

УДК 53.01:541.1

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2021 г. А. Ю. Пневская<sup>а</sup>, Е. Г. Козырь<sup>а</sup>, Б. Дж. Ф. Аль-Джаф<sup>а</sup>, О. А. Усолецев<sup>а</sup> \*

<sup>а</sup>Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,  
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Нанокатализаторы палладия широко используются в ряде промышленно значимых реакций гидрирования. Понимание процессов, происходящих на поверхности катализаторов в ходе таких реакций, имеет большую научную и практическую значимость. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию атомной и электронной структуры поверхностей палладия (111) и (100), а также хемосорбированных на них углеводородных молекул и радикалов, являющихся потенциальными промежуточными продуктами реакций гидрирования/дегидрирования ацетилена и этилена. Было обнаружено, что в случае поверхности (111) после релаксации геометрии межплоскостные расстояния вблизи поверхности больше, чем межплоскостные расстояния внутри структуры, в то время как для поверхности (100) наблюдается обратный эффект. Было показано, что данный эффект воспроизводится при варьировании параметра расчетов как в рамках метода присоединенных плоских волн, так и при разложении по орбиталям слейтеровского типа. Показано, что эффект выражен сильнее в обобщенном градиентном приближении, чем в приближении локальной плотности. На полученных поверхностях была оптимизирована геометрия  $\Pi$  углеводородных молекул и радикалов, а также была оценена вероятность нахождения этих молекул на различных поверхностях. Полученные результаты представляют важную структурную информацию о фундаментальных процессах, которые происходят во время адсорбции углеводородов на наночастицах палладия.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, поверхность палладия, катализаторы палладия, углеводороды, VASP (Vienna ab initio simulation package), ADF (Amsterdam Density Functional).

DOI: 10.31857/S1028096021110157

### ВВЕДЕНИЕ

Гидрирование ненасыщенных углеводородов – один из важнейших процессов в химической промышленности [1]. Данные реакции также имеют фундаментальное значение для научных исследований и часто используются в качестве модельных. Еще в начале 20 века Сабатье обнаружил, что металлические катализаторы способны активировать гидрирование двойных и тройных связей [2]. С тех пор было проведено большое количество исследований в этой области, нацеленных на понимание каталитической активности различных металлов. Металлические системы на основе палладия находятся в центре внимания многих исследований [3–8]. Особый интерес представляют наночастицы палладия, так как они обладают высокой каталитической активностью и большой удельной площадью поверхности, что, несмотря на высокую стоимость, делает их одним из наиболее широко используемых материалов в промышленном катализе [9, 10].

Именно поэтому изучение процессов, протекающих во время реакций гидрирования и дегидри-

рования, представляют большой интерес. Так, исследование промежуточных состояний в реакциях гидрирования/дегидрирования ацетилена и этилена на поверхности палладия смогут предоставить информацию о связи между типом углеводорода и адсорбционной способностью выбранной поверхности. В частности, гидрирование ацетилена на палладии и формирование углеводородного слоя были подробно изучены в [11, 12]. В меньшей степени исследована адсорбция других более сложных углеводородов, таких как бутadiен [13, 14] или формальдегид, ацетальдегид и пропаналь [15] на палладиевых поверхностях.

Перспективными способами решения данной проблемы могут служить методы моделирования из первых принципов, которые используются для широкого спектра задач [16–18]. Наиболее широко применяется теория функционала электронной плотности (DFT – density functional theory). В свете обсуждаемой проблемы DFT-расчеты предлагают мощную методологию для оценки структуры, энергетических и спектроскопических свойств углеводородов на кластерах благородных метал-

лов. Однако программные комплексы, реализующие метод молекулярных орбиталей, например ADF (Amsterdam Density Functional) [19], все еще ограничены вычислительными возможностями, и задачи, требующие учета свыше тысячи атомов, оказываются весьма трудоемкими даже для современных суперкомпьютеров. Программные коды, использующие периодические граничные условия, например VASP (Vienna ab initio simulation package) [20–22], больше подходят для бесконечных периодических структур. Поэтому для нахождения свойств, соответствующих наночастицам умеренно малых размеров (3–10 нм), необходимо учитывать как периодические свойства, так и свойства поверхности, что требует использования комбинированного подхода [23–26].

Расчеты в рамках DFT позволяют проводить теоретические исследования достаточно реалистичных систем. Так, в [27, 28] в рамках DFT была рассчитана адсорбция углерода на поверхностях Pd(111) и Pd(211), а также в приповерхностных октаэдрических междуузлиях. Было показано, что углерод активнее адсорбируется на ступенчатой поверхности Pd(211). Поглощение водорода и способ связывания молекул бензола, а также роль носителя изучали в [29]. Однако самим палладиевым поверхностям уделяют гораздо меньше внимания, хотя выбор расчетных параметров, в частности, обменно-корреляционного потенциала, базиса и метода оптимизации является нетривиальной задачей. В работах по моделированию нанокластеров палладия [30, 31] показано, что в расчетах с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA – generalized gradient approximation) межатомные расстояния Pd–Pd больше, чем в металлическом палладии, в то время как приближение локальной плотности (LDA – local-density approximation) даже без учета релятивистских поправок позволяет получить наиболее близкие к эксперименту значения.

В настоящей работе на основе многочисленных расчетов из первых принципов с использованием современных квантово-химических подходов и суперкомпьютерных мощностей показано, как выбор базиса и обменно-корреляционного потенциала влияет на структуру палладиевых поверхностей (111) и (100). Также проведена оптимизация различных углеводородных интермедиатов, которые могут встречаться в реакциях гидрирования/дегидрирования углеводородов, и оценено, на каких поверхностях они адсорбируются с большей вероятностью.

## МЕТОДИКА

Оптимизация геометрии поверхностей палладия и молекул углеводорода и радикалов была выполнена в программном пакете VASP, который реализует методы теории функционала электронной плотности. Так как в данном программном комплексе используются только периодические

граничные условия, для создания поверхности был добавлен слой вакуума толщиной 10 Å вдоль вектора трансляции  $\mathbf{z}$ . Расчеты проводили в рамках обменно-корреляционного потенциала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional) [32, 33] и приближения GGA [34]. Для каждой структуры подбирали оптимальное значение энергии отсечки для базиса плоских волн. Для определения минимального количества точек в обратной ячейке использовали метод разбиения Монкхорста–Пака [35, 36], который позволяет пользователю указывать количество точек  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  вдоль каждого из векторов обратного пространства  $\mathbf{b}_i$ . В зависимости от структуры поверхности количество  $k$ -точек вдоль векторов обратной ячейки  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$  менялось, а вдоль вектора  $\mathbf{b}_3$  всегда было равно единице.

Для сравнения полученных результатов был выполнен ряд расчетов в программном пакете ADF Band. В этом программном комплексе была определена зависимость межплоскостного расстояния от типа приближения и размеров базиса, который представлен набором орбиталей слейтеровского типа. Расчеты проводили как в приближении LDA, так и в GGA с обменно-корреляционным потенциалом PBE.

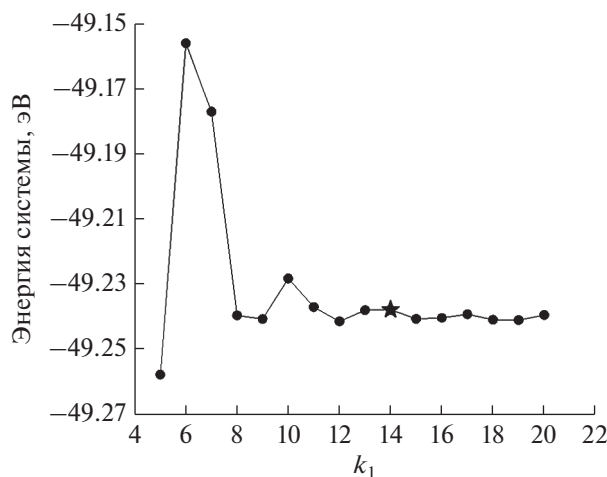
### *Выбор сетки разбиения в обратном пространстве*

Оптимальную сетку разбиения в обратном пространстве определяли путем варьирования чисел  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  в рамках метода разбиения Монкхорста–Пака, позволяющего автоматически создавать набор значений  $k_i$  с центром в  $\Gamma$ -точке. Число  $k_3$  было зафиксировано и равно единице во всех тестах. Так как расчетные ячейки для поверхностей (111) и (100) были выбраны симметричными относительно векторов прямой решетки  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  (и, соответственно, векторов обратной решетки  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$ ), то числа  $k_1$ ,  $k_2$  варьировали совместно, принимая  $k_1 = k_2$ .

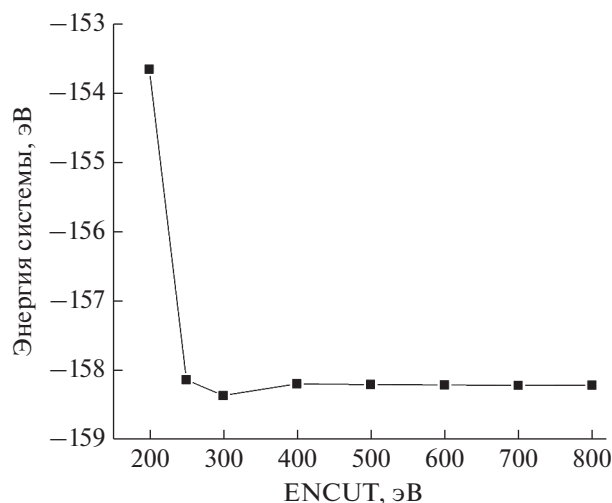
Для каждого типа поверхности были использованы расчетные ячейки с одним атомом вдоль векторов  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$ , которые будем в дальнейшем называть малой расчетной ячейкой, и с большим количеством атомов палладия (девятью для (111) и восемью для (100) соответственно), которые будем в дальнейшем называть большой расчетной ячейкой. Для малой ячейки поверхности (100) значения  $14 \times 14 \times 1$  (рис. 1) были выбраны как оптимальный набор  $k$ -точек, а для большой ячейки –  $12 \times 12 \times 1$ . Для малой ячейки поверхности (111) в качестве оптимального набора  $k$ -точек был выбран  $12 \times 12 \times 1$ , а для большой ячейки –  $9 \times 9 \times 1$ .

### *Выбор базиса*

Размер базиса плоских волн в VASP, как правило, определяется по минимальному значению энергии отсечки (ENCUT – energy cut-off), выше



**Рис. 1.** Зависимость энергии системы от количества  $k$ -точек для поверхности (100) с малой расчетной ячейкой.



**Рис. 2.** Зависимость полной энергии ячейки от размера базиса плоских волн для поверхности палладия (111) с большой ячейкой. Звездочкой отмечено выбранное оптимальное значение.

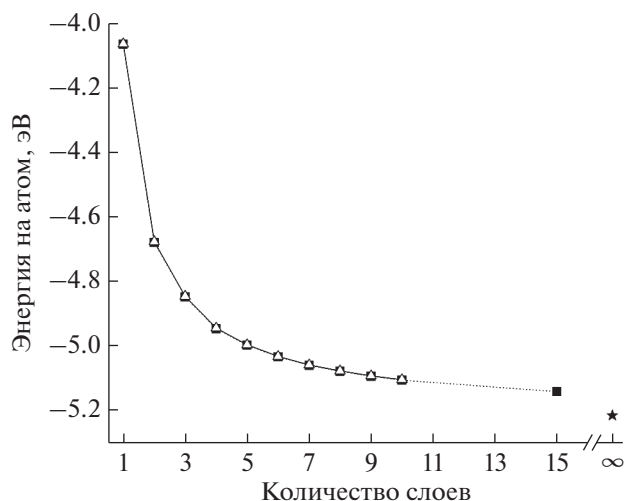
которого полная энергия всей системы не меняется или меняется незначительно. На рис. 2 представлена зависимость энергии системы от параметра ENCUT в диапазоне от 200 до 800 эВ для большой ячейки поверхности палладия (111). Стоит отметить, что для других типов ячеек и поверхности (100) данная зависимость сохраняется. Поэтому было выбрано значение ENCUT, равное 500 эВ, оптимальное как для поверхностей (111), так и (100). Это значение использовалось для всех структур в дальнейших расчетах. Для расчетов в ADF Band набор слейтеровских орбиталей варьировался от SZ до TZP.

#### Алгоритм оптимизации геометрии

Для расчетов была выбрана структура из пяти атомных слоев палладия. Было показано, что при изменении числа слоев энергия системы, приходящаяся на один атом, экспоненциально убывает и стремится к значению, соответствующему периодической структуре (рис. 3). В структуре из пяти слоев присутствуют межплоскостные расстояния двух типов: между поверхностным и приповерхностным слоями и между внутренними слоями. Далее будем называть их межплоскостными расстояниями вблизи поверхности (для удобства сравнения поверхностей двух типов приводятся расстояния между атомами палладия, один из которых находится в поверхностном слое, а второй – в приповерхностном (рис. 4а)) и межплоскостными расстояниями внутри структуры (численные значения соответствуют расстояниям между атомами Pd из разных соседних слоев вблизи центра структуры (рис. 4б)).

Периодические граничные условия вдоль всех трансляционных векторов накладывают определенные сложности при оптимизации поверхно-

стей, для которых одно из направлений должно быть не периодическим. Добавление слоя вакуума вдоль вектора  $z$  делает процесс оптимизации геометрии многоэтапным. Программный комплекс VASP с помощью метода сопряженных градиентов [37, 38] позволяет оптимизировать: координаты атомов с фиксированной формой и объемом расчетной ячейки ( $X_{\text{opt}}$ ); только объем ячейки ( $V_{\text{opt}}$ ) или объем, форму ячейки и координаты атомов одновременно ( $XV_{\text{opt}}$ ). Однако данный метод не позволяет исключить структурную оптимизацию ячейки вдоль одного из векторов.



**Рис. 3.** Зависимость полной энергии структуры, приходящейся на один атом палладия, для разного количества слоев поверхности (111) с малой (квадраты) и большой (треугольники) расчетной ячейкой в сравнении с межплоскостным расстоянием идеального кристалла (звездочка).

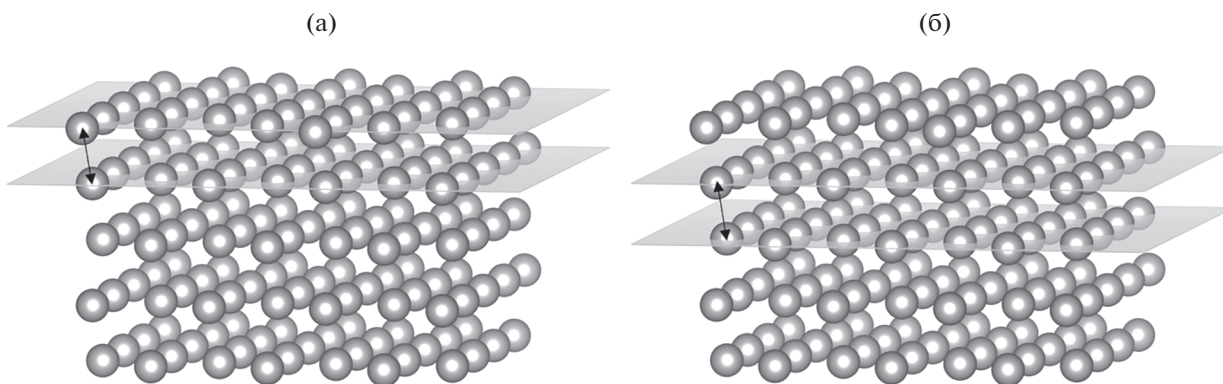


Рис. 4. Иллюстрация межплоскостного расстояния Pd–Pd вблизи поверхности (а) и внутри структуры (б).

В качестве начального приближения была выбрана идеальная поверхность с одинаковыми межатомными расстояниями Pd–Pd = 2.75 Å и разным количеством слоев (от трех до десяти) с добавлением слоя вакуума толщиной 10 Å над верхней плоскостью вдоль вектора  $z$ . Затем было использовано последовательное чередование методов геометрической оптимизации  $V_{\text{opt}}$  и  $X_{\text{opt}}$ , так как использование метода  $XV_{\text{opt}}$  невозможно, поскольку алгоритм стремится сократить слой вакуума и привести систему из поверхности в пространственную объемную геометрию. На первом этапе проводилась оптимизация только объема расчетной ячейки, что дало возможность варьировать межатомные расстояния вдоль поверхности. Затем выполнялся метод  $X_{\text{opt}}$  для изменения расстояний между плоскостями поверхности. Последовательное чередование методов геометрической оптимизации проводилось до тех пор, пока изменение межатомных расстояний не стало меньше 0.002 Å. В результате остановились на следующем алгоритме: первый шаг –  $V_{\text{opt}}$ ; второй шаг –  $X_{\text{opt}}$ ; третий шаг –  $V_{\text{opt}}$  и четвертый шаг –  $X_{\text{opt}}$ .

Считая, что полученная структура близка к равновесной, провели тест, в ходе которого изменяли длину вектора расчетной ячейки  $z$  в интервале [–4%; 4%]. Для каждой точки по  $z$  были построены карты зависимости энергии от изменения векторов  $x$  и  $y$  и найдено минимальное значение. Затем зависимость энергии ячейки (в минимуме для каждой пары  $x$  и  $y$ ) от изменения  $z$  была подогнана полиномом второго порядка. В результате было установлено, что межатомные расстояния отличаются менее чем на 1%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках работы были теоретически изучены палладиевые поверхности (111) и (100) в конфигурациях большой и малой суперячеек. На рис. 5а представлен один слой поверхности (111), а на рис. 5б – суперячейка в геометрии (100). В качестве начального приближения все межатомные расстояния на поверхности палладия были вы-

браны равными 2.75 Å вне зависимости от типа поверхности, что соответствует параметру равновесной элементарной ячейки объемной структуры палладия. Затем структуры были оптимизированы с помощью метода сопряженных градиентов.

### *Межплоскостные расстояния на поверхности и в объеме*

Для всех структур после релаксации геометрии были оценены расстояния между ближайшими атомными слоями палладия на поверхности и в объеме рассматриваемых структур. Так, в случае (100) (рис. 6б) межплоскостное расстояние вблизи поверхности оказалось на 1.3% меньше, чем в объеме. Такое поведение ожидаемо и объясняется нескомпенсированными связями поверхностных атомов палладия, в результате происходит перераспределение электронной плотности, приводящее к “сжатию” структуры приповерхностных слоев.

Однако для поверхности (111) (рис. 6а) наблюдается обратный эффект. Поверхностные слои расположены на большем расстоянии друг от друга, чем внутренние. Поскольку данный эффект не является ожидаемым, был проведен ряд дополнительных вычислений с различными расчетными и геометрическими параметрами. Эффект в случае поверхности (111) сохраняется при любом размере ячейки и не зависит от количества слоев в структуре. Как было показано в [30, 31], в приближении GGA межплоскостные расстояния завышены для нанокластеров, что также наблюдается и для моделируемых поверхностей.

В программном комплексе ADF Band [19], реализующем разложение по базису орбиталей слейтеровского типа, был проведен ряд расчетов по релаксации атомной структуры малых пяти-слойных геометрических моделей (111) и (100) в приближении LDA и GGA (табл. 1). Действительно, в приближении LDA межплоскостные расстояния значительно меньше, чем при GGA-расчетах обеих поверхностей. В то же время разница между межплоскостными расстояниями вблизи

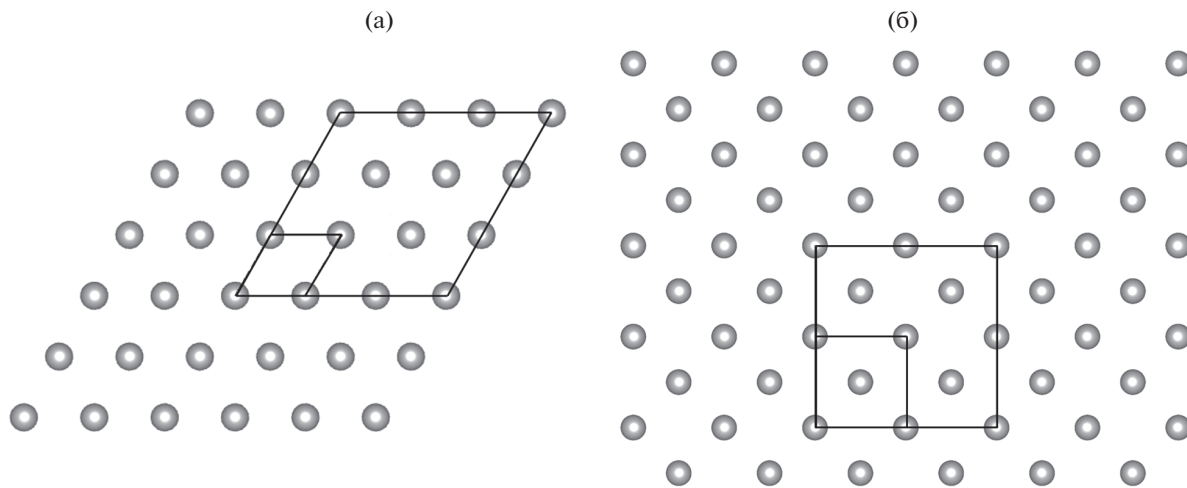


Рис. 5. Иллюстрация малых и больших расчетных ячеек для поверхностей: а – (111); б – (100).

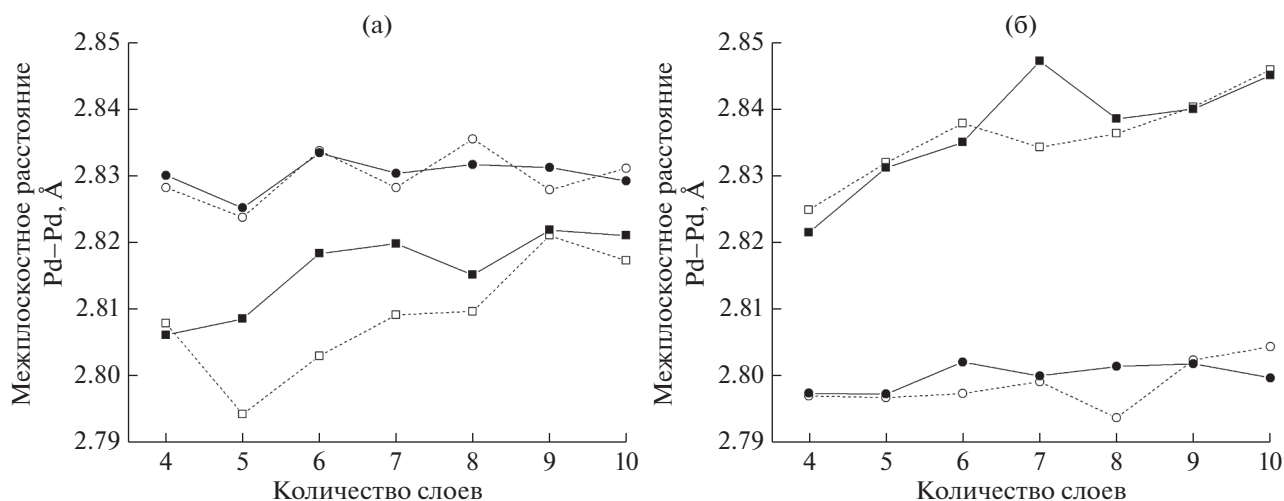


Рис. 6. Межплоскостные расстояния Pd-Pd вблизи поверхности (кружки) и внутри структуры (квадраты): а – (111); б – (100). Данные для малых расчетных ячеек обозначены открытыми символами, а для больших ячеек – заполненными.

поверхности и внутри структуры практически исчезает, что может означать слабую чувствительность метода для описания поверхностных свойств, а, следовательно, и для адсорбированных молекул. Стоит отметить, что во всех расчетах поверхности (111) межплоскостные расстояния вблизи поверхности после релаксации были больше межплоскостных расстояний внутри структуры, хотя в приближении LDA разница незначительна. В случае приближения GGA с увеличением набора слейтеровских орбиталей от SZ до TZP межплоскостные расстояния Pd-Pd внутри структуры становятся меньше и оказываются близкими для поверхностей (111) и (100): 2.779 и 2.778 Å. Поверхностные межплоскостные расстояния для (100) принимают меньшие значения 2.770 Å, а для поверхности (111), наоборот, большие – 2.796 Å.

Интересно отметить, что при выборе базисного набора SZ для поверхности (100) и приближе-

ния GGA межплоскостное расстояние вблизи поверхности становится существенно больше, чем расстояние внутри структуры. Это свидетельствует о том, что базисного набора SZ недостаточно для расчетов таких поверхностей, а подбор базиса для поверхности (111) может скорректировать эффект увеличенных межплоскостных расстояний вблизи поверхности.

Таким образом, при расчетах был обнаружен нетривиальный эффект, который необходимо учитывать при квантово-химическом моделировании металлических поверхностей. Несмотря на то, что этот результат воспроизводится в рамках различных подходов, для широкого спектра геометрических структур (размеров ячейки и количества слоев), а также с различными расчетными параметрами, в литературе данный эффект не обсуждается.

**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния Pd–Pd (Å) для поверхностей (111) и (100), рассчитанные в приближении LDA и GGA для базисных наборов SZ, DZ и TZP

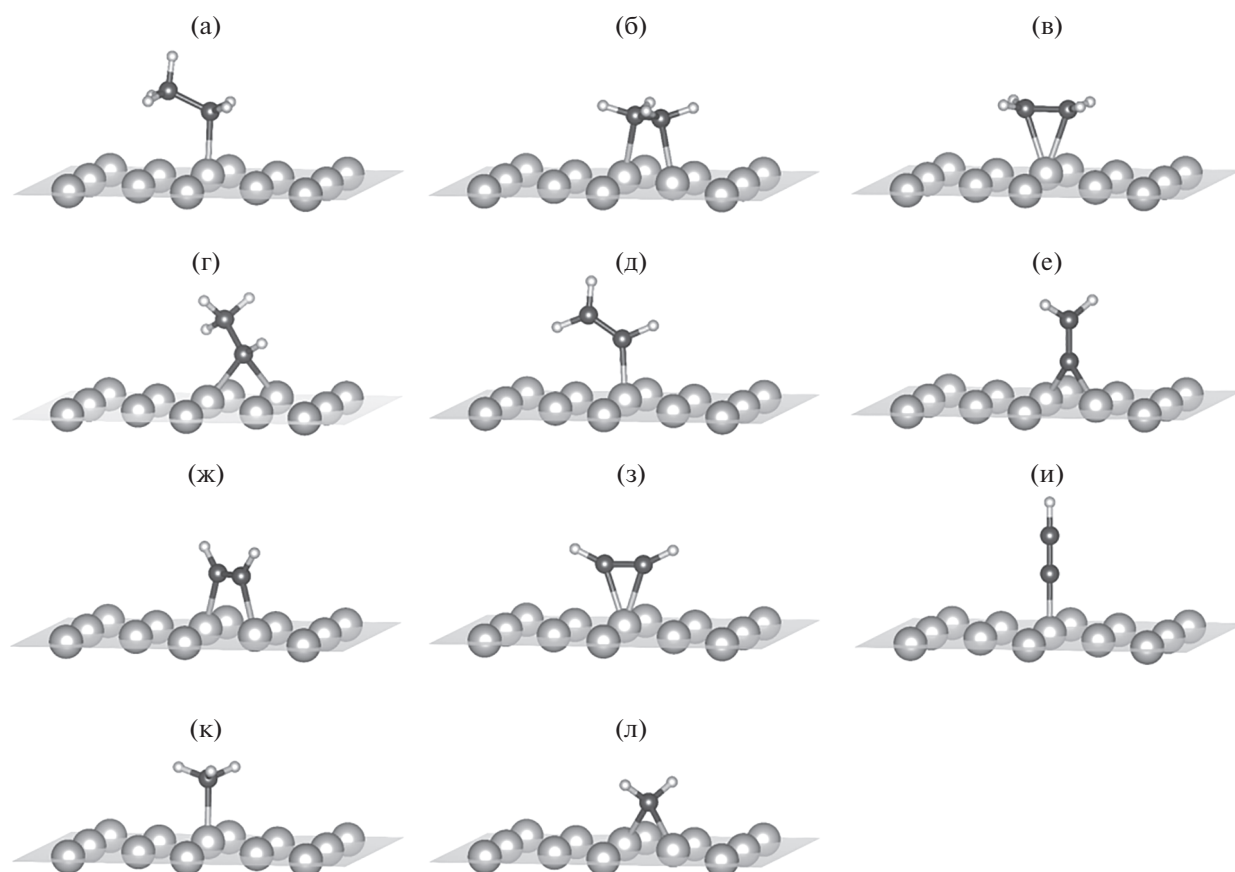
		(111)			(100)		
		SZ	DZ	TZP	SZ	DZ	TZP
GGA	Вблизи поверхности	2.882	2.795	2.796	2.858	2.776	2.770
	Внутри структуры	2.849	2.789	2.779	2.833	2.790	2.778
LDA	Вблизи поверхности	2.767	2.700	2.703	2.746	2.684	2.682
	Внутри структуры	2.724	2.688	2.680	2.720	2.679	2.679

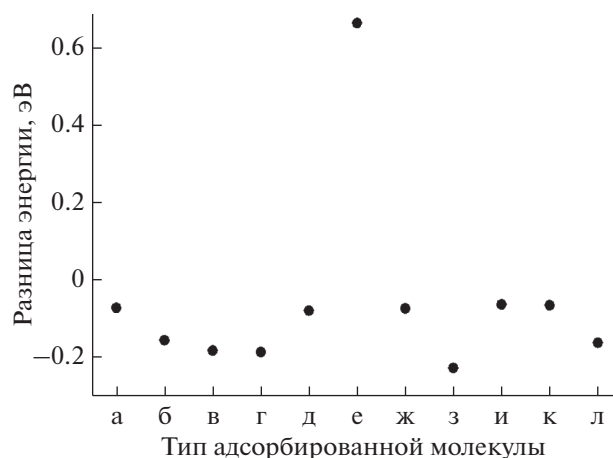
*Адсорбция углеводородов*

Известно, что молекулы типа этила и метина адсорбируются на палладии в положении “hollow site”, т.е. располагаются в центре треугольника и образуют связь с тремя атомами, поэтому могут быть представлены только на поверхности (111). Однако другие углеводороды (рис. 7) могут присутствовать как на поверхности (111), так и на (100). Поэтому на следующем шаге были получены равновесные структуры 11 углеводородных конфигураций на обеих поверхностях и посчитаны значения свободной энергии для каждой из систем. Затем энергия соответствующей поверхности без углеводородов была вычтена, и на рис. 8

представлена разность значений энергии  $E_{(100)} - E_{(111)}$  для каждого углеводорода на поверхностях (111) и (100) соответственно.

Значения для этила (рис. 8а),  $\mu$ -винила (рис. 8д) ди- $\sigma$ -адсорбированного этилена (рис. 8ж), этинила (рис. 8и) и метила (рис. 8к) близки к нулю, что говорит об одинаковых значениях энергии связи на обеих поверхностях. В то же время  $\pi$ -адсорбированный ацетилен (рис. 8з) обладает большей (порядка 0.22 эВ) энергией связи на поверхности (111). Несколько меньшая разность (порядка 0.19 эВ) соответствует  $\pi$ -адсорбированному этилену (рис. 8в), этилидену (рис. 8г) и метину (рис. 8л), и значение 0.17 эВ соответствует ди- $\sigma$ -ад-

**Рис. 7.** Молекулы различных оптимизированных углеводородов на поверхности палладия: этил (а); ди- $\sigma$ -(б);  $\pi$ -адсорбированный этилен (в); этилиден (г);  $\mu$ -винил (д); винилиден (е); ди- $\sigma$  (ж);  $\pi$ -адсорбированный ацетилен (з); этинил (и); метил (к); метилен (л).



**Рис. 8.** Разность значений энергии  $E_{(100)} - E_{(111)}$  адсорбированных молекул на поверхностях (100) и (111), соответственно, для: этила (а); ди- $\sigma$ - (б);  $\pi$ -адсорбированного этилена (в); этилидена (г);  $\mu$ -винила (д); винилидена (е); ди- $\sigma$  (ж);  $\pi$ -адсорбированного ацетилен (з); этинила (и); метила (к); метилена (л).

сорбированному ацетилену, что говорит о большей вероятности обнаружить данные молекулы на поверхности (100).

Винилиден при релаксации на поверхности (111) имеет конфигурацию  $\mu_3-\eta^2$ , образуя связи с тремя атомами палладия, что не происходит на поверхности (100), где сохраняется структура  $\mu$ -винилидена. Образование дополнительной связи с поверхностным атомом палладия объясняет большую вероятность нахождения данной структуры на поверхности (111) (рис. 8е).

## ВЫВОДЫ

В рамках работы были получены модели равновесной геометрии палладиевых поверхностей (111) и (100) для различного количества атомов в ячейке. Обнаружено, что в случае поверхности (111) межплоскостные расстояния вблизи поверхности больше межплоскостных расстояний в объеме структуры. Количественно этот эффект зависит от выбора базисного набора и приближения (LDA или GGA), однако качественно воспроизводится во всех рассмотренных расчетах. В приближении GGA межатомные расстояния увеличены в отличие от расчетов с помощью LDA, однако приближение локальной плотности позволяет получить очень близкие межатомные расстояния на поверхности и внутри структуры, что может говорить о нечувствительности данного подхода к расчету свойств поверхностей.

Было проведено моделирование 11 углеводородных молекул и радикалов, адсорбированных на поверхностях (111) и (100) палладия. Молекула винилидена с наибольшей вероятностью может адсорбироваться на поверхности (111), а молекулы  $\pi$ -адсорбированного ацетилен,  $\pi$ -адсорбированного этилена, этилидена, метина и ди- $\sigma$ -ад-

сорбированного ацетилен – на поверхности (100). Молекулы этила,  $\mu$ -винила, ди- $\sigma$ -адсорбированного этилена, этинила и метила обладают одинаковой энергией связи и могут быть обнаружены на поверхностях обоих типов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Handbook of Heterogeneous Catalysis / Eds. Arnold H., Dobert F. et al. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- Sabatier P. The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis. Nobel lecture, December 11, 1912. Nobel Lectures in Chemistry 1901–1921.
- Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Sørensen R. Z., Christensen C. H., Nørskov J. K. // *Ang. Chem.* 2008. V. 120. № 48. P. 9439. <https://doi.org/10.1002/ange.200802844>
- Skorynina A.A., Tereshchenko A.A., Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Lomachenko K.A., Guda A.A., Groppo E., Pellegrini R., Lamberti C., Soldatov A.V. // *Rad. Phys. Chem.* 2020. V. 175. P. 108079. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.033>
- Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Brunelli M., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J. // *Faraday Discuss.* 2021. V. 229. P. 197. <https://doi.org/10.1039/c9fd00139e>
- Kamyshova E.G., Skorynina A.A., Bugaev A.L., Lamberti C., Soldatov A.V. // *Rad. Phys. Chem.* 2020. V. 175. P. 108144. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.003>
- Kirichkov M.V., Bugaev A.L., Skorynina A.A., Butova V.V., Budnyk A.P., Guda A.A., Trigub A.L., Soldatov A.V. // *Metals.* 2020. V. 10. № 6. P. 810. <https://doi.org/10.3390/met10060810>
- Bugaev A.L., Guda A.A., Pankin I.A., Groppo E., Pellegrini R., Longo A., Soldatov A.V., Lamberti C. // *Catalysis Today.* 2019. V. 336. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.068>
- Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H.L., Nørskov J.K. // *J. Mol. Catal. A.* 1997. V. 115. P. 421. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00348-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00348-2)
- Gruber-Woelfler H., Radaschitz P.F., Feenstra P.W., Haas W., Khinast J.G. // *J. Catal.* 2012. V. 286. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.013>
- Sárkány A., Horváth A., Beck A. // *Appl. Catal.* 2002. V. 229. № 1–2. P. 117. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00020-0)
- Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Sørensen R.Z., Christensen C.H., Nørskov J.K. // *Science.* 2008. V. 320. № 5881. P. 1320. <https://doi.org/10.1126/science.1156660>
- Mittendorfer F, Thomazeau C., Raybaud P, Toulhoat H. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 44. P. 12287. <https://doi.org/10.1021/jp035660f>
- Sautet P., Paul J.-F. // *Catal. Lett.* 1991. V. 9. № 3–4. P. 245.

15. *Davis J.L., Barteau M.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 5. P. 1782.  
<https://doi.org/10.1021/ja00187a035>
16. *Alkorta I., Elguero J.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2003. V. 4. P. 64.  
<https://doi.org/10.3390/i4030064>
17. *Laurent A.D., Jacquemin D.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2013. V. 113. № 17. P. 2019.  
<https://doi.org/10.1002/qua.24438>
18. *Schleder G.R., Padilha A.C.M., Acosta C.M., Costa M., Fazio A.* // *J. Phys.: Mater.* 2019. V. 2. № 3. P. 032001.  
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab084b>
19. *De Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J., Snijders J.G., Ziegler T.* // *J. Comput. Chem.* 2001. V. 22. № 9. P. 931.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
20. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 16. P. 11169.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15.  
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
22. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. № 3. P. 1758.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
23. *Bugaev A.L., Zabilskiy M., Skorynina A.A., Usoltsev O.A., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 86. P. 13097.  
<https://doi.org/10.1039/D0CC05050D>
24. *Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Rusalev Y.V., Emerich H., Groppo E., Pellegri R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 22. P. 12029. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11473>
25. *Usoltsev O.A., Pnevskaya A.Y., Kamyshova E.G., Tereshchenko A.A., Skorynina A.A., Zhang W., Yao T., Bugaev A.L., Soldatov A.V.* // *Nanomaterials (Basel).* 2020. V. 10. № 9. P. 1643.  
<https://doi.org/10.3390/nano10091643>
26. *Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Guda A.A., Guda S.A., Soldatov A.V.* // *Topics in Catalysis.* 2020. V. 63. № 1–2. P. 58.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01221-2>
27. *Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sorensen R.Z., Christensen C.H., Norskov J.K.* // *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. V. 47. № 48. P. 9299.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200802844>
28. *Teschner D., Revay Z., Borsodi J., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P.* // *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. V. 47. № 48. P. 9274.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200802134>
29. *Kubicka H.* // *J. Catal.* 1968. V. 12. № 3. P. 223.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(68\)90102-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(68)90102-4)
30. *Krüger S., Vent S., Nörtemann F., Staufer M., Rösch N.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 5. P. 2082.  
<https://doi.org/10.1063/1.1383985>
31. *Yudanov I.V., Neyman K.M., Rösch N.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. № 1. P. 116.  
<https://doi.org/10.1039/b311054k>
32. *Paier J., Hirschl R., Marsman M., Kresse G.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 23. P. 234102.  
<https://doi.org/10.1063/1.1926272>
33. *Paier J., Marsman M., Hummer K., Kresse G., Gerber I.C., Angyan J.G.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 15. P. 154709.  
<https://doi.org/10.1063/1.2187006>
34. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 16. P. 1665.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1665>
35. *Evarestov R.A., Smirnov V.P.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. № 23. P. 233101.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.233101>
36. *Pack J.D., Monkhorst H.J.* // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. № 4. P. 1748.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>
37. *Shewchuk J.R.* // *An Introduction to the Conjugate Gradient Method Without the Agonizing Pain* / Carnegie–Mellon University, Department of Computer Science, 1994.
38. *Steihaug T.* // *SIAM J. Numer. Anal.* 1983. V. 20. № 3. P. 626.  
<https://doi.org/10.1137/0720042>

## Simulation of Palladium Nanocatalyst Surfaces from First Principles

A. Yu. Pnevskaya<sup>1</sup>, E. G. Kozyr<sup>1</sup>, B. J. F. Al-Jaf<sup>1</sup>, and O. A. Usoltsev<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Palladium nanocatalysts are widely used in a number of industrially relevant hydrogenation reactions. Understanding the processes that occur on the surface of the catalysts during such reactions is of great scientific and industrial importance. This work is devoted to a theoretical study of the atomic and electronic structures of palladium (111) and (100) surfaces, as well as hydrocarbon molecules and radicals chemisorbed on them, which are potential intermediates of ethylene and acetylene hydrogenation/dehydrogenation reactions. It is found that, in the case of (111) surface, after geometry relaxation, the interplanar distances near the surface are larger than those in the bulk, while the opposite effect is observed for the (100) surface. It is shown that this effect is reproduced by varying the calculation parameter, both in the framework of the projector augmented wave method and using Slater type orbitals. The effect is more pronounced in the generalized gradient approximation than in the local density approximation. On the surfaces obtained, the geometry of 11 hydrocarbon molecules and radicals is optimized, and the probability of finding these molecules on different surfaces is estimated. The results obtained provide important structural information on the fundamental processes of hydrocarbon adsorption on palladium nanoparticles.

**Keywords:** density functional theory, palladium surface, palladium catalysts, hydrocarbons, VASP (Vienna ab initio simulation package), ADF (Amsterdam Density Functional).