

На правах рукописи



Полынская Юлия Геннадьевна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ  
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПЕНА НА КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА**

02.00.04 – физическая химия  
02.00.17 – математическая и квантовая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии  
на кафедре физической химии Химического факультета  
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Научные руководители:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Кузьменко Николай Егорович**  
кандидат химических наук, доцент  
**Пичугина Дарья Александровна**

**Официальные оппоненты:** **Багатурьянц Александр Александрович**  
доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник  
лаборатории квантовой химии и молекулярного  
моделирования  
ФГУ «ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»»  
РАН Отделение Центр фотохимии РАН

**Венер Михаил Владимирович**  
доктор физико-математических наук, доцент  
профессор кафедры квантовой химии  
ФГБОУВО Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева

**Ведущая организация:** **ФГБУН Институт общей и неорганической  
химии имени Н.С. Курнакова**

Защита состоится 1 декабря 2016 года в 15 часов 00 минут на заседании  
диссертационного совета Д.501.001.50 при МГУ имени М.В. Ломоносова  
(119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет  
МГУ, аудитория 446).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В.  
Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте  
Химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>)

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2016 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.501.001.50,  
кандидат химических наук



Матушкина Н.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Оксид пропилена ( $C_3H_6O$ ) является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Существующие на данный момент методы его получения обладают рядом недостатков, в частности, не соответствуют экологическим нормам. Частицы серебра, нанесенные на различные носители, катализируют данную реакцию, однако их применение для синтеза оксида пропилена в промышленных объемах пока не оправдано. Проблема заключается в низком выходе основного продукта вследствие образования акролеина, углекислого газа, ацетона и других веществ. Повышения селективности возможно добиться модифицированием поверхности катализатора: изменяя размер и форму частиц, создавая заряженные центры, вводя в состав другой металл.

На данный момент отсутствуют надежные экспериментальные данные о влиянии размера и особенностей морфологии наночастиц серебра на механизм реакции образования оксида пропилена. Представляется перспективным применение современных теоретических подходов для исследования свойств частиц, строения интермедиатов реакции и переходных состояний. Также с их помощью можно изучать влияние строения и размера в химических превращениях с участием наночастиц. Поскольку применение многодетерминантных методов ограничивается молекулами, содержащими небольшое число электронов ( $N \leq 10$ ), основным методом для расчетов систем на основе серебра является теория функционала плотности (DFT). Однако применение DFT для систем с открытой электронной оболочкой является дискуссионным вследствие отсутствия построения волновой функции. Установление достоверности результатов, полученных с использованием различных вариантов метода функционала плотности, учет релятивистских эффектов, а также применение данного метода для получения информации о строении активного центра и механизме реакции образования оксида пропилена в присутствии различных по составу кластеров серебра представляет актуальную задачу.

### Цели и задачи работы

Основная цель настоящей работы заключалась в квантово-химическом моделировании реакции окисления пропилена молекулярным кислородом в присутствии кластеров серебра, установлении влияния структуры и электронного

строения кластеров на ключевые стадии процесса. В рамках поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- определить область применимости метода DFT/PBE для расчета структурных и энергетических характеристик двухатомных молекул, энергетических барьеров реакций, а также установить достоверность получаемых результатов;
- рассчитать структуру и физико-химические характеристики кластеров  $Ag_n$  ( $n = 8, 20$ ), монозамещенных  $Ag_{19}Au$  и тетразамещенных  $Ag_{16}Au_4$ , включая сродство к электрону, потенциал ионизации, энергию вертикального спинового перехода;
- оценить влияние морфологии и электронного строения кластеров  $Ag_{20}$  и  $Ag_{19}Au$  на механизм их взаимодействия с кислородом;
- установить механизм реакции окисления пропена на кластерах  $Ag_{20}$  и  $Ag_{19}Au$ , строение интермедиатов и переходных состояний.

### **Научная новизна работы**

На основе сравнения рассчитанных методом DFT/PBE структурных и энергетических характеристик двухатомных молекул, а также величин барьера активации молекулярного кислорода на  $Ag_2^+$  с экспериментальными данными, показано, что выбранный метод применим для расчета строения, физико-химических характеристик кластеров серебра, кинетических и термодинамических параметров реакции окисления  $C_3H_6$ .

С использованием методов квантовой химии установлено строение и рассчитаны физико-химические свойства кластеров  $Ag_n$  ( $n = 8, 20$ ), монозамещенных  $Ag_{19}Au$  и  $Ag_{16}Au_4$ .

Впервые проведено моделирование синглетного и триплетного путей диссоциации кислорода на  $Ag_{20}$  и  $Ag_{19}Au$ , установлено влияние электронного и геометрического строения кластеров на энергию активации диссоциации кислорода.

Методом DFT/PBE установлен механизм образования оксида пропилена и аллильного радикала, а также определена структура интермедиатов и переходных состояний реакции, предсказана структура активного центра кластеров серебра. Установлен механизм реакции окисления пропена до оксида пропилена и аллильного радикала на биметаллических кластерах  $Ag_{19}Au$ .

### **Практическая значимость работы**

Результаты, полученные с использованием методов квантовой химии, позволяют оценить влияние геометрического и электронного строения кластеров серебра на ключевые стадии реакции окисления пропена. Установленные закономерности могут быть использованы для понимания механизма окисления пропена, а также при создании селективных катализаторов на основе наночастиц серебра.

Результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, где проводятся работы, касающиеся изучения механизмов реакций, получения и изучения физико-химических и каталитических свойств гетерогенных катализаторов, в том числе методами квантовой химии: Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Институт катализа СО РАН, Институт проблем химической физики РАН.

#### **Достоверность** научных результатов:

- Рассчитанные методом DFT/PBE энергетические и структурные характеристики ( $r_e$ ,  $E_{cb}$ ,  $\omega_e$ ) двухатомных молекул ( $Ag_2$ ,  $Au_2$ ,  $AgO$ ,  $AuO$ ) хорошо согласуются с экспериментальными данными.
- Центры связывания молекулярного кислорода, найденные в настоящей работе, подтверждены методом спектроскопии ионного рассеяния.
- Высокие значения энергии активации диссоциации кислорода на кластерах  $Ag_n$  согласуются с выводами, полученными в других теоретических работах.
- Предсказанное увеличение энергии связывания пропена с поверхностью серебра в присутствии кислорода, а также образование четырехчленных и пятичленных оксиметаллических комплексов подтверждено методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ-ВР).

#### **Положения, выносимые на защиту**

- метод теории функционала плотности с функционалом PBE применим для описания систем на основе серебра;
- введение атомов золота в тетраэдрический кластер серебра оказывает незначительное влияние на его строение;
- процесс активации кислорода на  $Ag_{20}$  и  $Ag_{19}Au$  начинается с образования триплетного предреакционного комплекса и заканчивается образованием синглетного

продукта, при этом изменение мультиплетности системы происходит до образования переходного состояния;

– протекание реакции окисления пропена на ребре кластера  $\text{Ag}_{20}$  характеризуется наиболее низкой энергией активации;

– введение атомов золота в кластер серебра в незначительной степени влияет на процесс активации кислорода и пропена, однако снижает энергетические барьеры образования оксида пропилена и аллильного радикала.

**Апробация работы.** Результаты представлены на 7 международных конференциях: 15-ый Скандинавский симпозиум «Nordic Symposium on Catalysis» (Мариехамн, Финляндия, 2012), IX Международная конференция «Mechanisms of catalytic reactions» (Санкт-Петербург, Россия, 2012), Международная летняя школа «Computer simulation of advanced materials» (Москва, Россия, 2012), Ломоносовские чтения – 2013, секция механика, 9-я Европейская конференция «9th European Conference of Computational Chemistry» (Шопрон, Венгрия, 2013), XII Международная конференция «XII International Conference on Nanostructured Materials» (Москва, Россия, 2014), 15-ая Международная конференция «15th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis» (Лондон, Англия, 2014), 12-ая Международная конференция «Congress on Catalysis» (Казань, Россия, 2015); на 2 российских конференциях: V Всероссийская конференция по наноматериалам (Звенигород, Россия, 2013), II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». Работа также доложена на семинарах лаборатории многомасштабного моделирования механико-математического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Личный вклад диссертанта.** Автор провел поиск и анализ литературных данных по теме диссертации, принял активное участие в постановке задач и разработке путей их решения, выборе метода квантово-химического расчета, провел моделирование выбранных систем, а также обработку результатов; принял активное участие в анализе и подготовке публикаций и докладов по теме исследования.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень журналов ВАК РФ, 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав, относящихся к обсуждению результатов, выводов, списка

литературы, содержащего 195 наименования источников. Общий объем работы составил 132 страницы, включая 51 рисунок и 24 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Во введении обоснована актуальность работы, представлены общие сведения об исследуемых системах, сформулированы общие цели, научная новизна и практическая значимость диссертации.

### **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

Литературный обзор состоит из пяти частей. Представлена известная информация о строении кластеров серебра и биметаллических кластеров  $Ag_mAu_n$ . Показано, что свойства кластеров металла в значительной степени отличаются от свойств массивного металла. Проанализированы имеющиеся литературные данные, касающиеся стадий образования оксида пропилена в присутствии частиц серебра, в том числе: процесс адсорбции и диссоциации кислорода, активация пропена, а также стадий, ведущих к образованию основного и побочных продуктов. Особое внимание уделено рассмотрению теоретических подходов к исследованию ключевых стадий реакции. Несмотря на большое количество теоретических работ, посвященных изучению реакции эпексидирования, до конца не выяснено, как строение катализатора влияет на основные и побочные стадии реакции окисления пропена. Обсуждены возможности применения методов теории функционала плотности для решения поставленных задач.

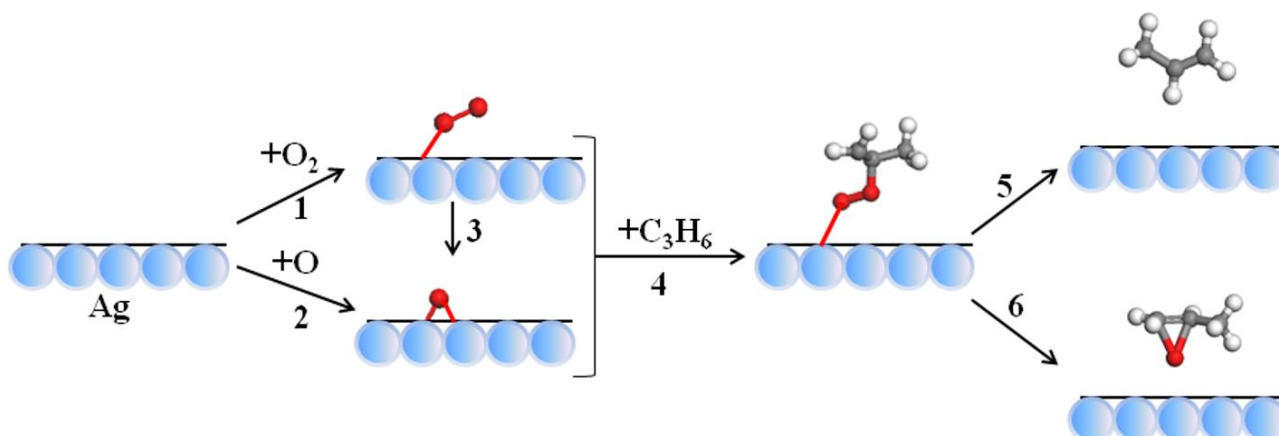
### **ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, ТЕСТИРОВАНИЕ МЕТОДА И РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА**

В настоящей главе сформулирован подход к решению поставленных задач, изложена методика квантово-химического моделирования и представлены результаты тестирования метода. Описано строение кластеров  $Ag_8$ ,  $Ag_{20}$ , а также биметаллических кластеров  $Ag_{20-x}Au_x$  ( $x = 0, 1, 4$ ), представлены их оптимизированные структуры. Также рассчитаны физико-химические характеристики выбранных моделей.

Для сравнения стабильности кластеров  $Ag_8$ ,  $Ag_{20}$  и  $Ag_{20-x}Au_x$  ( $x = 0, 1, 4$ ) были рассчитаны разница энергии высшей заполненной и низшей свободной молекулярных

орбиталей ( $E_{H-L}$ ) и энергия связи в расчете на атом, ( $E_b$ ). Для исследованных моделей были определены параметры, определяющие их реакционную способность относительно других участников реакции: энергия вертикального спинового возбуждения из синглетного в триплетное состояние (VSE), вертикальный потенциал ионизации (ПИ<sub>в</sub>) и сродство к электрону (СЭ).

Окисление  $C_3H_6$  в первом приближении можно описать схемой (Рисунок 1): активация кислорода (стадии 1, 2, 3), взаимодействие  $C_3H_6$  с  $Ag_nO_2$  (4), а также стадии образования аллильного радикала (5) и оксида пропилена (6).



**Рисунок 1.** Схема окисления пропена.

Энергии связи ( $\Delta E_I$ ) молекулы X ( $X = O_2, C_3H_6$ ) в комплексах  $Ag_nX$  определяются изменением энергии (с учетом энергии нулевых колебаний) в реакциях 1, 2, 4 и имеют отрицательные значения для стабильных комплексов  $Ag_nX$ :

$$\Delta E_I = E(Ag_nX) - E(Ag_n) - E(X) \quad (1).$$

Энергия активации элементарной стадии была рассчитана относительно энергии предреакционного комплекса ( $E_a$ ) и относительно суммы энергий изолированных кластера  $Ag_n$  и молекулы X ( $E_a'$ ):

$$E_a = E^0(TS) - E^0(I_1), \quad (2.1)$$

$$E_a' = E^0(TS) - E^0(Ag_n) - E^0(O_2) \quad (2.2)$$

где  $E^0(TS)$ ,  $E^0(I_1)$  – энергии с учетом энергии нулевых колебаний, рассчитанные для переходного состояния (TS) и предшествующего ему интермедиата.

**Оптимизация геометрии и расчет энергии участников реакции в кластерном подходе** проводился в рамках теории функционала плотности (DFT) неограниченным по спину методом Кона-Шема с неэмпирическим градиентно-



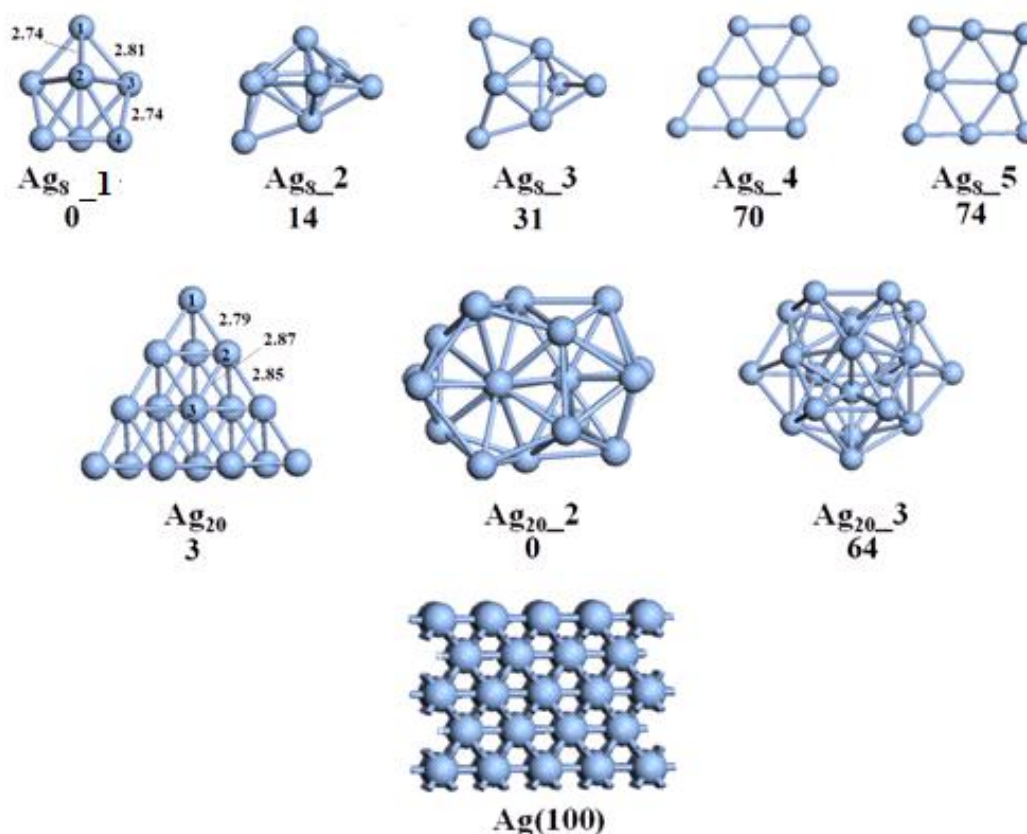
корректированным функционалом PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [1] при использовании полноэлектронного лямбда-базиса (PBE/ $\Lambda$ 1) [2] в программе «PRIRODA» [3]. Используемый в расчетах базисный набор волновых функций состоит из основной и дополнительной частей. Основная часть представлена расширенным контрактированным базисным набором гауссова типа. Дополнительная часть образована деконтрактированным набором гауссовых базисных функций и необходима для реализации приближения «разложение единицы» (Resolution of Identity). Релятивистские эффекты учитывались с применением модифицированного гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта в двухкомпонентном приближении с перенормировкой большой компоненты биспинора [4]. Поиск переходного состояния проводился по механизму Берни [5]. Исходное положение атомов задавалось на основании экспериментальных данных и знаний о свойствах и строении подобных систем, а также исходя из предполагаемого механизма реакции. Моделирование процессов на поверхности серебра проводили в рамках метода функционала плотности (DFT) с функционалом PBE в периодических граничных условиях расширенным волновым методом (PAW). Расчеты были реализованы в программе VASP-5.3. Работа выполнена с использованием суперкомпьютерного центра МГУ им. М.В. Ломоносова.

На основании проведенного **тестирования метода (раздел 2.3)** показано, что выбранный метод достоверно воспроизводит строение и свойства (энергии связи и частоты колебаний) малых молекул ( $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Au}_2$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{AuO}$ ), кластеров ( $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}_4$ ,  $\text{Ag}_8$ ) и молекул реагентов и продуктов ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ). На примере  $\text{Ag}_2$  исследовано влияние полноты базисного набора (LANL2DZ, SDD,  $\Lambda$ 1 (дубль- $\xi$ ), cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ) на межатомное расстояние, энергию связи и частоту колебаний. Наибольшее расхождение с экспериментальными данными получено при расчете с базисами (LANL2DZ, SDD). Незначительные различия на 0.02 Å для межатомного расстояния, 4  $\text{cm}^{-1}$  для частоты колебания и 0.16 эВ для энергии связи с экспериментальными данными получены при использовании cc-pVTZ. Расчет в базисе  $\Lambda$ 1, параметризованном для релятивистских расчетов, также приводит к хорошему согласию с экспериментальными величинами, однако требует гораздо меньших вычислительных ресурсов, чем в cc-pVTZ, за счет ускорения расчета в оценке обменно-корреляционных компонент. Таким образом, ошибка при расчете методом

DFT/PBE/ $\Lambda 1$  составляет: 1.6 % для межатомных расстояний, 5.3 % для энергии связи, 7.5 % для частот колебаний.

Рассчитанное значение энергии активации для реакции  $\text{Ag}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}_2^+$ , равное 0.111 эВ, хорошо согласуется с экспериментальным значением (0.091 эВ) [6]. Метод PBE/ $\Lambda 1$  применим для описания строения и физико-химических свойств кластеров серебра, а также расчета энергий активации реакций с их участием.

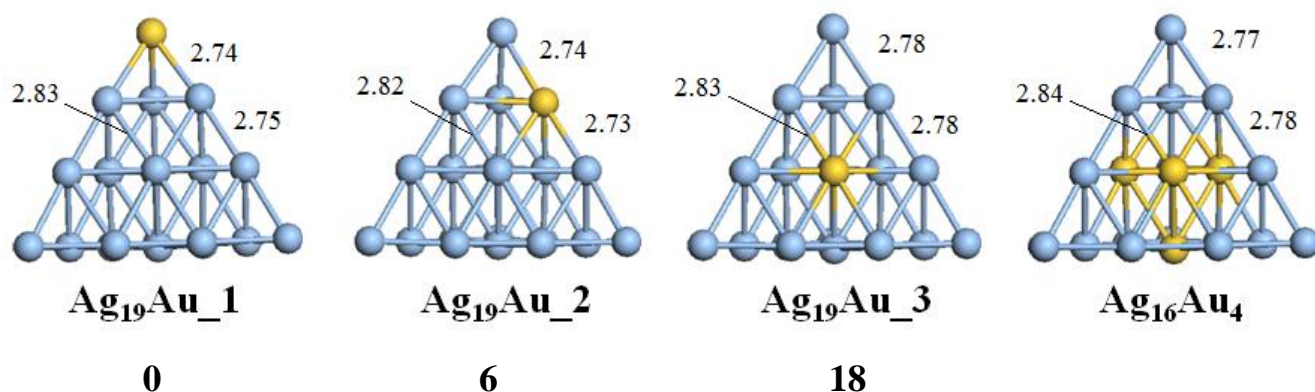
В разделе 2.4 приводится информация о строении и физико-химических свойствах кластеров и поверхности серебра, а также биметаллических кластеров состава  $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$  ( $x = 1, 4$ ). В качестве моделей были выбраны магические кластеры  $\text{Ag}_8$ ,  $\text{Ag}_{20}$  и поверхность  $\text{Ag}(100)$  (Рисунок 2). Два наиболее стабильных изомера  $\text{Ag}_8$  обладают  $D_{2d}$  и  $T_d$  симметрией, разница в энергии между ними незначительная. Значения межатомных расстояний Ag-Ag в кластере полностью согласуются с данными (2.74 и 2.81 Å, соответственно), рассчитанными методом full CI/ $1e$ -RECIP-CVC [7].



**Рисунок 2.** Оптимизированные структуры кластеров  $\text{Ag}_8$ ,  $\text{Ag}_{20}$  и поверхность  $\text{Ag}(100)$ ; относительные энергии для кластеров приведены в кДж/моль.

Для  $\text{Ag}_{20}$  были рассмотрены изомеры симметрии  $T_d$ ,  $C_s$  и  $C_2$  (Рисунок 2). Разница энергий между  $T_d$  и  $C_s$  изомерами составляет 3 кДж/моль, что согласуется со значением 6 кДж/моль, полученным методом PW91/DND [9]. Тетраэдрический кластер  $\text{Ag}_{20}$  обладает тремя неэквивалентными атомами на вершине, ребре и грани, обладающих различным координационным числом, что позволяет оценить влияние морфологии на ключевые стадии реакции окисления пропена. Влияние отрицательного заряда на геометрию тетраэдрического кластера было рассмотрено на примере тетраэдрического анионного  $\text{Ag}_{20}^-$ .

Была выбрана модель  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  с тетраэдрической структурой. Было рассмотрено расположение гетероатома на ребре, вершине и грани кластера (Рисунок 3). Согласно рассчитанной полной энергии, наиболее стабильным среди монозамещенных изомеров является кластер  $\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$ . Таким образом, локализация атомов золота на вершине биметаллического кластера  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  наиболее вероятна. Возможность экспериментального получения подобных систем с селективным замещением атомов золота на определенных сайтах наночастиц серебра демонстрирует работа [10]. Для кластера  $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ , была выбрана модель типа «ядро-оболочка», в котором атомы серебра на гранях кластера замещены на атомы золота.



**Рисунок 3.** Оптимизированные структуры биметаллических кластеров  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  и  $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ . Синим цветом обозначены атомы серебра, желтым цветом – атомы золота; относительные энергии для  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  приведены в кДж/моль.

Рассчитанные значения  $E_{H-L}$  и  $E_b$  для  $\text{Ag}_n$  ( $n = 8, 20$ ) и  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  приведены в таблице 1. Все рассмотренные кластеры обладают высокими значениями  $E_{H-L}$ , наибольшее значение характерно для  $\text{Ag}_8$ . Для  $\text{Ag}_{20}$  наблюдается уменьшение рассматриваемой величины по сравнению с  $\text{Ag}_8$ . Энергия связи на атом  $E_b$

увеличивается при переходе к  $\text{Ag}_{20}$ . Это объясняется тем, что с увеличением числа атомов в системе происходит изменение природы связи с ковалентной на более металлическую.

Введение атома золота в кластер приводит к уменьшению величины  $E_{H-L}$ . Энергия связи  $E_b$  увеличивается при замещении одного атома серебра на золото. С увеличением количества атомов золота в кластере серебра значения  $E_{H-L}$  и  $E_b$  уменьшаются. Кластер  $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$  обладает наименьшим значением  $E_{H-L}$  и и наибольшей величиной  $E_b$ .

**Таблица 1.** Рассчитанные значения разницы энергии синглетного и триплетного состояний ( $VSE$ , эВ), разницы энергии ВЗМО и НСМО ( $E_{H-L}$ , эВ), энергии связи ( $E_b$ , эВ) вертикального потенциала ионизации (ПИ, эВ) и сродства к электрону (СЭ, эВ) для  $\text{Ag}_8$ ,  $\text{Ag}_{20}$ ,  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$ ,  $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ .

Модель	$VSE^1$	$E_{H-L}^2$	$E_b^3$	ПИ <sup>4</sup>	СЭ <sup>5</sup>
$\text{Ag}_8$	1.69	1.68	0.47	6.68	1.63
$\text{Ag}_{20}$	1.46	1.59	1.38	6.10	2.10
$\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$	1.38	1.49	1.41	6.33	2.22
$\text{Ag}_{19}\text{Au}_2$	1.45	1.54	1.41	6.26	2.12
$\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$	1.45	1.55	1.40	6.23	2.10
$\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$	1.43	1.44	1.45	6.14	2.13

Реакционную способность кластеров можно предсказать на основе величины потенциала ионизации и сродства к электрону. Значение потенциала ионизации для  $\text{Ag}_8$  (Таблица 1) наибольшее среди всех рассматриваемых кластеров и согласуется с экспериментальными данными ( $6.89 \pm 0.09$  эВ) [7]. Рассчитанные значения ПИ  $\text{Ag}_{20}$  также воспроизводят экспериментальную величину ( $6.45 \pm 0.09$  эВ) [11]. Величина ПИ увеличивается для  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  и  $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ , что обусловлено образованием гетероатомных связей и, соответственно, перераспределением электронной плотности

<sup>1</sup>  $VSE(\text{Men}) = {}^3E(\text{Me}_n) - {}^1E(\text{Me}_n)$ ;

<sup>2</sup>  $E_{H-L} = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО})$ ;

<sup>3</sup>  $E_b = (n \cdot E(\text{Me}) - E(\text{Me}_n))/n$ ;

<sup>4</sup>  $\text{ПИ}_B = E(\text{Me}_n^+) - E(\text{Me}_n^0)$ ;

<sup>5</sup>  $\text{СЭ} = E(\text{Me}_n^0) - E(\text{Me}_n^-)$ .

в биметаллическом кластере. С увеличением количества атомов золота в кластере происходит уменьшение потенциала ионизации.

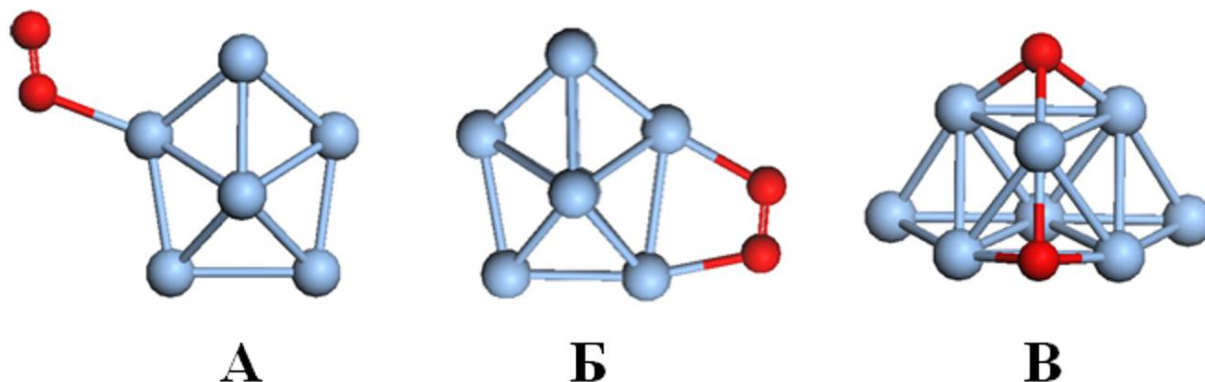
Наименьшее значение сродства к электрону имеет  $Ag_8$  (Таблица 1). При переходе к  $Ag_{20}$  происходит увеличение СЭ. Наибольшее значение СЭ среди монозамещенных кластеров характерно для  $Ag_{19}Au_1$  с координацией атома золота по вершине кластера. Дальнейшее увеличение количества атомов золота в кластере не приводит к изменению СЭ. Анализ электронной плотности в кластерах показал, что молекула кислорода вероятнее будет взаимодействовать с атомами, образующими ребра и вершины кластера. Активация  $C_3H_6$  на всех рассмотренных моделях наиболее вероятна на атомах серебра, локализованных на вершинах кластера.

### **ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействия молекул  $O_2$ ,  $C_3H_6$  с кластерами серебра различного строения, состава и заряда.

#### **3.1. Активация кислорода на $Ag_8$ , $Ag_{20-x}Au_x$ , $Ag(100)$**

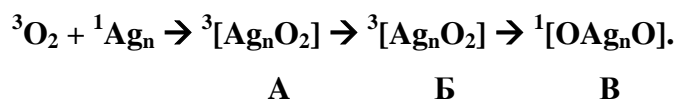
Моделирование взаимодействия  $O_2$  с  $Ag_8$ ,  $Ag_{20-x}Au_x$  ( $x = 0, 1, 4$ ) и  $Ag(100)$  показало, что возможно образование нескольких типов комплексов, отличающихся строением и степенью активации кислорода (Рисунок 4): супероксидный комплекс **А**, содержащий  $O_2^-$ ; пероксидный комплекс **Б** ( $O_2^{2-}$ ); оксидный комплекс **В** ( $O^{2-}$ ).



**Рисунок 4.** Структуры супероксидного (**А**), пероксидного (**Б**) и оксидного (**В**) комплексов  $Ag_8O_2$ .

Рассчитанные значения изменения энергии при образовании соответствующего комплекса приведены в таблице 2. Среди рассмотренных кластеров кислород наиболее прочно связывается с  $Ag_8$ , при этом связывание осуществляется с атомами серебра с низким координационным числом. Образование оксидного комплекса

наиболее выгодно для всех кластеров. Влияние гетероатома на реакционную способность кластера по отношению к кислороду исследовалось на примере  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  и  $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ . Из таблицы 2 видно, что расположение атома золота и количество атомов золота в кластере практически не влияют на изменение энергии при образовании супероксидных комплексов, так как координация  $\text{O}_2^-$  осуществляется по атомам серебра. Для  $\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2$  (Б) и  $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4\text{O}_2$  (Б) также наблюдается уменьшение энергии связи кислорода по сравнению с  $\text{Ag}_{20}$ . Как и в случае с  $\text{Ag}_n$ , наиболее стабильными для  $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$  ( $x = 0, 1, 4$ ) являются оксидные комплексы. Стоит отметить, что комплексы А и Б находятся в основном триплетном состоянии, а комплекс В – в основном синглетном состоянии. Следовательно, взаимодействие  $^3\text{O}_2$  с кластерами  $^1\text{Ag}_n$ , содержащих четное число электронов, происходит с изменением мультиплетности комплекса:

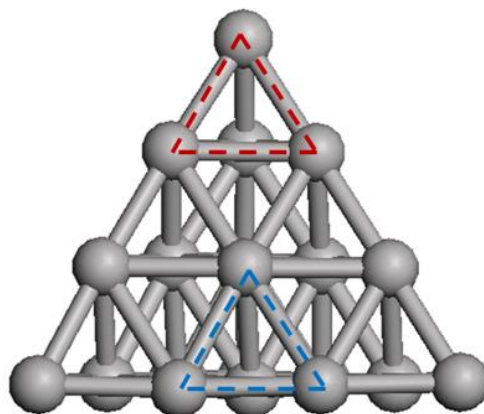


Это неоднократно отмечалось в ранее других работах [12]. Однако остается открытым вопрос: как осуществляется реакционный переход системы с триплетного на синглетный путь, и как это влияет на значение энергии активации диссоциации кислорода на кластерах серебра.

**Таблица 2.** Рассчитанные значения изменения энергии в стадиях (1) и (2) (кДж/моль), М – мультиплетность основного электронного состояния.

Кластер	Комплекс	$\Delta E_1$	М	Кластер	Комплекс	$\Delta E_1$	М
$\text{Ag}_8$	А	-54	3	$\text{Ag}_{19}\text{Au}_2$	А	-33	3
	Б	-52	3		Б	-21	3
	В	-175	1		В	-62	1
$\text{Ag}_{20}$	А	-31	3	$\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$	А	-31	3
	Б	-42	3		Б	-16	3
	В	-76	1		В	-77	1
$\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$	А	-31	3	$\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$	А	-31	3
	Б	-23	3		Б	-16	3
	В	-63	1		В	-77	1

Механизм диссоциации кислорода был изучен на кластере  $\text{Ag}_{20}$ , а также исследовался эффект допирования электроном ( $\text{Ag}_{20}^-$ ) и гетероатомом ( $\text{Ag}_{19}\text{Au}$ ) на величину энергетического барьера разрыва связи O-O. Моделирование процесса проводилось на активных центрах  $\text{Ag}_{20}$  (Рисунок 4), представляющих собой фрагменты из трех атомов серебра, образующих вершину и ребра кластера. На каждом центре были рассмотрены синглетный и триплетный путь диссоциации кислорода в  $\text{Ag}_{20}\text{O}_2$ .

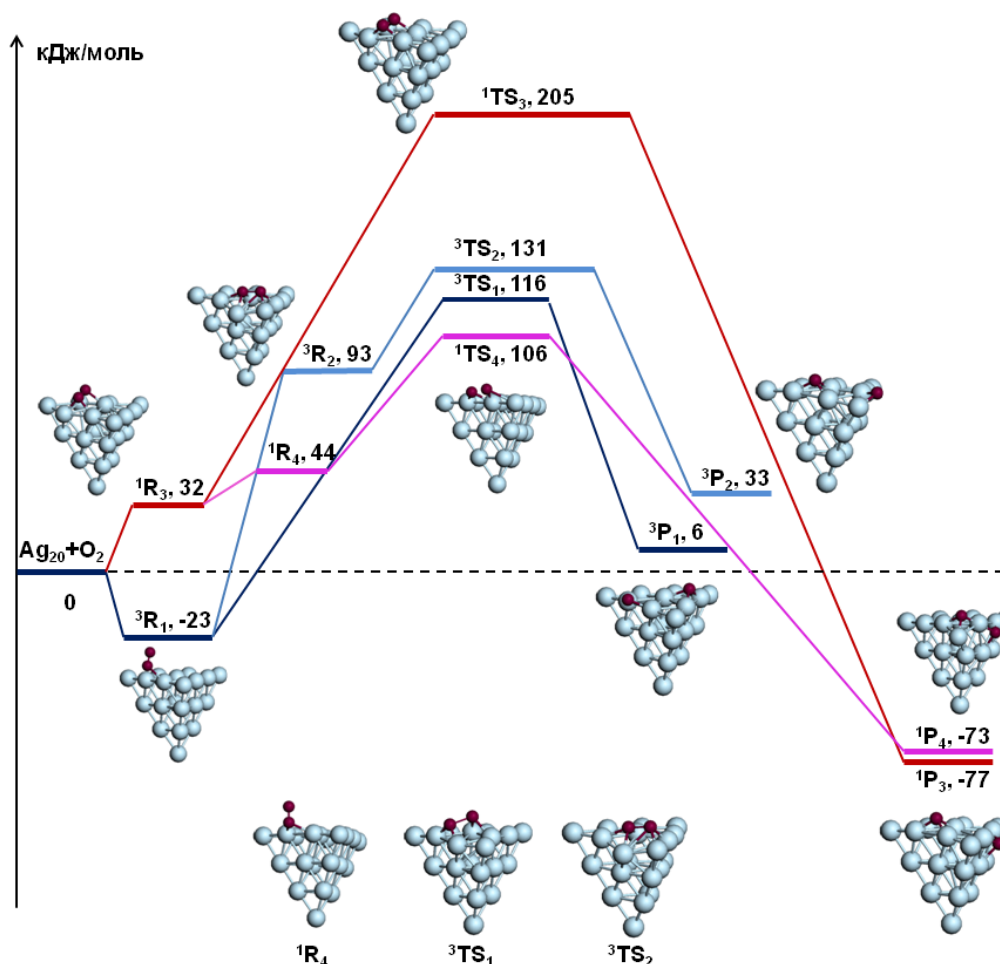


**Рисунок 4.** Активные центры  $\text{Ag}_{20}$ : ребро-вершина (красная пунктирная линия) и ребро-грань (синяя пунктирная линия).

Энергетическая диаграмма, структуры реагентов (R), переходных состояний (TS) и продуктов (P) диссоциации кислорода на  $\text{Ag}_{20}$  представлены на рисунке 5. Триплетный путь начинается с комплекса  $\text{Ag}_{20}\text{O}_2$  ( $^3\text{R}_1$ ), в котором молекула кислорода связана с атомами серебра на ребре кластера. Было найдено два возможных пути. Первый путь (синяя линия, Рисунок 5) осуществляется на активном центре ребро-грань, а второй путь (голубая линия) идет через нестабильный комплекс  $^3\text{R}_2$  и  $^3\text{TS}_2$  с образованием продукта  $^3\text{P}_2$ . В комплексе  $^3\text{P}_2$  один ион кислорода располагается на вершине, второй атом координируется по атомам на ребре и грани кластера. Энергетический барьер второго двухстадийного пути ( $^3\text{R}_1 \rightarrow ^3\text{R}_2 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ) больше на 15 кДж/моль, чем энергия активации первого пути, соответственно, второй путь менее выгодный. Этот вывод согласуется с результатом работы [14], где показано, что образование пероксокомплекса типа  $^3\text{R}_2$  снижает реакционную способность кластеров  $\text{Al}_x^-$  по отношению к кислороду.

Одностадийный синглетный путь диссоциации кислорода ( $^1\text{R}_3 \rightarrow ^1\text{P}_3$ ) выгоден с точки зрения энергии. Это связано с образованием фрагмента  $-\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}-\text{O}-$ , в

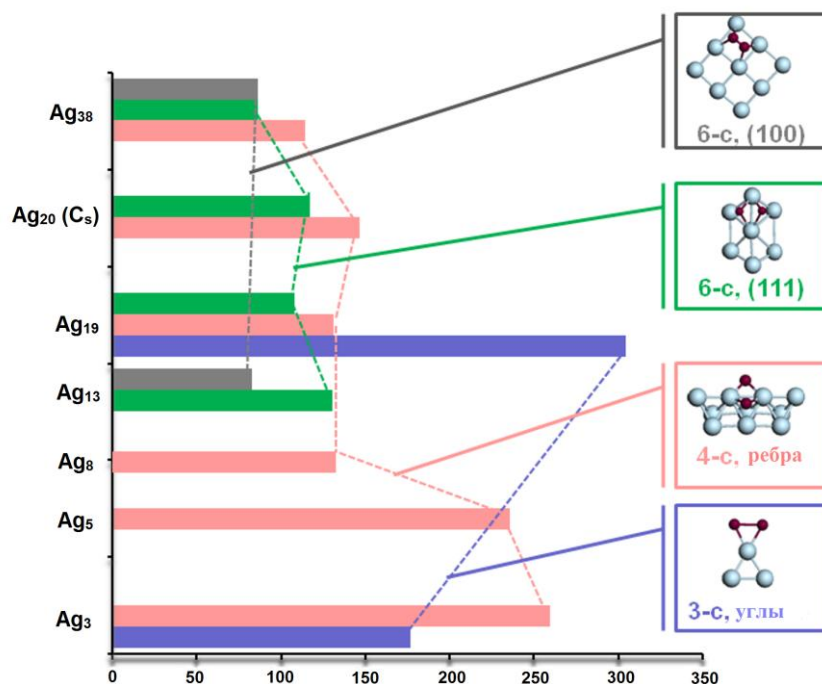
котором  $O^{2-}$  связаны с общими атомами серебра. Значительная стабилизация кислорода на кластерах серебра при образовании цепей  $-Ag-O-Ag-O-$  была показана в работе [12]. Несмотря на экзотермичность процесса  ${}^1R_3 \rightarrow {}^1P_3$ , его протекание невозможно из-за высокого значения энергии активации (173 кДж/моль). Стадия  ${}^1R_3 \rightarrow {}^1P_3$  осуществляется на ребре кластера. Двухстадийный синглетный путь диссоциации кислорода (розовая линия) ( ${}^1R_3 \rightarrow {}^1R_4 \rightarrow {}^1P_4$ ) характеризуется низким значением энергии активации (62 кДж/моль) и происходит через образование пероксоинтермедиата  ${}^1R_4$ , в результате образуется продукт  ${}^1P_4$  со значительным выигрышем по энергии. Таким образом, процесс диссоциации кислорода в  $Ag_2O_2$  описывается схемой:  ${}^3R_1 \rightarrow {}^1TS_4 \rightarrow {}^1P_4$ . Данному переходу способствует уменьшение величины энергии активации на 10 кДж/моль. Стоит отметить, что диссоциация кислорода происходит через шестицентровое (6-с) переходное состояние ( ${}^1TS_4$ ).



**Рисунок 5.** Энергетическая диаграмма реакции между кластером  $Ag_{20}$  и  $O_2$ ; представлены триплетные и синглетные пути диссоциации кислорода (энергия в кДж/моль).



Рассчитанные значения энергии активации разрыва связи O-O в  $Ag_{20}$  были сопоставлены с имеющимися в литературе значениями для  $Ag_3$  [15,16],  $Ag_5$  [15],  $Ag_8$  [12],  $Ag_{13}$  [15],  $Ag_{19}$  [13],  $Ag_{20}$  [13], имеющим аморфную структуру, и  $Ag_{38}$  [15]. Значение энергетического барьера разрыва связи O-O уменьшается с увеличением размера кластера (Рисунок 6), что связано с различием в строении активного центра и, как следствие, с разными по структуре ПС. Образование оксидных комплексов на атомах с низким координационным числом (ребра, вершины) будет проходить медленно, в то время как центры, являющиеся фрагментами  $Ag(111)$  и  $Ag(100)$  способствуют диссоциации кислорода. Диссоциация кислорода на угловых атомах кластеров происходит через образование трехцентрового переходного состояния (3-с), что приводит к высоким энергиям активации. Стоит отметить, что четырехцентровые переходные состояний (4-с) также препятствует образованию оксидных комплексов. Это объясняется тем, что в подобных структурах затруднен перенос электронной плотности с атомов серебра на кислород [17]. На фрагментах  $Ag(111)$  и  $Ag(100)$  процесс разрыва связи O-O происходит через образование шестицентровых (6-с) переходных состояний, строение которых способствует этому процессу. Это связано с тем, что каждый атом кислорода координируется по трем атомам серебра, в результате происходит максимальная стабилизация кислорода.



**Рисунок 6.** Энергии активации (кДж/моль) диссоциации кислорода на различных центрах  $Ag_n$  и топология строения переходных состояний.

Для  $\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2$  также были исследованы синглетный и триплетный пути диссоциации кислорода (Таблица 3). Процесс начинается с триплетного комплекса и заканчивается образованием синглетного продукта, пересечение триплетного и синглетного термов происходит до образования переходного состояния. Наблюдается снижение энергии активации на 14-29 кДж/моль в зависимости от расположения атома золота. Допирование кластера серебра электроном приводит к значительному уменьшению энергии активации. Это объясняется тем, что анионный кластер имеет нечетное число электронов и реакция идет без изменения мультиплетности системы. Стоит отметить, что на активном центре ребро-грань процесс диссоциации идет с меньшей энергией активации, чем на активном центре ребро-вершина.

**Таблица 3.** Значения энергии активации диссоциации  $\text{O}_2$  на кластерах  $\text{Ag}_{19}\text{Au}$  и  $\text{Ag}_{20}^-$ , рассчитанные относительно предреакционного комплекса ( $E_a$ , кДж/моль) и относительно полной энергии изолированных кластера и молекулы кислорода ( $E_a'$ , кДж/моль), а также величина снижения энергии активации при пересечении синглетного и триплетного путей ( $E(S-T)$ , кДж/моль).

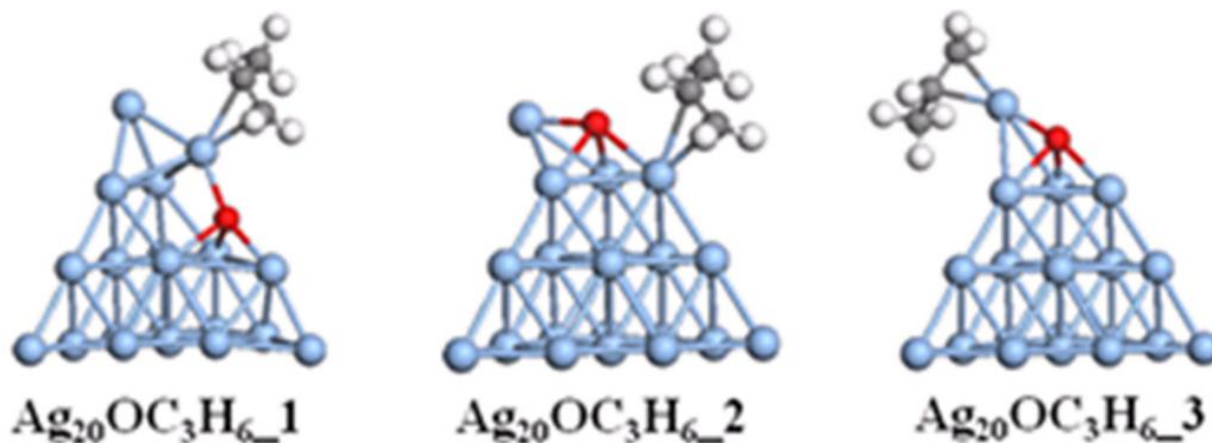
Кластер	$E_a$	$E_a'$	$E(S-T)$
$\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$	129	103	19
$\text{Ag}_{19}\text{Au}_2$	133	109	29
$\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$	127	105	14
$\text{Ag}_{20}^-$ (ребро-грань)	49	-2	–
$\text{Ag}_{20}^-$ (ребро-вершина)	62	11	–

Таким образом, показано, что процесс диссоциации кислорода в значительной степени зависит от строения активного центра: реакция протекает медленно на атомах с низким координационным числом, центры, являющиеся фрагментами  $\text{Ag}(111)$  и  $\text{Ag}(100)$ , способствуют разрыву связи O-O. Малые кластеры серебра, в состав которых входят только угловые и реберные атомы, проявляют низкую реакционную способность по отношению к образованию  $\text{O}_{(s)}$ .

**3.2. Активация пропена на  $\text{Ag}_n$  ( $n = 8, 20$ ) и  $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$  ( $x = 1$ ).** Моделирование взаимодействия  $\text{C}_3\text{H}_6$  с  $\text{Ag}_8$  показало, что возможно образование двух типов адсорбционных комплексов между углеводородом и кластером серебра  $\text{Ag}_8 - \text{C}_3\text{H}_6$ :  $\pi$ - и ди- $\sigma$ -комплексы. Согласно рассчитанным значениям  $\Delta E_1$ , образование  $\pi$ -комплекса,

в котором два атома углерода при двойной связи координируются по одному атому серебра, выгоднее по энергии, чем образование ди- $\sigma$ -комплексов, что подтверждается рассчитанными значениями длин связей Ag-C и C-C и частотой колебания связи C-C. Во всех рассмотренных комплексах координация пропена осуществляется по атомам серебра с низким координационным числом. Далее проводилось моделирование взаимодействия  $C_3H_6$  с  $Ag_{20}$ . Показано, что с увеличением количества атомов серебра в кластере происходит уменьшение значений  $\Delta E_f$ . Стоит отметить, что кратную связь  $C_3H_6$  координировали по трем неэквивалентным атомам серебра в  $Ag_{20}$ . Нами было показано, что степень активации пропена изменяется в зависимости от положения атома в следующем ряду: грань (-5 кДж/моль) < ребро (-15 кДж/моль) < вершина (-39 кДж/моль). Таким образом, взаимодействие пропена предпочтительно происходит с малыми кластерами серебра, которые стабилизируют молекулу углеводорода в связи с наличием в их составе большого числа атомов с низким координационным числом.

Следующий этап нашей работы заключался в моделировании взаимодействия  $C_3H_6$  с  $Ag_{20}O$  (Рисунок 7). На основе рассчитанных данных показано, что наиболее стабильным является комплекс  $Ag_{20}OC_3H_6\_3$  (-110 кДж/моль), в котором  $C_3H_6$  связан с вершинным атомом серебра. Высокая устойчивость  $Ag_{20}OC_3H_6\_3$  по-видимому, обусловлена низким координационным числом атома серебра и значительным положительным зарядом, локализованным на нем. Сравнивая значения энергий адсорбции  $C_3H_6$  на  $Ag_{20}$  и  $Ag_{20}O$ , можно утверждать, что присутствие атомов кислорода на поверхности серебра способствует наибольшему связыванию пропена с катализатором.



**Рисунок 7.** Оптимизированные структуры комплексов  $Ag_{20}OC_3H_6$ .

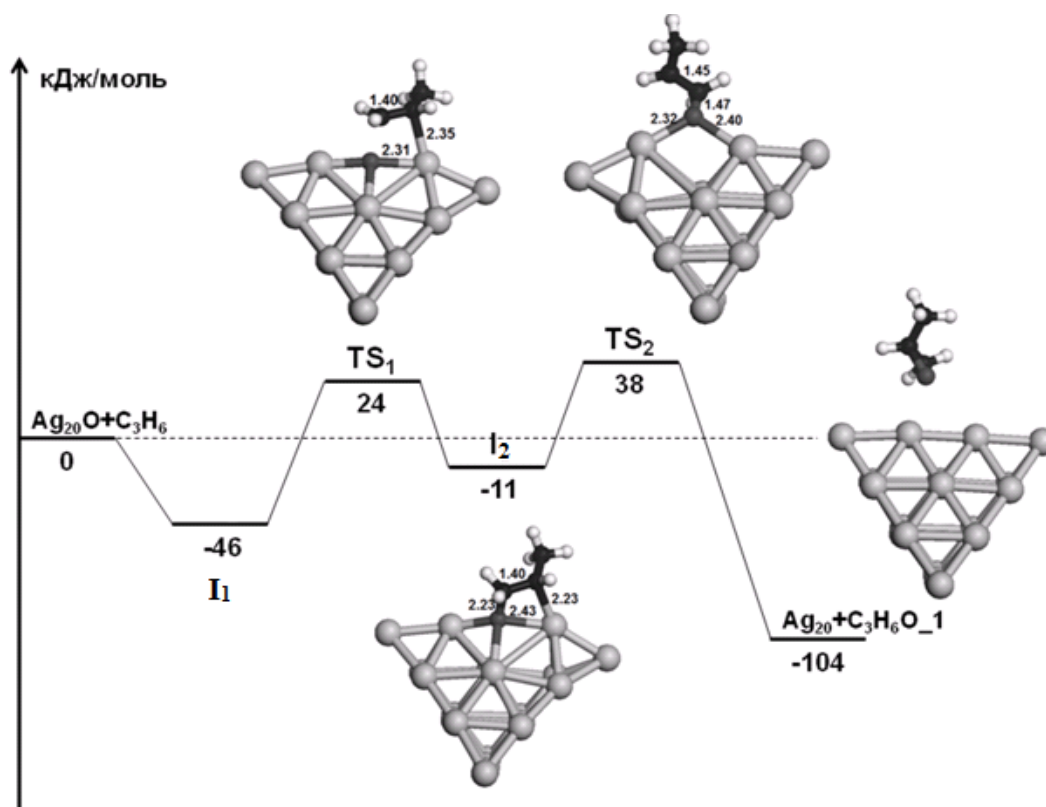
Влияние атома золота в кластере на процесс адсорбции  $C_3H_6$  было исследовано на  $Ag_{19}AuO_2$ . Во всех рассмотренных комплексах молекула пропена предпочтительно координируется по атомам, расположенным на ребре и вершине кластера, образуя связь лишь с атомами серебра. Наиболее стабильным является комплекс с координацией  $C_3H_6$  по вершине кластера, однако энергия образования данного комплекса на 58 кДж/моль меньше, чем энергия образования комплекса  $Ag_{20}OC_3H_6_3$ .

Таким образом, процесс активации пропена на поверхности серебра зависит от размера и морфологии кластера. Присутствие атомов кислорода способствует связыванию пропена с катализатором.

#### **ГЛАВА 4. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПЕНА НА $Ag_{20}$ И $Ag_{19}Au$**

В данной главе представлены результаты моделирования механизма реакции окисления пропена до оксида пропилена из комплексов  $Ag_{20}OC_3H_6$  (стадия 6 Рисунок 1), а также установлено влияние морфологии активного центра на протекание основной реакции. Также мы исследовали протекание основной и побочной реакций из комплексов  $Ag_{20}O_2C_3H_6$  и  $Ag_{19}AuO_2C_3H_6$ . Реакция образования аллильного радикала приводит к образованию основного побочного продукта ( $CO_2$ ), снижая селективность образования  $C_3H_6O$ .

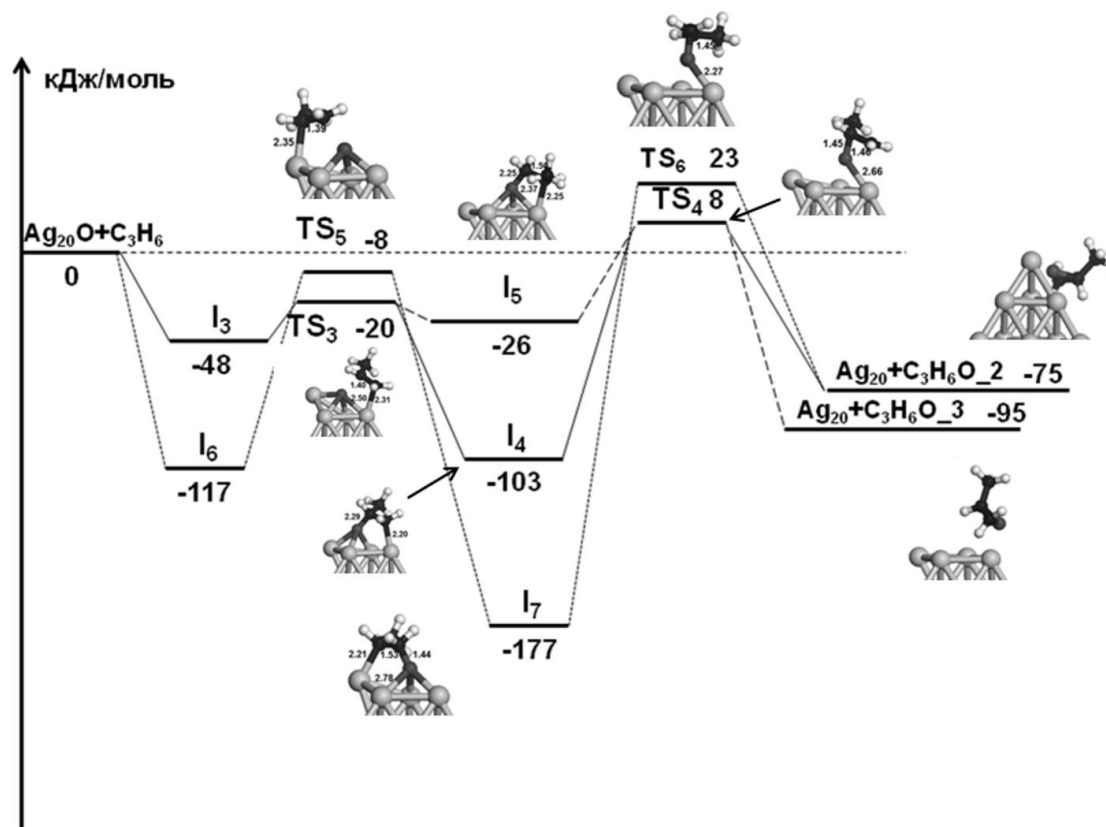
В разделе 4.1 проводилось моделирование реакции окисления пропилена до оксида  $C_3H_6O$  на двух активных центрах тетраэдрического  $Ag_{20}$  из трех изомерных комплексов  $Ag_{20}OC_3H_6$  (Рисунок 7). На рисунке 8 представлена энергетическая диаграмма окисления пропилена до оксида пропилена из  $Ag_{20}OC_3H_6_1(I_1)$  (активный центр ребро). Процесс происходит через образование оксометаллического четырехчленного комплекса, в состав которого входит один атом серебра и фрагмент  $-O-C-C-$ . Интермедиаты подобного строения зафиксированы при исследовании окисления  $C_3H_6$  на поверхности  $Ag(110)$  [18]. Стадия  $I_1 \rightarrow TS_1 \rightarrow I_2$  характеризуется значительной энергией активации, что обусловлено затратами энергии на поворот  $C_3H_{6(s)}$ . Значение изменения энергии ( $\Delta E_2$ ) для данной стадии составляет 55 кДж/моль, процесс является энергетически невыгодным. В  $I_2$  через небольшую энергию активации ( $TS_2$ ) происходит разрыв связи  $Ag-C$  и разрушение оксометаллического комплекса. Энергия десорбции ( $\Delta E_3$ )  $C_3H_6O$  из  $Ag_{20}_C_3H_6O$  составляет 95 кДж/моль.



**Рисунок 8.** Изменение энергии при окислении  $\text{C}_3\text{H}_6$  из комплекса  $\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6_1$  и оптимизированные структуры участников реакции.

Далее было проведено исследование механизма окисления пропена из комплекса  $\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6$ , в котором кислород координирован по вершине (Рисунок 9). Возможно два пути реакции, исходными структурами для которых являлись  $\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6_2$  ( $\text{I}_3$ ) и  $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6_3$  ( $\text{I}_6$ ). Для окисления  $\text{C}_3\text{H}_6$  возможно несколько путей, различающихся строением интермедиатов. Для стадии  $\text{I}_3 \rightarrow \text{TS}_3 \rightarrow \text{I}_5$  характерен небольшой энергетический барьер. Из  $\text{TS}_3$  образуются два интермедиата:  $\text{I}_4$  и  $\text{I}_5$ . Оксометаллический интермедиат  $\text{I}_4$  имеет структуру пятичленного кольца, в состав которого входят два атома серебра и фрагмент  $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ . Существование интермедиатов подобного строения было зафиксировано методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ-ВР) [19]. Интермедиат  $\text{I}_5$  находится выше по энергии, чем  $\text{I}_4$ , и имеет структуру четырехчленного оксометаллического комплекса. Далее оксометаллический комплекс  $\text{I}_4$  разрушается и образуется  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Стадия  $\text{I}_4 \rightarrow \text{TS}_4 \rightarrow \text{Ag}_{20}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  имеет значительную энергию активации, в отличие от стадии  $\text{I}_4 \rightarrow \text{TS}_4 \rightarrow \text{Ag}_{20}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Высокое значение энергии

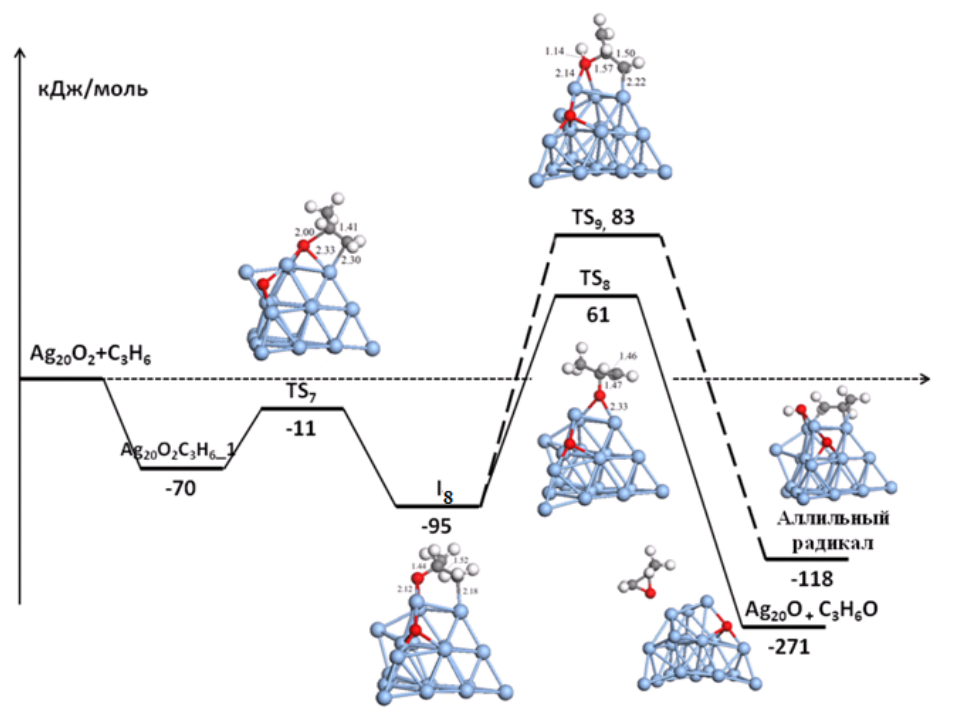
активации связано со стабильностью пятичленного оксометаллического комплекса, для разрушения которого требуется дополнительная энергия. Таким образом, на примере  $Ag_{20}$  показано, что морфология кластера в значительной степени влияет на протекание реакции образования оксида пропилена. Стадии образования  $C_3H_6O$ , проходящие на ребре кластера, характеризуются меньшими значениями энергии активации.



**Рисунок 9.** Изменение энергии при окислении  $C_3H_6$  из комплекса  $Ag_{20}OC_3H_6_2$  и  $Ag_{20}OC_3H_6_3$ .

В разделе 4.2 приводится результат исследования механизма реакции образования оксида пропилена и аллильного радикала. Энергетическая диаграмма, структуры интермедиатов и переходных состояний, а также изменение энергии стадий приведены на рисунке 10. На первой стадии быстро образуется четырехчленный оксометаллический интермедиат ( $I_8$ ). Этот комплекс является интермедиатом, который ведет к образованию как оксида пропилена, так и аллильного радикала. Образование оксида  $C_3H_6O$  из  $I_8$  является термодинамически выгодным процессом. После образования оксида пропилена кластер не

восстанавливает свою структуру. Энергия десорбции оксида от кластера составляет 85 кДж/моль. Реакция образования аллильного радикала характеризуется большей энергией активации, чем реакция образования оксида пропилена. Таким образом, реакция окисления  $C_3H_6$  до основного продукта на  $Ag_{20}$  проходит селективно, но характеризуется высокими энергиями активации.



**Рисунок 10.** Энергетический профиль реакции окисления пропилена до оксида пропилена и аллильного радикала (пунктирная линия) из комплекса  $Ag_{20}O_2C_3H_6_1$  и оптимизированные структуры участников реакции.

Окисление  $C_3H_6$  из комплекса  $Ag_{19}AuO_2C_3H_6_1$  происходит на ребре кластера. Стадия образования оксида пропилена протекает через образование четырехчленного оксометаллического комплекса и характеризуется невысоким значением энергии активации (56 кДж/моль). Реакция образования аллильного радикала характеризуется низким значением энергетического барьера, который составляет 39 кДж/моль. Введение гетероатома не способствует селективному протеканию реакции.

Таким образом, механизм окисления пропена в значительной степени определяется строением активного центра катализатора. Активный центр ребро-вершина кластера  $Ag_{20}$  способствует протеканию ключевых стадий основной реакции.

## ВЫВОДЫ

1. На основании сравнения рассчитанных методом DFT/PBE структурных и энергетических характеристик двухатомных молекул, а также величин барьера активации молекулярного кислорода на  $\text{Ag}_2^+$  с экспериментальными данными и результатами расчетов более высокого уровня показано, что выбранный метод применим для расчета строения, физико-химических свойств кластеров серебра, кинетических и термодинамических параметров.
2. В рамках теоретического подхода был проведен расчет структуры и физико-химических свойств кластеров серебра  $\text{Ag}_8$ ,  $\text{Ag}_{20}$ , биметаллических кластеров  $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$  ( $x = 0, 1, 4$ ). Все биметаллические кластеры сохраняют тетраэдрическую структуру. Допирование кластера  $\text{Ag}_{20}$  золотом приводит к уменьшению потенциала ионизации, сродства к электрону и энергии связи в расчете на атом.
3. В процессе образования супероксидного и пероксидного комплексов кислорода с кластерами серебра наибольшую активность проявляют атомы с низким координационным числом. Процесс изменения основного электронного состояния системы происходит через образование переходного состояния и способствует снижению энергетического барьера диссоциации кислорода. Морфология частицы также влияет на процесс разрыва связи в молекуле кислорода: процессу диссоциации кислорода способствует наличие фрагментов  $\text{Ag}(111)$  и  $\text{Ag}(100)$ . Замещение атома серебра на атом золота в кластере снижает энергетический барьер диссоциации кислорода на 14-29 кДж/моль.
4. Образование  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  возможно как через пятичленный, так и через четырехчленный оксиметаллический интермедиат. Образование четырехчленных оксиметаллических комплексов происходит на ребре тетраэдрического кластера и приводит к низким значениям энергий активации.
5. Протекание основной и побочной стадий реакции окисления  $\text{C}_3\text{H}_6$  на  $\text{Ag}_{20}$  характеризуется высокими значениями энергетических барьеров. Введение атома золота в  $\text{Ag}_{20}$  приводит к снижению значений энергии активации образования  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  и аллильного радикала.



## ЦИТИРУЕМЫЕ РАБОТЫ

1. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
2. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 416. – P. 116–120.
3. Laikov D.N, Ustynyuk Yu.A. PRIRODA 04: a quantum chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russ. Chem. Bull. Int.Ed.* – 2005. – V. 54. – P. 820–826.
4. Dylla K.G. An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. – P. 2118–2127.
5. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *J. Comput. Chem.* – 1982. – V. 3. – № 2. – P. 214–218.
6. Socaciu L.D., Hagen J., Heiz U., Bernhardt T.M., Leisner T., Wöste L. Reaction mechanism for the oxidation of free silver dimers // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 340. – № 3-4. – P. 282–288.
7. Bonačić-Koutecký V., Čespiva L., Fantucci P., Pittner J., and Koutecký. Effective core potential-configuration study of electronic structure and geometry of small anionic  $Ag_n$  clusters: Predictions and interpretation of photodetachment spectra // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 26. – P. 287–289.
8. Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoutre S. Optical absorption of small silver clusters:  $Ag_n$ , ( $n=4-22$ ) // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 194108(1) – 194108(9).
9. Wang J., Wang G., Zhao J. Structures and electronic properties of  $Cu_{20}$ ,  $Ag_{20}$ , and  $Au_{20}$  clusters with density functional method // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 380. – P. 716–720.
10. Liu Y., Pedireddy S., Lee Y.H., Hegde R.S., Tjiu W.W., Cui Y., and Ling X.Y., Precision synthesis: Designing hot spots over hot spots via selective gold deposition on silver octahedra edges // *Small.* – 2014. – V. 10. – P. 4940–4950.
11. Jackschath C., Rabin I., Schulze W. Electron Impact Ionization Potentials of Gold and Silver Clusters  $Me_n$ ,  $n \leq 22$  // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 1200–1204.
12. Klacar S., Hellman A., Panas I., and H. Grönbeck. Oxidation of Small Silver Clusters: A Density Functional Theory Study // *J. Phys. Chem C.* – 2010. – V. 114. – P. 12610–12617.
13. Cheng L., Yin Ch., Mehmood F., Liu B., Greeley J., Lee S., Lee B., Seifert S., Winans R.E., Teschner D., Schlögl R., Vajda S., and Curtiss L.A. Reaction Mechanism for Direct Propylene Epoxidation by Alumina-Supported Silver Aggregates: The Role of the Particle/Support Interface // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – P. 32–39.
14. Neumaier M., Olzmann M., Kiran B., Bowen K.H., Eichhorn B., Stokes S.T., Buonaugurio A., Burgert R., and Schnöckel H. The Reaction Rates of  $O_2$  with Closed-Shell and Open-Shell  $Al_x^-$  and  $Ga_x^-$  Clusters under Single-Collision Conditions: Experimental and Theoretical Investigations toward a Generally Valid Model for the Hindered Reactions of  $O_2$  with Metal Atom Clusters // *JACS.* – 2014. – V. 136. – P. 3607–3616.

15. Boronat M., Pulido A., Concepción P., and Corma A. Propene Epoxidation with O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures over Silver Catalysts: Theoretical Insights into the Role of Particle Size // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 26600–26612.
16. Negreiros F.R., Sementa L., Barcaro G., Vajda S., Aprá, and Fortunelli A. CO Oxidation by Subnanometer Ag<sub>x</sub>Au<sub>3-x</sub> Supported Clusters via Density Functional Theory Simulations // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – P. 1860–1864.
17. Lei Y., Mehmood F., Lee S., Greeley J., Lee B., Seifert S., Winans R.E., Elam J.W., Meyer R.J., Redfern P.C., Teschner D., Schlögl R., Pellin M.J., Curtiss L.A., Vajda S. Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects. // *Science.* – 2010. – V. 328. – P. 224–228.
18. Linic S., Barteau M.A. Formation of a Stable Surface Oxametallacycle that Produces Ethylene Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 310–317.
19. Jones G.S., Mavrikakis M., Barteau M.A., and Vohs J.M. First synthesis, experimental and theoretical vibrational spectra of an oxametallacycle on a metal surface // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 3196–3204.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Ланин С.Н., Полынская Ю.Г., Нгуен В., Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Квантово-химическое исследование влияния кислорода на формирование активных центров кластеров серебра в процессе селективной адсорбции углеводородов // *Ж. физ. химии* – 2013. – Т. 87. – № 9. – С. 1531–1537.
2. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. Correlation between electronic properties and reactivity toward oxygen of tetrahedral gold-silver clusters // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – V. 1055. – P. 61-67.
3. Полынская Ю.Г., Пичугина Д.А., Белецкая А.В., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое моделирование окисления пропилена на Ag<sub>20</sub> // *Кинетика и Катализ.* – 2016. – Т. 57. – № 2. – С. 190-196.
4. Pichugina D.A., Polynskaya Y.G., Kuz'menko N.E. Spin and Structural Features in Oxygen Dissociation on Tetrahedral Ag<sub>20</sub> and Ag<sub>19</sub>Au clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 18033 – 18044.
5. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. *Oxygen interaction with silver clusters and bimetallic gold-silver clusters* // 9<sup>th</sup> European Conference of Computational Chemistry, Sopron, Hungary, 1-5 September 2013. С. 51.
6. Полынская Ю.Г., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. *Активация атомарного и молекулярного кислорода на кластерах серебра и смешанных золото-серебряных кластерах* // II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», Черногловка, Россия, 19-24 мая **2013**. С. 64.
7. Полынская Ю.Г., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. *Квантово-химическое исследование адсорбции кислорода на кластерах серебра* // Научная конференция «Ломоносовские Чтения – 2013», Москва, Россия, 15-18 апреля **2013**. С. 117.
8. Полынская Ю.Г., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. *Влияние структурных и зарядовых эффектов кластеров серебра в реакции окисления пропилена* // V Всероссийская конференция по наноматериалам. Звенигород, Россия, 23-27 сентября **2013**. С. 438.

9. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. *Oxygen Activation on Tetrahedral  $Au_{20-x}Ag_x$  clusters* // 15<sup>th</sup> International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, London, United Kingdom, 29 June - 4 July **2014**. С. 113.
10. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. *Quantum-chemical investigation of catalytic properties of silver and gold-silver clusters in propylene epoxidation* // XII International Conference on Nanostructured Materials «NANO», Moscow, Russia, 13-18 July **2014**. С. 1048.
11. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. *Propene Epoxidation with Molecular Oxygen over Gold-Silver Catalysts* // 12<sup>th</sup> European Congress on Catalysis «EuropaCat-XII», Казань, Россия, 30 августа – 5 сентября **2015**. С. 688.
12. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. *First Principles Study of Oxygen Adsorption and Dissociation on Au-Ag Clusters in the Propylene Epoxidation Reaction* // 12<sup>th</sup> European Congress on Catalysis «EuropaCat-XII», Казань, Россия, 30 августа – 5 сентября **2015**. С. 648.