

УДК 541.183.23.001.24+546.59-128.4+547[21+31+538.7]

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В НАНОКЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА

Д.А. Пичугина, Д.Ф. Мухамедзянова, С.Н. Ланин
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
daria@phys.chem.msu.ru

Аннотация: Статья содержит результаты систематического квантово-химического исследования адсорбции и активации углеводородов различного строения на кластерах золота, изучения природы активных центров и влияния строения и зарядового состояния кластера на его реакционную способность. Установлено, что наличие центров $Au^{\delta+}$ приводит к увеличению энергии связи в $C_xH_y - Au_n$ и снижает энергию активации в аллильной изомеризации аллилбензола, катализируемой Au_n .

Ключевые слова: кластеры золота, метод функционала плотности, катализ, адсорбция, углеводороды, аллилбензол, изомеризация.

Наночастицы благородных металлов, в том числе золото, являются активными катализаторами во многих промышленно-важных реакциях [1]. Ввиду наличия наноструктурированных металлических частиц в подобных системах наблюдается зависимость свойств катализатора от размера частицы. Так, активность наночастиц золота, нанесенных на оксид алюминия, в реакции окисления СО максимальна при размере частиц 3 нм. В этих системах ярко проявляются также эффекты синергизма – резкого увеличения активности катализатора при введении в его состав другого металла, например никеля или палладия [2,3]. Наряду с традиционными физико-химическими методами исследования поверхности, которые эффективно применяются для объяснения наблюдаемых эффектов (методы спектроскопии, микроскопии, рентгеновской дифракции) в последнее время стали широко применяться теоретические подходы, базирующиеся в первую очередь на современных квантово-химических методах.

Цель применения теоретических подходов состоит в изучении природы активных центров наноструктурированных катализаторов, установлении причины их появления. Происхождение таких центров возможно связано с созданием локальных зарядов на частице, наличием атомов на поверхности с низким координационным числом, нельзя исключать и роль носителя в процессе формирования активного центра. Применение *ab initio* методов к моделированию каталитических реакций сдерживается сложностью изучаемого объекта. Известно, что реальная поверхность нанокompозита имеет неоднородное строение. Возможное решение заключается в рассмотрении структуры кластера металла, иммобилизованного на носитель. Затем, с учетом влияния носителя на структуру и заряд кластера, можно перейти к моделированию

каталитических процессов, на первой стадии которых происходит адсорбция молекулы на изолированном кластере (кластерный подход) (рис. 1) [4].

Кластерный подход основан на расчете структуры изолированного кластера в газовой фазе современными методами квантовой химии. Основными аспектами при этом являются: выбор метода расчета и модели кластера. С точки зрения квантовой химии, расчет структуры кластеров золота является трудоемкой и не простой задачей ввиду наличия большого числа электронов и проявления релятивистских эффектов [5]. В качестве модели частицы могут выступать кластеры, содержащие различное число атомов и обладающие плоской или объемной структурой (рис. 1). Взаимодействие кластера с носителем может изменить первоначально плоскую форму, а также повлиять на распределение электронной плотности. В этой связи в качестве моделей наночастиц золота можно рассматривать заряженные кластеры, в первую очередь катионные Au_n^+ .

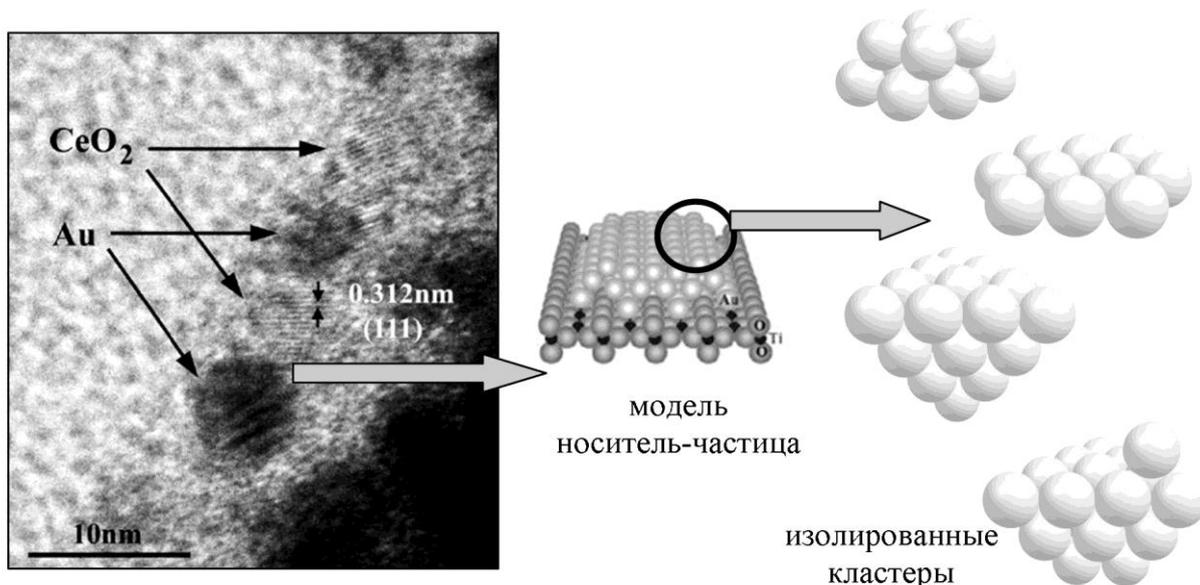


Рис. 1. Кластерный подход: от поверхности наноконкомпозита к изолированным кластерам. Оптимизированные структуры кластеров золота: объемный и плоский кластеры Au_{10} , тетраэдрический и дефектный кластеры Au_{20}

В настоящее время расчет геометрии и энергии золотосодержащих систем, содержащих более 8 атомов, за приемлемое время возможно лишь методом функционала плотности. При использовании того или иного приближения для обменно-корреляционного функционала расчет энергии основного состояния системы сводится к решению уравнений самосогласованного поля Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a^K \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r_i) - \varepsilon_{i\sigma} \right) \varphi_i(r) = 0, \quad (1)$$

где $\rho(r')$ – электронная плотность в точке r' , $\sum_a^k \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$ – описывает электростатический потенциал ядер, φ_i и ε_i – волновые функции и энергии одноэлектронных состояний, v_{xc} – обменно-корреляционный потенциал [6]. Одним из наиболее применяемых функционалов является функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhow) [7]. Учет релятивистских эффектов золота возможен в скалярно-релятивистском DFT в двухкомпонентном приближении с модифицированным гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта [8]. Все расчеты, представленные в статье, осуществлялись этим методом в квантово-химической программе Природа [9]. Расчет зарядов на атомах был проведен по схеме Хиршфельда. Тип стационарных точек ППЭ определяли из анализа матриц Гессе при аналитическом вычислении вторых производных. Энергия адсорбции E_{ad} углеводорода C_xH_y на кластере золота состава Au_n рассчитывалась по формуле:

$$E_{ad} = E(Au_n) + E(C_xH_y) - E(Au_nC_xH_y), \quad (2)$$

где $E(Au_nC_xH_y)$ – значение энергии оптимизированного комплекса Au_n –углеводород, $E(Au_n)$ и $E(C_xH_y)$ – энергии оптимизированного изолированного кластера и углеводорода соответственно.

Было проведено квантово-химическое моделирование адсорбции различных по составу и строению предельных и непредельных углеводородов на наночастицах золота. В качестве моделей были рассмотрены плоский и объемный кластер Au_{10} с общим зарядом 0 и +1. Взаимодействие этих кластеров рассматривалось с алифатическими C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_{10} , C_6H_{12} , C_6H_{14} и ароматическими $C_6H_5CH_2CH_3$, $C_6H_5CHCH_2$, C_6H_5CCN углеводородами. Были рассмотрены все возможные способы координации углеводорода относительно различных атомов в кластере.

На рис. 2 приведены рассчитанные значения энергий адсорбции углеводорода на кластерах, различающихся строением и зарядом. Видно, что наименьшие значения E_{ad} получены для алканов и наиболее легких углеводородов. Полученные значения сопоставлены с теплотами адсорбции, полученных газо-хроматографическим методом [10]. Примечательно, что увеличение степени связывания углеводорода с кластером при переходе от гексена к гексину, наблюдаемое в эксперименте, происходит только для объемного Au_{10}^+ . Возможно, подобные частицы на поверхности и являются активными центрами при активации углеводородов.

Влияние состава кластера на энергию его связи с углеводородом было рассмотрено на примере аллилбензола. По данным расчета E_{ad}

аллилбензола уменьшается от 80 до 62 кДж/моль при переходе от Au₁₀ к Au₂₀, при наличии дефекта на поверхности и заряда энергия связи увеличивается в несколько раз (для Au₂₁⁺ составляет 162 кДж/моль). Анализ молекулярных орбиталей кластера Au₂₁⁺ показал, что наиболее активен в адсорбции атом, моделирующий дефект поверхности, на котором, по данным расчета, сосредоточен максимальный положительный заряд.

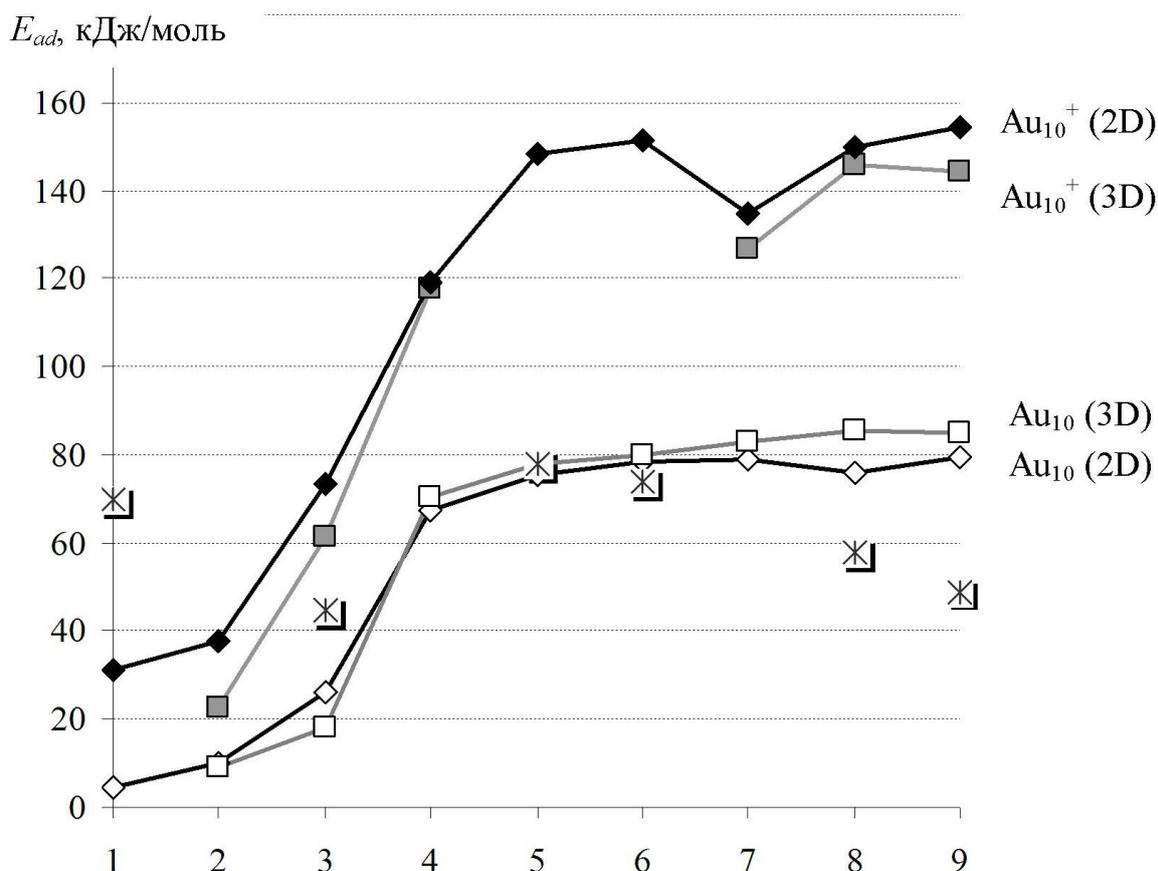


Рис. 2. Рассчитанная и экспериментальная ([10]) энергии адсорбции углеводородов на плоском или объемном кластерах Au₁₀ и Au₁₀⁺. Цифрами обозначены углеводороды: C₆H₅C₂H₅ (1), C₂H₆ (2), C₆H₁₄ (3), C₂H₂ (4), C₆H₅C₂H (5), C₆H₅C₂H₃ (6), C₂H₄ (7), C₆H₁₀ (8), C₆H₁₂ (9)

Одной из малоизученных реакций, катализируемых наночастицами золота, является изомеризация аллилбензола в цис- и транс-β-метилстирол. Миграция водорода в непредельном углеводороде,



согласно классификации Вудворда – Гоффмана, представляет собой [1,3]-сигматропный сдвиг. Несмотря на то, что образование продукта

изомеризации в большинстве случаев выгодно с точки зрения термодинамики, самопроизвольно реакция не проходит ввиду высоких энергетических барьеров. Было проведено изучение механизма миграции двойной связи аллилбензола на примере различных моделей золотых частиц (Au , Au^- , Au^+ , Au_4 , Au_3Ni). Установлено, что в большинстве рассмотренных случаев интермедиатами реакции являются золото-гидридные комплексы [11]. Рассчитанные E_{ad} аллилбензола с атомами и кластерами золота, а также энергии активации лимитирующих стадий приведены в Таблице 1. Наибольшее значение E_{ad} характерно для положительно заряженного атома. Значительное снижение энергии активации лимитирующей стадии наблюдается для Au^+ и кластера Au_3Ni . Расчет зарядов на атомах в биметаллическом кластере Au_3Ni показал, что введение второго металла вызывает перераспределение электронной плотности внутри кластера и создает активные центры как положительные, так и отрицательные.

Таблица 1. Снижение энергии активации (E_a) и изменение энергии связи (E_{ad}) в аллильной изомеризации аллилбензола в присутствии Au_n^q ($n=1,4; q=-1,0,+1$) и Au_3Ni

Характеристика реакции	-	Au^-	Au	Au^+	Au_4	Au_3Ni
E_{ad} , кДж/моль	-	43	59	308	138	17
E_a , кДж/моль	250	145	108	92	136	94

Проведенные экспериментальные каталитические исследования [11] показали, что введение никеля на стадии формирования наночастиц приводит к росту активности нанокластеров золота в изомеризации аллилбензола, при этом сам никель не обладает в условиях эксперимента измеримой активностью. Дальнейшее изучение $Au-Ni$ нанокластеров позволило установить взаимосвязь между изменением энергии связи $4f_{7/2}$ электронов $Au(E_b)$, степенью окисления золота и ростом каталитической активности нанокластеров золота в реакции.

Таким образом, активными адсорбционными центрами являются наиболее координационно-ненасыщенные атомы золота, расположенные на вершинах и ребрах кластера. Активными центрами в изомеризации аллилбензола являются центры $Au^{\delta+}$. Сопоставление полученных теоретических результатов с данными газохроматографических и каталитических исследований показало, что рассмотренные модельные кластеры адекватно отображают адсорбционные центры реального композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-107.2011.3), РФФИ № 11-01-00280, № 10-03-00999, № 11-03-01011. Расчет выполнен на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев».

Библиографический список:

1. **Bond, G.C.** Catalysis by gold / G.C. Bond, C.L. Louis, D.T. Thompson. – London: Imperial College Press, 2007. – 366 p.
2. **Николаев, С.А.** Синергизм каталитического действия Au-Ni наноконпозтов в аллильной изомеризации аллибензола / С.А. Николаев, В.В. Смирнов, И.П. Белецкая, А.Ю. Васильков, А.В. Наумкин, Л.А. Тюрина // Российские Нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 9-10. – С. 58-66.
3. **Hashmi, A.** Gold catalysis / A. Hashmi, K. Stephen, G. J. Hutchings // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – V. 45. – P. 7896-7936.
4. **Ланин, С.Н.** Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование / С.Н. Ланин, Д.А. Пичугина, А.Ф. Шестаков, В.В.Смирнов, С.А.Николаев, К.С. Ланина, А.Ю. Васильков, Фам Тиен Зунг, А.В. Белецкая // Журнал физической химии. – 2010. – V. 84. – № 12. – P. 2133-2142.
5. **Pyukko, P.** Theoretical chemistry of gold. III. / P. Pyukko // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – P. 1967-1997.
6. **Цирельсон, В.Г.** Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2010. – 172 с.
7. **Perdew, J.P.** Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3870.
8. **Dyall, K.G.** An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian / K.G. Dyall // Journal of Chemical Physics. – 1994. – V. 100. – P. 2118-2127.
9. **Laikov, D.N.** PRIRODA, Electronic Structure Code. Version 10, 2010.
10. **Пичугина, Д.А.** Адсорбция углеводородов на кластерах Au₁₀: влияние строения и заряда / Д.А. Пичугина, С.Н. Ланин, Н.В. Ковалева, К.С. Ланина, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко // Известия АН, серия химическая. – 2010. – № 11. – С. 1987-1993.
11. **Пичугина, Д.А.** Квантово-химическое моделирование аллильной изомеризации аллилбензола в присутствие атома золота / Д.А. Пичугина, С.А. Николаев, Д.Ф. Мухамедзянова, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 646-653.
12. **Мухамедзянова, Д.Ф.** Квантово-химическое исследование механизма миграции двойной связи аллилбензола на наноразмерном золоте / Д.Ф. Мухамедзянова, Д.А. Пичугина, М.С. Аскерка, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко // Известия АН, серия химическая. – 2011. – № 8. – С. 1521-1531.