

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ДОПИРОВАНИЯ МЕДЬЮ И СЕРЕБРОМ
КЛАСТЕРА $Au_{20}(SR)_{16}$ В АКТИВАЦИИ CO И O₂
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ DFT

© 2022 г. П. С. Бандурист^{а,*}, Д. А. Пичугина^а, Н. Е. Кузьменко^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: banduristpavel@gmail.com

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Методом функционала плотности РВЕ рассчитано строение биметаллических кластеров $Cu@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ и $Ag@Au_{19}(SCH_3)_{16}$, представляющих интерес в качестве прекурсора для получения наночастиц контролируемого размера. Показано, что серебро занимает позицию в ядре кластера, а медь может быть расположена как в оболочке, так и в ядре. Моделирование адсорбции O₂ и CO на $Cu@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ и $Ag@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ показало, что присутствие меди в оболочке кластера способствует активации CO, а в ядре – положительному влиянию на атомы золота скрепочного фрагмента, усиливая активацию CO. Активация O₂ возможна на $Cu(оболочка)@Au_{19}(SCH_3)_{16}$. Сделан вывод, что $Cu@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ – перспективная каталитическая система для реакций с участием O₂ и CO.

Ключевые слова: кислород, оксид углерода (IV), медь, серебро, метод функционала плотности, синергетический эффект

DOI: 10.31857/S0044453722080040

Биметаллические наночастицы металлов находят широкое применение в катализе, электронике и нанотехнологии [1]. При определенном соотношении металлов в частице возникают центры, имеющие специфическое распределение металлов (эффект ансамбля) и/или электронной плотности (зарядовый эффект) [2]. В результате проявления подобных эффектов химические и физические свойства биметаллических наночастиц могут значительно отличаться от монометаллических аналогов, в частности приводить к значительному увеличению каталитической активности [3–7]. В частности, гетерогенные катализаторы, содержащие наночастицы Au–Ag, проявляют большую каталитическую активность в окислении CO, чем монометаллические наночастицы Ag и Au [3, 4]. Подобный эффект найден для биметаллических катализаторов, содержащих Au и Cu [5]. Известно эффективное применение наночастиц Au–Pd в синтезе H₂O₂ [6, 7].

Разработка синтеза наночастиц золота, стабилизированных тиолатными лигандами, $Au_n(SR)_m$, открыла уникальные возможности для получения гетерогенных катализаторов, характеризующихся узким распределением наночастиц по размеру [8, 9] и их использованию для окисления CO [10, 11]. Структурной особенностью $Au_n(SR)_m$ является

наличие оболочки, образованной скрепочными фрагментами $-S(R)-(Au-S(R))_x-$, которая блокирует активные центры катализатора. Это подтверждает проведенное квантово-химическое моделирование взаимодействия $Au_{20}(SCH_3)_{16}$ с O₂ и CO, согласно которому активации молекул не происходит при сохранении оболочки кластера [12]. Предварительную активацию кластера и частичное удаление оболочки можно осуществить при термическом отжиге на стадии приготовления гетерогенного катализатора [13], что, вероятно, вызовет агломерацию и потерю фиксированного размера частицы.

Альтернативным способом изменения свойств $Au_n(SR)_m$ является введение в состав кластера другого металла. В литературе есть несколько примеров получения биметаллических нанокластеров $M_x@Au_{n-x}(SR)_m$ (M = Cu, Ag) [14–17], но вопросы об их строении, позиции гетероатома и каталитических свойствах являются открытыми. Целью представленной статьи является расчет структуры биметаллических кластеров $M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ (M = Cu, Ag) и прогноз их реакционной способности по отношению к CO и O₂ методом функционала плотности.

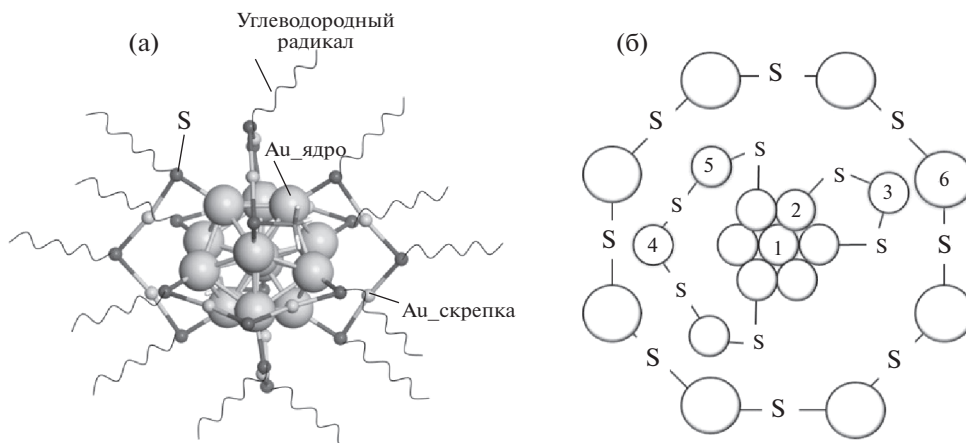
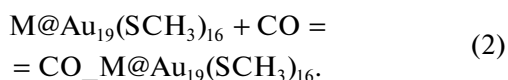
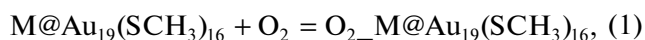


Рис. 1. Структура кластера $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$ (а) и схематичное изображение возможных позиций для атомов меди и серебра (б): 1 – центральная позиция в ядре кластера, 2 – на поверхности ядра, 3 – в мономерном фрагменте, 4 и 5 – в разных позициях тримерного фрагмента, 6 – в октамерном кольце.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизация геометрии биметаллических кластеров $\text{Cu@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, $\text{Ag@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$ и их комплексов с O_2 и CO , а также расчет энергии был проведен методом функционала плотности с функционалом PBE [18] с применением полно-электронного скалярно-релятивистского базисного набора [19]. Вклад энергии нулевых колебаний был рассчитан в гармоническом приближении. Расчеты были выполнены в программе Природа [20].

Рассматривались реакции биметаллических кластеров с O_2 и CO :



На основе полной энергии всех участников реакций (1) и (2) с учетом энергии нулевых колебаний было рассчитано изменение энергии:

$$\begin{aligned} \Delta E = E(\text{O}_2\text{-M@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}) - \\ - E(\text{M@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}) - E(\text{O}_2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E = E(\text{CO-M@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}) - \\ - E(\text{M@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}) - E(\text{CO}). \end{aligned}$$

Энергии комплексов $\text{O}_2\text{-M@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$ были рассчитаны в синглетных и триплетных электронных состояниях. Частоты колебаний были определены в гармоническом приближении.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrc-ki.ru/>.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе в $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_3)_{16}$ были определены неэквивалентные позиции, в которых может находиться медь или серебро. По данным РСА [21] и квантово-химических расчетов [12] кластер образован ядром Au_7 , окруженным фрагментами $-\text{S}(\text{R})-(\text{Au}-\text{S}(\text{R}))_x-$ разного состава: 2 мономерных фрагмента ($x = 1$), тримерный фрагмент ($x = 3$) и октамерное кольцо ($x = 8$) (рис. 1а). Следовательно, можно выделить шесть возможных позиций для гетероатома: в центре ядра (1), на поверхности ядра (2), в мономерном фрагменте (3), две разные позиции в тримерном фрагменте (4) и (5), в циклическом фрагменте (6) (рис. 1б).

Для каждого гетероатома было рассмотрено шесть возможных изомеров $\text{M@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$ и проведена оптимизация геометрии без ограничения симметрии. Можно отметить, что замена атома золота на атом меди или серебра не изменила общего строения кластера (рис. 1а). Энергии изомеров, рассчитанные относительно наиболее стабильного $\text{Cu@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$ и $\text{Ag@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, приведены в табл. 1. Наиболее устойчивая структура $\text{Cu@Au}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$ (изомер 3) соответствует расположению меди в коротком мономерном фрагменте. Стоит отметить, что энергии изомеров 3 и 1, 2, 5, 6 мало отличаются. Следовательно, можно предположить, что медь может присутствовать как в ядре, так и занимать позиции во всех скрепочных группах, за исключением позиции 4. Этот вывод согласуется с данными работ, в которых был получен кластер $\text{Cu}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ ($x = 1-5$) с расположением меди в ядре кластера [14], и $[\text{Au}_{13}\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_6(\text{SPy})_6]^+$, $[\text{Au}_{13}\text{Cu}_4(\text{PPh}_2\text{Py})_4(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-tert-C}_4\text{H}_9)_8]^+$ и $[\text{Au}_{13}\text{Cu}_8(\text{SPy})_{12}]^+$, в которых медь входит в состав скрепочных фрагментов [15].

Таблица 1. Относительные энергии изомеров $M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ (кДж/моль)

Позиция	Cu	Ag
1	6	0
2	7	1
3	0	13
4	18	25
5	5	12
6	5	9

Согласно проведенным расчетам структуры $Ag@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ для серебра наиболее выгодно расположение в ядре кластера (позиции 1 и 2). Проведенный ранее расчет структуры кластеров другого состава $[Au_{25-x}Ag_x(SH)_{18}]^-$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$) [17] также показал, что серебру наиболее выгодно располагаться на поверхности ядра кластера.

Проведено моделирование взаимодействия CO с кластерами $M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ ($M = Cu, Ag$), в которых гетероатом расположен в ядре кластера (изомер 1) или в оболочке, находясь в составе мономерного фрагмента (изомер 3). Рассчитанные изменения энергии при образовании комплексов $CO_M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$, расстояния M-CO и гармо-

нические частоты колебаний C-O как критерий активации молекулы, приведены в табл. 2, где также указаны аналогичные значения для монометаллического кластера $Au_{20}(SCH_3)_{16}$. При расположении меди в оболочке (изомер 3) наблюдается значительная активация CO: изменение энергии составляет -64 кДж/моль. Связывание CO происходит по атому меди при достаточно коротком расстоянии Cu-C в комплексе, 1.82 \AA (рис. 2а). При локализации меди внутри кластера, в ядре, связывание CO происходит более слабо. Координация в комплексе $CO_{Cu(ядро)}@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ осуществляется по атомам золота в скрепочном фрагменте (рис. 2б) с большим расстоянием Au-C, 1.91 \AA . Изменение энергии при образовании $CO_{Cu(ядро)}@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ значительно меньше, чем $CO_{Cu(оболочка)}@Au_{19}(SCH_3)_{16}$, -21 кДж/моль. Интересно отметить, что присутствие меди в ядре кластера изменяет свойства атомов золота в скрепочном фрагменте: $Cu(ядро)Au_{19}(SCH_3)_{16}$ лучше активирует CO, чем $Au_{20}(SCH_3)_{16}$, о чем свидетельствуют более низкая частота колебания C-O и более короткое расстояние Au-C в комплексе. Таким образом, для меди найден синергетический эффект в активации CO на биметаллических кластерах: медь напрямую не участвует в активации CO, но оказывает влияние на атомы золота в скрепочном фрагменте, на которых связывается CO. Как следует из табл. 2, для $Ag@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ подобный эффект не характерен. С биметаллическими кла-

Таблица 2. Изменение энергии при взаимодействии биметаллических кластеров $M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$, различающиеся расположением M, с O_2 и CO (ΔE , кДж/моль), равновесные расстояния M-C и M-O в комплексах (\AA), гармонические частоты колебаний CO и O_2 в комплексах (см^{-1}).

Молекула	Позиция M	M	ΔE	$R(M-C)/R(M-O)$	$\omega(CO)/\omega(O_2)$
CO	3	Cu	-64	1.82	2051
		Ag	-12	2.68	2059
		Au	-10	2.97	2081
	1	Cu	-21	1.91	2044
		Ag	-10	2.98	2083
		Au	-10	2.97	2081
O_2	3	Cu	-22	2.08	1256
		Ag	-15	2.81	1371
		Au	-12	3.10	1420
	1	Cu	-12	3.08	1412
		Ag	-12	3.11	1414
		Au	-12	3.10	1420

Примечание. Рассчитанное значение частоты колебания в CO 2130 см^{-1} , в O_2 1458 см^{-1} .

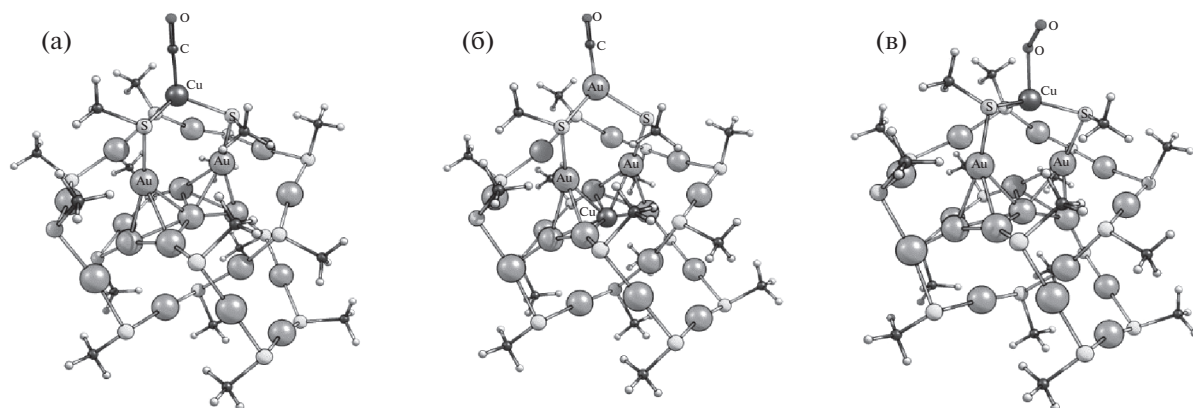


Рис. 2. Оптимизированная структура CO_Cu(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и CO_Cu(ядро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆.

стерами Ag(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и Ag(ядро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ CO связывается также слабо, как и с монометаллическим кластером Au₂₀(SCH₃)₁₆.

Далее проведено моделирование взаимодействия O₂ с кластерами M@Au₁₉(SCH₃)₁₆ (M = Cu, Ag), в которых гетероатом расположен в ядре кластера (изомер 1) или в оболочке, находясь в составе мономерного фрагмента (изомер 3) (табл. 2). Если гетероатом находится в ядре кластера, он не оказывает никакого влияния на связывание O₂: изменение энергии при образовании комплексов с кислородом составляет –12 для моно- и биметаллических кластеров. Для кластера Cu(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ наблюдается лучшая активация O₂, по сравнению с монометаллическим кластером (–22 кДж/моль) (рис. 2в). Следовательно, присутствие меди в оболочке кластера будет способствовать активации O₂ и как следствие, лучшему окислению CO.

Таким образом перспективной системой для активации CO и O₂ является биметаллическая система Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆. За счет расположения меди в оболочке кластера она непосредственно участвует как в активации CO, так и в активации O₂, создавая структурный эффект, характерный для некоторых биметаллических частиц. Имеется и электронный эффект меди в Cu(ядро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и Cu(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆: рассчитанные значения разницы в энергии высшей свободной и низшей занятой молекулярной орбитали кластеров (172 и 153 кДж/моль) существенно меньше, чем для монометаллического кластера (184 кДж/моль). Уменьшение разницы приводит к увеличению реакционной способности биметаллического кластера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loza K., Heggen M., Epple M. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. P. 1909260. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909260>
2. Liu P., Nørskov J.K. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 3814. <https://doi.org/10.1039/B103525H>
3. Haeck J., Veldeman N., Claes P. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. P. 2103. <https://doi.org/10.1021/jp111257s>
4. Kotolevich Y., Pakrieva E., Kolobova E. et al. // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 799. <https://doi.org/10.3390/catal11070799>
5. Austin N., Mpourmpakis G. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 18521. <https://doi.org/10.1021/jp504015a>
6. Beletskaya A.V., Pichugina D.A., Shestakov A.F. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 6817. <https://doi.org/10.1021/jp4040437>
7. Li G., Edwards J., Carley A.F. et al. // *Catal. Today.* 2007. V. 122. P. 361. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.019>
8. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. С. 1114. Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. 1114. <https://doi.org/10.1070/RCR4493>
9. Kilmartin J., Sarip R., Grau-Crespo R. et al. // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 957. <https://doi.org/10.1021/cs2006263>
10. Kumar B., Kawawaki T., Shimizu N. et al. // *Nanoscale.* 2020. V. 12. P. 9969. <https://doi.org/10.1039/D0NR00702A>
11. Nie X., Zeng C., Ma X. et al. // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 5912. <https://doi.org/10.1039/C3NR00970J>
12. Pichugina D.A., Nikitina N.A., Kuzmenko N.E. // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 3080. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10286>
13. Sudheeshkumar V., Sulaiman K.O., Scott R.W.J. // *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. P. 55. <https://doi.org/10.1039/C9NA00549H>

14. *Negishi Y., Munakata K., Ohgake W. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 2209.
<https://doi.org/10.1021/jz300892w>
15. *Yang H., Wang Y., Lei J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 9568.
<https://doi.org/10.1021/ja402249s>
16. *Negishi Y., Iwai T., Ide M.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 4713.
<https://doi.org/10.1039/C0CC01021A>
17. *Guidez E.B., Mäkinen V., Häkkinen H. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 20617.
<https://doi.org/10.1021/jp306885u>
18. *Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
19. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
20. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв. АН. Сер. химическая.* 2005. № 3. С. 804. *Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2005. Month 3. P. 820.
21. *Zeng C., Liu C., Chen Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 11922.
<https://doi.org/10.1021/ja506802n>