3D изомера Au₁₂. Высокая активность 3D изомера Au₁₂ в образовании H_(s) связана с образованием в комплексе H Au₁₂H с участием атомов золота с координационным числом четыре цепочечных фрагментов -H-Au-H-Au-, обладающих высокой устойчивостью. По своим свойствам кластер Au₁₂ (3D) заметно отличается от рассмотренных моделей Au₈ и Au₂₀, так как обладает наименьшим значением ВЗМО-НСМО (0.91 эВ) и динамической структурой [16, 20]. Наибольшая активация водорода характерна для Au₁₂⁺ (3D). Таким образом, для диссоциации водорода на кластерах золота для активного центра должны выполняться следующие условия: наличие атомов металла с координационным числом четыре, нежесткая структура и положительный заряд.

Все стадии гидрирования C₂H₂ на Au₁₂ (3D) имеют низкие активационные барьеры, что свидетельствует о том, что катализатор, имеющий в своем составе активные центры подобного строения, будет обладать активностью и селективностью в рассматриваемой реакции. Сделанные рекомендации по строению активного центра золотосодержащих композитов были использованы при разработке инновационных каталитических систем, которые продемонстрировали высокую активность и селективность в парциальном гидрировании алкинов [48].

Литература

1. Vlachos D.G. Multiscale Modeling for Emergent Behavior, Complexity, and Combinatorial Explosion // American Institute of Chemical Engineers Journal. 2012. Vol. 58. P. 1314–1325.
2. Ибрагимов И.М., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем: Учебное пособие. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. –384с.
3. Nørskov J. K., Bligaard T., Logadottir A., Bahn S., Hansen L. B., Bollinger M., Benggaard H., Hammer B., Slijivancanin Z., Mavrikakis M., Xu Y., Dahl S., Jacobsen C. J. H. Universality in Heterogeneous Catalysis // Journal of Catalysis. 2002. Vol. 209. P. 275–278.
4. Sabbe M. K., Reyniers M.-F., Reuter K. First-principles kinetic modeling in heterogeneous catalysis: an industrial perspective on best-practice, gaps and needs // Catal. Sci. Technol. 2012. Vol. 2. P. 2010–2024.
5. Lopez N., Almora-Barrios N., Carchini G., Błonski P., Bellarosa L., Garcia-Muelas R., Novell-Leruth G., Garcia-Mota M. State-of-the-art and challenges in theoretical simulations of heterogeneous catalysis at the microscopic level // Catal.Sci. Technol. 2012. Vol. 2. P. 2405–2417.
6. Allison T.C., Tong Y.Y. J. Evaluation of methods to predict reactivity of gold nanoparticles // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 12858–12864.
7. Jin R., Zhu Y., Qian H. Quantum-Sized Gold Nanoclusters: Bridging the Gap between Organometallics and Nanocrystals // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 6584–659.
8. McEwana L., Juliusa M., Roberts S., Fletcher J.C.Q. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions // Gold Bulletin. 2010. Vol.43, No. 4. P. 298–306.
9. Bond G.C., Louis C., Thompson D.T. Catalysis by Gold. Imperial College Press. 2007. P. 366.
10. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C // Chem. Lett. 1987. P. 405-408.
11. Mikami Y., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles // Catal. Sci. Technol. 2013. Vol. 3. P. 58–69.
12. Anderson D. P., Alvino J. F., Gentleman A., Al Qahtani H., Thomsen L., Polson M. I. J., Metha G. F., Golovko V. B., Andersson G. G. Chemically-synthesised, atomically-precise gold clusters deposited and activated on titania // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 3917-3929.
13. Herzing A.A., Kiely C.J., Carley A.F., Landon P., Hutchings G.J. Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation // SCIENCE. 2008. Vol. 321, No. 5. P. 1331–1335.

14. Häkkinen H. Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 1847–1859.
15. Schwerdtfeger P. Relativistic effects in properties of gold // *Heteroatom Chemistry*. 2002. Vol. 13. P. 578-584.
16. Mukhamedzyanova D.F., Ratmanova N.K., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. A structural and stability evaluation of Au₁₂ from an isolated cluster to the deposited material // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 11507–11518.
17. Molina L.M., Hammer B. The activity of the tetrahedral Au₂₀ cluster: charging and impurity effects // *J. Catal.* 2005. Vol. 233. P. 399–404.
18. Wang Z. W., Palmer R. E. Direct atomic imaging and dynamical fluctuations of the tetrahedral Au₂₀ cluster // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 4947–4951.
19. Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А., Ланина К.С., Васильков А.Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А.В. Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование // *Журнал физической химии*, 2010. Vol. 84, No. 12. P. 2133–2142.
20. Пичугина Д. А., Николаев С. А., Мухамедзянова Д. Ф., Кузьменко Н. Е. Квантово-химическое моделирование адсорбции этилена и ацетилена на кластерах золота // *Журнал физической химии*. 2014. Vol. 88. P. 991–998.
21. Nikolaev S.A., Smirnov V.V. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // *Catal. Today*. 2009. Vol. 147. P. S336–S341.
22. Sarkany A. Acetylene hydrogenation on SiO₂ supported gold nanoparticles // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. Vol. 96. P. 43–54.
23. Derrien M.L. Catalytic Hydrogenation // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, ed. L. Červený, Elsevier, Amsterdam. 1986. 27. P. 613.
24. Bond G.C. Metal-catalyzed reactions of hydrocarbons, fundamental and applied catalysis series. Springer-Verlag. New-York. 2005. P. 395–435.
25. Bridier B., López N., Pérez-Ramírez J. Molecular Understanding of Enyne Hydrogenation over Palladium and Copper Catalysts // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. P. 8412–8419.
26. Nikolaev S.A., Smirnov V.V. Selective hydrogenation of phenylacetylene on gold nanoparticles // *Gold Bull.* 2009. Vol. 42. P. 182–189.
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
28. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 416. P. 116–120.
29. Beletskaya A. V., Pichugina D. A., Shestakov A. F., Kuz'menko N. E. Formation of H₂O₂ on Au₂₀ and Au₁₉Pd Clusters: Understanding the Structure Effect on the Atomic Level // *J. Phys. Chem. A*. 2013. Vol. 117. P. 6817–6826.
30. Askerka M., Pichugina D., Kuz'menko N., Shestakov A. Theoretical Prediction of S–H Bond Rupture in Methanethiol upon Interaction with Gold // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116. P. 7686–7693.
31. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений. // *Изв. Ак. Наук. Сер. Хим.* 2005. No. 3. С. 804–810.
32. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V. ‘‘Lomonosov’’: supercomputing at Moscow State University, in: *Contemporary High Performance Computing: From Petascale to-*

- ward Exascale, CRC Press, Chapman & Hall/CRC Computational Science, Boca Raton, USA, 2013. P. 283–307.
33. Zhang M., He L.-M., Zhao L.-X., Feng X.-J., Cao W., Luo Y.-H. A density functional theory study of the Au₇H_n (n=1–10) clusters // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 2009. V. 911. P. 65–69.
 34. Ghebriel H.W., Kshirsagar A. Adsorption of molecular hydrogen and hydrogen sulfide on Au clusters // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126. P. 244705–244709.
 35. Lyalin A., Taketsugu T. A computational investigation of H₂ adsorption and dissociation on Au nanoparticles supported on TiO₂ surface // *Faraday Discuss.* 2011. Vol. 152. P.185–201.
 36. Kang G.-J., Chen Z.-X., Li Z., He X. A theoretical study of the effects of the charge state and size of gold clusters on the adsorption and dissociation of H₂ // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 034701–034706.
 37. Strømsnes H., Jusuf S., Schimmelpfennig B., Wahlgren U., Gropen O. A theoretical study of the chemisorption of molecular hydrogen on a seven atom gold cluster // *J. Mol. Struct.* 2001. Vol. 567. P. 137–143.
 38. Bus E., Miller J.T., van Bokhoven J.A. Hydrogen chemisorption on Al₂O₃-supported gold catalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109. P. 14581–14587.
 39. Corma A., Boronat M., Gonzalez S., Illas F. On the activation of molecular hydrogen by gold: a theoretical approximation to the nature of potential active sites // *Chem. Commun.* 2007. Vol. 32. P. 3371–3373.
 40. Varganov S.A., Olson R.M., Gordon M.S., Mills G., Metiu H. A study of the reactions of molecular hydrogen with small gold clusters // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120. P. 5169–5175.
 41. Hammer B.N., Nørskov J. K. Why gold is the noblest of all the metals // *Nature*. 1995. Vol. 376. P. 238–240.
 42. Barrio L., Liu P., Rodriguez J.A., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. A density functional theory study of the dissociation of H₂ on gold clusters: importance of fluxionality and ensemble effects // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 164715–164715.
 43. Okumura M., Kitagawa Y., Haruta M., Yamaguchi K. The interaction of neutral and charged Au clusters with O₂, CO and H₂ // *Appl. Catal. A*. 2005. Vol. 291. P. 37–44.
 44. Fujitani T., Nakamura I., Akita T., Okumura M., Haruta M. Hydrogen dissociation by gold clusters // *Angew. Chem., Int. Ed Appl. Catal. A*. 2009. Vol. 48. P. 9515–9518.
 45. Yang B., Cao X.-M., Gong X.-Q., Hu P. A density functional theory study of hydrogen dissociation and diffusion at the perimeter sites of Au/TiO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P. 3741–3745.
 46. Wang Y., Gong X. G., First-principles study of interaction of cluster Au₃₂ with CO, H₂, and O₂ // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 124703(12).
 47. Zhang X, Shi H, Xu B-Q Comparative study of Au/ZrO₂ catalysts in CO oxidation and 1,3-butadiene hydrogenation // *Catal Today*. 2007. Vol. 122. P.330–337.
 48. Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F. Sites for the selective hydrogenation of ethyne to ethane on supported NiO/Au catalysts // *Gold Bulletin*. 2012. Vol. 45. P. 221–231.

Quantum-chemical simulation of adsorption and catalytic properties of gold nanoparticles in the cluster approach

Daria Pichugina, Sergey Nikolaev and Nikolay Kuzmenko

Keywords: DFT calculation, gold clusters, hydrogen, adsorption, catalysis, hydrogenation of acetylene

The results of the theoretical simulation using density functional theory of the interaction of molecular hydrogen and gold clusters with various composition, structure and charge are presented. It is shown that the hydrogen dissociation occurs on the gold cluster if the cluster has: four-coordinated metal atoms, dynamic structure, and positive charge. The study of catalytic properties of gold nanoparticles is performed on the selective hydrogenation of acetylene (C₂H₂) to ethylene (C₂H₄) as an example. All stages have low activation energies. The recommendations about the way of increase the activity of gold based catalysts in partial acetylene hydrogenation are stated using the data obtained by the proposed approach of simulation of the catalytic reactions.