

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

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

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

д. ф.-м. н., проф. Кузьменко Н.Е.

к.х.н. доц. Пичугина Д.А.

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Получение оксида пропилена на нанесенных наноструктурированных катализаторах.....	8
1.2. Особенности электронного и геометрического строения кластеров металлов	12
1.2.1. Кластеры металлов и критерии их стабильности	12
1.2.2. Строение кластеров серебра. Исследование строения кластеров теоретическими методами на примере Ag_8 и Ag_{20}	15
1.2.3. Строение биметаллических кластеров Ag_mAu_n	22
1.3 Активация O_2 , C_3H_6 и OH^{\cdot} на кластерах и поверхности серебра	26
1.3.1 Активации кислорода на серебре и золото-серебряных системах.....	26
1.3.2. Взаимодействие кислорода с кластерами Ag_n и поверхностью серебра.....	28
1.3.3. Взаимодействие кислорода с Ag_mAu_n	33
1.3.4. Закономерности адсорбции пропена и соадсорбции пропена и кислорода	37
1.3.5. Закономерности адсорбции $\cdot OH$ и на серебре и биметаллических кластерах Ag_mAu_n	42
1.4. Механизм каталитического окисления пропена	45
1.5. Методы квантово-химического моделирования.....	53
1.5.1. Релятивистские эффекты и их учет.....	55
1.5.2. Применимость методов квантовой химии для изучения каталитических процессов	57
ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, ТЕСТИРОВАНИЕ МЕТОДА И РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА	61
2.1. Методика моделирования механизма реакции в кластерном подходе	61
2.2. Параметры квантово-химического расчета	64
2.3. Тестирование метода	67
2.4. Расчет структуры и свойств кластеров серебра.....	70
2.4.1. Строение Ag_8 и Ag_{20}	70
2.4.2. Параметры кластеров, характеризующие их реакционную способность.....	72
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	79
3.1. Активация кислорода на Ag_8 , $Ag_{20-x}Au_x$, $Ag(100)$	79
3.2. Активация пропена на Ag_n ($n = 8, 20$) и $Ag_{20-x}Au_x$ ($x = 1$).	99
Глава 4. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПЕНА НА Ag_{20} И $Ag_{19}Au$	107
4.1 Окисление пропена до оксида пропилена на $Ag_{20}O$	107
4.2. Изучение основной и побочной реакции окисления пропена	111
ВЫВОДЫ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119

ВВЕДЕНИЕ

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 татразамещенных $Ag_{16}Au_4$, 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_{cv} , ω_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 $Ag_{19}Au$ начитается 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 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Получение оксида пропилена на нанесенных наноструктурированных катализаторах

Оксид пропилена (C_3H_6O), являясь одним из важнейших продуктов химической промышленности, используется для производства полиуретанов, полиэфирных смол и пропиленгликоля. Такое широкое потребление стимулирует большие объемы производства C_3H_6O – около 7.5 миллионов тонн ежегодно [1].

В настоящее время C_3H_6O получают хлоргидринным (1) или пероксидным (2) (Рисунок 1.1) способом, выход оксида пропилена в которых составляет 45% и 15%, соответственно [2]. Использование хлоргидринного метода приводит к образованию большого количества хлорида кальция и токсичных хлорорганических соединений [2]. Пероксидный метод приводит к образованию большого количества стирола и трет-бутанола, что приводит к несоответствию между рыночным спросом на оксид пропилена и на указанные побочные продукты [2]. Более экологически чистый метод получения C_3H_6O с использованием пероксида водорода является дорогостоящим и сопряжен с трудностями при транспортировке H_2O_2 [1,3,4]. Многообещающим методом получения C_3H_6O является окисление пропилена молекулярным кислородом или смесью O_2 и H_2 с использованием в качестве катализаторов наночастиц золота и серебра [1].

Эффективность катализаторов на основе серебра в реакции окисления этилена молекулярным кислородом до оксида этилена была показана еще в 1931 году [5], при этом селективность по оксиду этилена составила 50%. При использовании промотирующих добавок (дихлорэтан, $CsCl$ или NO) можно увеличить выход основного продукта до 80% [4,6]. В случае окисления C_3H_6 при аналогичных условиях наблюдаются низкие выходы оксида пропилена и преимущественное образование акролеина, углекислого газа, ацетона и т.д. Это связано с возможностью внедрения атома кислорода по связи C-H метильной группы углеводорода, что приводит к образованию аллильного радикала – предшественника CO_2 [4]. Известно, что на механизм окисления пропилена в данной реакции влияет строение поверхности катализатора, размер нанесенных частиц серебра (Таблица 1.1) [7,8]. C_3H_6O [7].

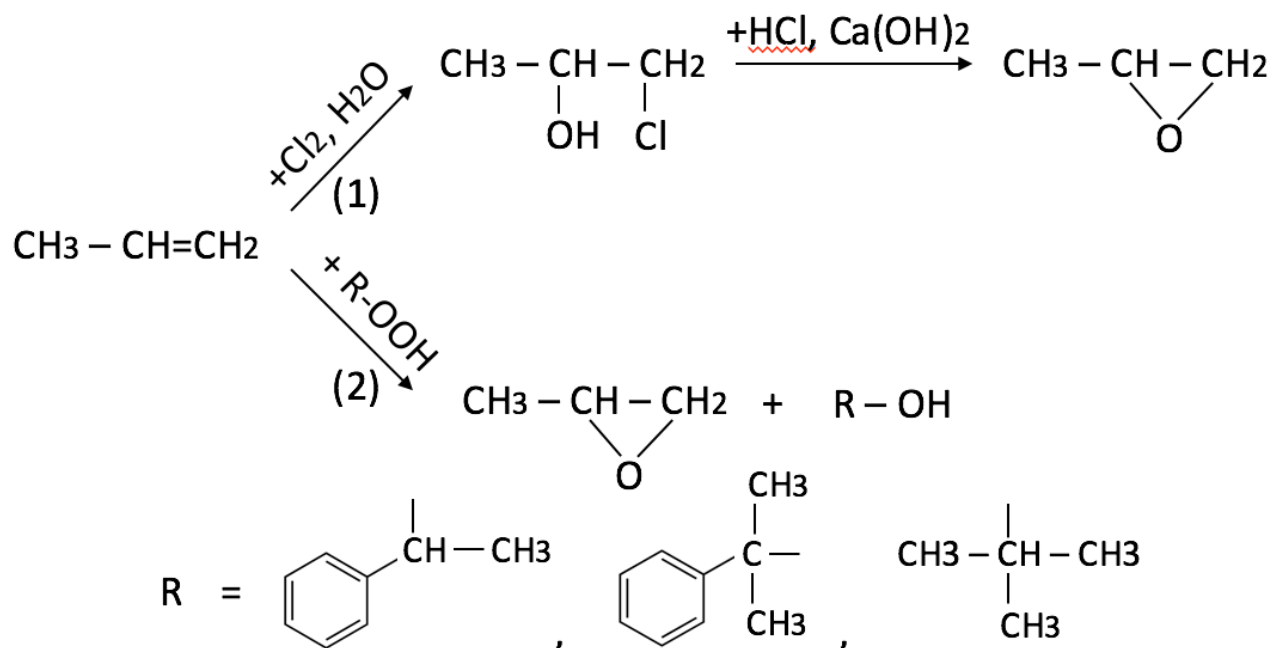


Рис. 1.1. Промышленные методы получения оксида пропилена [2].

Показано, что при использовании частиц серебра, имеющих средний размер 23 нм, реакция проходит селективно и преимущественно по основному пути образования. Использование в качестве катализатора данной реакции нанесенных частиц серебра меньшего размера способствует образованию акролеина [7]. В то же время высокая селективность предсказана для атомных кластеров Ag_3 , стабилизированных на поверхности Al_2O_3 (Рисунок 1.2) [8]. Активность кластеров Ag_3 , нанесенных на TS-1 и Ti- β цеолиты, также была выявлена в реакции окисления пропилена в другой работе [9]. Таким образом, размер нанесенных частиц серебра влияет на механизм реакции окисления пропена, и это влияние до конца не известно.

Кроме размера, на механизм окисления C_3H_6 влияет строение поверхности катализатора. Показано, что $\text{Ag}(100)$ в отличие от $\text{Ag}(111)$ способствует образованию основного продукта $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ [10,11]. Стоит отметить, что строение катализатора и наличие определенных типов атомов (вершины, углы и ребра) и дефектов оказывают сильное влияние на протекание каждой стадии реакции окисления пропилена (адсорбция и диссоциация кислорода, адсорбция углеводородов и т. д.).

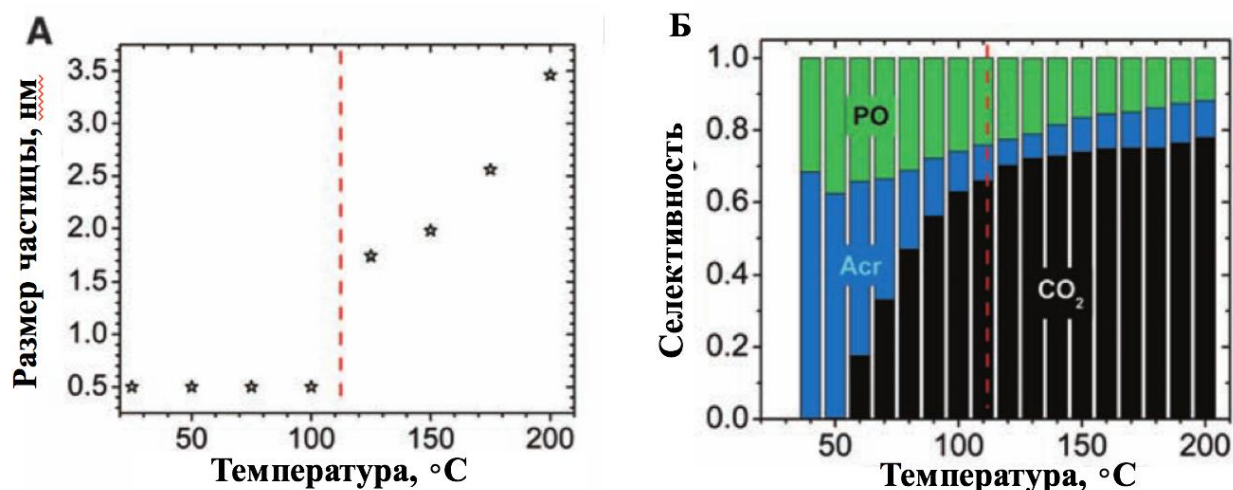


Рисунок 1.2. (А) Зависимость размера кластера от температуры; (Б) зависимость селективности по оксиду пропилена (PO), акролеину (Acr) и CO₂ от температуры.

Таблица 1.1 Зависимость селективности и конверсии в реакции окисления пропилена от размера наночастиц серебра и золота; r – размер нанесенных частиц серебра в нм, ω – массовая доля частицы серебра в катализаторе в %; **TS-1** - титаносиликат, **TS- β** – β -титаносиликат, **TS-1-K1** – обработанный щелочью титаносиликат.

Катализатор	Характеристика		Конверсия C ₃ H ₆ (%)	Селективность (%)			Ссылка
	r	Ω		C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₄ O	CO ₂	
Ag ₃ /Al ₂ O ₃	–	–	-	38	34	28	[8]
Ag ₃ /TS-1	–	–	0.01	7.2	0	91.4	[9]
Ag ₃ /TS- β	–	–	0.02	8.1	1.2	83.8	
Ag ₁₅₋₂₀ /TiO ₂	–	–	0.01	0	4.7	93	
Ag (3.5 нм)	–	–	-	60	22	18	[8]
Ag/CaCO ₃	50	–	10	6	-	-	[12]
Ag/TS-1	–	1.56	0.48	58	9	-	[13]
Ag/TS-1	–	1.35	0.53	63	4	-	
Ag/TS-1	–	0.37	0.78	95	2	-	
Au/TS-1	–	0.19	0.07	0	34	66	[14]
Au/TS-1-K1	–	0.19	0.88	52	7	36	
Au/TS-1-K1	–	9.0	0.47	57	7	36	

Активность Au/TS-1 также была показана в реакции окисления пропилена молекулярным кислородом [14,15]. Селективность реакции по основному продукту C_3H_6O так же, как и в случае с частицами серебра, определяется размером нанесенных частиц золота. Так, в работе [16] показано, что использование в качестве катализатора наночастиц золота диаметром 3.3 нм, нанесенных на TiO_2 , приводит к выходу C_3H_6O 20% при конверсии пропилена 0.1%. Профессор Вайда показал, что кластеры Au_n ($n = 6-10$), стабилизированные на Al_2O_3 , являются активными в окислении пропилена при селективности 33.3% [17]. Присутствие воды в катализаторе увеличивает селективность до 90% [17].

Окисление пропилена смесью O_2 и H_2 с использованием в качестве катализаторов как наночастиц золота, так и наночастиц серебра протекает с высокой селективностью [18,19]. Показано, что в данной реакции наночастицы золота проявляют большую каталитическую активность, чем серебро. Так, окисление пропена на Au при конверсии пропена 5-9.8% протекает с селективностью 90% [20]. При использовании в данной реакции Ag в качестве катализатора наблюдаются низкая степень конверсии (около 2%) и высокая селективность (90%) [13]. Стоит отметить, что необходимым условием активности наночастиц Ag и Au в реакции окисления пропена смесью O_2 и H_2 является использование в качестве носителя оксида титана TiO_2 [1]. Предположительно активным интермедиатом в данной реакции является Ti-OОН [1].

Таким образом, несмотря на возросший интерес к применению наноструктурированных металлических катализаторов окисления пропена, механизм данной реакции все еще не установлен. Остаются открытыми вопросы о влиянии электронных и структурных особенностей поверхности катализатора на протекание промежуточных стадий и образование основного продукта. Не исследован эффект допирования наночастиц серебра золотом в данной реакции. В связи с этим необходимо проанализировать строение и свойства кластеров Ag_m и Ag_mAu_n , а также закономерности протекания на них стадий каталитического окисления C_3H_6 .

1.2. Особенности электронного и геометрического строения кластеров металлов

1.2.1. Кластеры металлов и критерии их стабильности

Согласно определению Ф. А. Коттона, кластерами называются соединения, содержащие ограниченное число атомов металлов, которые соединены ковалентными связями друг с другом, и в некоторых случаях стабилизированы лигандами. По физико-химическим свойствам кластеры занимают промежуточное положение между объемным металлом и индивидуальными атомами и молекулами и обладают уникальными химическими, оптическими, электронными и магнитными свойствами, понимание и изучение которых необходимо для применения наночастиц в различных областях науки [21]. Особые свойства кластеров определяются квантовым и поверхностным эффектами [22]. Квантово-размерный эффект обусловлен наличием валентных электронов, которые в кластерах распределены в меньшем пространстве, чем в объемном металле [22]. Поверхностный эффект связан с увеличением количества поверхностных атомов, что приводит к увеличению площади активной поверхности и увеличению реакционной способности.

В зависимости от размера различают малые ($n \leq 10^2$), средние ($10^2 \leq n \leq 10^3$) и большие ($n \geq 10^3$) кластеры. Определяющее влияние на свойства наноструктурированных систем оказывает размер частиц, что связано со структурными и энергетическими изменениями поверхности при переходе в нанометровый диапазон. Так, большинство физико-химических свойств кластеров, состоящих из нескольких атомов, изменяются немонотонно (Рисунок 1.3). Для кластеров, содержащих несколько тысяч атомов, зависимость свойств от размера частиц становится более слабой, и в конечном итоге их поведение соответствует объемному металлу [23].

Химические связи в кластерах могут иметь различный тип связи. В кластерах металлов часто реализуется ковалентное взаимодействие металл-металл, о чем свидетельствует уменьшение межатомных расстояний в кластере по сравнению с таковыми в металле. По мере увеличения количества атомов в кластере характер связей металл-металл начинает приближаться к полностью делокализованным взаимодействиям, реализующимся в металле [24].



Рисунок 1.3. Изменение физической величины $\chi(n)$ как функции размера кластера (n – число атомов в кластере) [23].

Термодинамически более стабильными являются кластеры с закрытыми электронными оболочками или магические кластеры. Для таких частиц наблюдаются более высокие значения энергии ионизации и более низкие значения энергии сродства к электрону, а также и более низкая реакционная способность по сравнению с частицами, имеющими открытую электронную оболочку. Например, для золота, серебра и меди наиболее устойчивыми являются кластеры определенного состава M_n , где $n=2, 8, 18, 20, 34, 40$ и т.д. [24]. Существование магических кластеров впервые было показано для кластеров щелочных металлов научной группой В. Найта [25] и объясняется с помощью геометрической и электронной моделей. Геометрическая модель основана на том, что для кластеров характерно увеличение поверхностных атомов, в результате чего они, как правило, принимают более компактную или сферическую структуру. Таким образом, для кластеров, обладающих высокой симметрией, характерна высокая стабильность по сравнению с другими частицами [26]. С другой стороны объяснить устойчивость кластеров определенного состава

можно в рамках электронной теории, а именно в модели сферических оболочек (jellium model) [25]. В рамках данной модели электроны в кластере рассматриваются как частицы в ящике, а ядра создают единое положительное поле. Таким образом, плотность состояний и энергия электронов в большой степени зависят от размера ящика.

Стабильность кластера M_n можно определить по нескольким критериям: рассчитав энергию связи на атом $E_{св.}$ или разницу энергий низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) E_{H-L} :

$$E_{св.} = \frac{E(M_n) - n \cdot E(M)}{n}, \quad (1.1)$$

$$E_{H-L} = E(НСМО) - E(ВЗМО), \quad (1.2)$$

где $E(M_n)$ и $E(M)$ – полные энергии кластера и изолированного атома металла, соответственно; $E(ВЗМО)$, $E(НСМО)$ – энергии высшей заполненной молекулярной орбитали и низшей свободной молекулярной орбитали, соответственно.

Значения энергии E_{H-L} зависят от количества атомов в кластере. Для кластеров с четным числом электронов характерны высокие значения E_{H-L} , а кластерам с нечетным числом электронов соответствуют низкие значения E_{H-L} [27–30].

Реакционная способность кластеров определяется величиной потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ). Потенциал ионизации определяется как наименьшая энергия, которую нужно сообщить кластеру извне, чтобы удалить электрон, и рассчитывается по следующей формуле:

$$ПИ = E(M_n^+) - E(M_n^0), \quad (1.3)$$

где $E(M_n^+)$, $E(M_n^0)$ – энергии с учетом нулевых колебаний для положительно заряженного и нейтрального кластера серебра, соответственно.

Сродство к электрону – это энергия, которая выделяется при присоединении к нейтральному кластеру одного электрона:

$$СЭ = E(M_n^0) - E(M_n^-), \quad (1.4)$$

где $E(M_n^-)$, $E(M_n^0)$ – энергии с учетом нулевых колебаний для отрицательно заряженного и положительного кластера серебра, соответственно. Для многоатомных частиц существуют вертикальные и адиабатические потенциал ионизации и сродство к электрону. Разность энергии между минимумами потенциальных кривых исходной и ионизированной молекул представляют собой адиабатические величины.

Вертикальные СЭ и ПИ – это разность энергии между минимумами потенциальных кривых молекулы и ее анион- и катион-радикала, соответственно, в той же конфигурации. Величины потенциала ионизации и сродства к электрону также зависят от количества атомов в кластере: наибольшие значения ПИ и наименьшие значения СЭ, а, следовательно, и наименьшая реакционная способность характерны для кластеров серебра с четным числом электронов [28,31].






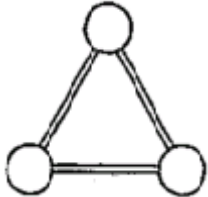
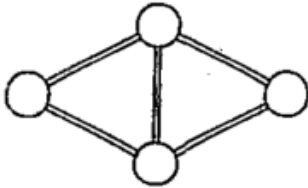

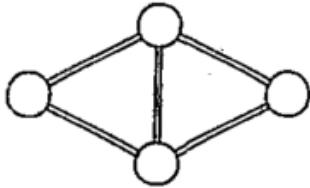
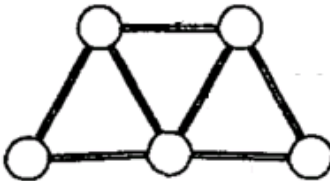
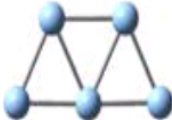
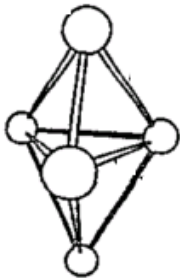
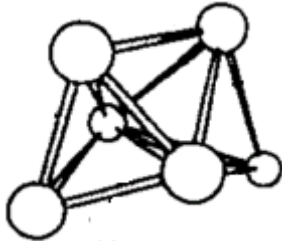
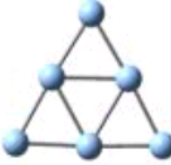
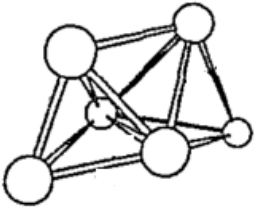
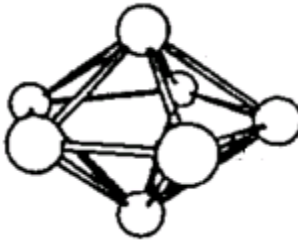
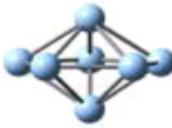
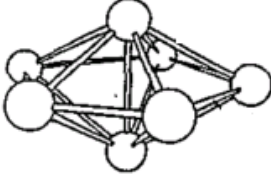
Рассмотрим подробнее строение и свойства кластеров и поверхности серебра, а также биметаллических кластеров на основе золота и серебра.

1.2.2. Строение кластеров серебра. Исследование строения кластеров теоретическими методами на примере Ag_8 и Ag_{20}

Согласно электронному строению, атом серебра ($4d^{10}5s^1$), находясь в IV группе, имеет полностью заполненные d орбитали и один валентный неспаренный s электрон по аналогии с медью и золотом. В зависимости от степени s–d гибридизации, свойства кластеров металлов IV группы могут различаться. Известно, что релятивистские эффекты уменьшают для золота разницу энергий s и d орбиталей, увеличивая степень гибридизации данных орбиталей, в результате чего кластеры золота Au_n сохраняют плоскую структуру до $n \geq 13$ [32]. Для серебра, в отличие от золота, характерна большая разница в энергии s и d орбиталей [33] (Рисунок 1.4). Релятивистские эффекты для серебра проявляются в меньшей степени, чем для золота (Рисунок 1.5).

Установлению строения кластеров серебра посвящена серия теоретических работ [31,34–38]. В работе [34] методом CI/19e-RECP с учетом релятивистских поправок исследовали геометрию малых нейтральных и заряженных кластеров Ag_n^q ($n = 2-9$, $q = -1, 0$). Показано, что на структуру кластеров, а также на переход от 2D к 3D геометрии в значительной степени влияет заряд кластера (Таблица 1.2). Переход к 3D для положительно заряженных кластеров серебра происходит при $n = 5$, для нейтральных и анионных кластеров переход наблюдается позже, при достижении $n = 6$ [34]. При $n \geq 7$ наиболее стабильные для каждого n изомеры имеют объемную структуру, что подтверждено методом фотоэлектронной спектроскопии [35,39], так и расчетами, выполненными с использованием функционалов SVWN, PBE, VWN и PW91 [30,31,36,40].

Таблица 1.2. Структуры наиболее стабильных кластеров Ag_n^q ($n = 2 - 7$, $q = -1, 0, 1$) по данным квантово-химических расчетов.

n	q		
	-1 [34]	0 [34]	+1 [41]
2			
3			
4			
5			
6			
7			

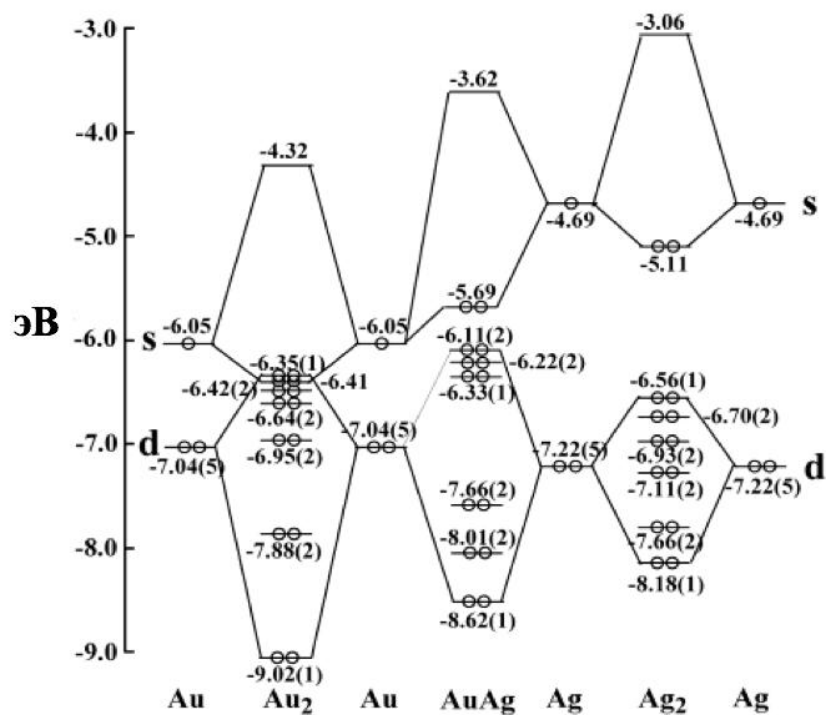


Рисунок.1.4. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей AgAu, Ag₂ и Au₂; числа в круглых скобах обозначают количество вырожденных d-орбиталей [42].

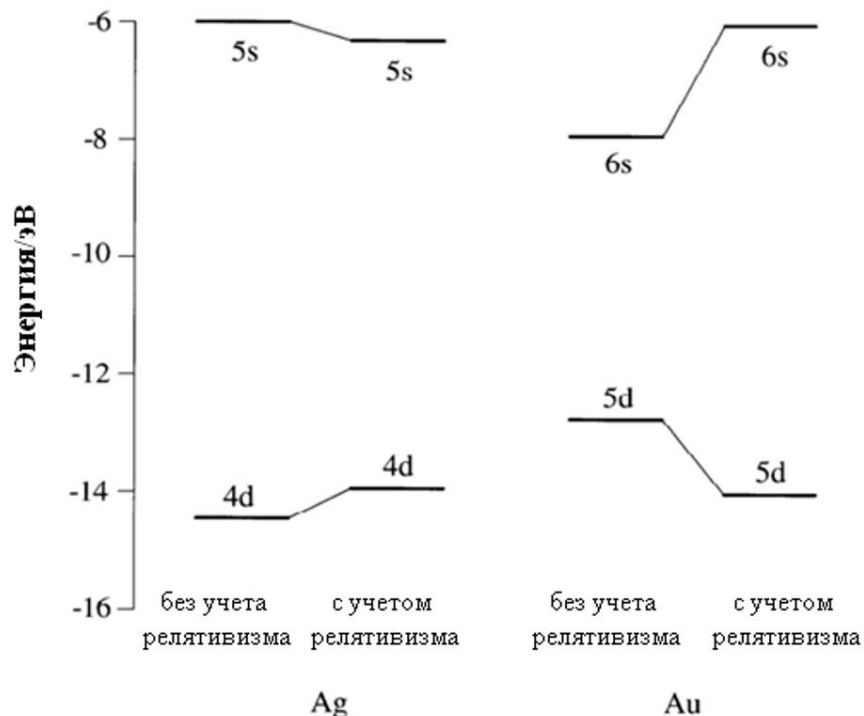


Рисунок 1.5. Рассчитанные энергии $(n-1)d$ и ns орбиталей для Ag ($n = 5$) и Au ($n = 6$) [43].

Для кластеров серебра малого и среднего размера характерны следующие полиэдры (Рисунок 1.6): икосаэдр, десятигранник, и усеченный октаэдр [37]. Кластеры, содержащие от 15 до 47 атомов имеют икосаэдрическую структуру [38]. Для более крупных кластеров серебра ($n = 55 - 75$) происходит переход от икосаэдрической структуры к десятиграннику [38]. Оптимизация структур с использованием потенциала Гупты показала, что данный переход происходит при $n = 57$, при расчете с использованием потенциала Саттона-Чена показано, что переход происходит на кластерах большего размера ($n = 62$) [38]. Для Ag_n ($n = 300 - 20000$) характерна структура десятигранника, а для кластеров серебра, содержащих более 20000 атомов, – усеченный октаэдр [37].

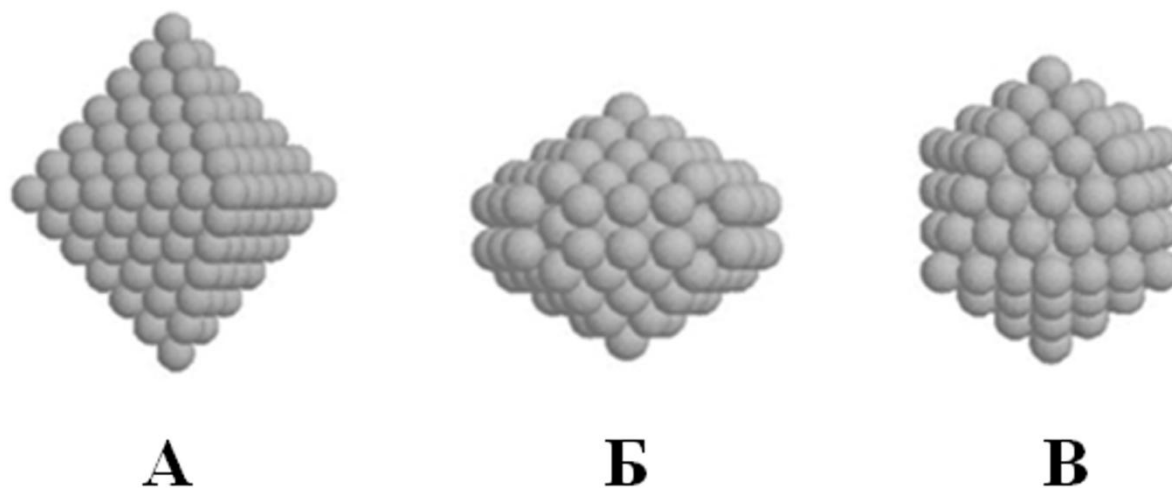


Рисунок. 1.6. Структурные мотивы кластеров серебра: А) идеальный октаэдр; Б) десятигранник Марка; В) икосаэдр Марка [37].

Согласно модели сферических оболочек, кластеры серебра Ag_n являются магическими при $n=2, 8, 18, 20, 32, 50, \dots, 2(L+1)^2$, где L – орбитальное квантовое число. На рисунке 1.7 представлена зависимость разницы энергии ВЗМО и НСМО для кластеров серебра от количества атомов в них. Наибольшая разница наблюдается для магических кластеров Ag_n ($n = 2, 8, 20$). Для них же характерны наибольшие значения потенциала ионизации (ПИ) и наименьшие значения сродства к электрону (СЭ) [31].

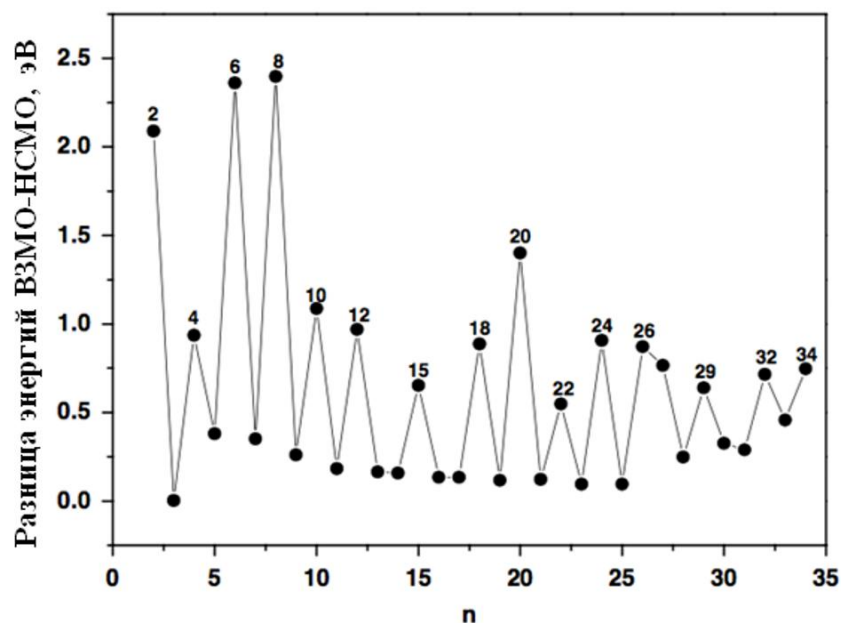


Рисунок. 1.7. Зависимость разницы энергий ВЗМО и НСМО (E_{H-L}) от количества атомов серебра в кластере Ag_n ($n = 2-34$) [27].

Остановимся подробнее на рассмотрении строения и физико-химических свойств кластеров Ag_8 и Ag_{20} . Структура Ag_8 была рассчитана с использованием методов теории функционала плотности, связанных кластеров и конфигурационного взаимодействия [31,34,41,44]. На рисунке 1.8 приведены оптимизированные структуры двенадцати изомеров, содержащих 8 атомов серебра. Наиболее стабильными по энергии являются структуры 1 и 2, обладающие T_d и D_{2d} симметрией, соответственно. Как видно из таблицы 1.3, методом $CI/19e$ -RCP показано, что наиболее стабильной по энергии является структура с симметрией D_{2d} [34], однако, структура с симметрией T_d находится довольно близко по энергии, разница составляет всего 0.08 эВ. Методом $CCSD(T)/aD$ установлено, что тетраэдрическая структура является наиболее выгодной (Таблица 1.3), что согласуется с данными метода функционала плотности с использованием функционалов B3LYP, TPSSh [44]. При расчете структуры Ag_8 с функционалом M06 показано, что изомеры с симметрией T_d и D_{2d} обладают одинаковой энергией. Методами TDDFT/B3LYP, TDDFT/M06L найдено, что наиболее стабильной является структура с симметрией D_{2d} [33]. Близкие энергии двух изомера 1 и 2 подтверждаются анализом оптического спектра кластеров [45]. Остальные изомеры Ag_8 (3-12) расположены выше по энергии согласно всем литературным данным.

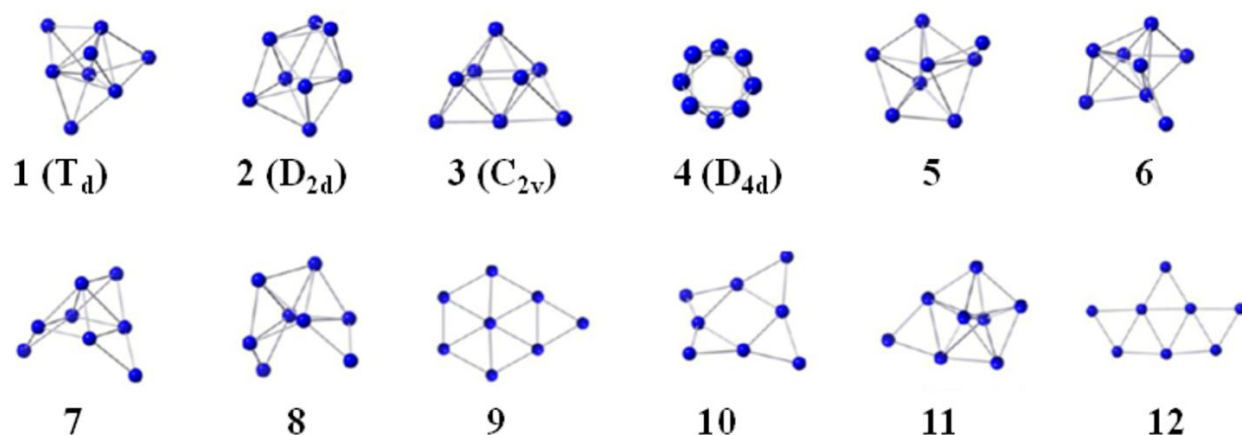


Рисунок 1.8. Изомерные структуры кластера Ag_8 [44].

Таблица 1.3. Относительные энергии изомеров Ag_8 (эВ), рассчитанные методом связанных кластеров с учетом одно- и двухкратных возбуждений (CCSD(T)), методом функционала плотности (DFT) с использованием различных функционалов и методом полного конфигурационного взаимодействия (CI).

Изомер	CCSD(T) ^a	B3LYP ^a	TPSS ^a	M06 ^a	LC-M06L ^б	CAM-B3LYP ^б	CI
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.08 ^з
2	0.80	2.00	1.20	0.00	0.00	0.17	0.0 ^а
3	4.60	3.30	4.50	3.80	–	–	–
4	7.40	5.60	9.00	5.00	–	–	0.39 ^з
5	8.40	7.30	8.60	8.40	–	–	0.34 ^з
6	10.20	6.70	10.20	10.00	–	–	–
7	17.10	10.20	17.40	16.00	–	–	–
8	22.30	9.50	20.00	20.30	–	–	–
9	22.50	6.80	22.50	21.50	–	–	–

^a [44]; ^б [33], ^а[34], ^з [41]

Другим примером магического кластера является Ag_{20} . Структура его до сих пор не установлена, несмотря на большое количество теоретических работ [31,44,46,47]. На рисунке 1.9 представлены структуры трех изомеров Ag_{20} . В работе [31] методом PW91/DNP/DSPP показано, что для Ag_{20} реализуется структура с симметрией T_d , а структура с симметрией C_s лежит на 0.045 эВ выше по энергии. Методом PW91/DND показано, что наиболее стабильной структурой для Ag_{20} является тетраэдр, следующий по энергии изомер обладает симметрией C_1 и лежит выше по энергии на 0.06 эВ [46]. Стабильность тетраэдрической структуры также была показана в расчетах с функционалами B3LYP, TPSS, и M06 [44]. Однако при расчете с этими функционалами изомер, обладающий симметрией C_1 , имеет меньшую энергию, чем структура с симметрией C_s (Таблица 1.4) [44]. В работе [47] методом DFT/PBE показано, что наиболее низкоэнергетической является структура с симметрией C_1 , в то время как тетраэдрическая структура расположена выше по энергии. Стоит отметить, что тетраэдрическая структура Ag_{20} является фрагментом гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) в объемном металле [48]. Следовательно, T_d мотив входит в состав больших по размеру кластеров серебра.

Серебро кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке, образуя поверхности с низкими индексами Миллера и плотной упаковкой (111), (100) и (110) (Рисунок 1.10). Координационное число атомов серебра в поверхностях различное и составляет 7 в (111), 4 в (100) и 2 в (110) [49]. Постоянная кристаллической решетки серебра (a_0) составляет 4.085\AA [50].

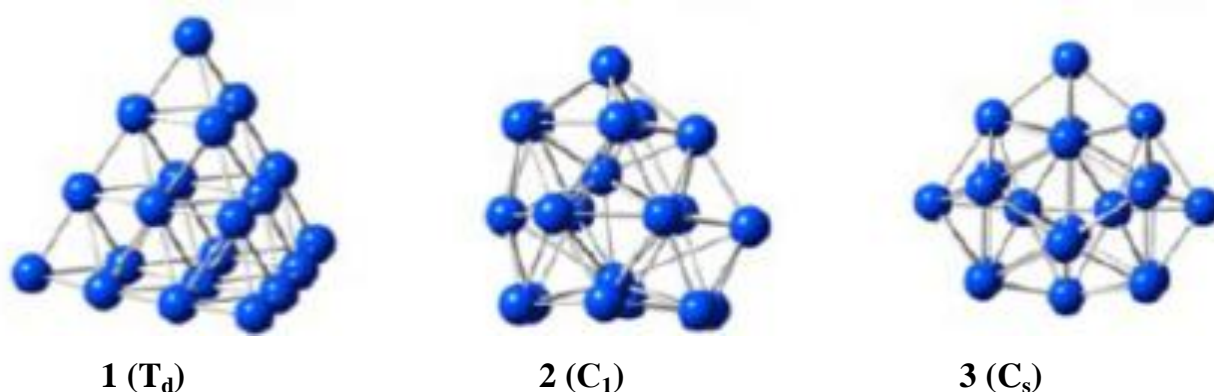


Рисунок 1.9. Наиболее стабильные изомеры кластера Ag_{20} .

Таблица 1.4. Относительные энергии изомерных Ag_{20} , рассчитанные методом функционала плотности с использованием различных функционалов, относительные энергии приведены в эВ.

№ изомера	PW91 ^a	PW91 ^b	B3LYP ^c	TPSS ^c	M06 ^c	PBE ^c
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.038
2	–	0.045	1.206	0.121	0.377	0.030
3	0.060	–	0.945	0.052	0.212	0.000

a [46], б [31], в [44], г [47]

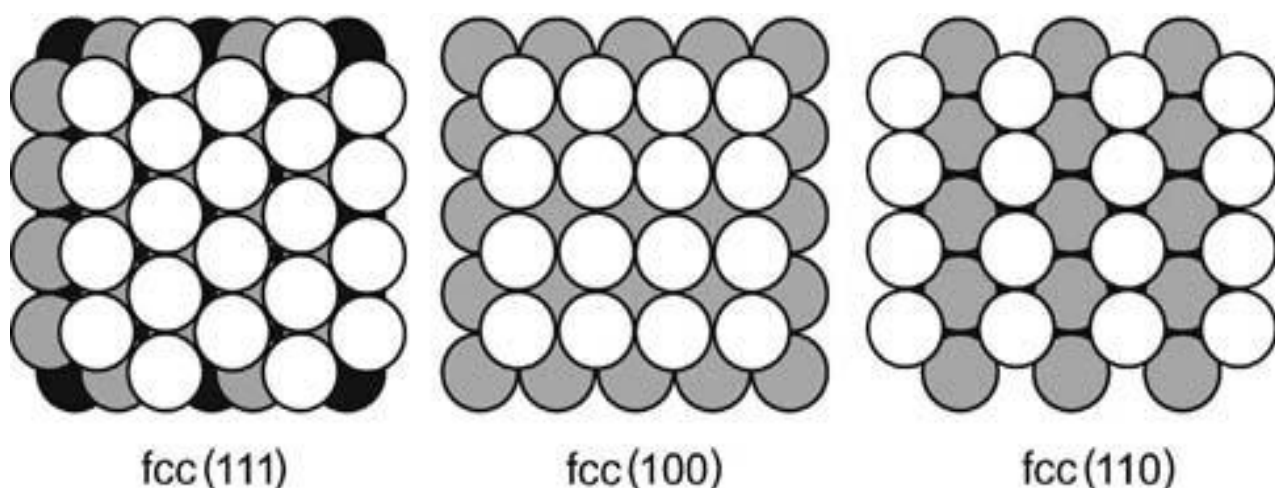


Рисунок 1.10. Модели трех плоскостей ГЦК кристаллов [49].

1.2.3. Строение биметаллических кластеров Ag_mAu_n

Золото и серебро образуют твердые растворы в любых соотношениях, которые кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке. Процесс образования твердых растворов Ag и Au сопровождается небольшим выделением энергии и незначительным изменением структуры поверхности [21]. Это связано с тем, что межатомные расстояния в Ag (2.90 Å) и в Au (2.88 Å) близки по своему значению. Однако, в отличие от металлической фазы, для частиц на основе золота и серебра

могут наблюдаться свойства, отличные от Ag_n и Au_m [51]. Замена всего лишь одного атома в Ag_n на атом Au и наоборот может привести к резкому изменению свойств.

Для биметаллических частиц Ag_mAu_n в основном характерно оболочечное строение. Различными физико-химическими методами (трансмиссионная электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и мессбауэровская спектроскопия) показано, что возможно существование как структур типа $Ag_{оболочка}Au_{ядро}$, так и обратных структур $Ag_{ядро}Au_{оболочка}$ [52,53]. С термодинамической точки зрения поверхность Ag_mAu_n должна быть обогащена атомами серебра, а атомы золота образуют ядро [21]. Это объясняется тем, что поверхностная энергия золота больше, чем поверхностная энергия серебра. Образование смешанных частиц с неупорядоченным распределением атомов разных металлов из термодинамически устойчивых структур типа «ядро-оболочка» возможно в результате миграции атомов золота из ядра к поверхности частицы (показано методом трансмиссионной электронной микроспектроскопии) [53]. Предполагается, что образование смешанных частиц Ag_mAu_n происходит в результате наличия дефектов в структуре типа «ядро-оболочка». Стоит отметить, что с увеличением числа дефектов в структуре наночастицы скорость беспорядочного смешения золота и серебра увеличивается [54].

Изучение строения биметаллических кластеров Ag_mAu_n проводилось и теоретическими методами. Полуэмпирический расчет структуры биметаллических кластеров состава $Ag_{38-n}Au_n$, $(AuAg)_m$ ($m = 20-150$) и Ag_nAu_{55-n} ($0 \leq n \leq 55$), проведенный с использованием потенциала Гупты [55–58], показал, что атомы серебра находятся во внешнем слое частицы. Стоит отметить, что для Ag_mAu_n при $n+m > 68$ структура типа «ядро-оболочка» не всегда стабильна. Тенденция смешивания атомов в кластерах при $n \geq 68$ (где n – число атомов в биметаллическом кластере) не отличается от объемных сплавов AgAu и заключается в хаотичном смешении атомов золота и серебра. При $n = 138$ биметаллические наночастицы и объемные сплавы имеют одинаковое число атомов серебра, которые находятся не на поверхности [57].

На основании расчетов, проведенных методом функционала плотности, показано, что в малых кластерах Ag_mAu_n атомы золота занимают позиции с низким координационным числом, а атомы серебра стремятся расположиться таким образом, чтобы образовать максимальное количество связей Ag-Au [42,59–62]. Строение

молекулярных орбиталей Ag_mAu_n на примере димера $AgAu$ приведено на рисунке 1.3 [42]. У биметаллической частицы $AgAu$ связывающая молекулярная орбиталь (-5.69 эВ) близка по энергии к связывающей орбитали Au_2 (-6.35 эВ), а антисвязывающая молекулярная орбиталь (-3.62 эВ) расположена близко по энергии к антисвязывающей орбитали Ag_2 (-3.06 эВ) [42]. Большая разница энергий между s орбиталями золота и серебра способствует переносу заряда с серебра на золото [59,60].

С другой стороны, Чжэн в своей работе объясняет расположение атомов золота в Au_mAg_n ($2 \leq m + n \leq 8$) на поверхности частицы тем, что атомы с меньшей атомной массой будут занимать позиции внутри кластера, а атомы с большей атомной массой будут находиться на поверхности [61]. Еще одним фактором, влияющим на расположение атомов в биметаллических $AgAu$ кластерах, является количество связей $Ag-Au$ в частице. В работе [62] методом DFT/PW91 исследовалась стабильность $Ag_{14}Au_{24}$ в зависимости от расположения атомов золота и серебра в кластере и, соответственно, от количества образованных связей $Ag-Au$. Наиболее стабильным оказался изомер, содержащий максимально возможное количество гетероатомных связей. Также стоит отметить, что с уменьшением числа связей $Ag-Au$ увеличивается относительная энергия кластера и, соответственно, уменьшается его стабильность [62]. Тенденция к формированию связей $Ag-Au$ в биметаллических кластерах была предсказана и теоретически [60].

Напомним, что переход от 2D к 3D изомеру для Au_n происходит после Au_{12} [63], когда для Ag_n данный переход происходит при $n = 7$ [34,64]. Для биметаллических систем с большим содержанием серебра (Ag_4Au_4 , Ag_5Au_2 и Ag_6Au_3) характерно объемное строение [59–61]. Джонсон в своей работе с использованием потенциала Гупты исследовал строение $Ag_{38-n}Au_n$ ($n = 1-11$) [56]. При увеличении содержания золота структура изменялась от усеченного октаэдра до многослойной структуры. В кластере состава $Ag_{27}Au_{11}$ наиболее энергетически стабильным является изомер со структурой десятигранника. При дальнейшем увеличении содержания золота происходит переход к усеченному октаэдру, характерному для кластера Au_{38} (Рисунок 1.11) [56]. Таким образом, структурные свойства биметаллических кластеров зависят от их состава.

Зависимость от состава наблюдается также и для физико-химических свойств биметаллических кластеров. Было показано, что значения потенциала ионизации и сродства к электрону для Ag_mAu_n ($2 \leq m + n \leq 8$) увеличиваются с увеличением числа атомов золота в кластере [59,61], что также подтверждено экспериментальными методами [65]. Зависимость потенциала ионизации, сродства к электрону и $E_{\text{H-L}}$ также зависит от общего числа атомов в кластере и носит осциллирующий характер. Наибольшие значения характерны для Ag_mAu_n с четным числом общих электронов [59,61].

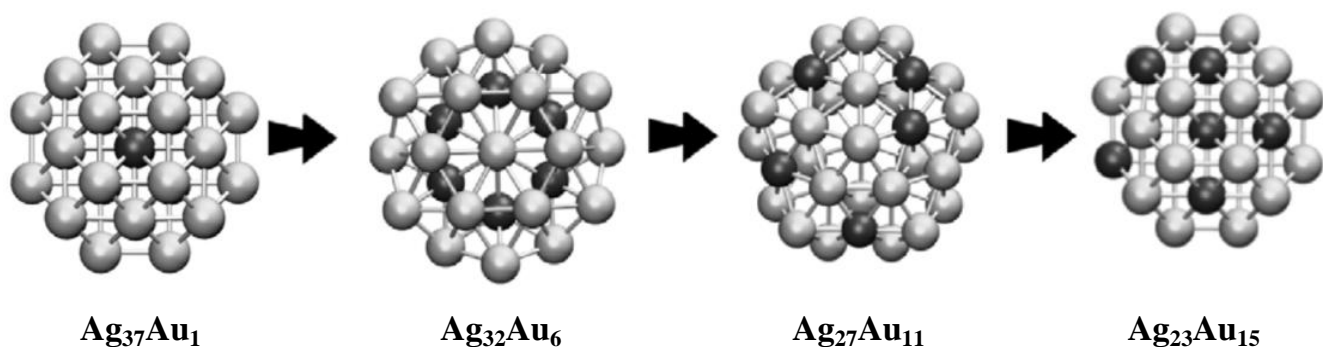


Рисунок 1.11. Изменение строения $\text{Ag}_{38-n}\text{Au}_n$ ($n = 1, 6, 11, 15$) в зависимости от количества атомов золота (светлые шары – атомы серебра, темные атомы - золото) [56].

Таким образом, вопросы, связанные со строением биметаллических кластеров, требует более детального и систематического рассмотрения. Также до конца неизвестно влияние расположения атома золота и его координационного числа в кластере серебра на физико-химические свойства и реакционную способность биметаллических систем.

Проведенный анализ литературных данных, посвященных исследованию кластеров Ag_n и Ag_nAu_m , показывает, что геометрия и физико-химические свойства кластеров металла в значительной степени отличаются от свойств объемного металла. При уменьшении размера частицы происходит увеличение количества атомов с низким координационным числом на поверхности кластера, что приводит к увеличению площади активной поверхности. Также показано, что свойства золото-серебряных катализаторов зависят не только от морфологии и размера кластера, но и в значительной степени определяются соотношением атомов золота/серебра. На примере кластеров серебра и биметаллических кластеров показана важность

правильного выбора квантово-химического метода, так как энергия изомеров, а также их структурные характеристики (межатомные расстояния, углы) в значительной степени зависят от метода расчета, используемого функционала и базисного набора.

1.3 Активация O₂, C₃H₆ и OH[•] на кластерах и поверхности серебра

1.3.1 Активации кислорода на серебре и золото-серебряных системах

В реакции окисления пропена до оксида пропилена важной стадией является адсорбция и активация молекулярного кислорода. При этом форма кислорода на поверхности катализатора определяет дальнейшее протекание реакции [2].

Химические свойства кислорода определяются электронным строением молекулы. Известно, что основное электронное состояние кислорода триплетное $^3\Sigma_g^-$, которому отвечает следующая конфигурация волновой функции:

$$\Psi = (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2.$$

В зависимости от расположения двух неспаренных электронов на двух вырожденных $2\pi_g$ -молекулярных орбиталях возможны четыре квантовых состояния молекулы кислорода [66]: трижды вырожденное триплетное основное состояние $^3\Sigma_g^-$, первое возбужденное дважды вырожденное синглетное состояние $^1\Delta_g$ и второе возбужденное синглетное состояние $^1\Sigma_g^+$. Возбужденные синглетные энергетические уровни $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ имеют энергию больше, чем $^3\Sigma_g^-$, на 0.8 и 1.6 эВ, согласно теоретическим данным [66], и 0.98 и 1.63 эВ, согласно экспериментальным данным [67]. Переходы из триплетного электронного состояния в синглетные запрещены по правилам отбора. Однако при адсорбции O₂ на поверхности и взаимодействии с кластерами металлов электронное состояние молекулы кислорода может измениться.

Взаимодействие молекулы кислорода с поверхностью и кластерами металла сопровождается переносом электронов с высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) металла на антисвязывающую π^* -орбиталь (НСМО) кислорода. Вследствие переноса электронной плотности происходит ослабление связи O-O, а также увеличение соответствующего межатомного расстояния.

Известно, что молекула кислорода является акцептором электронов, поэтому локализация отрицательного заряда на кластерах металлов будет способствовать

процессу переноса электронной плотности. В зависимости от количества перенесенного заряда, возможны три вида комплексов кислорода с кластерами металлов (Рисунок 1.12): супероксидный O_2^- (А); пероксидный O_2^{2-} (Б); атомарный $O_{(ат.)}^{2-}$ (В). В результате диссоциации молекулы кислорода образуется активный кислород, связанный с атомами металла. Возможно существование двух форм подобных частиц: поверхностный кислород O_γ и подповерхностный кислород O_d (Рисунок 1.12). Тип комплекса определяет механизм реакций окисления, а образование определенного типа зависит от свойств поверхности.

Степень активации кислорода на поверхности металла определяется следующими параметрами: а) увеличение длины связи О-О в комплексе $Me-O_2$ относительно связи О-О в молекуле кислорода в газовой фазе (1.207 Å) [68]; б) уменьшение частоты колебаний связи О-О в комплексе с металлом относительно частоты колебаний в молекуле кислорода (1579.78 cm^{-1}) [69]; в) уменьшение длины связи $Me-O_2$.

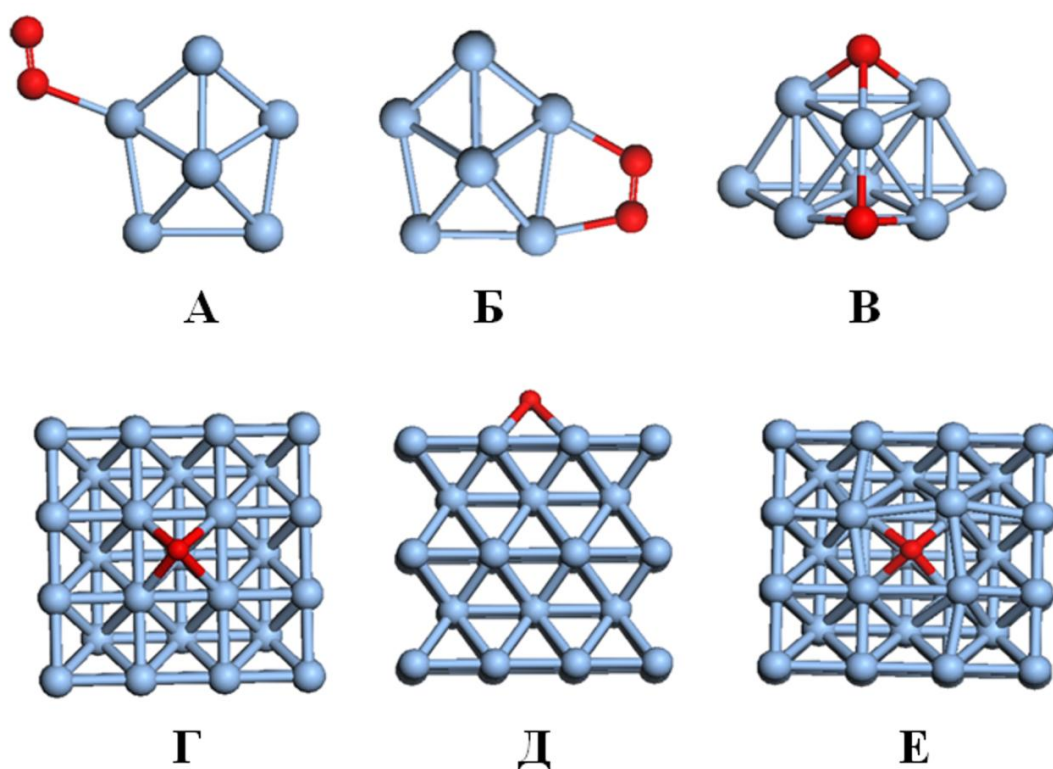
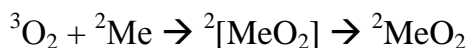
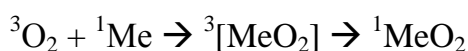


Рисунок 1.12. Схематичное строение супероксо- (А), пероксо- (Б) и оксо-комплексов (В) Me_8O_2 ; две формы кислорода на поверхности металла: поверхностный кислород (O_γ) Г – вид сверху, Д – вид сбоку, подповерхностный кислород (O_d) (Е) [64].

Активация кислорода на кластерах металлов, нанесенных на носитель, протекает с сохранением спина за счет переноса электронной плотности с носителя на кластер металла [70]. Такой механизм невозможен в случае взаимодействия кислорода с кластерами металлов в газовой фазе. В этом случае активация кислорода зависит от общего количества электронов в кластере. Активация кислорода на металле Me с нечетным числом электронов протекает с сохранением спина системы из-за антипараллельной ориентации спинов металла и кислорода [71–73]:



Взаимодействие кислорода с частицами металлов, содержащих четное количество электронов (${}^1\text{Me}$), происходит с изменением спина системы и пересечением триплетного и синглетного термов [71–73]:



Таким образом, на процесс активации кислорода, а соответственно, и на форму образующегося кислорода оказывают сильное влияние морфология и электронные особенности строения, зарядовое и спиновое состояния частицы металла.

1.3.2. Взаимодействие кислорода с кластерами Ag_n и поверхностью серебра

Известно, что поверхность серебра не является инертной по отношению к молекуле кислорода. Физическая адсорбция O_2 на поверхности серебра происходит при температуре ниже 40 К [74]. Повышение температуры приводит к образованию супероксидного кислорода (O_2^-), который стабилен при температуре выше 190 К [75,76]. Образование пероксидного кислорода O_2^{2-} наиболее выгодно на поверхности $\text{Ag}(100)$ [10]. Выше 190 К молекулярный кислород частично диссоциирует. Энергия активации разрыва связи O-O, рассчитанная методом теории функционала плотности с использованием функционала PW91, составляет 90 и 110 кДж/моль на $\text{Ag}(100)$ и $\text{Ag}(111)$ (Таблица 1.5) [10], что согласуется с измеренной энергией активации [10].

На поверхности серебра возможно образование как частицы O_γ , которая содержится в верхнем слое поверхности и десорбируется при 900 К, так и подповерхностного кислорода O_δ [77]. Поверхностный кислород различается типом координации: 1) монодентатная (top) Ag-O; 2) мостиковая Ag-O-Ag и 3) полидентатная $(\text{Ag})_n\text{-O}$, при которой O_γ располагается над межатомными пространствами [78,79]. Подповерхностный кислород занимает позиции в

кристаллической решетке, образуя связи с четырьмя атомами металла из второго слоя и одним атомом серебра из верхнего слоя поверхности. Согласно теоретическим данным, наиболее устойчивыми на поверхности серебра являются частицы O_d , а также полидентатный тип O^{2-} (Таблица 1.5) [78]. Это согласуется с экспериментальным фактом о стабильности наиболее координированных частиц O^{2-} . Следует отметить, что подповерхностный кислород O_d менее стабилен, чем O_γ [80], и не существует на поверхностях серебра с низкими индексами Миллера [81].

Активация молекулярного кислорода на поверхности серебра определяется особенностями ее строения. Экспериментально установлено, что кислород при температуре около 150 К связывается с поверхностями Ag(110) и Ag(100) [82,83], однако, при этой же температуре не адсорбируется на Ag(111) [84,85]. Наиболее сильное связывание молекулы кислорода с серебром происходит при наличии на поверхности структурных дефектов и ступеней. [86]. Влияние морфологии поверхности серебра на активацию O_2 показано и методами теории функционала плотности. Из таблицы 1.5 видно, что наименьшая энергия связывания кислорода и наибольшая энергия диссоциации характерны для Ag(111) [10,87].

Кислород образует с Ag_n^q супероксо- (Ag-O-O) – тип координации I, пероксо- (Ag-O-O-Ag) – тип координации II и оксо-комплексы (O-Ag-O) – тип координации III (Таблица 1.6). Наибольшее перекрывание молекулярных орбиталей, а соответственно, и перенос заряда происходит в оксо-комплексах при разрыве связи O-O [64]. Как видно из таблицы 1.6, энергия адсорбции увеличивается от типа координации I к координации III.

На энергию адсорбции O_2 также влияет заряд кластера. Энергия образования комплексов кислорода с кластерами серебра увеличивается в ряду: $Ag_n^+ < Ag_n^0 < Ag_n^-$. Так, для анионного Ag_{20}^- значение энергии адсорбции при координации I на 88 кДж/моль больше, чем для нейтрального, с которым кислород не образует стабильного комплекса [88].

Показано, что величина энергии адсорбции O_2 на кластерах серебра зависит от числа электронов в кластере. Молекула прочнее связывается с кластерами, содержащими нечетное количество электронов. Для кластеров серебра такого состава характерны низкие значения потенциала ионизации, в результате чего такие кластеры сильнее связываются с молекулой кислорода [64,88].

Таблица 1.5. Рассчитанные значения изменения энергии при взаимодействии атомарного и молекулярного кислорода с поверхностью серебра (ΔE , кДж/моль), а также значения энергетического барьера диссоциации кислорода (E_a , кДж/моль)

Адсорбат	Тип поверхности	Тип связывания	ΔE , кДж/моль	E_a , кДж/моль	Метод расчета
O	Ag(001)	O_d	-24	–	LDA/PBE/PWBS [78]
	Ag(001)	O_d	-22	–	GGA/PBE/ PWBS [78]
	Ag(001)	Ag-O-Ag	-54	–	LDA/PBE/ PWBS [78]
	Ag(001)	Ag-O-Ag	-68	–	GGA/PBE/ PWBS [78]
	Ag(001)	Ag-O	155	–	LDA/PBE/ PWBS [78]
	Ag(001)	Ag-O	156	–	GGA/PBE/ PWBS [78]
O₂	Ag(100)	Ag-O-O-Ag	-65	90	B3LYP-D/PAW [10]
		O-Ag-Ag-O	-119		
	Ag(111)	Ag-O-O-Ag	-21	110	B3LYP-D/ PAW [10]
		O-Ag-Ag-O	-101		
	Ag(111)	O-Ag-Ag-O	-96	107	PW91/PAW [87]
	Ag(110)	O-Ag-Ag-O	-61	49	PBE/PAW [89]
	Ag(321)	O-Ag-Ag-O	-46	50	PBE/PAW [89]

Таблица 1.6. Рассчитанные значения изменения энергии при различных типах координации O_2 на Ag_n ($n = 1-38$) (ΔE , кДж/моль), а также значения энергетического барьера диссоциации кислорода (E_a , кДж/моль, приведены в квадратных скобках).

n	Q	Тип координации			Метод/ссылка
		I	II	III	
1	-1	-35	–	–	B3PW91/19e-RECP [90]
2	0	-24	-10	–	PBE/DND [91]
	+1	-23	–	–	PW91PW91/LanL2DZ [92]
3	-1	-35	–	–	B3PW91/19e-RECP [90]
	0	–	-114	-44 [176]	PBE/PWB [93]
		-	-129	-100 [255]	PW91/PAW [9]
	+1	-18	–	–	PW91PW91/LanL2DZ [92]
4	0	–	-48	-19	PBE/DND [91]
	+1	-46	–	–	PW91PW91/LanL2DZ [92]
5	-1	-51	–	–	B3PW91/19e-RECP [90]
	0	–	-111	-30 [231]	PW91/PAW [9]
	+1	-14	–	–	PW91PW91/LanL2DZ [92]
6	-1	-112	–	–	PW91PW91/LanL2DZ [92]
	0	-21	–	-145	PBE/DND [91]
7	-1	-45	–	–	PW91PW91/LanL2DZ [92]
	+1	-17	–	–	
8	-1	-79	–	–	rPBE/triple- ζ [88]
	0	21	–	-77 [125]	PBE/19e-RECP [64]
13	-1	-53	–	-83	PBE/QECP [71]
	0	–	-105	-121 [130]	PW91/PAW [9]
19	-1	-27	–	–	rPBE/triple- ζ [88]
	0	-23	–	13 [78] ^a	
20	-1	-79	–	–	rPBE/triple- ζ [88]
	0	9	–	-4 [94] ^a	
38	0	-62	-97	-52 [86]	PW91/PAW [9]

a - [94]

Интересно сопоставить рассчитанные значения изменения энергии при образовании комплексов Ag_nO_2 при разных n . Из таблицы 1.6 видно, что с увеличением размера кластеров происходит незначительное уменьшение энергии образования комплексов I [9]. Так, с увеличением количества атомов серебра в кластере от 2 до 19 энергия образования комплексов I уменьшается на 3 кДж/моль. Кластер Ag_{20} , являясь магическим, обладает низкой реакционной способностью, процесс адсорбции кислорода является термодинамически невыгодным [94]. Энергии образования комплексов Ag_nO_2 с типом координации кислорода II увеличиваются с n . Размер кластера определяет тип образующегося комплекса. Авторы в работе [64] показали, что на кластерах малого размера ($n \leq 7$) реализуется тип координации I и II, и они являются менее реакционноспособными, чем кластеры, содержащие большее число атомов, для которых характерен тип координации III молекулы кислорода. Однако в работе [71] обнаружено, что Ag_{13}^- инертен по отношению к O_2 . Это связывают со значением энергии вертикального спинового возбуждения из синглетного в триплетное состояние (VSE): чем больше величина VSE, тем более инертен кластер по отношению к молекуле кислорода. Таким образом, изучение взаимодействия кислорода с Ag_n требует систематических и более детальных исследований.

Разрыв связи O-O исследовался на кластерах серебра как экспериментально, так и теоретически [9,95–98]. Изучение процесса диссоциации кислорода на изолированных кластерах Ag_n^+ и Ag_n^- показало, что разрыв связи O-O происходит лишь при нагревании [99], однако экспериментальными методами так и не удалось определить величину энергетического барьера диссоциации кислорода. Квантово-химические расчеты показали, что для малоатомных кластеров серебра (Ag_3 , Ag_5) энергетический барьер достаточно высокий (более 200 кДж/моль) [9]. С увеличением числа атомов в кластере энергетический барьер диссоциации кислорода уменьшается. Предполагается, что малые кластеры, содержащие в основном только низкокоординированные атомы, не способны стабилизировать атомарный кислород [9,64,94]. Однако стоит отметить, что нет единого подхода к расчету значения энергии активации.

1.3.3. Взаимодействие кислорода с Ag_mAu_n

Взаимодействие кислорода с биметаллическими кластерами, содержащими серебро и золото, исследовалось теоретически и экспериментально [51,100–103]. Кластеры Ag_mAu_n обладают свойствами, отличными от свойств Ag_m и Au_n [51], например, более активны в различных реакциях окисления [104,105]. Берхардт методом молекулярных пучков показал, что величина энергии адсорбции O_2 на кластерах Ag_mAu_n меньше, чем на Ag_m ($m = 1 - 5$), но больше, чем на Au_n ($n = 1 - 5$) [100]. Энергия адсорбции O_2 зависит от соотношения металлов в биметаллических кластерах и увеличивается с ростом содержания серебра [101,106].

На биметаллических поверхностях (Рисунок 1.13), как и в случае поверхности серебра, возможно образование поверхностного и подповерхностного кислорода [107]. По данным расчета на поверхностях $Au/Ag(100)$, $Au_2Ag/Ag(100)$ и т. д. наиболее выгодно образование кислорода, координированного по трем атомам серебра [107].

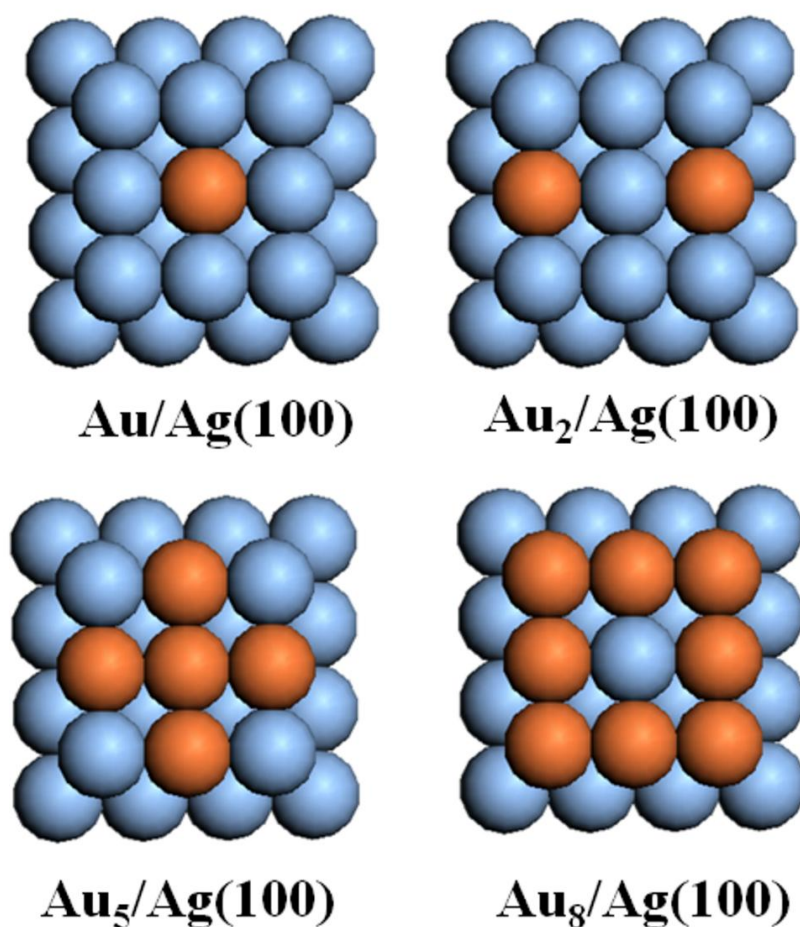


Рисунок 1.13. Строение биметаллических поверхностей $Au_x/Ag(100)$, полученных заменой одного, двух, пяти и восьми атомов серебра на поверхности на атомы золота.

Из таблицы 1.7 видно, что величина энергии адсорбции, соответствующая образованию O_γ , практически не зависит от состава поверхности, а энергия адсорбции подповерхностного кислорода O_d уменьшается от -130 до -48 кДж/моль с увеличением содержания серебра [107].

Энергия образования супероксо-комплексов на биметаллической поверхности в незначительной степени зависит от состава поверхности при монодентатной координации (тип I) (Таблица 1.7). Таким образом, выявлена довольно слабая зависимость энергии адсорбции кислорода от состава поверхности AgAu [21]. Величина энергетического барьера разрыва связи в O_2 на биметаллических поверхностях уменьшается с увеличением атомов серебра от 104 до 70 кДж/моль. Введение атомов серебра способствует перераспределению электронной плотности в системах, таким образом, видно, что энергия диссоциации молекулярного кислорода зависит от количества атомов серебра.

Из таблицы 1.8 видно, что энергия адсорбции кислорода зависит от состава кластеров. Так, с увеличением содержания числа атомов серебра в кластере Ag_mAu_n наблюдается более прочное связывание. Для кластеров состава Ag_mAu_n ($m+n = 3$) образование комплексов с кислородом типа I наиболее выгодно на Ag_2Au [93], что наблюдается и для 55-атомных биметаллических кластеров для комплексов типа I и II [108]. На связывание кислорода с $Ag_mAu_n^q$ влияет заряд кластера [109]. Энергии образования супероксидного и пероксидного комплексов на $Au_{12}Ag^q$ изменяются в ряду $-2 > -1 > 0 > +1 > +2$ [109]. Энергия связывания кислорода (тип координации I) уменьшается с увеличением размера кластера. На процесс диссоциации кислорода на биметаллических частицах также оказывает влияние состав. Энергии активации диссоциации молекулярного кислорода уменьшаются с увеличением количества серебра в кластере [93].

Биметаллические кластеры золота и серебра проявляют большую активность, чем биметаллические поверхности этих металлов. В первую очередь, это объясняется расширением d-зоны в кластерах Ag_mAu_n , в результате чего d-электроны могут занимать более высокие энергетические уровни, что приводит к увеличению реакционной способности s- и p-орбиталей [108,109]. Во-вторых, в кластерах Ag_mAu_n происходит перераспределение электронной плотности. В результате смещения

электронной плотности образуются центры $Au^{\delta-}$, активные в адсорбции молекулы кислорода [108].

Таблица 1.7. Рассчитанные значения изменения энергии адсорбции атомарного и молекулярного кислорода с поверхностью AgAu (ΔE , кДж/моль), а также значения энергетического барьера диссоциации кислорода, рассчитанные относительно предреакционного комплекса (E_a , кДж/моль).

Адсорбат	Поверхность	Тип связывания	ΔE	E_a	Метод расчета		
O	AgAu ₅ /Au(321)	O _γ	-29	–	PBE/PAW [107]		
		O _d	-130	–			
	Ag ₂ Au ₄ /Au(321)	O _γ	-29	–			
		O _d	-68	–			
	Ag ₃ Au ₃ /Au(321)	O _γ	-24	–			
		O _d	-77	–			
	Ag ₄ Au ₂ /Au(321)	O _γ	-19	–			
		O _d	-58	–			
	Ag ₅ Au/Au(321)	O _γ	-24	–			
		O _d	-48	–			
	O₂	Au ₈ /Au(111)	Me-O-O	-14		104	PBE/PAW [103]
		Au ₆ Ag ₂ /Au(111)	Me-O-O	-31		116	
		Au ₅ Ag ₃ /Au(111)	Me-O-O	-31		104	
		Au ₄ Ag ₄ /Au(111)	Me-O-O	-33		87	
Au ₂ Ag ₆ /Au(111)		Me-O-O	-40	82			
Ag ₈ /Au(111)		Me-O-O	-43	70			
2Ag@Au(110)		Me-O-O-Me	-21	54	PBE/triple-ξ [89]		
Ag _{row} Au(111)		Me-O-O-Me	-69	79			

Таблица 1.8. Рассчитанные значения изменения энергии при взаимодействии молекулярного кислорода с биметаллическими $Ag_mAu_n^q$ кластерами (ΔE , кДж/моль), а также значения энергетического барьера диссоциации кислорода (E_a , кДж/моль).

n+m	Кластер	q	Тип координации	ΔE	E_a	Метод расчета
2	AgAu	-1	I	-86	–	эксперимент [100]
			I	-91	–	
3	AgAu ₂	0	I	-107	238	PBE/PAW [93]
	Ag ₂ Au	0	I	-120	184	
13	AgAu ₁₂	-2	I	-77	–	PBE/DSPP [109]
			II	-154		
		-1	I	-24	–	
			II	-68		
		0	I	-10	–	
			II	-63		
		+1	I	19	–	
			II	-29		
+1	I	29	–			
	II	-39				
55	Ag ₁₃ Au ₄₂	0	I	-15	–	PW91/PAW [108]
			II	-28		
	Ag ₄₂ Au ₁₃	0	I	-41	–	
			II	-94		

Таким образом, адсорбция и диссоциация кислорода на кластерах Ag_m и Ag_mAu_n – довольно сложный и до конца не изученный процесс. Процесс адсорбции кислорода на кластерах Ag_m и Ag_mAu_n различного размера и строения изучен несистематически. Остается до конца не изученным вопрос, как морфология и электронное строение кластеров серебра будут влиять на процессы адсорбции кислорода. Также не стоит упускать из внимания вопрос влияния спинового

состояния системы на механизм взаимодействия кислорода с кластерами серебра. Известно, что при взаимодействии триплетного O_2 с кластерами, содержащими четное число электронов, происходит пересечение триплетного и синглетного каналов реакции [71]. К сожалению, большинство работ ограничено рассмотрением процесса адсорбции кислорода, а не диссоциации, а в существующих литературных данных, посвященных изучению разрыва связи O-O, рассматривают либо только синглетный, либо только триплетный путь диссоциации. Также не существует единого подхода расчета энергии активации, в результате чего представленные в литературе значения энергии активации разрыва связи O-O различны даже для кластеров одинакового состава.

1.3.4. Закономерности адсорбции пропена и соадсорбции пропена и кислорода

Взаимодействие алкенов с поверхностью металлов описывается моделью Дьюара-Чатта-Дункансона [110], согласно которой в образовании связи Me-C могут участвовать как σ -, так и π -связи углеводорода. При этом σ -связывание (прямое донирование) происходит за счет переноса электронов с заполненной π -молекулярной орбитали алкена на пустую валентную d-орбиталь металла. А π -связывание осуществляется благодаря обратному переносу электронов (обратное донирование) с заполненной d-орбитали металла на π^* -антисвязывающую орбиталь углеводорода. В зависимости от типа связывания образуются комплексы алкен-металл: ди- σ -типа или π -типа (Рисунок 1.14) [111].

При образовании π -комплекса во взаимодействии участвует один, два и более атомов металла, в то время как в ди- σ -связывании участвует один атом металла [112]. Комплексы алкенов с металлами различаются длиной связи C=C и частотой колебания атомов углерода при двойной связи, зависящей от степени гибридизации [113]. Следует отметить, что в π -комплексе атомы углерода при двойной связи сохраняют sp^2 -гибридизацию, а при ди- σ -связывании атомы углерода переходят в sp^3 -гибридизованное состояние [113]. Тип гибридизации атомов углерода в комплексах алкен-металл можно определить по смещению частоты колебания $\omega(C=C)$ и на основе $\pi\sigma$ -параметра. Известно, что $\omega(C=C)$ для изолированной молекулы C_2H_4 составляет 1623 см^{-1} , а для C_2H_6 она равна 993 см^{-1} . Соответственно, после связывания алкена с поверхностью металла частота колебаний $\omega(C=C)$ может оставаться равной 1623 см^{-1} или близкой к данному значению (sp^2 -гибридизация). Либо она может

уменьшаться, приближаясь к значению 993 см^{-1} (sp^3 -гибридизация) [114]. Определить гибридизацию атомов углерода с использованием $\pi\sigma$ параметра можно по следующей формуле [113]:

$$\pi\sigma = \left(\frac{1623-I}{1515} + \frac{1342-II}{1342} \right) / 0.366 \quad (1.5)$$

где I – высокая частота колебаний, а II – низкая частота колебания связи C–C в комплексе алкен-металл. Чем больше значение $\pi\sigma$ -параметра, тем сильнее изменение гибридизации атомов углерода при двойной связи в молекуле алкена.

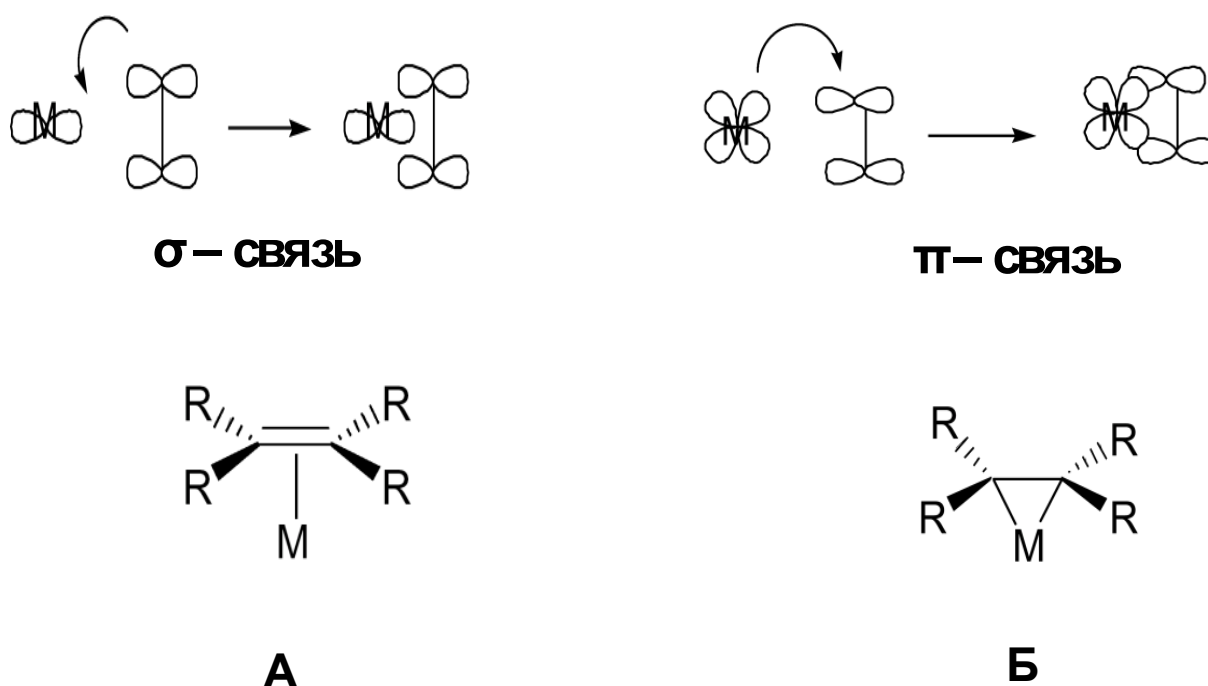


Рисунок 1.14. Комплексы с атомом металла M : ди- σ -типа (А); π -типа (Б) [112].

Остановимся более подробно на анализе имеющихся литературных данных о взаимодействии пропена с кластерами и поверхностью серебра и с биметаллическими кластерами Ag_nAu_m .

Методом спектроскопии высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ-ВР) [115,116], а также методом теории функционала плотности с использованием PW91/PAW было показано, что адсорбция этилена на регулярных поверхностях серебра $Ag(111)$ и $Ag(100)$ является эндотермическим

процессом даже при температуре 100 К. Однако атомы серебра с низким координационным числом, образующие структурные дефекты поверхности (ступени, углы), способствуют адсорбции олефинов на поверхности [117]. Таким образом, наличие структурных дефектов на поверхности серебра способствует лучшему связыванию непредельного углеводорода и значительной активации C=C связи.

Влияние структурных эффектов на связывание пропена характерно не только для поверхности серебра, но и для кластеров. Методом температурно-зависимого равновесия в сочетании с DFT/B3LYP показано, что C_3H_6 не адсорбируется на атомах Ag_n , имеющих высокое координационное число, однако довольно хорошо связывается с атомами серебра, имеющими низкое координационное число [118]. Это объясняется тем, что у подобных атомов низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) значительно локализована, что обеспечивает большее перекрытие π -орбитали пропена с НСМО орбиталью кластера серебра [118]. Однако во всех известных исследованиях не изучалась адсорбция пропена на кластерах большого размера Ag_n ($n \geq 6$). Таким образом, закономерности адсорбции пропена на средних и больших кластерах серебра точно не установлены.

На энергию адсорбции C_3H_6 также влияет заряд кластера (Таблица 1.9). Вследствие электроно-донорных свойств пропена энергия его адсорбции на Ag_n увеличивается в ряду $Ag_n^- < Ag_n^0 < Ag_n^+$ [118]. Следует отметить, что в случае катионных кластеров серебра энергия адсорбции C_3H_6 уменьшается с увеличением размера кластера вследствие уменьшения ковалентного характера связи C-Ag [119]. В случае нейтральных кластеров энергия адсорбции растет с увеличением числа атомов в Ag_n до $n = 5$, а затем уменьшается [118].

В целом, для биметаллических кластеров Ag_mAu_n сохраняются тенденции, найденные для взаимодействия C_3H_6 с Ag_m [121]. Как и в чистом серебре, в биметаллических кластерах активными центрами в адсорбции пропена являются атомы с низким координационным числом, или другими словами, атомы, на которых локализована НСМО.

Таблица 1.9. Рассчитанные значения изменения энергии (ΔE , кДж/моль) при связывании пропена с кластерами Ag_m^q и $Ag_mAu_n^q$ [118–121].

m	n	q	Тип координации	ΔE	Метод
1	0	+1	π -комплекс	-93	CCSD(T)/cc-pVDZ
				-157	MP2/cc-pVDZ
				-174	MP2/cc-pVQZ
				-151	B3LYP/cc-pVDZ
				-166	rPBE/PAW
		0	-3	rPBE/PAW	
2	0	+1	σ -комплекс	-103	B3LYP/ECP
			π -комплекс	-110	rPBE/PAW
		0	π -комплекс	-23	rPBE/PAW
3	0	+1	π -комплекс	-89	rPBE/PAW
		0		-45	
4	0	+1	π -комплекс	-80	rPBE/PAW
		0		-50	
5	0	+1	π -комплекс	-71	rPBE/PAW
		0		-17	
1	1	0	Ag	-53	rPBE/PAW
			Au	-41	
2	1	0	Ag	-52	
1	2	0	Ag	-69	
			Au	-69	
3	1	0	Ag	-47	
2	2	0	Ag	-47	
1	3	0	Au	-81	

Как отмечалось выше, золото является более электроотрицательным металлом, чем серебро, вследствие чего в биметаллических кластерах Ag_mAu_n происходит перенос электронной плотности с атомов серебра на золото, в результате образуются центры $Ag^{\delta+}$, активные в адсорбции пропилена [121]. Соответственно, если заменить активный атом золота/серебра в кластере на атом серебра/золота, то будет наблюдаться повышение энергии связывания. Однако если атом не является активным, то его замена на другой атом не будет оказывать влияния на энергию адсорбции [121]. Этим объясняется, что в некоторых случаях введение атома Au в состав Ag_m не изменяет энергию адсорбции C_3H_6 , как это было теоретически предсказано для $AuAg_3$ (Таблица 1.9) [121]. Систематического исследования влияния координационного числа гетероатома на энергию связи с C_3H_6 не проведено.

Известно, что наличие кислорода на поверхности и в кластере приводит к увеличению энергий адсорбции. Рассмотрим подробнее совместную адсорбцию пропилена и кислорода на поверхности и кластерах серебра и кластерах, допированных золотом. Показано, что наличие атомов кислорода на поверхностях $Ag(001)$, $Ag(210)$ и $Ag(410)$ приводит к увеличению энергии связывания непредельных углеводородов [117]. Так называемый "кооперативный эффект" в адсорбции кислорода и алкенов обусловлен смещением электронной плотности от атомов металла на атомы кислорода, а образующиеся центры $Ag^{\delta+}$ участвуют в активации π -системы углеводорода. С увеличением содержания атомов кислорода на поверхности количество адсорбированного непредельного углеводорода тоже увеличивается [122].

Исследовалась адсорбция пропена на окисленной поверхности $Ag(111)$ (Рисунок 1.15) [11]. В этом случае возможно образование 4 типов структур, различающихся взаимным расположением атомов O и молекул C_3H_6 (Рисунок 1.15). В каждом из них $O_{(s)}$ и C_3H_6 координированы по атомам серебра. Атом кислорода образует три связи с атомами металла, а C_3H_6 связан с соседними атомами серебра. Энергия соадсорбции $O_{(s)}$ и C_3H_6 находится в интервале 53-61 кДж/моль [11]. В структуре типа I атом водорода CH_3 -группы близко расположен к кислороду, что облегчает пространственную миграцию атома водорода к кислороду и образование аллильного радикала. В структурах II, III, и IV двойная связь C_3H_6 находится близко к

адсорбированному кислороду, что способствует образованию оксометаллического комплекса и оксида пропилена [11].

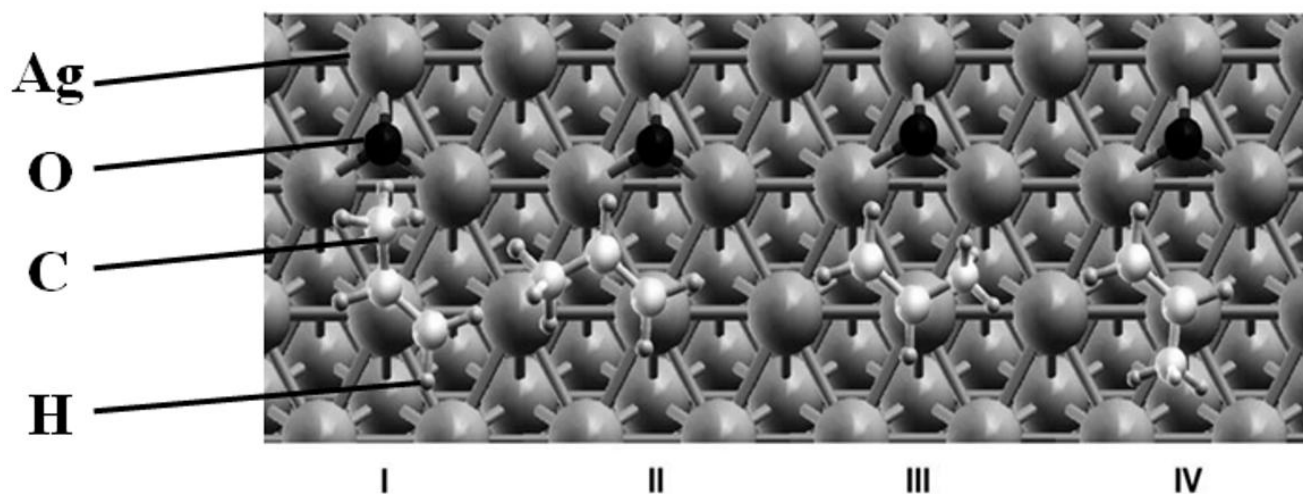


Рисунок 1.15. Координация $O_{(s)}$ и C_3H_6 на $Ag(111)$ при соадсорбции [11].

Молекулы непредельных углеводородов также могут связываться с атомами кислорода, адсорбированными на поверхности серебра. Методом фотоэлектронной спектроскопии показано, что C_2H_4 , адсорбируясь на $Ag(100)$, наряду с π -комплексом образует оксометаллический комплекс, в котором один атом углерода связан с серебром, а другой атом углерода – с атомом кислорода [123]. В результате образования оксометаллического комплекса происходит изменение гибридизации атомов углерода при двойной связи с sp^2 на sp^3 . При этом энергия адсорбции этилена на окисленной поверхности $Ag(100)$ составляет -53 кДж/моль [123], что больше, чем энергия адсорбции C_2H_4 на поверхности серебра (-9.8 кДж/моль).

Таким образом, кислород способствует активации C_3H_6 на кластерах и поверхности серебра. Кооперативный эффект, возникающий при соадсорбции кислорода и алкена, не только способствует активации кислорода, но и определяет строение интермедиатов и механизм дальнейшего окисления пропена.

1.3.5. Закономерности адсорбции $\cdot OH$ и на серебре и биметаллических кластерах Ag_mAu_n

Изучение взаимодействия радикалов $\cdot OH$ с поверхностью металлов является актуальной задачей, поскольку их существование как на поверхности, так и между

слоями серебра было доказано методом спектроскопии высокого разрешения характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ-ВР) [124].

Взаимодействие $\cdot\text{OH}$ с поверхностью серебра происходит за счет переноса электронной плотности с 5s-орбитали металла на орбитали радикала. Количество перенесенного заряда и, соответственно, величина энергии адсорбции определяется координацией лиганда. Гидроксильный радикал очень прочно связывается с поверхностью металла, энергия адсорбции составляет более 200 кДж/моль [124]. Методом конфигурационного взаимодействия было показано, что наибольшая энергия адсорбции наблюдается при координации ОН-группы по четырем атомам серебра (Таблица 1.10) [125]. Именно при такой координации происходит наибольший перенос заряда с поверхности на радикал [125]. Кроме четырехкоординационного связывания возможно вершинное однокоординационное и двухкоординационное связывание. Радикал $\cdot\text{OH}$ адсорбируется перпендикулярно поверхности серебра. Однако ориентация $\cdot\text{OH}$ может измениться и стать параллельной поверхности при повышении температуры и увеличении количества гидроксильных групп на поверхности [126].

Адсорбция $\cdot\text{OH}$ определяется строением поверхности металла. Адсорбции способствуют дефектные атомы металла на поверхностях с большими индексами Миллера [127], при этом изменение структуры поверхности не происходит [126].

В отличие от поверхности, взаимодействие $\cdot\text{OH}$ с кластерами Ag_n исследовано слабо, только теоретически [128]. По данным расчета в отличие от поверхности $\cdot\text{OH}$ образует с кластерами комплексы, в которых лиганд одно- и бидентатный [128], причем последний тип координации наиболее выгоден по энергии (Рисунок 1.16). Координация по четырем атомам серебра является неустойчивой. При адсорбции $\cdot\text{OH}$ происходит сильное искажение структуры кластеров [128].

С увеличением числа электронов в кластере энергия адсорбции гидроксильного радикала увеличивается, однако носит осциллирующий характер и зависит от количества электронов в кластере серебра. Наибольшее связывание радикала $\cdot\text{OH}$ происходит с кластерами серебра, имеющими нечетное число электронов (Рисунок 1.16), для которых облегчен перенос электронной плотности на радикал [128].

Таблица 1.10. Рассчитанные значения энергии адсорбции ОН ($\Delta E_{\text{адс}}$ кДж/моль) на поверхности серебра.

Поверхность	Тип координации О	$\Delta E_{\text{адс}}$	Метод	Ссылка
Ag(100)	одно-координационная	-245	CI/cc-pVDZ	[125]
Ag(100)	двух-координационная	-270	CI/cc-pVDZ	[125]
Ag(100)	четырёх-координационная	-319	CI/cc-pVDZ	[125]

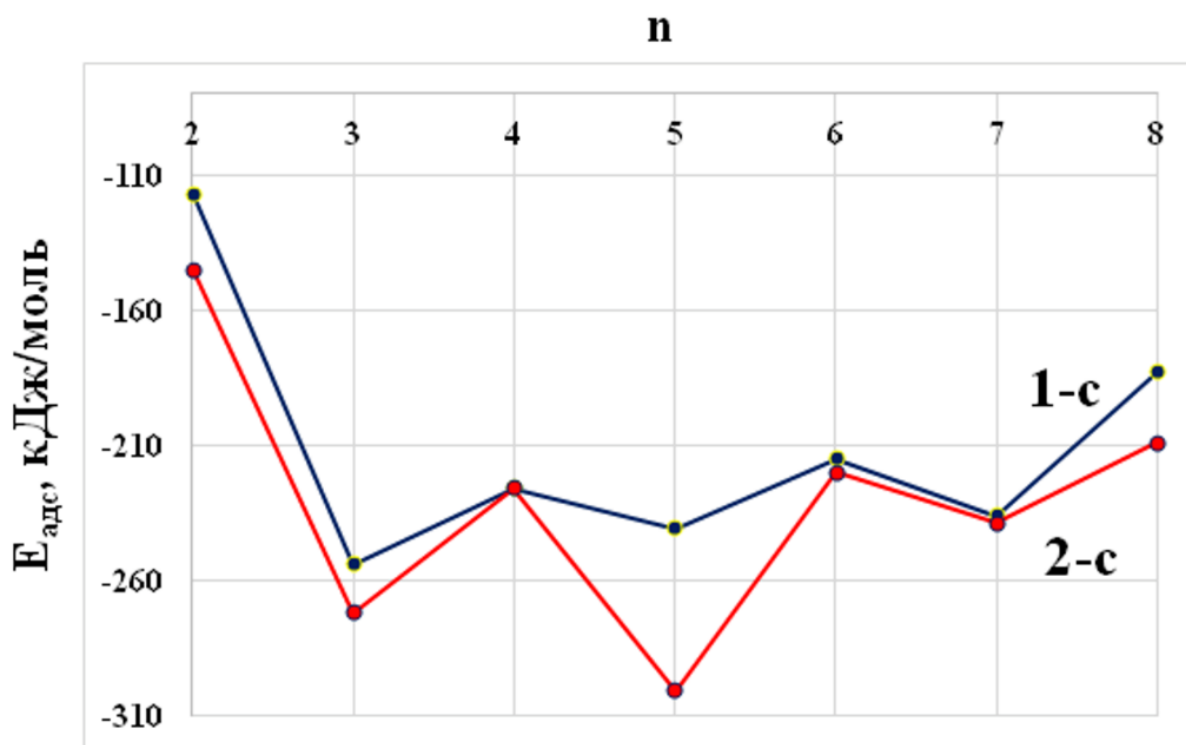
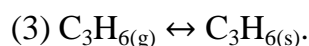
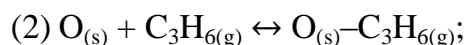
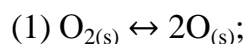


Рисунок 1.16. Энергии адсорбции ОН-группы на кластерах Ag_n ($n = 2-8$); линия 1-с – однокоординационное связывание, 2-с – двухкоординационное связывание [128].

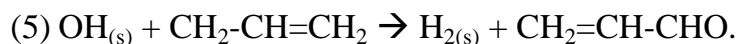
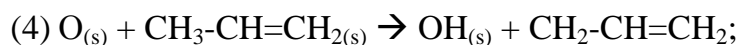
1.4. Механизм каталитического окисления пропена

Возможные стадии реакции каталитического окисления пропена приведены на рисунке 1.17. Процесс может протекать по механизму Элей-Риделя или Ленгмюра-Хиншельвуда с участием адсорбированных частиц $O_{(s)}$ или $O_{2(s)}$ [6]. В случае механизма Элей-Риделя молекула C_3H_6 из газовой фазы окисляется частицами $O_{(s)}$ или $O_{2(s)}$ (стадии 1, 2, 3) [6].

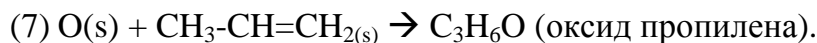
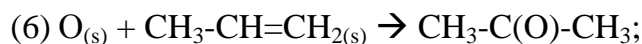


Координация C_3H_6 относительно адсорбированного кислорода определяет состав продуктов в реакции окисления (Рисунок 1.18). При активации двойной связи пропена вблизи кислорода образуется оксид пропилена, а если CH_3 -группа оказалась в непосредственной близости от кислорода, то образуется аллильный радикал и в дальнейшем из него получается CO_2 (Рисунок 1.17). Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда предполагает соадсорбцию C_3H_6 и O_2 на поверхности катализатора. В таком случае координация C_3H_6 относительно кислорода также влияет на дальнейшее протекание реакции [10]. Можно выделить три случая (Рисунок 1.18):

- 1) Перенос атома водорода и образование аллильного радикала (стадия 4), прекурсора акролеина (стадия 5) и углекислого газа происходит, если метильная группа (атом углерода 1) находится вблизи $O_{(s)}$:



- 2) Возможное окисление вторичного атома углерода и образование ацетона (стадия 6) и оксида пропилена (стадия 7):



- 3) Образование оксида пропилена (стадия 7) и пропаналь (стадия 8) возможно, если окислению подвергается атом углерода номер три:



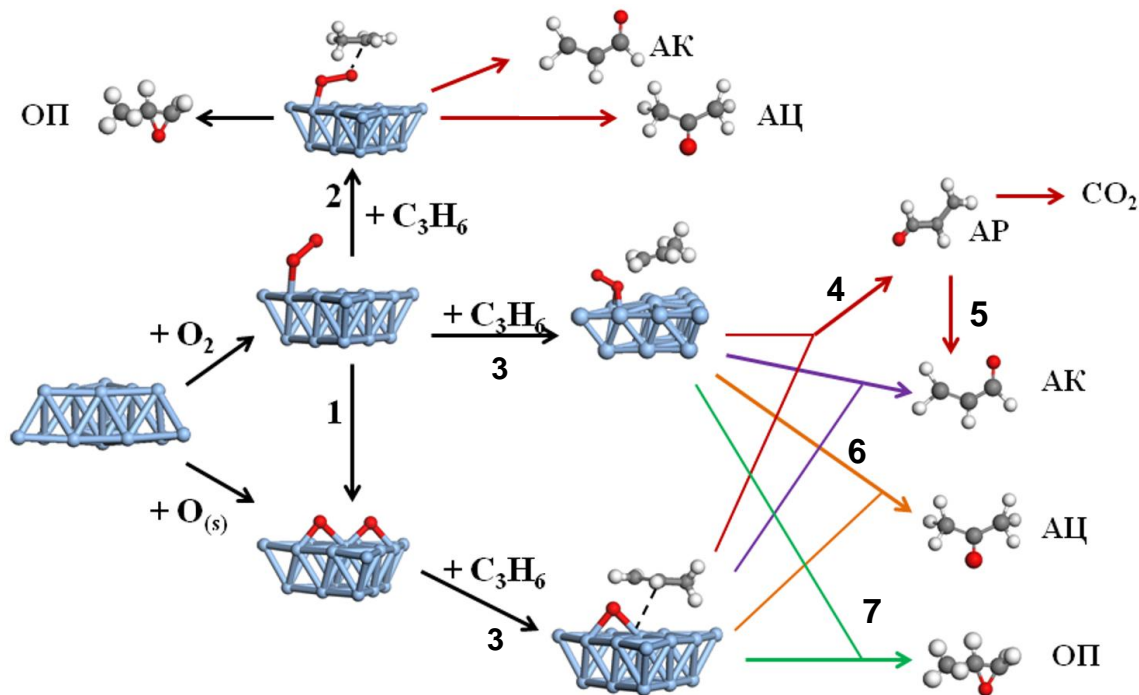


Рисунок 1.17. Стадии каталитического окисления C_3H_6 . Синим цветом обозначены атомы серебра, красным – атомы кислорода, серым – атомы углерода, белым – атомы водорода. ОП – оксид пропилена, АК – акролеин, АЦ – ацетон, АР – аллильный радикал.

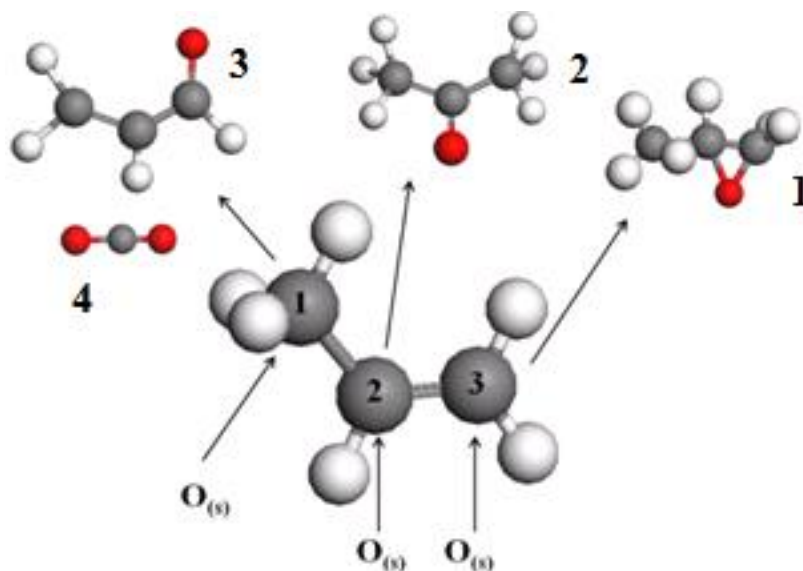


Рисунок 1.18. Возможные пути реакции окисления пропена при его различной координации относительно кислорода. Цифрами обозначены: 1 – оксид пропилена, 2 – ацетон, 3 – акролеин, 4 – углекислый газ.

Важным интермедиатом окисления углеводов является оксометаллический комплекс (ОМС). Впервые этот комплекс на поверхности серебра (110) был обнаружен методом спектроскопии СХПЭЭ-ВР при температуре около 263 К в реакции окисления 2-йодэтанола (Рисунок 1.19) [129]. Структура ОМС представляет собой пятичленное кольцо, образованное двумя атомами серебра и фрагмент $-O-C-C-$ (ОММЕ) [129]. В реакции эпексидирования бутена-1 на поверхности Ag (110) аналогичным методом был зафиксирован интермедиат, который представлял собой четырехчленное кольцо, в состав которого входил только один атом металла (ОМЕ) (Рисунок 1.19) [130].

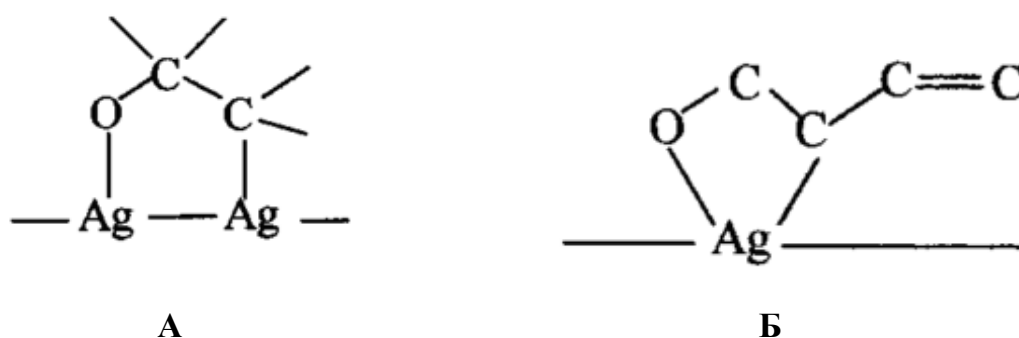


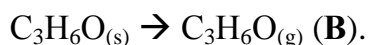
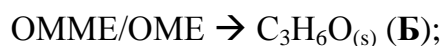
Рисунок 1.19. Структуры пятичленного (А) и четырехчленного (Б) оксометаллического интермедиата.

Как отмечалось выше, координация C_3H_6 относительно $O_{(s)}$ определяет состав продуктов реакции. Несмотря на большое количество побочных продуктов, низкая селективность в реакции окисления пропилена в основном обусловлена миграцией атома водорода метильной группы к адсорбированному на поверхности катализатора кислороду, что приводит к образованию аллильного радикала, а затем и полному окислению до CO_2 и H_2O [131].

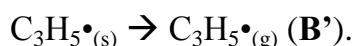
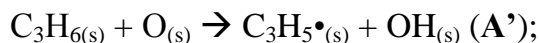
До сих пор не установлено, какой тип кислорода способствует образованию оксида пропилена. В работе [132] показано, что молекулярный кислород на поверхности серебра способствует образованию оксида. Изучение реакции окисления алкенов кислородом на поверхности серебра методом монокристаллических измерений с использованием практически одинаковой методики было проведено двумя различными научными группами и привело к получению расходящихся результатов [133,134]. Так, Кемпбелл и Коел установили, что присутствие только молекулярного кислорода на поверхности серебра способствует селективному окислению [133]. Альтернативная точка зрения предполагает, что в присутствии

атомарного кислорода, адсорбированного на поверхности катализатора, образуется как основной, так и побочный продукт [134]. Так, если реакция идет по механизму Элей-Риделя, то образуется C_3H_6O , а полное сгорание будет происходить, если реализуется механизм Ленгмюра-Хиншельвуда [135].

Механизм окисления C_3H_6 детально исследовался методами квантовой химии на поверхности и кластерах серебра [7–11,94,136,137]. Наибольшее внимание было уделено стадиям образования C_3H_6O и аллильного радикала. В таблицах 1.11 и 1.12 представлены рассчитанные значения энергии активации и изменения энергий в стадиях образования $C_3H_6O_{(g)}$ на поверхностях и кластерах серебра, соответственно:



и стадий, приводящих к снижению селективности за счет образования аллильного радикала:



Из таблицы 1.11 видно, что образование оксометаллических комплексов (стадия **A**) практически не зависит от морфологии поверхности серебра [10,11,136]. Образование оксида пропилена (стадия **B**) характеризуется высокими энергетическими барьерами (62-76 кДж/моль) на поверхности серебра. Образование аллильного радикала на поверхности серебра происходит с невысокими значениями энергий активации (5-29 кДж/моль) и является экзотермическим процессом [1,8,12]. В работе [136] получены противоречивые результаты и показано, что энергия активации составляет 67 кДж/моль и процесс термодинамически невыгоден. В работе [138] с использованием RW91/PAW было показано, что на поверхности оксида серебра происходит снижение энергетического барьера, приводящего к образованию оксида пропилена.

Таблица 1.11. Значения энергии активации (E_a , кДж/моль) и изменения энергии (ΔE , кДж/моль) в стадиях (10 - 15) на поверхности серебра.

Модель	Реакция	E_a	ΔE	Метод	Ссылка
Ag(100)	А	57	8	PW91/PAW	[10]
	Б	62	-25		
	Б'	29	2		
Ag(111)	А	60	-20		
	Б	76	1		
	Б'	33	-24		
Ag(111)	А	58	-19	PW91/PAW	[11]
	Б	60	-52		
	Б'	29	-19		
Ag(111)	А	72	-15	PW91/PAW	[136]
	Б	52	-54		
	В	–	16		
	А'	97	11		
	Б'	67	11		
Ag(111)	Б	32	-18	PBE/USP	[7]
	Б'	5	-50		
Ag _{1.83} O/Ag(111)	Б	52	-46		
	Б'	60	-96		

Для малых кластеров Ag_n энергетический барьер образования оксида пропилена больше, чем энергетический барьер образования аллильного радикала (Таблица 1.11) [9,94]. Энергетический барьер стадии **A** составляет 155 кДж/моль, однако в присутствии носителя происходит снижение энергии активации до 81 кДж/моль. Следует отметить, что на энергию активации стадии **A'** присутствие носителя не оказывает сильного влияния. С увеличением числа атомов n в кластере наблюдается снижение энергетического барьера, так для Ag_{20} величина энергетического барьера составляет 54 кДж/моль [94].

Также известно, что селективность реакции окисления C_3H_6 определяется размером частиц серебра [7]. Наночастицы серебра размером 8.7 и 12 нм катализируют образование акролеина, а при использовании наночастиц серебра, имеющих средний размер 23 нм, реакция происходит селективно и характеризуется высоким выходом оксида пропена [7]. Этот вывод согласуется с данными РФЭС, показывающими высокую селективность окисления C_3H_6 [139] в присутствии наночастиц серебра диаметром 20-40 нм, нанесенных на $CaCO_3$. Наночастицы серебра именно такого размера обладают определенным соотношением граней с низкими и высокими индексами Миллера [139].

Реакция окисления C_3H_6 исследовалась на Ag_3 и наночастицах серебра (3.5 нм), стабилизированных на $\gamma-Al_2O_3$ [8].¹ Скорость образования² C_3H_6O на подобных катализаторах оказалась больше, чем на наночастицах серебра размером 50-600 нм³ [131]. Стоит отметить, что при использовании в качестве катализатора Ag_3/Al_2O_3 наблюдается высокая селективность по отношению к оксиду пропилена и образование небольших количеств CO_2 даже при нагревании [8]. На основании проведенных расчетов методом DFT/PW91 на модельных системах Ag_n ($n = 3, 5, 13, 38$) показано, что энергетический барьер образования ОММЕ всего на 9 кДж/моль выше, чем энергия активации стадии **A'** [8]. Однако в работе [9] установлено, что образование ОММЕ на Ag_3 в газовой фазе происходит с высоким энергетическим барьером (155 и 151 кДж/моль), а образование аллильного радикала является выгодным процессом, имеющим низкую энергию активации (54 и 63 кДж/моль). Таким образом, литературные данные о зависимости E_a стадии **A** и побочной стадии **A'** от состава и строения кластера являются противоречивыми.

¹ Условия реакции: давление 133 кПа, поток газа 30 ссм (стандартный сантиметр кубический в минуту), газовая смесь состояла из 0.67% пропилена и 0.33% кислорода.

² Скорость реакции 1 с^{-1} при температуре 383 К.

³ Скорость реакции составляет 10^{-2} с^{-1} при температуре 493 К.

Таблица 1.12. Значения энергии активации (E_a , кДж/моль) и изменения энергии (ΔE , кДж/моль) в стадиях (А – В') на кластерах серебра.

Модель	Реакция	E_a	ΔE	Метод	Ссылка
Ag_2O	А	13	–	PW91/PWB	[138]
	Б	65	-8		
	А'	47	78		
Ag_3	А	155	100	PW91/PAW	[9]
	А'	54	42	PW91-D3/PAW	
	А	151	75		
	А'	63	8		
Ag_{13}	А	75	-50	PW91/PAW	
	А'	29	-13	PW91-D3/PAW	
	А	75	-29		
	А'	33	-21		
Ag_{19}	А	73	-3	PW91/PAW	[94]
	Б	86	-6		
	В	–	28		
Ag_{20}	А	54	-17	PW91/PAW	[94]
	Б	124	28		
	В	–	15		
	А'	33	-21		
Ag_3/Al_2O_3	А	81	6	PW91/PAW	[8]
	Б	77	-44		
	В	–	31		
	А'	68	-116		
Ag_{19}/Al_2O_3	А	56	-52	PW91/PAW	[94]
	Б	99	-57		
	В	–	24		

Окисление C_3H_6 молекулярным кислородом в присутствии водорода на металлических катализаторах является многообещающим способом получения C_3H_6O [18,19]. Высокой каталитической активностью обладают наночастицы золота и серебра, нанесенные на TiO_2 или титаносиликат [1]. Предполагаемый механизм реакции для этого случая представлен на рисунке 1.20. Авторы выделяют следующие стадии: [140]:

- 1) двухстадийное гидрирование адсорбированного кислорода и образование H_2O_2 (стадии I, II);
- 2) миграция H_2O_2 на носитель и формирование $Ti-OOH$ (III);
- 3) окисление C_3H_6 до оксида на центрах $Ti-OOH$ (IV, V).

Роль серебра в этом процессе заключается в образовании H_2O_2 , а активными центрами окисления являются $Ti-OOH$ [140].

Методом трансмиссионной электронной спектроскопии показано, что реакция окисления пропилена с использованием в качестве катализатора $Ag/TS-1$ протекает с селективностью 90% и конверсией пропилена 2% [13]. Противоречивые результаты получены в работе [9], в которой экспериментально и теоретически изучалась каталитическая активность кластеров Ag_3 , нанесенных на $TS-1$, и Ag_{15-20} , нанесенных на TiO_2 . Экспериментальный анализ продуктов реакции показал, что диоксид углерода является основным продуктом реакции, а оксид пропилена получается с селективностью 7.2% при температуре 200°C при использовании в качестве катализаторов $Ag_3/TS-1$, а при использовании Ag_{15-20}/TiO_2 селективность равна нулю [9]. Методом DFT/PW91 эти данные полностью были подтверждены и показано, что миграция атома водорода метильной группы, приводящая к образованию аллильного радикала, кинетически и термодинамически более выгодный процесс, чем образование оксида пропилена [9].

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению реакции окисления пропена как молекулярным кислородом, так и смесью O_2 и H_2 , остается большое количество спорных вопросов. Так, неизвестно какое влияние на механизм реакции окисления пропилена оказывает морфология и размер кластера, а также форма активированного кислорода на поверхности катализатора. На данный момент нет работ, посвященных изучению реакции окисления пропилена на биметаллических кластерах Ag_mAu_n , а, соответственно, отсутствует информация о влиянии введения Au

в Ag_m на ключевые стадии реакции. Представляется перспективным получение более полной информации о механизме реакции окисления с помощью методов квантовой химии.

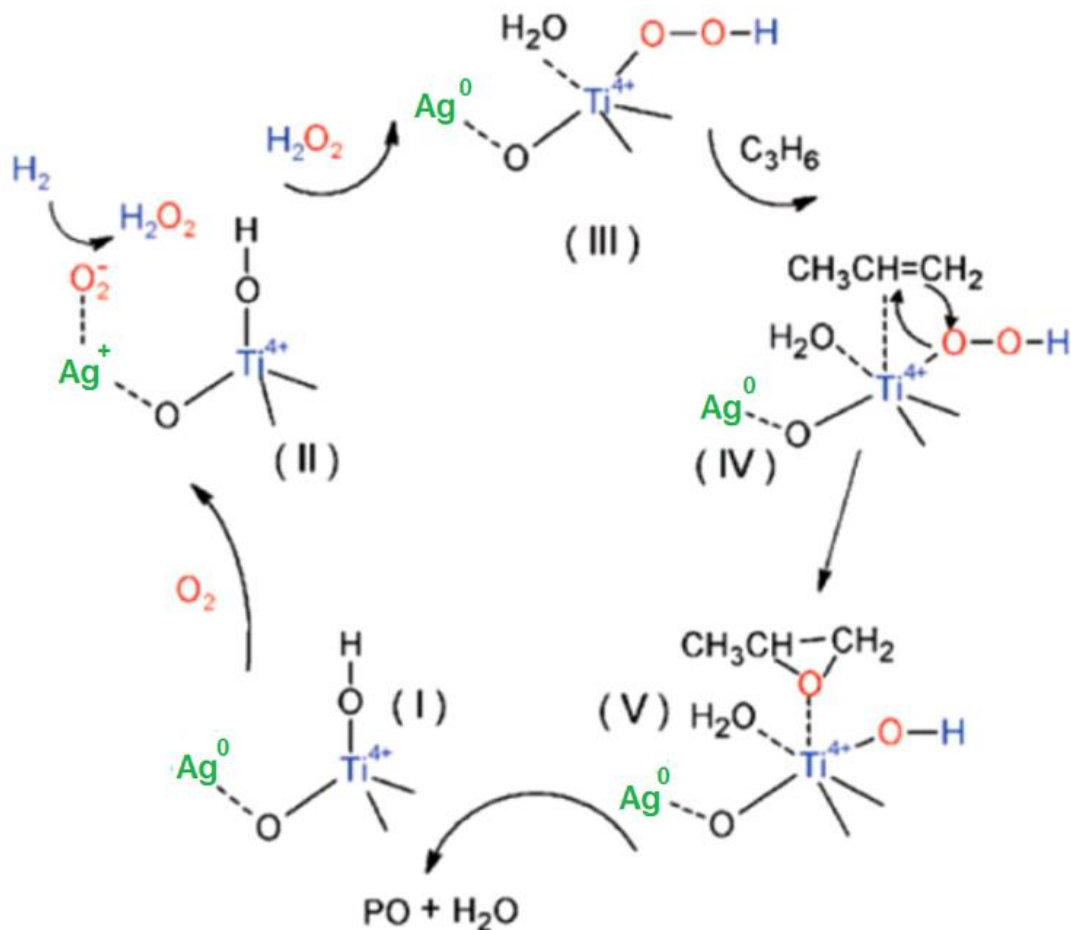


Рисунок 1.20. Схема окисления C_3H_6 смесью O_2 и H_2 на Ag/TS-1 [140] (PO – оксид пропилена).

1.5. Методы квантово-химического моделирования

В последнее время квантово-химическое моделирование все чаще применяется для теоретического исследования кластеров металлов, механизмов реакций, в том числе каталитических.

Целью большинства квантово-химических методов является приближенное решение временно-независимого, нерелятивистского уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.6),$$

где \hat{H} - гамильтониан молекулярной системы, состоящей из M ядер и N электронов в отсутствии магнитного поля.

В методах *ab initio* для поиска значения полной энергии системы часто решают уравнение (1.6), используя вариационный принцип. Свойства системы описываются волновой функцией, которая является функцией N электронов системы и содержит $4N$ переменных, три из них пространственные и одна спиновая координата для каждого электрона. Стоит отметить, что использование многочастичных методов обычно ограничивается молекулами, содержащими небольшое число электронов ($N \leq 10$).

Одним из методов квантовой химии, который оказался наиболее эффективным для систем, содержащих большое количество электронов, является метод функционала плотности (DFT). Идея теории функционала плотности заключается в расчете энергии и других характеристик молекулы, на основе электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Обоснованием такого подхода служит теорема Хоэнберга-Кона, согласно которой полная энергия молекулы в основном состоянии является функцией электронной плотности [141].

Функционал электронной энергии имеет вид:

$$E_v[\rho] = V_{en}[\rho] + T_e[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (1.7)$$

где $V_{en}[\rho]$ – потенциальная энергия взаимодействия ядер с электронами, $T_e[\rho]$ – кинетическая энергия электронов, $V_{ee}[\rho]$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов.

Обменно-корреляционный функционал можно представить как:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (1.8)$$

где $E_x[\rho]$ – обменная энергия системы с плотностью $\rho(\mathbf{r})$, $E_c[\rho]$ – корреляционная энергия.

Точный вид обменно-корреляционного функционала неизвестен. Для реализации метода функционала плотности разработано большое количество приближенных функционалов, которые различаются зависимостью обменной и корреляционной энергии от $\rho(\mathbf{r})$. Наиболее простой схемой для определения вида обменного и корреляционного функционалов является приближение локальной плотности (LDA) [142,143], в котором электроны системы представлены как однородный невырожденный газ. Данное приближение не учитывает неравномерное распределение электронной плотности, и в некоторых случаях приводит к неправильным результатам.

Градиентно-скорректированное приближение (GGA) учитывает зависимость функционала системы от градиента электронной плотности (PBE [144], rPBE [145]). И хотя функционалы класса GGA по некоторым параметрам эффективнее LDA функционалов, все же они не лишены недостатков: учитывают взаимодействие электрона с его собственной плотностью и не учитывают в полной мере ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Вследствие первой особенности функционалы GGA занижают разницу энергий ВЗМО-НСМО в молекулах или ширину запрещенной зоны в твердом теле. Функционалы мета-GGA (TPSS [146], M06L [147], HSE03 [148]) усовершенствованы путем включения в них второй производной электронной плотности. Применимость таких функционалов показана на примере расчетов структуры и свойств кластеров серебра [149].

Также было установлено, что улучшение результатов расчетов методом функционала плотности можно получить, если не полностью заменить хартри-фоковский обменный член соответствующим функционалом, а сохранить некоторый его процент. Такие функционалы называются гибридными (B3LYP [150], PBE0 [151]), также существуют дважды гибридные функционалы.

Методы DFT широко применяются для описания строения и свойств соединений переходных металлов, органических и неорганических молекулы, при их реализации как в базисе локализованных функций (например, гауссовы функции), так и в базисе плоских волн. В некоторых случаях DFT плохо описывает электронные состояния с мультиплетностью, отличной от единицы, и не описывает возбужденные электронные состояния. Спин-поляризованная DFT применяется для систем с открытыми оболочками. В спин-поляризованном приближении каждая концевая спин-орбиталь отвечает определенному спиновому состоянию (α или β) и электроны с противоположными спинами занимают разные спин-орбитали [152]. Помимо модифицированного метода DFT для систем с открытыми оболочками, теория функционала плотности может быть обобщена на случай возбужденных состояний - временно-зависимая теория функционала плотности (TDDFT).

1.5.1. Релятивистские эффекты и их учет

Учет релятивистских эффектов является одним из важных аспектов при теоретическом описании соединений тяжелых элементов [153]. Для свободной

частицы временно-независимое уравнение Шредингера можно заменить релятивистским квантово-химическим уравнением Дирака:

$$H_D \Psi = E \Psi, \quad (1.9)$$

в котором используется гамильтониан Дирака:

$$H_D = c \sum_{j=1}^3 a_j p_j + c^2 \beta \quad (1.10)$$

$$a_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma_{x,y,z} \\ 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{x,y,z} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

где β и a_i – линейные операторы, действующие на волновую функцию, p_i – компоненты оператора импульса, c – скорость света.

Уравнение Дирака (1.9), рассматривая поведение электронов, выполняет требования специальной теории относительности [154]. В квантовой химии применяются модифицированные гамильтониан Дирака-Кулона (H_{DC}), учитывающий кулоновское взаимодействие, и гамильтониан Дирака-Кулона-Брейта, учитывающий не только кулоновское, но еще и магнитное взаимодействие (H_{DCB}):

$$H_{DC}^{np} = \sum_j H_D(j) + \sum_{j>k} (g_{jk}^{G,np}), \quad (1.12)$$

$$H_{DCB}^{np} = H_{DC} + \sum_{j>k} (g_{jk}^{B,np}), \quad (1.13)$$

где $g^{G,np}$ и $g^{B,np}$ – операторы электростатического и магнитного взаимодействия частиц n и p .

Релятивистская волновая функция в уравнении Дирака (1.9) содержит четыре компоненты. Две компоненты необходимы для учета внутреннего магнитного момента (спина), оставшиеся две интерпретируются как две различные частицы, электрон и позитрон. Общепринято записывать волновую функцию следующим образом:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

где Ψ_L и Ψ_S - большая и малая компоненты волновой функции, α и β - спиновые функции.

Наличие четырех компонент приводит к усложнению схемы расчетов, а именно, требует расширенных базисных наборов для точного описания двух малых компонент и последующего описания двухэлектронных интегралов. Осуществление учета релятивистских эффектов в квантово-химических расчетах требует разделения большой и малых биспинор, а также избавление от спин-независимой части. Один из популярных подходов для учета релятивистских эффектов является приближение Дугласа-Кролла [155], позднее модифицированное Гессом [156,157]. Преобразование Дугласа-Кролла разделяет большую и малую биспиноры в присутствии внешнего потенциала в результате унитарных преобразований. Вышеописанный подход применяется в высокоточных методах квантовой химии для одно- и многоэлектронных систем [158]. Также существуют регулярное приближение нулевого порядка (ZORA zeroth-order regular approximation) [159] и модифицированное Дьяллом уравнение Дирака [160].

Расчет с использованием перечисленных выше приближений требует значительных вычислительных затрат. Поэтому довольно часто для расчетов атомов тяжелых металлов применяют теорию релятивистских псевдопотенциалов (эффективных потенциалов остова) [161]. В данном приближении явно рассматриваются только валентные электроны системы.

Таким образом, теория функционала плотности является эффективным и достаточно точным методом, применяемым для расчета различных систем, и допускает последовательные модификации за счет использования все более точных функционалов энергии, основанных на последовательной теории.

1.5.2. Применимость методов квантовой химии для изучения каталитических процессов

Изучение химической реакции на основе квантово-химических данных происходит на молекулярном уровне. Химическая реакция рассматривается как изменение координат ядер реагирующих молекул вдоль координаты реакции от

стационарной точки – реагента реакции (R) к точке, соответствующей продукту реакции (P), через седловую точку, представляющую собой переходное состояние. Тип стационарных точек ППЭ определяется из анализа гессианов при аналитическом вычислении вторых производных энергии по ядерным координатам, также нередко используется метод конечных разностей для численного вычисления Гессианов.

Существует несколько основных методов поиска структуры переходного состояния. Так, один из алгоритмов – метод разделения координаты реакции, заключается в выборе и фиксации одной степени свободы, называемой «высокая» координата, пока остальные координаты изменяются [162]. «Высокая» координата постепенно увеличивается и система переходит из реагентов в продукты [162]. Следующий алгоритм для поиска переходного состояния – это градиентный метод, в котором поиск переходного состояния начинается с локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и идет в направлении собственного вектора до достижения седловой точки [163]. Для подтверждения структуры переходного состояния, найденного данным методом, проводится процедура IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), которая приводит к продуктам и реагентам. Расчет энергий переходного состояния и реагентов позволяет рассчитать энергию активации химической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

Анализ литературных данных показал, что нанесенные частицы серебра являются перспективными катализаторами окисления пропена до оксида пропилена. Главная проблема: селективность. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных этой проблеме, влияние строения поверхности на основные стадии (диссоциация кислорода, активация C_3H_6 , образование C_3H_6O и аллильного радикала) не установлено.

Данные, касающиеся процесса активации кислорода, являются противоречивыми. Актуальны следующие вопросы: как морфология и электронное строение, а также размер кластеров серебра будут влиять на процессы адсорбции кислорода, как введение атома золота и его окружение влияет на образование комплексов с кислородом. Стоит отметить, что большинство работ ограничено рассмотрением процесса адсорбции кислорода, а не диссоциации, а в существующих литературных данных, посвященных изучению разрыва связи O-O, рассматривают либо только синглетный, либо только триплетный путь диссоциации. Также не существует единого подхода расчета энергии активации, в результате чего представленные в литературе значения энергии активации разрыва связи O-O различны даже для кластеров одинакового состава. Известные на данный момент рассчитанные значения энергии активации диссоциации кислорода на частицах серебра имеют высокие значения, что противоречит применению этих частиц в качестве катализаторов окисления. Так как процесс диссоциации кислорода сильно влияет на дальнейший механизм окисления пропена, он требует детального изучения.

Наличие атомов кислорода и атомов с низким координационным числом способствует активации C_3H_6 на кластерах и поверхности серебра. Ориентация пропена относительно адсорбированного на поверхности катализатора кислорода оказывает значительное влияние на дальнейшее протекание реакции окисления. Однако взаимодействие пропена изучено либо с очень малыми кластерами Ag_m и Ag_mAu_n ($n > 7$, $m + n > 7$), либо с поверхностью серебра, и, соответственно, требуется изучение адсорбции C_3H_6 на кластерах большего размера.

Механизм реакции окисления пропена, а также состав образующихся продуктов и их количество зависит от электронных и структурных особенностей катализатора. В литературе были найдены работы, посвященные моделированию

протекания данной реакции на кластерах серебра разного размера, однако все работы выполнены в рамках разных методов и нет единого мнения по поводу, какой именно эффект и в какой степени влияет на механизм реакции. Стоит отметить, что в литературе нет данных об исследовании механизма реакции на биметаллических золото-серебряных катализаторах.

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

2.1. Методика моделирования механизма реакции в кластерном подходе

На первом этапе работы нами была проведена оптимизация структуры кластеров и поверхности серебра и рассчитаны соответствующие физико-химические характеристики кластеров [164]. Для сравнения стабильности Ag_8 , Ag_{20} и $Ag_{19}Au$, $Ag_{16}Au_4$ была рассчитана разница энергии высшей заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) (E_{H-L}) и энергия связи на атом (E_b) по формулам (1.2) и (1.1) (стр. 14), соответственно, реакционная способность кластеров оценивалась на основе рассчитанных значений вертикальных потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) по формулам (1.3) и (1.4) (стр. 14).

Для кластеров была определена энергия вертикального спинового возбуждения из синглетного в триплетное состояние (VSE), так как они все обладают закрытой оболочкой:

$$VSE(Ag_n) = {}^3E(Ag_n) - {}^1E(Ag_n), \quad (2.1)$$

где ${}^1E(Ag_n)$ – полная энергии кластера в синглетном состоянии, ${}^3E(Ag_n)$ – энергия в точке кластера в триплетном состоянии.

Для идентификации наиболее вероятных центров в кластере для связывания кислорода, были рассчитаны электрофильные Фукуи-функции [165]:

$$f^-(r) = \frac{1}{\Delta N} (\rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)), \quad (2.2)$$

где $\rho_N(r)$ – электронная плотность в точке r некоторого пространства вблизи молекулы, N – количество электронов, $(N - 1)$ соответствует катиону, в котором удалили один электрон с ВЗМО.

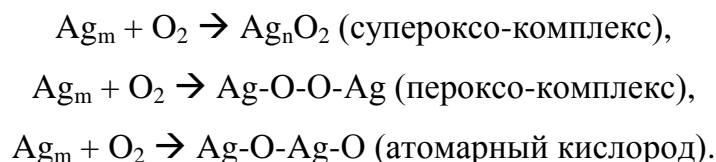
Для идентификации наиболее вероятных центров адсорбции C_3H_6 были рассчитаны нуклеофильные Фукуи-функции [165]:

$$f^+(r) = \frac{1}{\Delta N} (\rho_N(r) - \rho_{N+1}(r)), \quad (2.3)$$

где $\rho_N(r)$ – электронная плотность в точке r некоторого пространства вблизи молекулы, N – количество электронов, $(N + 1)$ соответствует аниону, в котором один электрон добавили на НСМО.

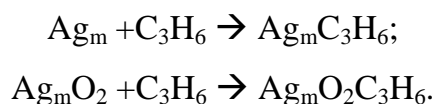
Для Ag_{20} , $Ag_{19}Au$ и $Ag_{16}Au_4$ был проведен расчет плотности состояний (DOS).

Далее был рассмотрен процесс адсорбции участников реакции на поверхности кластеров серебра. Исследование механизма окисления C_3H_6 подразумевало рассмотрение взаимодействия O_2 с кластерами, являющимися моделями активного центра:



Ввиду того, что для кислорода характерно триплетное состояние, оптимизация структуры комплексов Ag_nO_2 проводилась в синглетном и триплетном состояниях (для нейтральных Ag_m), и в дублетном состоянии (для Ag_m^+ и Ag_m^-).

Далее исследовалось присоединение C_3H_6 к кластерам серебра Ag_m и окисленным комплексам Ag_mO_2 :



Энергии адсорбции молекул X (где $X = O_2, C_3H_6$) на кластерах Ag_m была рассчитана по следующей формуле:

$$\Delta E_I = E^0(Ag_mX) - E^0(Ag_m) - E^0(X), \quad (2.4)$$

$E^0(Ag_mX)$ – полная энергия комплекса Ag_mX , рассчитанная с учетом нулевых колебания; $E^0(Ag_m)$, $E^0(X)$ – энергии изолированных кластера Ag_m и молекулы X . Отрицательное значение ΔE_I соответствует экзотермическому процессу, положительное значение ΔE_I соответствует эндотермическому процессу.

Для расчета энергии связывания кислорода с поверхностью серебра использовалась следующая формула:

$$\Delta E_I = E^0(O_2/Ag(100)) - E^0(O_2) - E^0(Ag(100)), \quad (2.5)$$

где $E^0(O_2/Ag(100))$, $E^0(O_2)$ и $E^0(Ag(100))$ – полные энергии комплекса после адсорбции кислорода, кислорода и поверхности $Ag(100)$, рассчитанные в периодических граничных условиях.

Адсорбция молекул X на Ag_n приводит к образованию изомерных интермедиатов (I_1) (Рисунок 2.1), каждому из которых соответствует минимум на ППЭ. Поэтому необходимо проводить поиск минимума, соответствующего наиболее стабильному изомеру Ag_nX . Решение поставленной задачи осуществляется последовательно путем оптимизации и расчета энергии комплексов, отличающихся положением молекулы X и ее связыванием с неэквивалентными атомами кластера серебра.

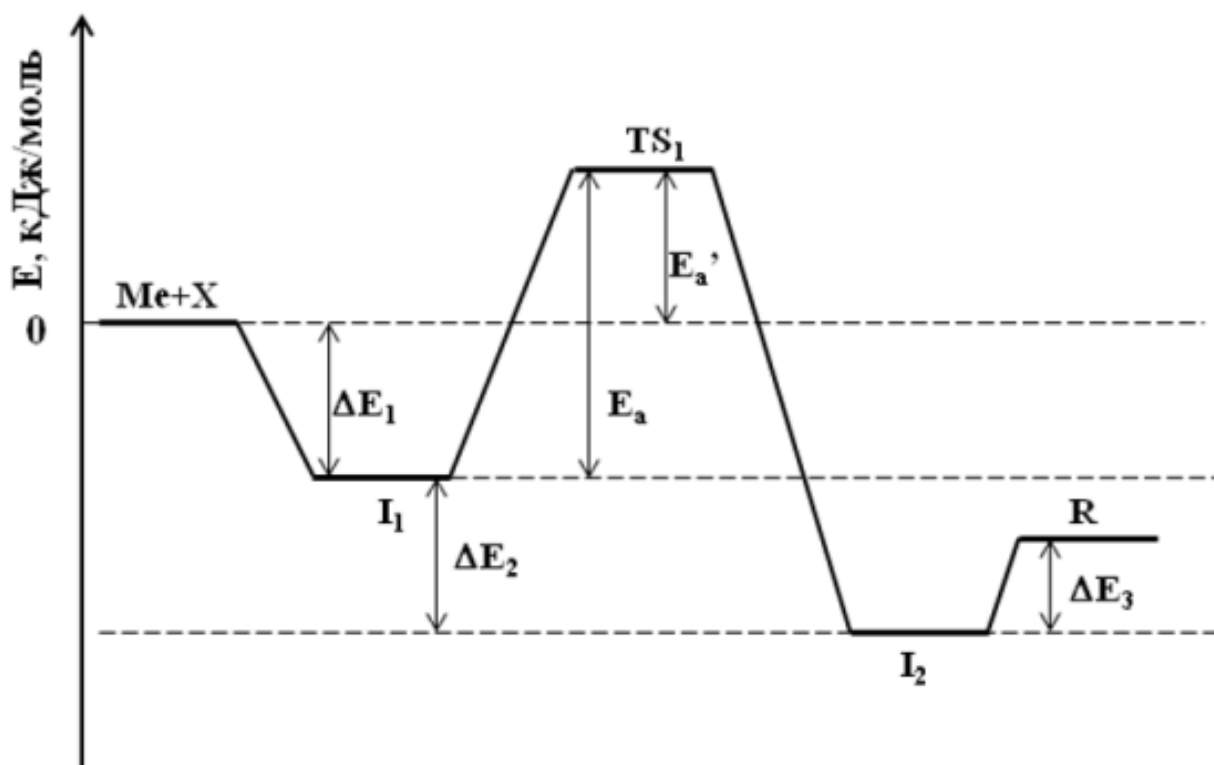
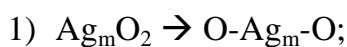
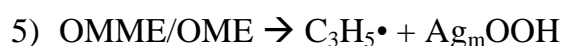
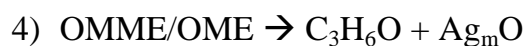
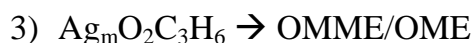


Рисунок 2.1. Энергетическая диаграмма, показывающая изменение энергии при взаимодействии частицы Me с молекулой X.

После активации молекулы возможны миграция молекулы по поверхности металла, взаимодействие с другими молекулами, диссоциация. В общем, можно представить, что система переходит из состояния I_1 в состояние I_2 , что на рисунке 2.1 представлено как переход из одного минимума в другой через седловую точку (TS). В рамках работы был рассмотрен процесс диссоциации кислорода:



Также были рассмотрены стадии реакции окисления, ведущие как к образованию основного продукта (оксида пропилена), так и к образованию аллильного радикала:



Реакция (4) приводит к образованию оксида пропилена, а реакция (5) приводит к образованию аллильного радикала, что является побочной стадией, в результате которой образуется CO_2 [129].

На основе рассчитанных значений полной энергии с учетом нулевых колебаний для вышеописанных стадий были рассчитаны энергии активации и изменение энергии в стадиях (1 – 5). Энергия активации может быть рассчитана двумя способами: (1) относительно энергии интермедиата I_1 (E_a); (2) относительно суммы энергий реагентов Me и молекулы X (E_a'):

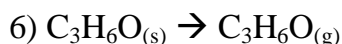
$$E_a = E^0(\text{TS}) - E^0(I_1), \quad (2.6)$$

$$E_a' = E^0(\text{TS}) - E^0(\text{Me}) - E^0(\text{O}_2), \quad (2.7)$$

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

Значение энергии ΔE_2 соответствует изменению энергии в каждой стадии реакции. Если $\Delta E_2 > 0$, то процесс является эндотермическим и, соответственно, протекание стадии является термодинамически невыгодным. Значение ΔE_3 соответствует энергии десорбции образовавшегося продукта (P) с поверхности катализатора при 0 К.

После образования оксида пропилена на поверхности катализатора происходит процесс десорбции:



Аллильный радикал не десорбируется с поверхности металла и участвует в дальнейших побочных реакциях.

2.2. Методика квантово-химического расчета

Оптимизация геометрии и расчет энергии участников реакции проводился в рамках метода функционала плотности (DFT) с неэмпирическим локальным функционалом PBE [144] при использовании полноэлектронного лямбда-базиса (DFT/PBE/ Λ) [166] в программе «PRIRODA» [167]. Используемый в расчетах базисный набор волновых функций состоит из основной и дополнительной частей. Основной базисный набор представляет собой расширенный контрактированный базисный набор гауссова типа. Дополнительный базисный набор является линейной комбинацией базисных функций и необходим для приближения «разложение единицы» (Resolution of Identity). В таблице 2.1 представлены основной и дополнительные базисные наборы для атомов элементов Au, Ag, O, C, H.

Таблица 2.1. Используемые базисные наборы для атомов элементов Au, Ag, O, C, H.

Элемент	Основной базисный набор	Дополнительный базисный набор
Au	{30s29p20d14f}/[8s7p5d2f]	{30s27p25d22f19g16h12i}/[18s17p16d14f11g5h2i]
Ag	{26s23p16d5f}/[7s6p4d1f]	{23s22p10d17f14g7h}/[15s14p13d9f6g2h]
O	{10s7p3d}/[3s2p1d]	{10s9p7d4f}/[6s4p3d1f]
C	{10s7p3d}/[3s2p1d]	{10s9p7d4f}/[6s4p3d1f]
H	{10s7p3d}/[3s2p1d]	{10s9p7d4f}/[6s4p3d1f]

Большинство расчетов были выполнены в рамках подхода PBE/Λ-базис. Релятивистские эффекты учитывались в релятивистском подходе с применением модифицированного гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта в двухкомпонентном приближении с перенормировкой большой компоненты биспинора [160]. Для подтверждения результатов, полученных в работе, были использованы методы CCSD(T) [168], PBE0 [151], B3LYP [150], HSE03 [148], TPSSh [146], M06L [147] в базисном наборе cc-pVDZ. Расчеты выполнены в программе NWChem 5.3 [169].

Тип стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) определяли из анализа матриц Гессе при аналитическом вычислении вторых производных. Поиск переходного состояния (ПС) проводился по механизму Берни [170]. Исходное положение атомов задавалось на основании экспериментальных данных и знаний о свойствах и строении подобных систем, а также исходя из предполагаемых механизмов реакции. Локализация конфигурации ПС осуществлялась на основе рассчитанной матрицы вторых производных энергии по координатам ядер (тип задачи «Hessian») для предполагаемой структуры. Это позволило выбрать частоту колебания, соответствующую координате реакции. При итерационной процедуре оптимизации структуры ПС необходимо, чтобы выполнялись следующие условия: значение кривизны ППЭ было отрицательно и уменьшалось, перекрывание изменялось в районе единицы, а в рассчитанном спектре колебаний была одна мнимая частота, соответствующая координате реакции. Каждая итерация заканчивалась расчетом новой матрицы вторых производных, что позволяло более точно осуществлять дальнейшую локализацию ПС. Далее проводилось исследование координаты соответствующих стадий методом IRC (Intrinsic Reaction

Coordinate), который позволяет идентифицировать найденное переходное состояние (задача «IRC»).

Моделирование процессов на поверхности металла проводили в рамках метода функционала плотности с функционалом PBE в периодических граничных условиях расширенным волновым методом. Расчеты были реализованы в программе VASP-5.3. Для поверхности металла использовалась периодическая модель, в которой отдельные пласты были отделены вакуумным слоем, равным 15 Å, достаточным для предотвращения взаимодействия между соседними пластами. Модель поверхности Ag(100) была выбрана путем изменения числа слоев в пласте до получения постоянного значения поверхностной энергии. По данным расчета, полная энергия и плотность электронных состояний мало изменяются при переходе от пятислойной модели к шестислойной. Следовательно, шестислойный пласт адекватно воспроизводит строение и электронные свойства Ag(100). Набор к-точек изменялся до получения постоянного значения поверхностной энергии металла. Наиболее оптимальным является набор $5 \times 5 \times 1$. Энергия, определяющая полноту базисного набора (cutoff), составляла 450 эВ. Рассчитанные в таком подходе постоянная решетки Ag(100) равна 4.10 Å, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 4.08 Å. Расстояние Ag-Ag согласуется с экспериментальным значением (2.89 Å) [125] и составляет 2.89 Å.

Расчеты были выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютера «Чебышев» и «Ломоносов» МГУ им. М.В. Ломоносова.

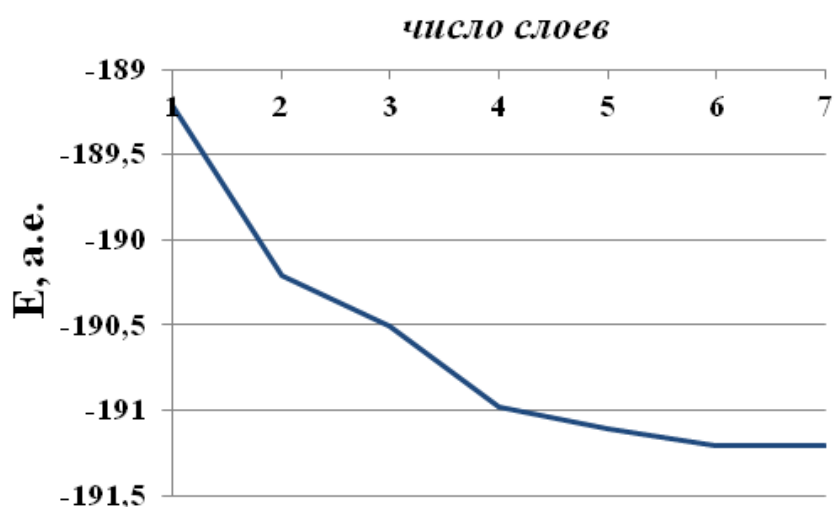


Рисунок 2.2. Зависимость поверхностной энергии Ag(100) от числа слоев.

2.3. Тестирование метода

Одним из важнейших этапов квантово-химического моделирования является тестирование метода. Для двухатомных молекул Ag_2 , Au_2 , AgO и AuO проведен расчет межатомных расстояний (r_e), энергий связи (E_{cb}) и частот колебаний (ω_e) методом теории функционала плотности с использованием функционалов локального типа (PBE) [144], гибридных (PBE0 [151], B3LYP [150], HSE03 [148]) и функционалов мета-GGA (TPSSh [146], M06L [147]) в базисном наборе *cc-pVDZ* [171] (Таблица 2.2). Полученные данные были сопоставлены с результатами метода CCSD(T) [168] и экспериментальными данными [172–175]. Наилучшее согласие r_e с экспериментальными данными (разница составляет 0.03 – 0.06 Å) было получено методами CCSD(T)/*cc-pVDZ*, DFT/PBE, DFT/TPSSh. Максимальное совпадение с экспериментальными данными при расчете энергии связи было показано функционалами PBE и M06L. Рассчитанные с помощью всех методов частоты колебаний имеют значения близкие к экспериментальным данным. Таким образом, функционал PBE показал хорошее совпадение с экспериментом для всех рассмотренных молекул.

Таблица 2.2. Сравнение межатомных расстояний (r_e , Å), энергий связи (E_{cb} , эВ), и частот колебаний (ω_e , cm^{-1}) Ag_2 , Au_2 , AgO , AuO , рассчитанных различными методами с базисом *cc-pVDZ*, с экспериментальными данными [172–175].

		CCSD(T)	PBE0	B3LYP	M06-L	HSE03	TPSSh	PBE	эксп.
Ag₂	r_e	2.56	2.59	2.59	2.58	2.59	2.56	2.56	2.53 ^b
	E_{cb}	1.66	1.58	1.58	1.85	1.61	1.69	1.76	1.66 ^b
	ω	192	179	180	186	176	190	178	192 ^b
Au₂	r_e	2.53 ^a	2.53	2.56	2.55	2.56	2.52	2.53	2.47 ^c
	E_{cb}	1.99 ^a	2.02	1.95	2.24	2.00	2.16	2.30	2.30 ^c
	ω	176 ^a	175	167	168	168	177	172	191 ^c
AgO	r_e	2.04 ^d	1.97	1.99	1.98	2.00	1.98	1.97	2.00 ^d
	E_{cb}	1.25 ^d	0.90	1.10	2.20	1.89	1.41	2.28	2.30 ^d
	ω	–	524	500	516	473	499	498	490 ^d
AuO	r_e	1.93 ^d	1.90	1.91	1.91	1.90	1.89	1.87	1.84 ^e
	E_{cb}	1.33 ^d	1.99	2.05	2.24	2.00	2.20	2.70	2.30 ^e
	ω	–	563	553	555	559	586	590	530 ^e

^a [171]; ^b [178]; ^c [172]; ^d [173]; ^e [175].

На примере молекулы Ag_2 показано влияние базисного набора на межатомное расстояние (r_e), энергию связи (E_{cb}) и частоты колебаний (ω_e) методом PBE с использованием LANL2DZ [176], SDD [177], cc-pVTZ [171], aug-cc-pVDZ [171], Λ (\approx cc-pVDZ) [166] (Таблица 2.3).

Наилучшая сходимость с экспериментальными данными была достигнута при использовании базисного набора cc-pVTZ [171]. Однако расчеты, проведенные в данном базисе, требуют больших затрат ресурсов и времени. Наибольшее расхождение с экспериментальными данными было получено при использовании псевдопотенциалов (LANL2DZ, SDD). Результаты, полученные при расчете методом PBE/ Λ , находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Следующий этап тестирования метода DFT/PBE/ Λ заключался в установлении структуры малых кластеров серебра и сравнении геометрии с литературными данными. Оптимизированные структуры возможных изомеров состава Ag_n ($n = 3, 4$) и их относительные энергии приведены на рисунке 2.3. Кластер Ag_3 представляет собой равнобедренный треугольник с длинами связей 2.66 и 3.05 Å и группой симметрии C_{2v} , что полностью согласуется с данными, полученными методом CI/19e-RECP [41]. Для кластера серебра, содержащего 4 атома, найдено 2 плоских изомера: «ромб» и «Т-образная» структура. Ромбическая структура является энергетически выгоднее, чем «Т-образная» структура. Межатомные расстояния в ромбе составляют 2.76 Å, что также согласуется с результатами, полученными в работе [41] методом CI/19e-RECP.

Таблица 2.3. Сравнение межатомных расстояний (r_e , Å), энергий связи (E_{cb} , эВ), и частот колебаний (ω_e , cm^{-1}) для Ag_2 , рассчитанных методом PBE с использованием LANL2DZ, SDD, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ, Λ – базис, с экспериментальными данными.

Базисный набор	r_e	ω_e	E_b
эксперимент	2.53	192	1.66
LANL2DZ	2.59	184	1.76
SDD	2.57	186	1.75
cc-pVTZ	2.55	188	1.82
aug-cc-pVDZ	2.56	186	1.81
Λ (cc-pVDZ)	2.56	178	1.76

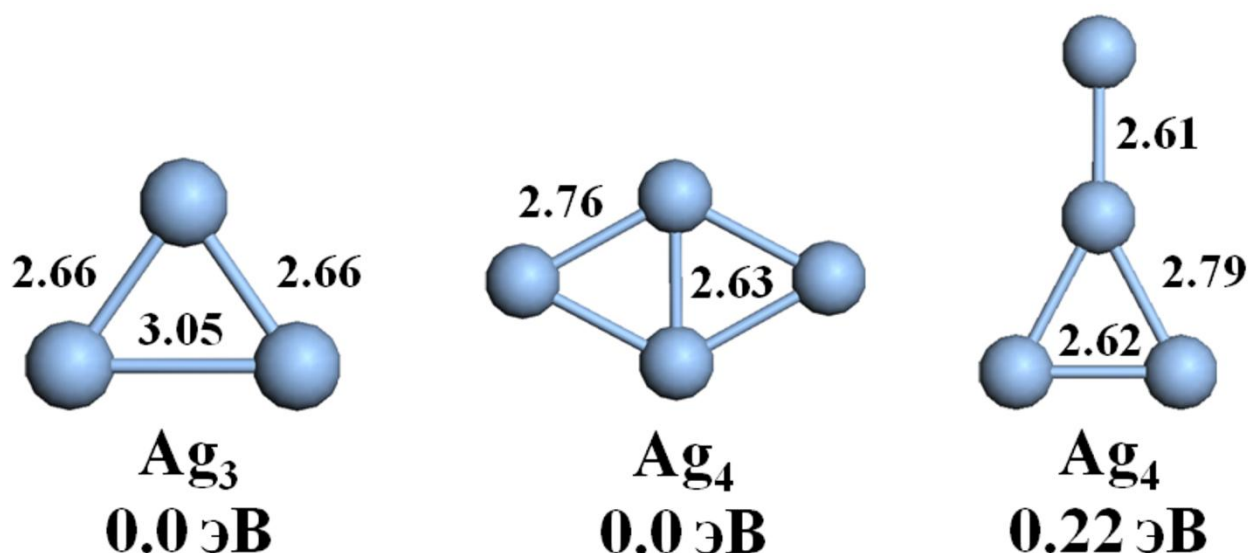


Рисунок 2.3. Оптимизированные структуры Ag_n ($n = 3, 4$) и их энергии (эВ), рассчитанные относительно наиболее стабильного изомера [179].

На следующем этапе тестирования было проведено сравнение частот колебаний пропена и оксида пропилена, рассчитанных методом PBE/Λ с экспериментальными данными [180,181] (Таблица 2.4). Рассчитанная частота колебания для пропена (3089 см^{-1}) отличается на 68 см^{-1} от экспериментально полученной величины [180]. Для характеристической частоты колебания в оксиде пропилена разница между теоретическим и экспериментальным значением составляет 38 см^{-1} [181].

Далее было проведено сравнение рассчитанных межатомных расстояний в оксиде пропилена с экспериментальными данными [182] (Таблица 2.4).

Таблица 2.4. Межатомные расстояния (Å) в оксиде пропена, рассчитанные методом PBE/Λ и экспериментальные данные [182].

	Связь	PBE/Λ	Эксперимент
	$\text{C}_1\text{-C}_2$	1.51	1.50
	$\text{C}_2\text{-C}_3$	1.47	1.46
	$\text{C}_2\text{-O}_{10}$	1.44	1.45
	$\text{C}_3\text{-O}_{10}$	1.44	1.45
	$\text{C}_1\text{-H}_4$ (H_5, H_6)	1.10	1.09
	$\text{C}_2\text{-H}_9$	1.10	–
	$\text{C}_3\text{-H}_7, \text{H}_8$	1.09	1.08

Рассчитанные межатомные расстояния отличаются на 0.01 Å от измеренных значений. Таким образом, ошибка при расчете методом DFT/PBE/Λ составляет 1.6% для межатомных расстояний, 5.3% для энергии связи, 7.5% для частот колебаний.

Далее проведено сравнение рассчитанной выбранным методом величины энергии активации для реакции $\text{Ag}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}_2^+$ с экспериментальными значениями [99]. Значение энергетического барьера, полученного методом DFT/PBE/Λ, составляет 0.111 эВ, что согласуется с экспериментальной величиной (0.091 эВ) [99].

Проведенное тестирование метода показало, что метод DFT/PBE/Λ в скалярно-релятивистском приближении, основанном на полном четырехкомпонентном одноэлектронном уравнении Дирака, достоверно описывает энергетические и структурные характеристики кластеров серебра, а также термодинамические и кинетические параметры стадий реакции окисления пропилена.

2.4. Расчет структуры и свойств кластеров серебра

2.4.1. Строение Ag_8 и Ag_{20}

Для теоретического изучения адсорбции и каталитических реакций необходимо выбрать модель активного центра. Как уже отмечалось ранее (стр. 13), кластеры, содержащие 2, 8, 18, 20, ... атомов, являются магическими и обладают высокой стабильностью. С этой точки зрения магические кластеры могут служить хорошими моделями для изучения различных адсорбционных и каталитических процессов. Так, Ag_{20} обладает тремя неэквивалентными атомами на вершине, ребре и грани с координационным числом 3, 6 и 9, соответственно. В качестве моделей активного центра были рассмотрены кластера Ag_8 , Ag_{20} и поверхность $\text{Ag}(100)$ (Рисунок 2.4).

Для определения строения кластера серебра, содержащего 8 атомов, были оптимизированы плоские (2D) и объемные (3D) изомеры (Рисунок 2.4). По данным расчета Ag_8 обладает симметрией D_{2d} , следующий по энергии изомер с симметрией T_d имеет значение энергии на 0.15 эВ больше. Полученные данные полностью соответствуют данным расчета методом CI/19e-RECP [41]. Так, межатомные расстояния в изомере с симметрией D_{2d} составляют $d(\text{Ag}_1-\text{Ag}_2) = 2.74 \text{ \AA}$, $d(\text{Ag}_1-\text{Ag}_3) = 2.81 \text{ \AA}$, что согласуется с длинами связей (2.74 и 2.81 Å, соответственно), рассчитанными CI/19e-RECP [41,45].

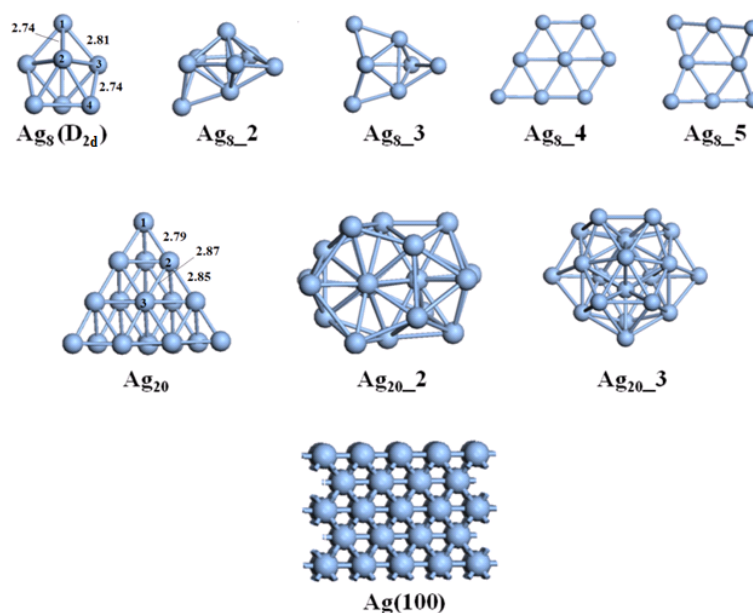


Рисунок 2.4. Оптимизированные структуры кластеров Ag_8 , Ag_{20} и фрагменты поверхности $\text{Ag}(100)$

Исходные координаты Ag_{20} (T_d) были взяты из работ [31,46], геометрия была оптимизирована выбранным методом и сохранила симметрию T_d . Также были рассчитаны изомеры симметрии C_s (Ag_{20_2}) и C_2 (Ag_{20_3}) (Рисунок 2.4). Наиболее устойчивым (по полной энергии) является изомер C_s , однако разница энергий между T_d и C_s изомерами составляет всего 3 кДж/моль, что меньше величины погрешности метода. Незначительная разница между энергиями (6 кДж/моль) изомеров T_d и C_s предсказана методом PW91/DND [46]. Стоит отметить, что для анионного кластера Ag_{20}^- также характерна тетраэдрическая структура.

Структуры монозамещенных Ag_{19}Au получены заменой одного из неэквивалентных атомов серебра на атом золота с последующей оптимизацией (Рисунок 2.5). В полученных моделях атом золота находится на вершине ($\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$), ребре ($\text{Ag}_{19}\text{Au}_2$), или грани ($\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$), таким образом, они имеют в своем составе атом золота с координационным числом 3, 6 и 9, соответственно. После оптимизации Ag_{19}Au сохранили T_d симметрию. Стоит отметить, что во всех рассмотренных случаях расстояние Ag-Ag изменяется незначительно, что связано с близкими радиусами атомов золота и серебра и близкими по значению длинами связей Ag-Ag (2.90 Å) и Au-Au (2.88 Å) в металлах [21].

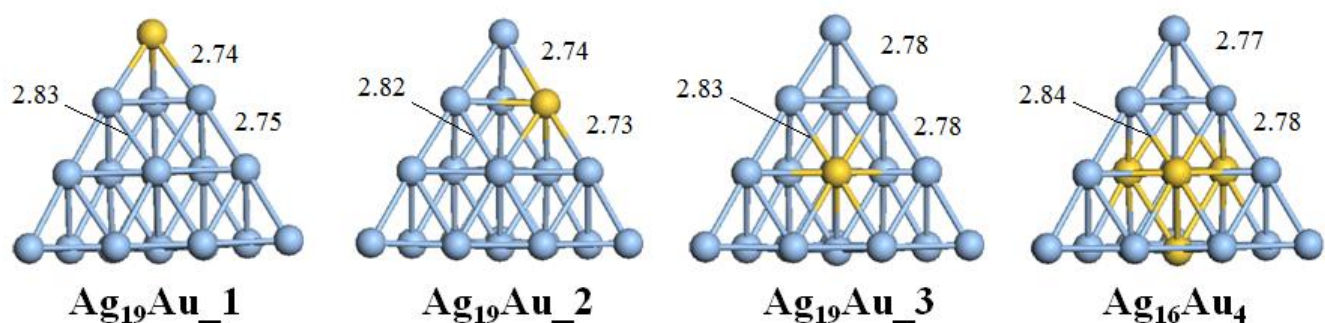


Рисунок 2.5. Оптимизированные структуры монозамещенных Ag_{19}Au и $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ кластеров. Голубым цветом обозначены атомы серебра, желтым цветом – атомы золота.

Относительная энергия изомеров Ag_{19}Au зависит от структурного окружения атома золота. Согласно рассчитанной полной энергии, наиболее стабильным изомером является кластер $\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$, в котором атом золота окружен тремя атомами серебра. Энергии кластеров с атомом золота на ребре ($\text{Ag}_{19}\text{Au}_2$) и на грани ($\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$) больше, чем энергия $\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$ на 6 и 18 кДж/моль, соответственно. Таким образом, локализация атомов Au на вершине биметаллического кластера, обогащенного серебром, наиболее вероятна.

Далее количество атомов золота в кластере было увеличено до четырех, заменяя атомы серебра на атомы золота на грани кластера, в результате чего была получена структура $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$. Стоит отметить, что межатомные расстояния при увеличении атомов золота в кластере не изменились. После оптимизации кластер сохранил тетраэдрическую структуру (Рисунок 2.5), в которой можно выделить центральный фрагмент – тетраэдра Au_4 .

2.4.2. Параметры кластеров, характеризующие их реакционную способность

Были исследованы свойства $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 1, 4$), характеризующие их реакционную способность: разница энергий высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) (E_{H-L}), энергия связи на атом (E_b) (Таблица 2.5). Чем больше значение E_{H-L} , тем выше энергетическая стабильность кластера [183]. Все рассмотренные кластеры обладают высокими значениями E_{H-L} , наибольшее значение характерно для Ag_8 . Для Ag_{20} наблюдается уменьшение рассматриваемой величины по сравнению с Ag_8 . Энергия

связи на атом E_b увеличивается при переходе к Ag_{20} . Это объясняется тем, что с увеличением количества атомов в системе необходимо затратить больше энергии для разложения кластера на бесконечно удаленные друг от друга атомы. Энергия связи на атом E_b увеличивается при замещении одного атома серебра на золото. Наибольшее значение E_b получено для $Ag_{19}Au_1$ и $Ag_{19}Au_2$. С увеличением числа атомов золота в кластере серебра значения E_{H-L} и E_b уменьшаются. Таким образом, кластер состава $Ag_{16}Au_4$ является наименее стабильным среди кластеров, содержащих 20 атомов.

Все рассмотренные кластеры содержат четное количество электронов. С учетом этого энергии Ag_8 , Ag_{20} , $Ag_{19}Au$ и $Ag_{16}Au_4$ были рассчитаны в синглетном и триплетном электронных состояниях и для всех кластеров были определены значения VSE (Таблица 2.5). Стоит отметить, что величина VSE является критерием активности кластеров по отношению к O_2 [71,72]. Для всех рассмотренных кластеров синглетное состояние находится ниже по энергии, а разница энергий синглетного и триплетного состояний больше 1 эВ. Из всех рассмотренных кластеров, $Ag_{19}Au_1$ имеет наименьшее значение VSE , а наибольшее значение характерно для Ag_8 , что говорит о его низкой реакционной способности по отношению к молекуле кислорода.

Таблица 2.5. Рассчитанные значения разницы энергий синглетного и триплетного состояний (VSE , эВ), разницы энергии ВЗМО и НСМО (E_{H-L} , эВ), энергии связи на атом (E_b , эВ) вертикального потенциала ионизации (ПИ, эВ) и сродства к электрону (СЭ, эВ).

Модель	VSE	E_{H-L}	E_b	ПИ	СЭ
Ag_8	1.69	1.68	1.58	6.68	1.63
Ag_{20}	1.46	1.59	0.45	6.10	2.10
$Ag_{19}Au_1$	1.38	1.49	0.46	6.33	2.22
$Ag_{19}Au_2$	1.45	1.54	0.46	6.26	2.12
$Ag_{19}Au_3$	1.45	1.55	0.46	6.23	2.10
$Ag_{16}Au_4$	1.43	1.44	0.47	6.14	2.13

Как отмечалось ранее, химические свойства кластеров в некоторых реакциях можно предсказать на основе величины потенциала ионизации и сродства к электрону [28,31]. Значение вертикального потенциала ионизации для Ag_8 наибольшее среди всех рассматриваемых кластеров, данное значение согласуется с

экспериментальными данными (6.89 ± 0.09 эВ) [41]. Значение ПИ, рассчитанное методом PBE/Λ для Ag_{20} , согласуется с экспериментальным значением (6.45 ± 0.09 эВ) [184] даже лучше, чем значение, рассчитанное PW91/GTO (5.39 эВ) [185]. Значение ПИ для Ag_{20} меньше (Таблица 2.5), чем для монозамещенных кластеров $Ag_{19}Au$. Различие обусловлено образованием гетероатомных связей Ag-Au и, соответственно, перераспределением электронной плотности в кластере. С увеличением числа атомов золота в кластере происходит уменьшение потенциала ионизации (Таблица 2.5).

Наименьшее значение сродства к электрону имеет Ag_8 . При увеличении количества атомов в кластере происходит увеличение значения СЭ. Сравнение значений СЭ для $Ag_{19}Au$ и Ag_{20} показало, что при расположении атома золота на ребре и грани, данное значение практически не изменяется. Наибольшее значение сродства к электрону среди монозамещенных кластеров характерно для $Ag_{19}Au_1$ с атомом золота на вершине. С увеличением атомов золота в кластере значение сродства к электрону также не изменяется [164].

Для определения потенциально активных центров Ag_{20} , $Ag_{19}Au_1$, $Ag_{19}Au_2$, $Ag_{19}Au_3$ и $Ag_{16}Au_4$ были рассчитаны электрофильные (для прогнозирования активных центров в адсорбции O_2) и нуклеофильные (для прогнозирования активных центров в адсорбции C_3H_6) Фукуи-функции (Рисунок 2.6). Видно, что активными центрами Ag_{20} для связывания кислорода являются вершинные и реберные атомы, что также характерно для $Ag_{16}Au_4$. Для монозамещенных кластеров активными центрами являются только вершинные атомы золота. Грань кластера во всех рассмотренных моделях, представляя собой фрагмент поверхности (111), обладает низкой электронной плотностью. Таким образом, активация электрофильных молекул на грани кластеров является маловероятным процессом. Стоит отметить, что расположение атома золота не влияет на вид электрофильной Фукуи-функции. Адсорбция нуклеофильных молекул для всех рассмотренных моделей наиболее вероятна на атомах, которые находятся на вершинах кластеров.

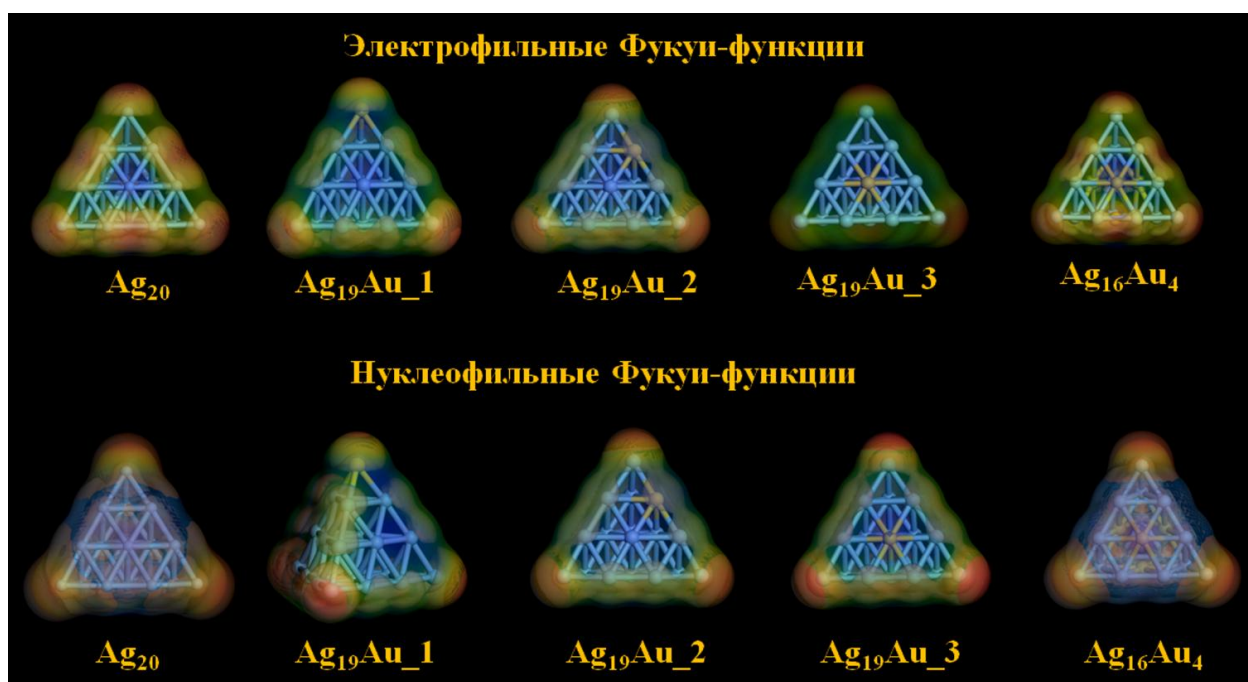


Рисунок 2.6. Электрофильные и нуклеофильные Фукуи-функции для кластеров $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1, 4$), красным цветом показаны активные центры [164].

Для детального изучения механизма взаимодействия кислорода с тетраэдрическим кластером серебра были построены молекулярные орбитали Ag_{20} (Рисунок 2.7). Как отмечалось ранее (стр. 26), взаимодействие O_2 и Ag_{20} происходит за счет переноса электронной плотности с ВЗМО кластера на НСМО кислорода [92]. Из рисунка 2.7 видно, что разница между энергиями ВЗМО кластера и НСМО кислорода довольно большая и составляет 115 кДж/моль. Таким образом, из анализа молекулярных орбиталей видно, что кислород будет слабо взаимодействовать с Ag_{20} .

Для оценки локальной активности был проведен анализ ширины d-зоны на примере Ag_{20} , $\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$ и $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ (Рисунок 2.8). Чем уже d-зона и чем ближе к уровню Ферми расположен d-центр кластера, тем большей химической активностью обладает система [186]. Из рисунка 2.9 видно, что d-центр сдвигается к уровню Ферми при увеличении числа атомов золота в кластере. Таким образом, замена в кластере атомов серебра на атомы золота приводит к увеличению активности кластера.

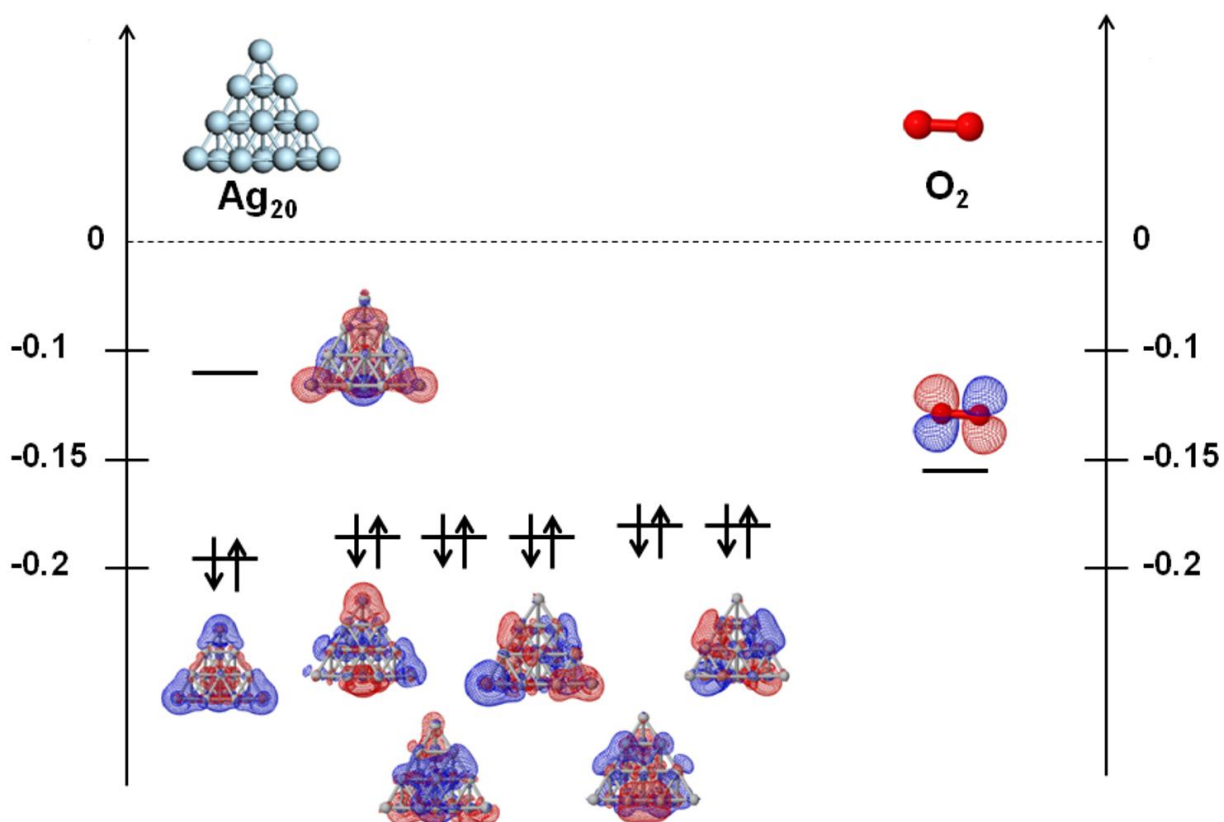


Рисунок 2.7. Молекулярные орбитали Ag_{20} и O_2 , энергии даны в атомных единицах.

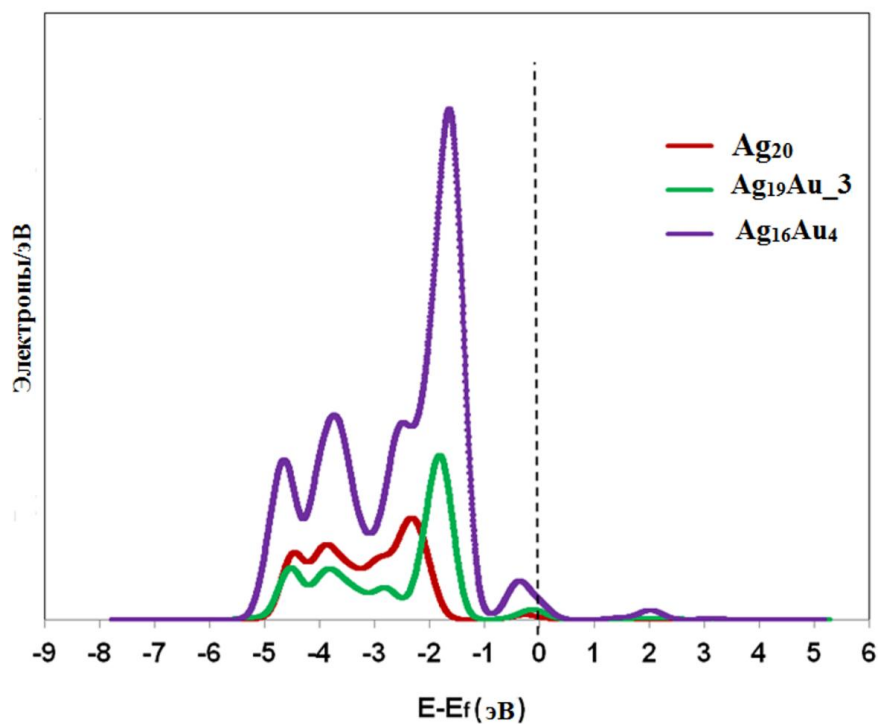


Рисунок 2.8. Плотность d-состояний, спроецированная на атомы серебра в Ag_{20} (красная линия), на атомы золота в $\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$ (зеленая линия) и в $\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$ (фиолетовая линия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ В ГЛАВЕ 2

Изучение реакции окисления пропена, которое включает исследование стадий адсорбции реагентов, их взаимодействия друг с другом, образование конечного продукта через промежуточные соединения и десорбцию продуктов, на кластерах серебра определенного состава и размера, а также на биметаллических кластерах $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ проведено в рамках метода DFT/PBE с использованием гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта и специально параметризованных для скалярно-релятивистских расчетов полноэлектронных Λ -базисов. Метод был выбран на основе проведенного тестирования, которое включало сравнение рассчитанных межатомных расстояний, энергий связи и частот колебания для двухатомных молекул с экспериментальными данными и результатами других квантово-механических расчетов. Также было проведено сравнение энергетических и структурных характеристик малых кластеров серебра (Ag_3 , Ag_4) с результатами, полученными в рамках метода конфигурационного взаимодействия. Было показано, что метод DFT/PBE хорошо воспроизводит как строение, так и свойства кластеров металла, а также хорошо описывает связь металл-кислород. Для молекул C_3H_6 и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ было проведено сравнение гармонических частот колебаний, а также межатомных расстояний с экспериментальными данными. Выбранный метод также воспроизводит значение энергии активации реакции $\text{Ag}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}_2^+$.

Проведен расчет структуры малых кластеров Ag_8 , Ag_{20} . Выбор в качестве модели Ag_8 обусловлен его магической природой, так как число электронов в нем соответствует замкнутой электронной оболочке. Кроме того его малый размер позволяет экономить вычислительные ресурсы. Выбор структуры Ag_{20} (T_d) обусловлен наличием в нем грани типа (111); этот фрагмент кластера может служить моделью бездефектной поверхности, в то время как реберные и вершинные атомы имитируют различного рода структурные дефекты (углы и ребра). Таким образом, Ag_{20} является хорошей моделью для исследования влияния структурных эффектов частиц серебра в реакциях активации O_2 , C_xH_y и окисления пропена до пропиленоксида. Структуры монозамещенных кластеров получены в результате замены одного из неэквивалентных атомов серебра на золото. Показано, что

внедрение одного атома золота не приводит к изменению строения кластеров, однако влияет на электронные свойства.

Были рассчитаны свойства кластеров (E_{H-L} , VSE, E_b , ПИ и СЭ) для прогнозирования их реакционной способности, а также нахождения корреляции этих свойств со значениями энергии адсорбции реагентов реакции (ΔE_1) и энергии активации (E_a). Показано, что все кластеры вероятно будут обладать низкой реакционной способностью по отношению к O_2 и C_3H_6 . Также были рассчитаны Фукуи-функции для определения активных центров в кластере как для нуклеофильных, так и для электрофильных атак. Показано, что наиболее активными являются атомы с низким координационным числом.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Активация кислорода на Ag_8 , $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$, $\text{Ag}(100)$

Адсорбция кислорода. Исследовано взаимодействие молекулярного кислорода с кластерами Ag_8 , $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1, 4$) и поверхностью $\text{Ag}(100)$, включающее образование комплексов Ag_nO_2 (молекулярная адсорбция) OAg_nO (диссоциативная адсорбция). Также детально изучен механизм диссоциации кислорода на кластерах состава $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1$).

При моделировании взаимодействия O_2 с Ag_8 , $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1, 4$) и $\text{Ag}(100)$ координация O_2 рассматривалась в соответствии с данными, полученными при анализе электрофильных Фукуи-функций. Рассматривалось образование комплексов с кислородом в синглетных и триплетных электронных состояниях. Были рассмотрены стадии (1-3), энергии адсорбции рассчитаны по формуле 2.1 (Глава II). Для поверхности серебра было рассмотрено образование только синглетных комплексов с кислородом, так как известно, что мультиплетность системы в данном случае не оказывает влияния на механизм адсорбции кислорода [70].

Цель заключалась в установлении зависимости энергии связывания молекулярного кислорода от размера, состава и строения кластера, а также моделировании активного центра.

По данным расчета возможно образование нескольких типов комплексов, отличающихся друг от друга типом активации кислорода:

- а) супероксидный комплекс, содержащий O_2^{2-} и образующийся при молекулярном типе адсорбции;
- б) пероксидный комплекс (O_2^-) «мостиковый» – молекулярный тип адсорбции;
- в) оксидный комплекс, содержащий O^{2-} и образующийся в результате разрыва связи O-O в супероксидном или пероксидном комплексах.

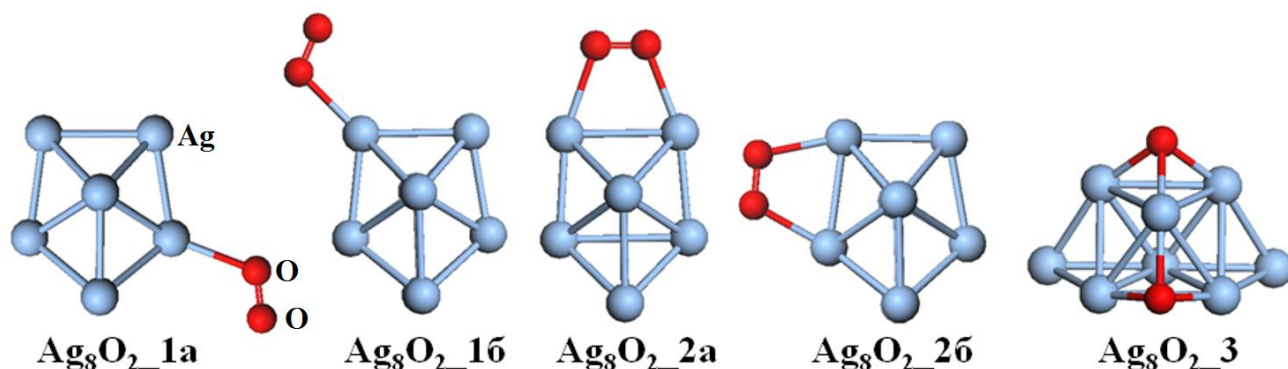


Рисунок 3.1. Оптимизированные структуры комплексов Ag_8O_2 , 1-го, 2-го и 3-го типов [179].

Для Ag_8 получено два супероксидных, два пероксидных и один оксидный комплексы (Рисунок 3.1). Энергии связи кислорода в супероксидных триплетных Ag_8O_2 _1a и Ag_8O_2 _1b составляют -54 и -48 кДж/моль. Синглетное состояние Ag_8O_2 _1a и Ag_8O_2 _1b расположено выше по энергии на 66 и 76 кДж/моль, соответственно. Основное состояние пероксидных комплексов также триплетное, синглетный терм лежит выше по энергии на 69 и 50 кДж/моль для Ag_8O_2 _2a и Ag_8O_2 _2b, соответственно [179]. В комплексах первого и второго типа структура кластера почти не изменяется, а происходит лишь незначительное удлинение связи O–O (Таблица 3.1). Межатомное расстояние O–O в Ag_8O_2 _1a, Ag_8O_2 _1b и Ag_8O_2 _2a незначительно увеличивается (на 0.05 Å, 0.06 Å и 0.02 Å, соответственно) по сравнению с изолированной молекулой O_2 (1.21 Å) [68], что свидетельствует о незначительной активации кислорода в комплексах Ag_8O_2 . Наибольшее увеличение длины связи O–O (на 0.12 Å) наблюдается в Ag_8O_2 _2b. Этот факт свидетельствует о наибольшей активации O_2 в Ag_8O_2 _2b. Еще одним параметром, определяющим активацию кислорода, является частота колебания связи O–O, $\omega(\text{O–O})$: чем сильнее связь кислорода с кластером, тем меньше значение частоты колебания [69].

Было найдено три изомера OAg_8O , различающихся координацией кислорода относительно атомов серебра в комплексе. Для всех комплексов основное электронное состояние является синглетным. Этот факт объясняется тем, что при разрыве связи O–O в комплексах происходит заполнение двух антисвязывающих молекулярных орбиталей O_2 электронами, в результате чего происходит изменение мультиплетности системы [71].

Наиболее стабильным комплексом является $\text{Ag}_8\text{O}_2\text{-3}$ (Рисунок 3.1), в котором энергия связи кислорода составляет -175 кДж/моль. В комплексе $\text{Ag}_8\text{O}_2\text{-3}$ каждый атом кислорода координируется по трем атомам серебра. Диссоциативная адсорбция кислорода на Ag_8 сопровождается сильным искажением структуры.

Для описанных комплексов Ag_8O_2 , отличающихся способом координации кислорода, наблюдается смещение электронной плотности. Рассчитанный заряд на атомах кислорода зависит от формы активации и составляет -0.03 , -0.15 и -0.25 в комплексах, содержащих молекулярно адсорбированный кислород, мостиковый и атомарный кислород, соответственно, что полностью согласуется с литературными данными [64].

Моделирование влияния координационного числа атома металла в кластере на энергию адсорбции O_2 проводилось на примере тетраэдрического Ag_{20} . Полученные в результате оптимизации структуры комплексов Ag_{20}O_2 и соответствующее изменение энергии при образовании комплексов представлены на рисунке. 3.2 и в таблице 3.1. Как было показано выше, на первом этапе взаимодействия O_2 с кластером образуются супероксидные комплексы, что согласуется с результатами анализа Фукуи-функций и молекулярных орбиталей Ag_{20} . Супероксо комплексы $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-1a}$ и $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-1б}$ различаются типом координации молекулы кислорода и имеют близкие значения энергии адсорбции. Изменение межатомного расстояния O-O по сравнению с O_2 составляет 0.08 и 0.12 Å для $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-1a}$ и $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-1б}$, соответственно. Оба комплекса характеризуются близкими значениями частот колебания связи O-O . Таким образом, реберные и вершинные атомы в Ag_{20} проявляют одинаковую активность относительно связывания молекулы кислорода, что также было показано при анализе электрофильных Фукуи-функций (Рисунок 2.7) [164].

Образование пероксидного комплекса $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-2}$ происходит на атомах ребра и грани кластера серебра и сопровождается незначительным искажением структуры. Энергия адсорбции увеличивается на 11 кДж/моль по сравнению с супероксидным комплексом. Также для комплекса $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-2}$ характерно значительное увеличение межатомного расстояния O-O и уменьшение частоты колебания связи O-O , что свидетельствует об активации O_2 .

Таблица 3.1. Рассчитанные значения изменения энергии в стадиях (1 – 3) (кДж/моль), расстояния между атомами металла и кислорода $d(\text{Me-O})$ (Å), кислород-кислород $d(\text{O-O})$ (Å), частота колебания $\omega(\text{O-O})$ (cm^{-1}), а также мультиплетность комплекса (M).

Кластер	Комплекс	ΔE_I	$d(\text{Me-O})$	$d(\text{O-O})$	$\omega(\text{O-O})$	M
Ag₈	Ag ₈ O ₂ _1a	-54	2.39	1.26	1075	3
	Ag ₈ O ₂ _1б	-48	2.31	1.27	1095	3
	Ag ₈ O ₂ _2a	-52	2.42	1.23	1042	3
	Ag ₈ O ₂ _2б	-28	2.26	1.33	725	3
	Ag ₈ O ₂ _3	-175	2.16	–	–	1
Ag₂₀	Ag ₂₀ O ₂ _1a	-31	2.16	1.29	1179	3
	Ag ₂₀ O ₂ _1б	-31	2.25	1.33	1037	3
	Ag ₂₀ O ₂ _2	-42	2.21	1.44	745	1
	Ag ₂₀ O ₂ _3a	-74	2.09	–	–	1
	Ag ₂₀ O ₂ _3б	-76	2.06	–	–	1
Ag₁₉Au_1	Ag ₁₉ Au(1)O ₂ _1a	-23	2.35	1.26	1290	3
	Ag ₁₉ Au(1)O ₂ _1б	-31	2.33	1.26	1180	3
	Ag ₁₉ Au(1)O ₂ _2	-23	2.06	1.31	1094	3
	Ag ₁₉ Au(1)O ₂ _3a	-26	1.94	–	–	1
	Ag ₁₉ Au(1)O ₂ _3б	-63	2.06	–	–	1
Ag₁₉Au_2	Ag ₁₉ Au(2)O ₂ _1a	-33	2.15	1.29	1300	3
	Ag ₁₉ Au(2)O ₂ _1б	-31	2.34	1.26	1281	3
	Ag ₁₉ Au(2)O ₂ _2	-21	2.18	1.42	927	1
	Ag ₁₉ Au(2)O ₂ _3a	-46	2.09	–	–	1
	Ag ₁₉ Au(2)O ₂ _3б	-62	2.04	–	–	1
Ag₁₉Au_3	Ag ₁₉ Au(3)O ₂ _1	-31	2.32	1.26	1276	3
	Ag ₁₉ Au(3)O ₂ _2	-16	2.20	1.46	941	1
	Ag ₁₉ Au(3)O ₂ _3a	-77	2.15	–	–	1
	Ag ₁₉ Au(3)O ₂ _3б	-18	2.08	–	–	1
Ag₁₆Au₄	Ag ₁₆ Au ₄ O ₂ _1	-31	2.32	1.26	1281	3
	Ag ₁₆ Au ₄ O ₂ _2a	-18	2.15	1.33	941	3
	Ag ₁₆ Au ₄ O ₂ _2б	-34	2.16	1.33	966	1
	Ag ₁₆ Au ₄ O ₂ _3a	-14	2.16	–	–	1
Ag(100)	Ag(100)O ₂ _1	-65	2.29	1.31	–	–
	Ag(100)O ₂ _2	-19	2.54	1.28	–	–

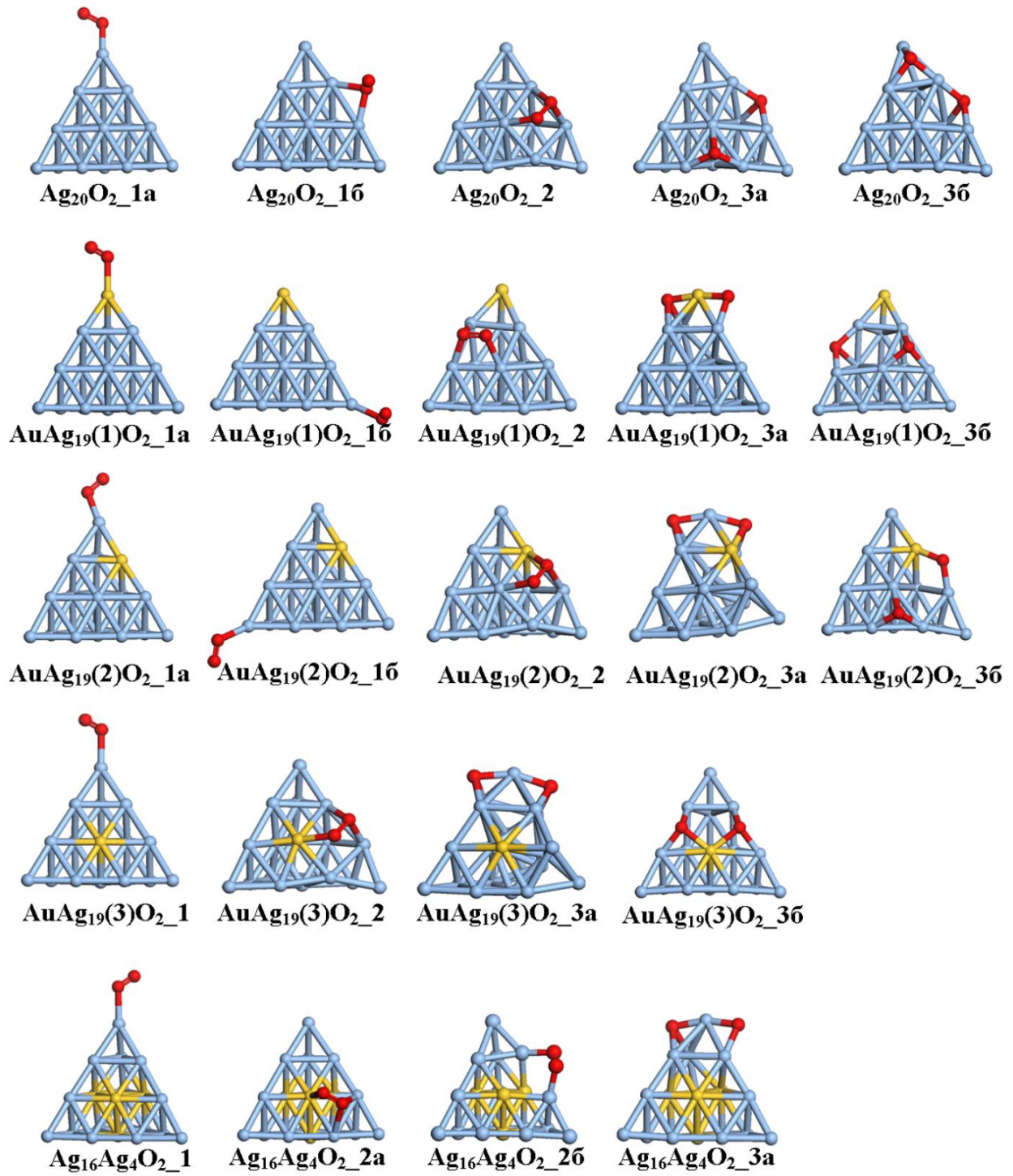


Рисунок 3.2. Оптимизированные структуры $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1, 4$), супероксидные комплексы ($\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x\text{O}_2_{1a}$, $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x\text{O}_2_{1b}$), пероксидные ($\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x\text{O}_2_{2a}$, $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x\text{O}_2_{2b}$) и оксидные ($\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x\text{O}_2_3$) [164].

При диссоциативной адсорбции кислорода происходит образование оксидных комплексов $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{_3a}$ и $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{_3б}$, различающихся координацией кислорода. В $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{_3a}$ два атома кислорода координируются по трем атомам металла, образующим ребра и грань кластера. В $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{_3б}$ связывание одного из атомов кислорода осуществляется на вершине кластера. Для оксокомплексов OAg_{20}O синглетное состояние ниже по энергии, чем триплетное. Таким образом, во всех рассмотренных типах окисленных комплексов Ag_{20} реберные и вершинные атомы серебра являются активными в активации кислорода, что согласуется с литературными данными [64].

На поверхности $\text{Ag}(100)$ проведено моделирование образования супероксидного и пероксидного кислородных комплексов (Рисунок 3.3). В результате молекулярной адсорбции один атом кислорода координирован по одному атому серебра. Расстояние $\text{O}-\text{O}$ в адсорбированном комплексе несколько больше, чем в изолированной молекуле O_2 . Второй тип взаимодействия кислорода происходит с образованием мостикового (пероксидного) комплекса, в котором два атома кислорода связаны с одним атомом металла. Из рассчитанных межатомных расстояний и энергий адсорбции следует, что наибольшая активация молекулы кислорода на поверхности серебра происходит при образовании супероксо-комплекса. Образование диссоциативного комплекса на этой поверхности нами не рассматривалось.

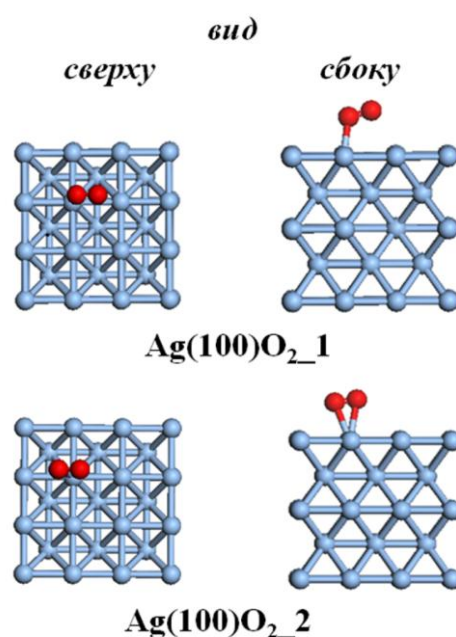


Рисунок 3.3. Оптимизированные структуры комплексов $\text{Ag}(100)\text{-O}_2$ молекулярного (а) и пероксидного (б) типа.

Таким образом, выявлены некоторые закономерности адсорбции кислорода на частицах серебра разного размера. Так, наибольшая энергия адсорбции при образовании супероксидного комплекса характерна для Ag(100). Энергия адсорбции при пероксидном типе адсорбции кислорода уменьшается с увеличением размера частицы серебра. Это связано с тем, что на поверхности серебра практически нет атомов с низким координационным числом, способных активировать кислород. Значение энергии адсорбции при диссоциативной адсорбции кислорода уменьшается при увеличении числа атомов в кластере.

Влияние гетероатома на реакционную способность кластера по отношению к кислороду исследовалось на примере биметаллических кластеров Ag₁₉Au и кластера Ag₁₆Au₄. Оптимизированные структуры соответствующих комплексов Ag₁₉AuO₂ приведены на рисунке 3.2, энергии адсорбции и характеристики комплексов представлены в таблице 3.1. Образование супероксидных комплексов возможно для всех рассмотренных изомеров Ag₁₉Au_1, Ag₁₉Au_2, Ag₁₉Au_3, различающихся расположением гетероатома. Рассчитанные значения энергий адсорбции не зависят от положения атома золота, так как кислород предпочтительно адсорбируется на атомах серебра, что согласуется с литературными данными [187]. Образование пероксидных комплексов (Ag₁₉Au(1)O₂_2, Ag₁₉Au(2)O₂_2, Ag₁₉Au(3)O₂_2) происходит с меньшей энергией, чем соответствующих супероксидных комплексов. Стоит отметить, что величина энергии образования пероксидного комплекса выше на Ag₂₀, чем на Ag₁₉Au. Разрыв связи O–O в комплексах Ag₁₉AuO₂ является термодинамически выгодным процессом. В наиболее стабильных комплексах Ag₁₉Au(1)O₂_3б и Ag₁₉Au(2)O₂_3б атомы кислорода координируются по атомам металла, которые образуют ребра кластера. Энергия адсорбции для Ag₁₉Au(3)O₂_3б с аналогичной координацией кислорода составляет -18 кДж/моль, что объясняется необходимостью разрыва прочных гетероатомных связей Ag–Au для образования этого комплекса.

Дальнейшее увеличение количества атомов золота в биметаллическом кластере Ag_{20-n}Au_n не приводит к изменению энергии адсорбции O₂ (Таблица 3.1), так как в супероксидных комплексах (Ag₁₆Au₄(1)O₂_1, Ag₁₆Au₄(1)O₂_2 и Ag₁₆Au₄(1)O₂_3) кислород координируется по атомам серебра (Рисунок 3.2). Образование пероксидного и оксидного комплексов (Рисунок 3.2) менее выгодно, чем для Ag₂₀ и Ag₁₉Au. Пероксидные и супероксидные комплексы для Ag_{20-x}Au_x (x = 1, 4)

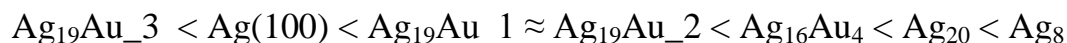
находятся в основном триплетном состоянии, образование оксидного комплекса приводит к понижению мультиплетности комплекса (Таблица 3.1).

Из представленных данных следует тенденция зависимости энергии адсорбции кислорода от модели активного центра:

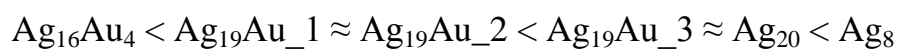
а) образование супероксидного комплекса:



б) образование пероксидного комплекса:



в) образование атомарного кислорода:



Энергии адсорбции, а, соответственно, и степень активации кислорода коррелирует с количеством атомов золота в кластере в случае (а) и (б). Однако для идентификации, на каком именно кластере будет наблюдаться наибольшая активация кислорода, необходимо детально изучить механизм диссоциации кислорода на частице металла. Взаимодействие триплетного кислорода с кластерами металлов, содержащих четное число электронов, происходит с изменением основного электронного состояния комплекса. Показано, что супероксокомплексы и пероксокомплексы обладают мультиплетностью 3, однако после разрыва связи O-O происходит изменение мультиплетности комплекса до 1, что согласуется с другими литературными данными [64,94]. Однако до конца неизвестно, на каком этапе активации кислорода это происходит.

Механизм диссоциации кислорода был изучен на кластере Ag_{20} , а также исследовался эффект допирования электроном (Ag_{20}^-) и гетероатомом (Ag_{19}Au). Моделирование процесса проводилось на активных центрах Ag_{20} (Рисунок 3.4), типа «ребро-вершина» и «ребро-грань». На каждом центре были рассмотрены синглетный и триплетный пути диссоциации кислорода из Ag_{20}O_2 .

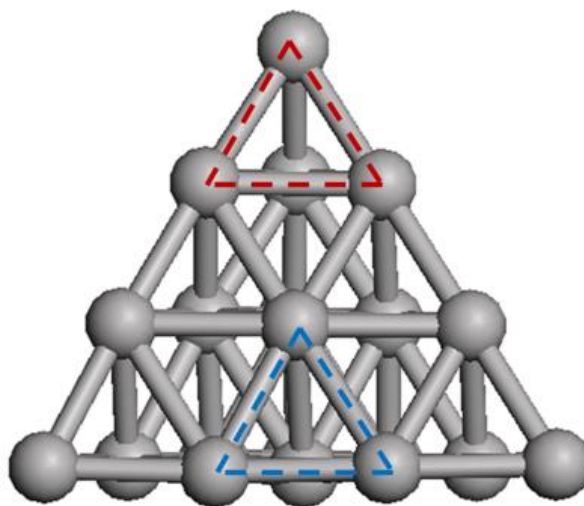


Рисунок 3.4. Активные центры Ag_{20} : ребро-вершина (красная пунктирная линия) и ребро-грань (синяя пунктирная линия) .

Энергетический профиль реакции, структуры реагентов (R), переходных состояний (TS) и продуктов (P) диссоциации кислорода на Ag_{20} представлены на рисунке 3.5. Энергетическая диаграмма показывает изменение полной энергии системы относительно полной энергии изолированных кластера серебра $^1\text{Ag}_{20}$ (синглетное состояние) и триплетного кислорода $^3\text{O}_2$. Рассчитанные значения E_a и ΔE_2 для соответствующей стадии представлены в таблице 3.2. Триплетный путь начинается с комплекса Ag_{20}O_2 ($^3\text{R}_1$), в котором молекула кислорода связана с атомами серебра на ребре кластера. В комплексе $^3\text{R}_1$ молекула кислорода связана с кластером менее прочно, чем в комплексах $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-1a}$ и $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{-1a}$. Из образовавшегося комплекса возможно два пути диссоциации. Первый путь (синяя линия, Рисунок 3.5) происходит 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 атом кислорода располагается на вершине, второй атом координируется по атомам на ребре и грани кластера. Энергетический барьер второго двухстадийного пути ($^3\text{R}_1 \rightarrow ^3\text{R}_2 \rightarrow ^3\text{P}_2$) на 15 кДж/моль больше, чем энергия активации первого пути, соответственно, второй путь менее выгодный. Этот вывод согласуется с выводом в работе [188], где показано, что образование пероксокомплекса типа $^3\text{R}_2$ снижает реакционную способность кластеров Al_x^- по отношению к кислороду.

Таблица 3.2. Рассчитанные значения изменения энергии (ΔE_2 , кДж/моль) и энергии активации (E_a , кДж/моль) в реакции диссоциации кислорода на Ag_{20} .

	Путь	ΔE_2	E_a
Ag_{20}	${}^3\text{R}_1 \rightarrow {}^3\text{TS}_1 \rightarrow {}^3\text{P}_1$	29	139
	${}^3\text{R}_2 \rightarrow {}^3\text{TS}_2 \rightarrow {}^3\text{P}_2$	-56	38
	${}^1\text{R}_3 \rightarrow {}^1\text{TS}_3 \rightarrow {}^1\text{P}_3$	-109	173
	${}^1\text{R}_4 \rightarrow {}^1\text{TS}_4 \rightarrow {}^1\text{P}_4$	-117	62
	${}^3\text{R}_1 \rightarrow {}^1\text{TS}_4 \rightarrow {}^1\text{P}_4$	-50	129

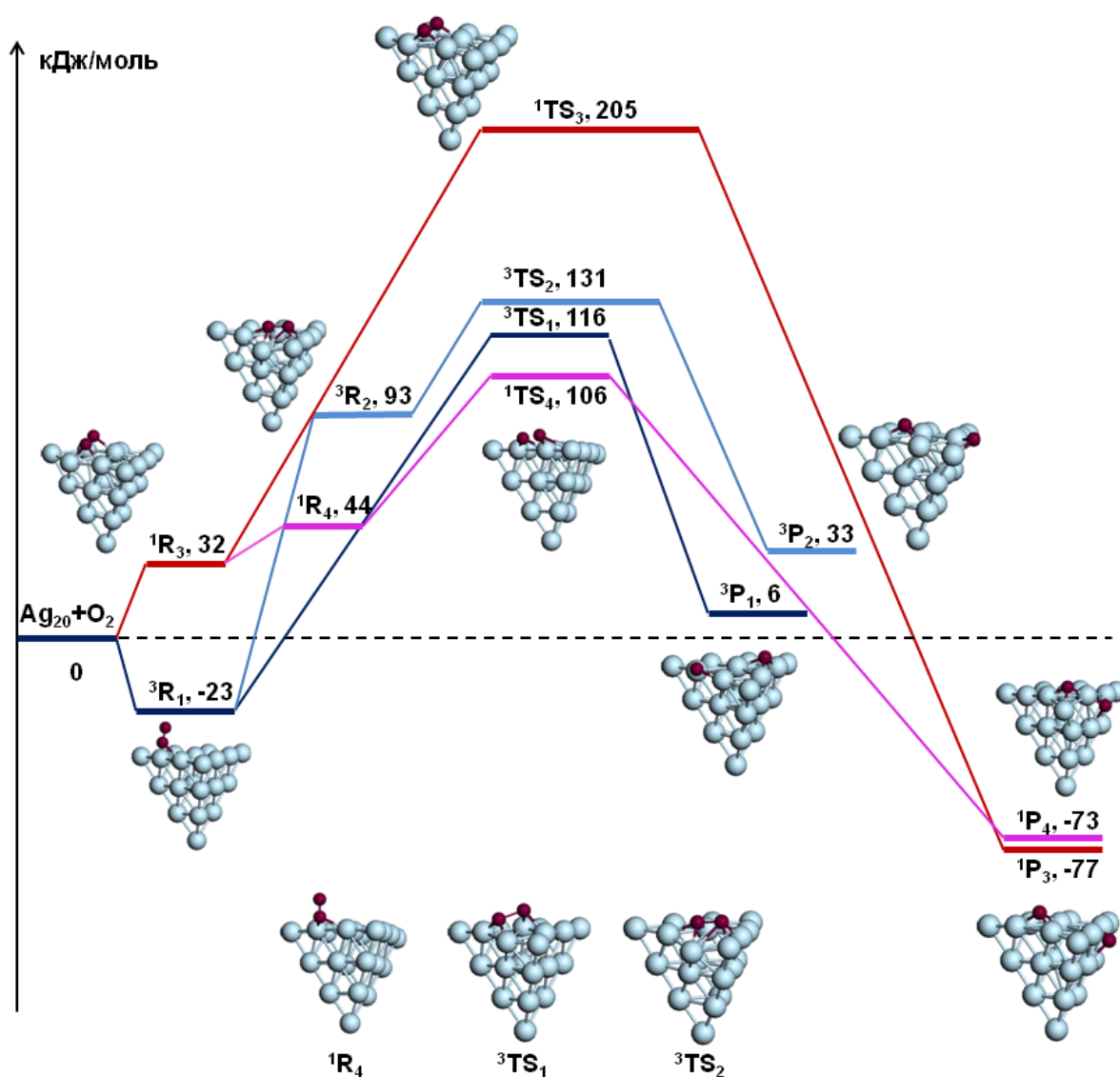


Рисунок 3.5. Энергетическая диаграмма реакции между кластером Ag_{20} и O_2 ; представлены триплетные и синглетные пути диссоциации кислорода (энергия в кДж/моль) [189].

Синглетный путь диссоциации кислорода начинается с комплекса 1R_3 , в котором кислород находится в пероксидной форме и связан с двумя атомами серебра на ребре. Комплекс 1R_3 менее стабильный, чем комплекс 3R_1 . Одностадийный синглетный путь диссоциации кислорода (${}^1R_3 \rightarrow {}^1P_3$) экзотермический, ΔE_2 составляет -109 кДж/моль. Образование 1P_3 энергетически выгодный процесс. Это связано с образованием фрагмента $-Ag-O-Ag-O-$, в котором атомы кислорода связаны с одинаковыми атомам серебра. Большой выигрыш по энергии при образовании цепей $-Ag-O-Ag-O-$ в результате реакции между кислородом и кластерами серебра был показан в работе [64]. Несмотря на экзотермичность процесса ${}^1R_3 \rightarrow {}^1P_3$, его протекание невозможно из-за высокого значения энергии активации (173 кДж/моль). В случае ${}^1R_3 \rightarrow {}^1P_3$ диссоциация кислорода протекает на ребре тетраэдрического кластера серебра. Высокие энергии активации диссоциации кислорода на ребрах малых кластеров Ag_3 и Ag_5 [9], Ag_{19} и Ag_{20} [94] предсказаны в предыдущих исследованиях. Двухстадийный синглетный путь диссоциации кислорода (розовая линия) (${}^1R_3 \rightarrow {}^1R_4 \rightarrow {}^1P_4$) характеризуется низким значением энергии активации (62 кДж/моль). Диссоциация кислорода происходит через образование пероксоинтермедиата 1R_4 , в результате реакции образуется продукт 1P_4 со значительным выигрышем по энергии.

На основе построенных энергетических профилей превращений комплексов $Ag_{20}O_2$ в $OAg_{20}O$ различной мультиплетности, показано, что процесс диссоциации начинается с триплетного ${}^3Ag_{20}O_2$ комплекса (рассчитанное значение \widehat{S}^2 составляет 2.005) и заканчивается образованием синглетного комплекса ${}^1OAg_{20}O$ ($S^2 = 0$). Анализ IRC показал (Рисунок 3.6), что изменение основного состояния системы с триплетного на синглетное происходит до формирования переходного состояния 3TS_1 ($S^2 = 2.017$). Таким образом, процесс диссоциации кислорода описывается схемой: ${}^3R_1 \rightarrow {}^1TS_4 \rightarrow {}^1P_4$. Возможность данного перехода способствует уменьшению величины энергии активации на 10 кДж/моль.

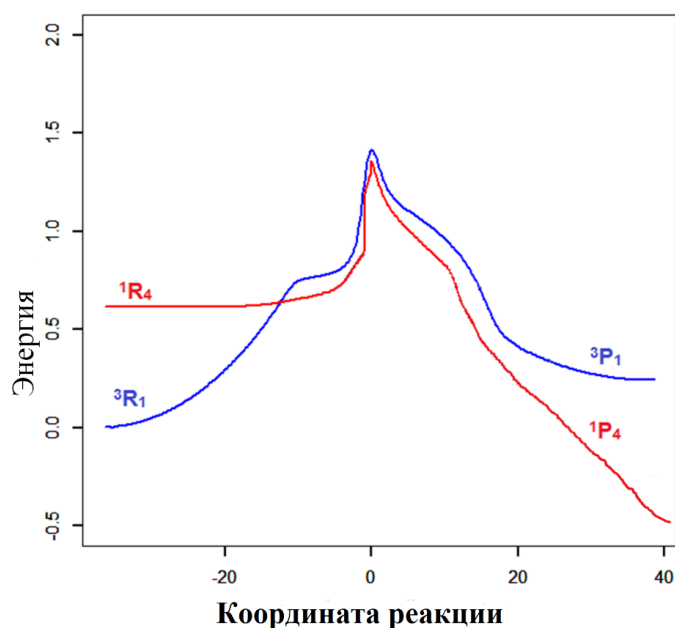


Рисунок 3.6. Энергетический профиль реакции диссоциации кислорода на Ag_{20} : синглетный путь обозначен красной линией, триплетный путь – синей линией [189].

Далее было проведено уточнение значения энергетического барьера в реакции диссоциации кислорода с использованием функционалов TPSSh, M06L, mPBE, BLYP, OLYP, V3LYP. Полученные результаты представлены в таблице 3.3. Значения энергии активации, полученные функционалами TPSSh, mPBE и BLYP, находятся в интервале 90-107 кДж/моль, что качественно согласуется с расчетами функционалом PBE.

Таблица 3.3. Рассчитанные значения энергии активации (кДж/моль) для триплетного ${}^3\text{TS}_1$ и синглетного ${}^1\text{TS}_4$ переходных состояний в реакции диссоциации кислорода на Ag_{20} с использованием функционалом TPSSh, M06L, mPBE, BLYP, OLYP, V3LYP.

Функционалы	${}^3\text{TS}_1$	${}^1\text{TS}_4$
TPSSh	128	90
M06L	108	70
mPBE	119	107
BLYP	108	90
OLYP	174	165
V3LYP	70	54
PBE	139	129

Низкая реакционная способность Ag_{20} в диссоциации кислорода обусловлена высоким значением энергии VSE. Высокие энергетические барьеры диссоциации кислорода согласуются с фактом, что диссоциация кислорода на серебре наблюдается

лишь при некотором повышении температуры [96,99,190]. Также стоит отметить, что на механизм диссоциации кислорода на Ag_{20} влияют не только электронное строение, но и структура активного центра. Так, на активном центре ребро-грань синглетный и триплетный пути диссоциации кислорода идут с меньшими энергетическими барьерами, чем на активном центре ребро-вершина.

Таким образом, состав и строение в значительной степени влияют на свойства малых и средних кластеров серебра. Энергию активации диссоциации кислорода на Ag_{20} можно сравнить с рассчитанными ранее энергиями активации на кластерах Ag_3 [9,93], Ag_5 [9], Ag_8 [64], Ag_{13} [9], Ag_{19} [94], Ag_{20} [94], обладающим аморфным строением, и Ag_{38} [9]. Значение энергетического барьера разрыва связи O-O, рассчитанное в соответствии с формулой (2.6), уменьшается с увеличением размера кластера (Рисунок 3.7). Были выявлены следующие закономерности: образование атомарного кислорода невыгодно на атомах с низким координационным числом (ребра, вершины), в то время как центры, являющиеся фрагментами $\text{Ag}(111)$ и $\text{Ag}(100)$, промотируют диссоциацию кислорода. Диссоциация кислорода на угловых атомах кластеров происходит через образование трехцентрового переходного состояния (3-с), что приводит к высоким энергиям активации. Стоит отметить, что образование четырехцентровых переходных состояний (4-с) также препятствует образованию атомарного кислорода. Этот факт объясняется тем, что в таких структурах практически не происходит переноса электронной плотности с атомов серебра на кислород [8]. На фрагментах $\text{Ag}(111)$ и $\text{Ag}(100)$ процесс разрыва связи O-O происходит через образование шестицентровых (6-с) переходных состояний, что способствует процессу диссоциации. Это связано с тем, что каждый атом кислорода координируется тремя атомами серебра, в результате происходит максимальная стабилизация кислорода на поверхности кластера.

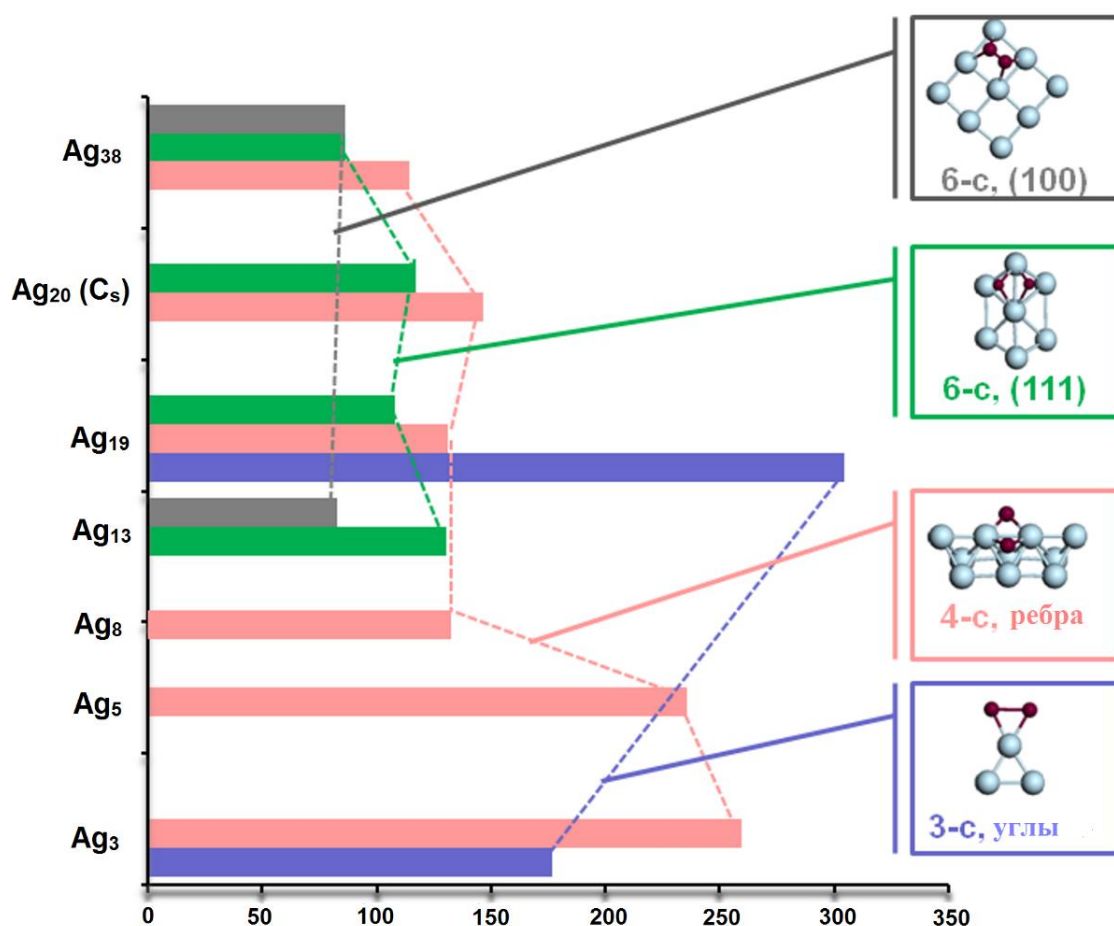


Рисунок 3.7. Энергии активации (кДж/моль) диссоциации кислорода на различных центрах Ag_n и структура переходных состояний [189].

Далее было проведено исследование влияния гетероатома и его расположения в кластере на механизм и энергию активации диссоциации кислорода. Энергетические диаграммы и структуры реагентов, переходных состояний и продуктов представлены на рисунках 3.8 – 3.10. Рассчитанные изменения энергии в реакции и энергии активации представлены в Таблице 3.4. Триpletный путь диссоциации кислорода на монозамещенном кластере $Ag_{19}Au_3$ (Рисунок 3.8) начинается с образования комплекса 3R_5 , в котором молекула кислорода слабо связана с атомом серебра кластера. Оба триpletных пути диссоциации кислорода ${}^3R_5 \rightarrow {}^3TS_5 \rightarrow {}^3P_5$ и ${}^3R_5 \rightarrow {}^3TS_6 \rightarrow {}^3P_6$ характеризуются высокими значениями энергии активации: 147 и 172 кДж/моль, соответственно. Синглетный путь диссоциации начинается с образования 1R_6 или 1R_7 , затем происходит формирование переходных состояний 1TS_7 или 1TS_8 , что приводит к образованию 1P_7 или 1P_8 . Как и для Ag_{20} , изменение основного состояния системы с триpletного на синглетное происходит до образования переходного

состояния ${}^3\text{TS}_5$ и реакция идет по пути ${}^3\text{R}_5 \rightarrow {}^1\text{TS}_8 \rightarrow {}^1\text{P}_8$. Явление «спин-кроссинга» способствует образованию стабильного комплекса $\text{OAg}_{19}\text{Au}_3\text{O}$ и приводит к уменьшению значения энергии активации диссоциации кислорода со 147 кДж/моль до 128 кДж/моль.

Далее проводилось исследование диссоциации кислорода на кластере $\text{Ag}_{19}\text{Au}_2$ (Рисунок 3.9). Полученные данные аналогичны результатам, полученным на монозамещенном кластере с атомом золота на грани кластера. Два триплетных пути диссоциации кислорода приводят к образованию нестабильных продуктов. Оба процесса являются эндотермическими, энергия изменения в реакции ΔE_2 составляет 38 и 53 кДж/моль для реакций ${}^3\text{R}_8 \rightarrow {}^3\text{TS}_9 \rightarrow {}^3\text{P}_9$ и ${}^3\text{R}_8 \rightarrow {}^3\text{TS}_{10} \rightarrow {}^3\text{P}_{10}$, соответственно. Синглетный путь диссоциации начинается с образования комплекса ${}^1\text{R}_9$, который обладает такой же структурой, как и ${}^3\text{R}_8$, однако находится выше по энергии на 29 кДж/моль. Затем из ${}^1\text{R}_9$ образуется комплекс ${}^1\text{R}_{10}$, из которого формируется продукт реакции ${}^1\text{P}_{11}$. Диссоциация кислорода приводит к деформации структуры ${}^1\text{P}_{11}$, однако полученный комплекс является стабильным и содержит фрагмент $-\text{O}-\text{Ag}_{(\text{вершина})}-\text{O}-$. Также описанная стадия характеризуется высокой энергией активации (208 кДж/моль).

Альтернативный синглетный путь диссоциации кислорода начинается с образования комплекса ${}^1\text{R}_{11}$ и приводит к формированию продукта ${}^1\text{P}_{12}$. После диссоциации один атом кислорода располагается на активном центре ребро-грань, второй атом кислорода образует связи с атомами серебра и золота на ребре кластера. Анализ энергетического профиля показал, что реакция диссоциации кислорода протекает по пути ${}^3\text{R}_8 \rightarrow {}^1\text{TS}_{12} \rightarrow {}^1\text{P}_{12}$. Наблюдается снижение энергетического барьера на 29 кДж/моль.

Триплетный путь диссоциации кислорода на кластере $\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$ начинается с образования супероксокомплекса ${}^3\text{R}_{12}$, в котором молекула кислорода координируется по атомам серебра на ребре кластера (Рисунок 3.10). В данном случае также возможно протекание двух альтернативных путей диссоциации кислорода: одностадийный путь ${}^3\text{R}_{12} \rightarrow {}^3\text{TS}_{13} \rightarrow {}^3\text{P}_{13}$ и двухстадийный путь ${}^3\text{R}_{12} \rightarrow {}^3\text{R}_{13} \rightarrow {}^3\text{TS}_{14} \rightarrow {}^3\text{P}_{14}$. Двухстадийный триплетный путь характеризуется низким значением энергии активации (38 кДж/моль). Синглетный путь диссоциации кислорода ${}^1\text{R}_{14} \rightarrow {}^1\text{TS}_{15} \rightarrow {}^1\text{P}_{15}$ является экзотермическим, энергетический барьер составляет 197 кДж/моль.

Альтернативный синглетный путь ${}^1R_{15} \rightarrow {}^1TS_{16} \rightarrow {}^1P_{16}$ выгоден по энергии и характеризуется более низким значением энергии активации (104 кДж/моль). Таким образом, на монозамещенном кластере серебра с атомом золота на вершине также происходит изменение основного состояния системы и реакция идет по пути ${}^3R_{12} \rightarrow {}^1TS_{16} \rightarrow {}^3P_{16}$. Энергия активации диссоциации кислорода составляет 127 кДж/моль.

Таблица 3.4. Рассчитанные значения изменения энергии (ΔE_2 , кДж/моль) и энергии активации (E_a , кДж/моль) в реакции диссоциации кислорода на $Ag_{19}Au$ и $Ag_{16}Au_4$ и Ag_{20}^- [189].

Кластер	Путь	ΔE_2	E_a
Ag₁₉Au_3	${}^3R_5 \rightarrow {}^3TS_5 \rightarrow {}^3P_5$	48	147
	${}^3R_5 \rightarrow {}^3TS_6 \rightarrow {}^3P_6$	67	172
	${}^1R_6 \rightarrow {}^3TS_7 \rightarrow {}^3P_7$	-34	87
	${}^1R_7 \rightarrow {}^3TS_8 \rightarrow {}^3P_8$	-59	122
	${}^3R_5 \rightarrow {}^1TS_8 \rightarrow {}^1P_8$	-53	128
Ag₁₉Au_2	${}^3R_8 \rightarrow {}^3TS_9 \rightarrow {}^3P_9$	38	162
	${}^3R_8 \rightarrow {}^3TS_{10} \rightarrow {}^3P_{10}$	53	171
	${}^1R_{10} \rightarrow {}^1TS_{11} \rightarrow {}^1P_{11}$	-81	208
	${}^1R_{11} \rightarrow {}^1TS_{12} \rightarrow {}^1P_{12}$	-121	51
	${}^3R_8 \rightarrow {}^1TS_{12} \rightarrow {}^1P_{12}$	-39	133
Ag₁₉Au_1	${}^3R_{12} \rightarrow {}^3TS_{13} \rightarrow {}^3P_{13}$	33	141
	${}^3R_{13} \rightarrow {}^3TS_{14} \rightarrow {}^3P_{14}$	-72	38
	${}^1R_{14} \rightarrow {}^1TS_{15} \rightarrow {}^1P_{15}$	-95	197
	${}^1R_{15} \rightarrow {}^1TS_{16} \rightarrow {}^1P_{16}$	-63	104
	${}^3R_{12} \rightarrow {}^1TS_{16} \rightarrow {}^1P_{16}$	-40	127
Ag₂₀⁻	${}^2R_{16} \rightarrow {}^2TS_{17} \rightarrow {}^2P_{17}$	-89	62
	${}^2R_{16} \rightarrow {}^2TS_{18} \rightarrow {}^2P_{18}$	-114	49

Триплетный путь диссоциации кислорода на кластере $Ag_{19}Au_1$ начинается с образования супероксокомплекса ${}^3R_{12}$, в котором молекула кислорода координируется по атомам серебра на ребре кластера (Рисунок 3.10). В данном случае также возможно протекание двух альтернативных путей диссоциации кислорода:

одностадийный путь ${}^3R_{12} \rightarrow {}^3TS_{13} \rightarrow {}^3P_{13}$ и двухстадийный путь ${}^3R_{12} \rightarrow {}^3R_{13} \rightarrow {}^3TS_{14} \rightarrow {}^3P_{14}$. Двухстадийный триплетный путь характеризуется низким значением энергии активации (38 кДж/моль). Синглетный путь диссоциации кислорода ${}^1R_{14} \rightarrow {}^1TS_{15} \rightarrow {}^1P_{15}$ является экзотермическим, энергетический барьер составляет 197 кДж/моль. Альтернативный синглетный путь ${}^1R_{15} \rightarrow {}^1TS_{16} \rightarrow {}^1P_{16}$ выгоден по энергии и характеризуется низким значением энергии активации (104 кДж/моль). Таким образом, на монозамещенном кластере серебра с атомом золота на вершине также происходит изменение основного состояния системы и реакция идет по пути ${}^3R_{12} \rightarrow {}^1TS_{16} \rightarrow {}^3P_{16}$. Энергия активации диссоциации кислорода составляет 127 кДж/моль.

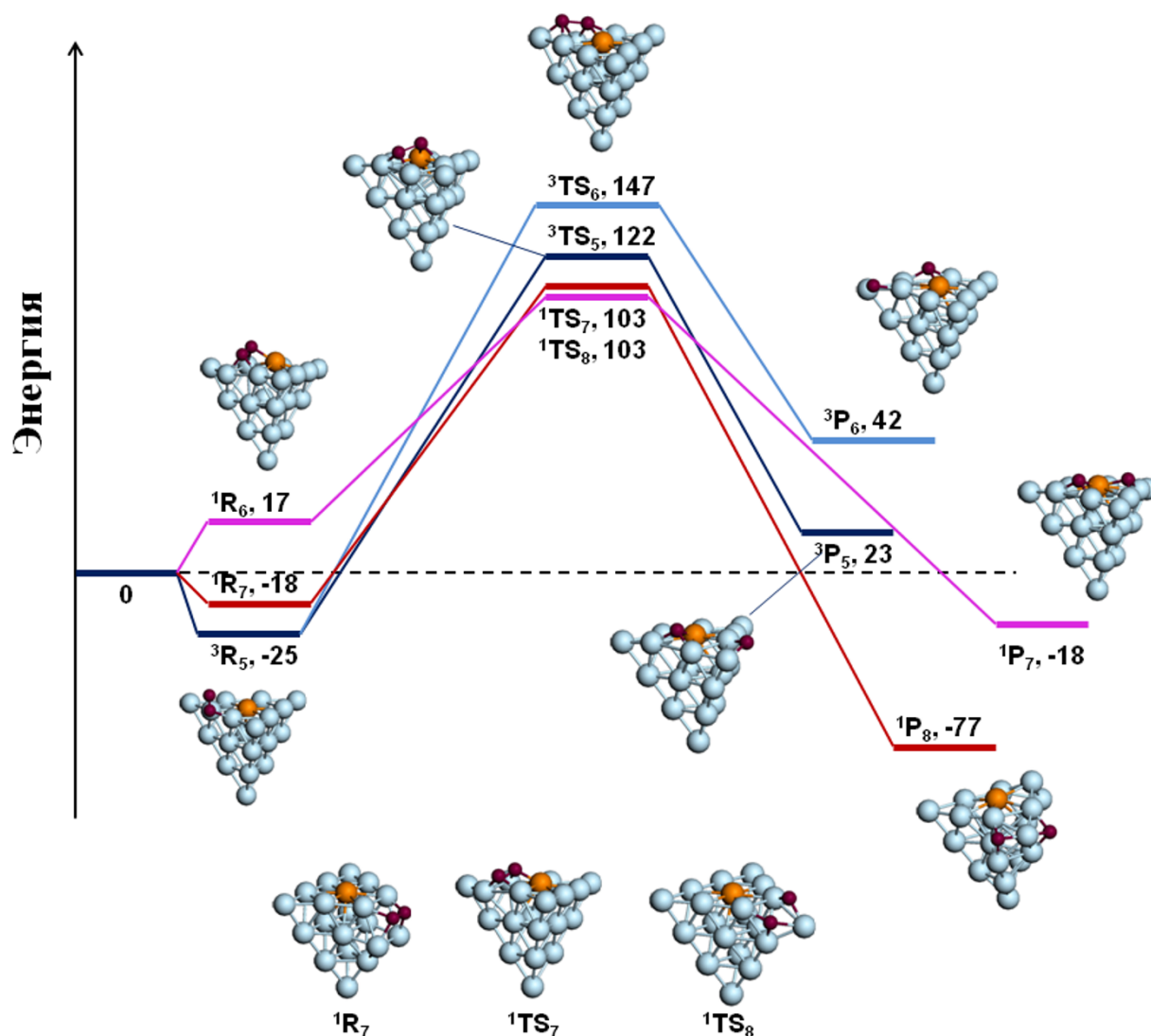


Рисунок 3.8. Энергетическая диаграмма реакции между кластером $Ag_{19}Au_3$ и O_2 ; представлены триплетные и синглетные пути диссоциации кислорода (кДж/моль) и структуры реагентов, переходных состояний и продуктов [189].

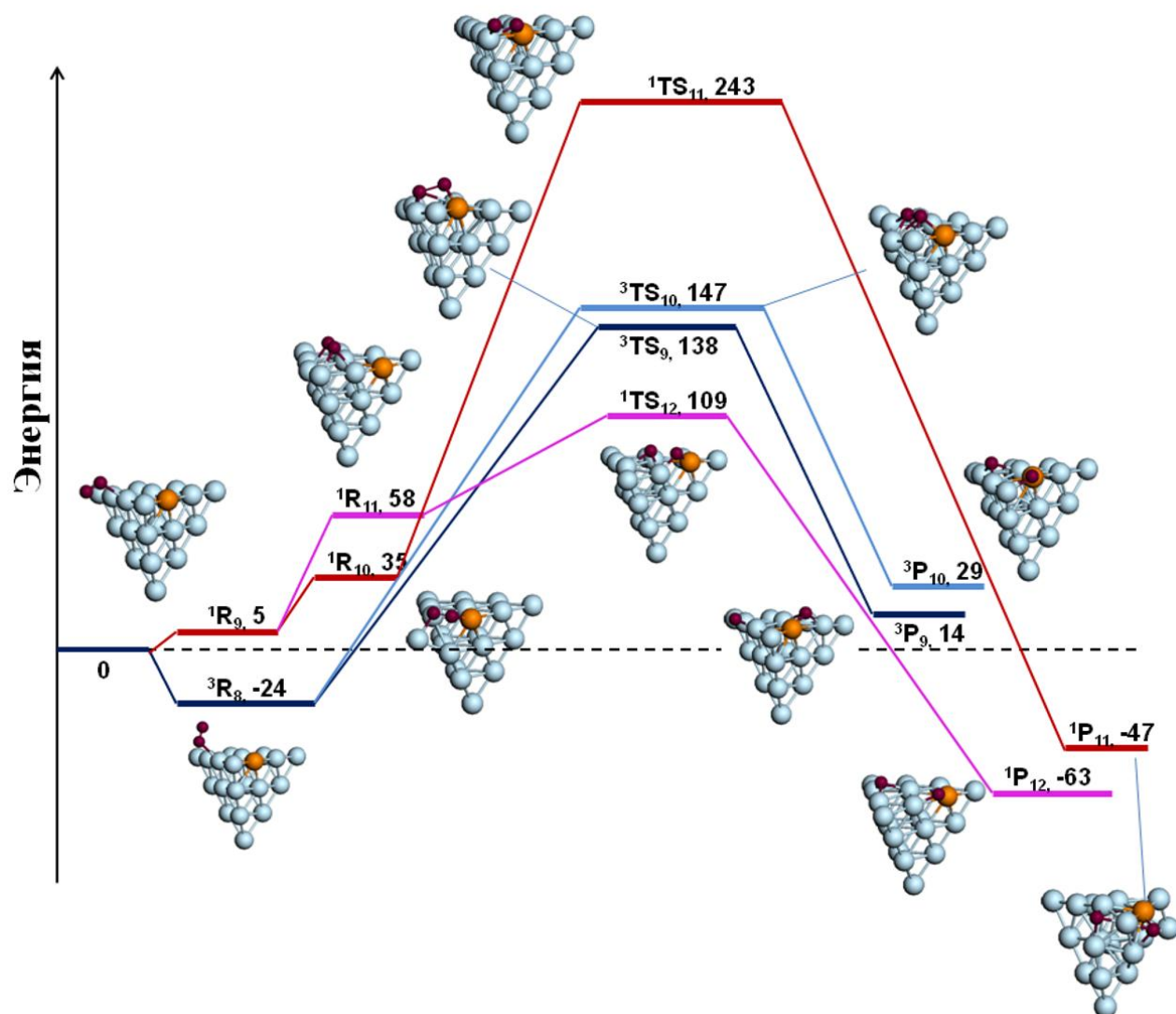


Рисунок 3.9. Энергетическая диаграмма реакции между кластером $\text{Ag}_{19}\text{Au}_2$ и O_2 ; представлены триплетные и синглетные пути диссоциации кислорода (кДж/моль) и структуры реагентов, переходных состояний и продуктов [189].

Значение энергии активации диссоциации кислорода на кластерах Ag_{19}Au ниже, чем значения энергии активации на кластерах AuAg_2 , нанесенных на MgO (184 кДж/моль) [93]. Это также объясняется структурой переходного состояния: на кластере AuAg_2 разрыв связи O-O происходит через образование трехцентрового переходного состояния, а на Ag_{19}Au формируется шестицентровое переходное состояние. Таким образом видно, что замещение атома серебра на атом золота не влияет на протекание реакции диссоциации кислорода. Положение атома золота в тетраэдрическом кластере практически не влияет на величину энергетического барьера диссоциации кислорода. Однако стоит отметить, что на механизм

диссоциации на монозамещенных кластерах серебра также влияет не только электронное строение, но и структура активного центра. Для всех изомеров Ag₁₉Au разрыв связи O-O наиболее выгоден на активном центре ребро-грань.

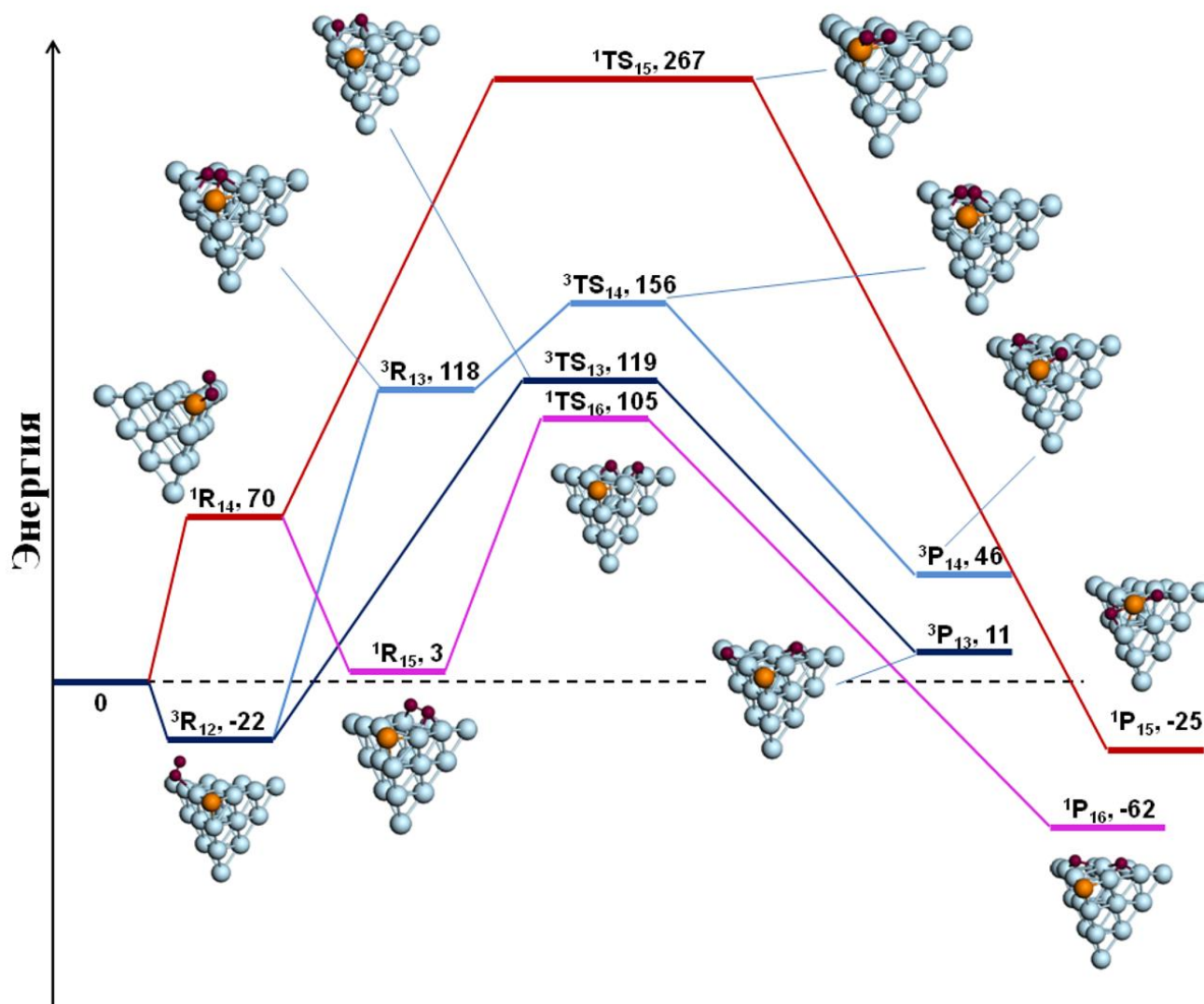


Рисунок 3.10. Энергетическая диаграмма реакции между кластером Ag₁₉Au₁ и O₂; представлены триплетные и синглетные пути диссоциации кислорода (кДж/моль) и структуры реагентов, переходных состояний и продуктов.

Далее проводилось исследование механизма диссоциации на анионном кластере серебра Ag₂₀⁻ (Рисунок 3.11). Допирование кластера электроном приводит к образованию системы в дублетном основном состоянии, в результате чего диссоциация кислорода происходит без изменения мультиплетности системы:



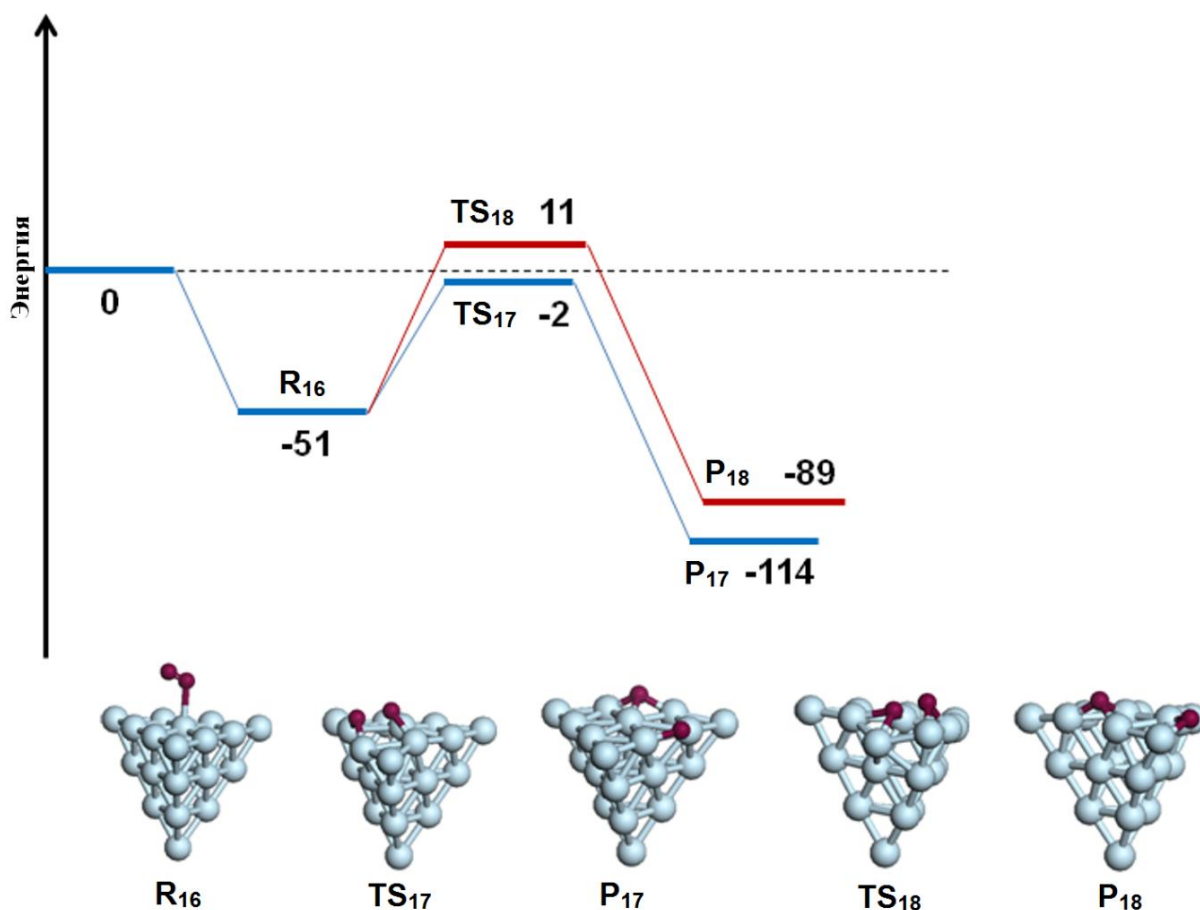


Рисунок 3.11. Энергетическая диаграмма реакции Ag_{20}^- с кислородом (энергия, в кДж/моль). Диссоциация на активном центре ребро-грань обозначено синей линией, на активном центре ребро-вершина – красной линией.

Механизм диссоциации кислорода начинается с образования комплекса R_{16} , в котором молекула кислорода связана с атомом серебра на грани кластера, что было не характерно для нейтрального Ag_{20} [189]. Рассчитанные значения энергии активации составляют 62 и 49 кДж/моль на активных центрах ребро-вершина и ребро-грань, соответственно. Разрыв связи наиболее выгоден на активном центре ребро-грань. С одной стороны, допирование электроном кластера серебра приводит к снижению энергетического барьера. С другой стороны, отчетливо видно влияние строения активного центра на механизм диссоциации кислорода.

На основании проведенных расчетов показано, что процесс диссоциации кислорода в значительной степени зависит от строения активного центра: реакция протекает с высокими значениями энергии активации на атомах с низким координационным числом, а центры, являющиеся фрагментами $\text{Ag}(111)$ и $\text{Ag}(100)$,

способствуют разрыву связи О-О. Малые кластеры серебра, в состав которых входят только угловые и реберные атомы, проявляют низкую реакционную способность по отношению к кислороду.

3.2. Активация пропена на Ag_n ($n = 8, 20$) и $Ag_{20-x}Au_x$ ($x = 1$).

Адсорбция пропена на Ag_n является важной стадией в реакции окисления пропена [9–11]. Было исследовано взаимодействие пропена (C_3H_6) с кластером Ag_8 , а также с окисленным комплексом Ag_8O_2 с целью определения активных центров кластеров.

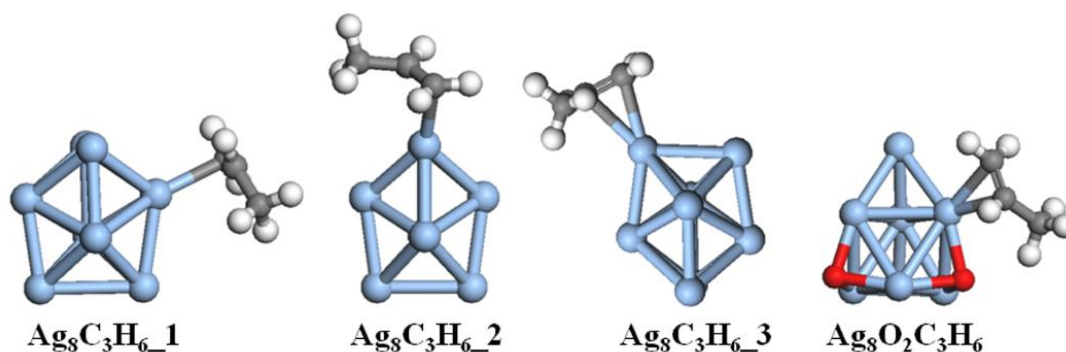


Рисунок 3.12. Оптимизированные структуры комплексов $Ag_8C_3H_6$ и $Ag_8O_2C_3H_6$.

Оптимизированные структуры $Ag_8C_3H_6$ представлены на рисунке 3.12: в $Ag_8C_3H_6_1$ и $Ag_8C_3H_6_2$ молекула углеводорода координируется атомами С, а в третьем образуется π -комплекс. Образование комплекса $Ag_8C_3H_6_2$ выгоднее по энергии на 14 кДж/моль, чем $Ag_8C_3H_6_1$ (Таблица 3.5). Наибольшая энергия связывания характерна для комплекса $Ag_8C_3H_6_3$. Анализ $d(Ag-C)$ и $\omega(C-C)$ показал, что наибольшая активация углеводорода происходит в $Ag_8C_3H_6_3$, как и ожидалось при образовании π -комплекса [118,120].

Таблица 3.5. Рассчитанные энергии адсорбции C_3H_6 на Ag_8 , длины связей углерод-серебро $d(Ag-C)$, длина связи углерод-углерод $d(C-C)$, частоты колебаний $\omega(C-C)$. Энергия адсорбции в кДж/моль, длины связей в Å, частоты колебаний в cm^{-1} .

Комплекс	ΔE_1	$\omega(C-C)$	$d(Ag-C)$	$d(C-C)$
$Ag_8C_3H_6_1$	-32	1356	2.48	1.36
$Ag_8C_3H_6_2$	-46	1298	2.46	1.36
$Ag_8C_3H_6_3$	-50	1100	2.44	1.38
$Ag_8O_2C_3H_6$	-237	1056	2.39	1.45

Далее проводилось исследование взаимодействия C_3H_6 с комплексом $Ag_8O_2_3$. Энергия адсорбции пропена составляет -237 кДж/моль, что говорит о сильном связывании углеводорода с кластером. Также видно, что происходит увеличение $d(C-C)$ до 1.45 \AA , и уменьшение расстояния Ag-C. Значительное изменение длин связей по сравнению с $Ag_8C_3H_6_1$, $Ag_8C_3H_6_2$ и $Ag_8C_3H_6_3$ соответствует более сильной активации углеводорода в окисленном комплексе. На примере кластера Ag_8 показано, что наличие атомов кислорода способствует адсорбции и связыванию C_3H_6 . Это связано с наличием в окисленных кластерах катионных центров Ag^+ , активных в адсорбции углеводородов. Полученные данные согласуются с литературными данными, в которых показано, что присутствие атомов кислорода на поверхности или кластерах серебра способствует активации углеводорода [11,117,122,123].

Далее было проведено исследование взаимодействия пропена с Ag_{20} . Среди оптимизированных комплексов (Рисунок 3.13) наиболее стабильным является $Ag_{20}C_3H_6_1$, в котором молекула углеводорода связывается с атомом серебра на вершине кластера. Активации молекулы углеводорода не происходит на ребре и грани кластера, что подтверждается анализом изменения межатомных расстояний и частот колебаний. Ранее было показано, что адсорбция алкенов зависит от координационного числа атомов серебра: алкены слабо адсорбируются на координационно-насыщенных атомах, имеющихся на бездефектной поверхности серебра [118]. Увеличение энергии адсорбции алкенов при переходе от нейтральных к катионным кластерам серебра показано на примере Ag_5 и Ag_{10} [118,179].

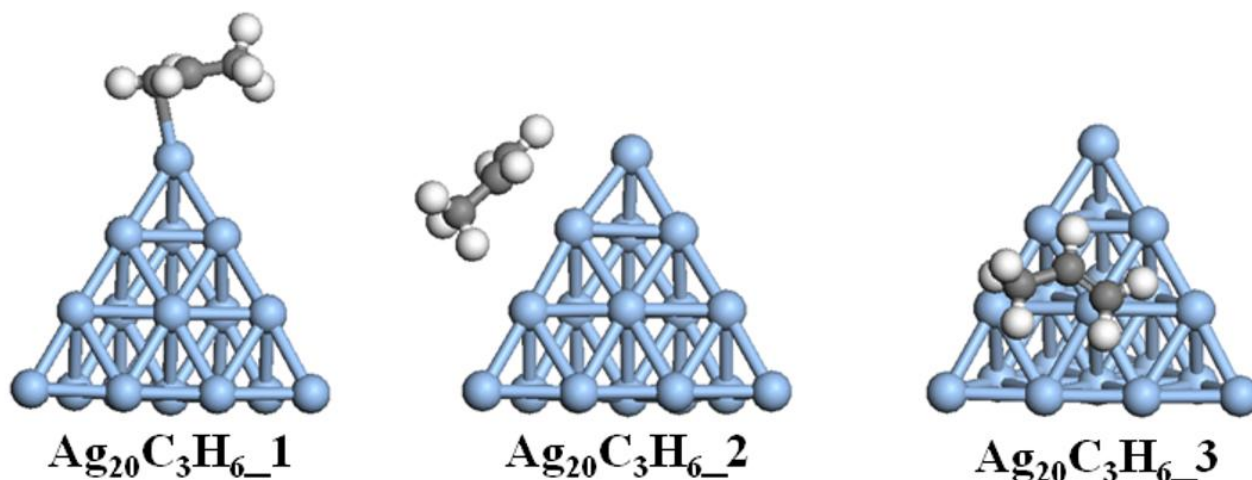


Рисунок 3.13. Оптимизированные структуры комплексов $Ag_{20}C_3H_6$.

Таблица 3.6. Рассчитанные энергии адсорбции C_3H_6 на Ag_8 , длины связей углерод-серебро $d(Ag-C)$, длина связи углерод-углерод $d(C-C)$, частоты колебаний $\omega(C-C)$. Энергия адсорбции в кДж/моль, длины связей в Å, частоты колебаний в cm^{-1} .

Комплекс	ΔE_1	$\omega(C-C)$	$d(Ag-C)$	$d(C-C)$
$Ag_{20}C_3H_6_1$	-39	1278	2.45	1.36
$Ag_{20}C_3H_6_2$	-15	1627	3.02	1.35
$Ag_{20}C_3H_6_3$	-9	1637	3.23	1.34

Было проведено исследование взаимодействия C_3H_6 с $Ag_{20}O_1$ и $Ag_{20}O_2$ (Рисунок 3.14). Ранее было показано, что образование атомарного кислорода на поверхности катализатора возможно при некотором нагревании, однако стоит отметить, что атомарный кислород может появиться на поверхности наночастицы серебра и при миграции с оксидного носителя. В образующихся оксидных комплексах атом кислорода координируется по ребру ($Ag_{20}O_1$) и вершине ($Ag_{20}O_2$).

Для комплексов $Ag_{20}O_1$ и $Ag_{20}O_2$ был проведен анализ заселенностей молекулярных орбиталей по Хиршфельду. Показано, что в комплексах происходит смещение электронной плотности от металла к кислороду, характерное для окисленного серебра [191–193]. Рассчитанный атомный заряд на атоме кислорода равен -0.23 в $Ag_{20}O_1$ и $Ag_{20}O_2$. Образующиеся катионные центры $Ag^{\delta+}$ вблизи $O_{(s)}$ будут являться потенциальными активными центрами координации C_3H_6 [122,131].

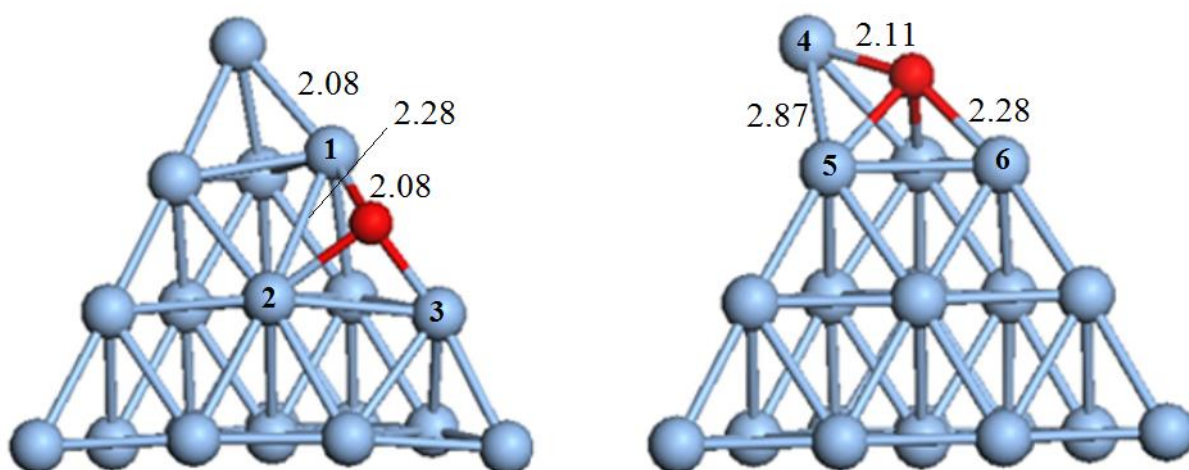


Рисунок 3.14. Оптимизированные структуры $Ag_{20}O_1$ и $Ag_{20}O_2$. Цифрами 1-6 отмечены возможные центры координации C_3H_6 . Межатомные расстояния приведены в ангстремах [194].

При координации C_3H_6 по атомам серебра 1, 4 и 6 вблизи $O_{(s)}$ найдено три комплекса $Ag_{20}OC_3H_{6_1}$, $Ag_{20}OC_3H_{6_2}$ и $Ag_{20}OC_3H_{6_3}$ (Рисунок 3.15). При взаимодействии пропена с $Ag_{20}O_1$ образуется структура $Ag_{20}OC_3H_{6_1}$, $\Delta E_1 = -46$ кДж/моль. Большее значение ΔE_1 соответствует $Ag_{20}OC_3H_{6_2}$, где углеводород связан с атомом серебра 6 в $Ag_{20}O_2$. При взаимодействии C_3H_6 с вершинным атомом серебра комплекса $Ag_{20}O_2$ (атом 4) образуется $Ag_{20}OC_3H_{6_3}$. Из рассчитанных значений энергии адсорбции и изменения межатомных расстояний в комплексах (Таблица 3.7) видно, что $Ag_{20}OC_3H_{6_3}$ является наиболее стабильным из рассмотренных комплексов. Высокая устойчивость $Ag_{20}OC_3H_{6_3}$ вероятнее всего обусловлена низким координационным числом атома серебра 4 и значительным положительным зарядом, локализованным на нем [194].

Далее проводилось изучение адсорбции пропилена на комплексах $OAg_{20}O$. На рисунке 3.15 представлены наиболее стабильные по энергии комплексы. В комплексе $Ag_{20}O_2C_3H_{6_1}$ молекула углеводорода координируется по атому серебра на ребре кластера (координационное число атома равно 6). В комплексе $Ag_{20}O_2C_3H_{6_2}$ молекула пропена расположена у грани кластера. При координации пропена на вершинном атоме серебра происходит образование комплекса $Ag_{20}O_2C_3H_{6_3}$. Процесс образования комплекса $Ag_{20}O_2C_3H_{6_3}$ характеризуется высоким значением энергии адсорбции (-110 кДж/моль), что также наблюдалось и для комплекса $Ag_{20}OC_3H_{6_3}$. Анализ длин связи также подтверждает наибольшую активацию пропилена в комплексе с координацией углеводорода по вершинному атому кластера.

Влияние гетероатома на процесс адсорбции C_3H_6 было исследовано на примере $Ag_{19}Au_2$ (Рисунок 3.15). В комплексе $Ag_{19}AuO_2C_3H_{6_1}$ молекула пропилена координируется по атому серебра на ребре кластера. В комплексе $Ag_{19}AuO_2C_3H_{6_2}$ молекула пропилена связывается с атомом серебра и с атомом кислорода на ребре. Связывание C_3H_6 с вершинным атомом серебра наблюдается в комплексе $Ag_{19}AuO_2C_3H_{6_3}$. Как и в предыдущих двух случаях, $Ag_{19}AuO_2C_3H_{6_3}$ является наиболее стабильным. Стоит отметить, что образование комплекса с вершинной координацией углеводорода выгоднее по энергии всего на 9 кДж/моль, чем образование комплекса $Ag_{19}AuO_2C_3H_{6_2}$. Также проведенный анализ межатомных расстояний показал, что наибольшая активация пропена происходит в комплексе $Ag_{19}AuO_2C_3H_{6_2}$.

Таблица 3.7. Рассчитанные значения энергии адсорбции (ΔE_2 , кДж/моль) пропена на кластерах состава $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1$), содержащие атомарный и молекулярный кислород, значение длин связей углерод – серебро ($d(\text{C-Ag})$, Å) и углерод – углерод ($d(\text{C-C})$, Å).

Комплекс	ΔE_2	$d(\text{C-Ag})$	$d(\text{C-C})$
$\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6_1$	-46	2.37	1.36
$\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6_2$	-48	2.42	1.36
$\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6_3$	-117	2.23	1.38
$\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6_1$	-70	2.49	1.36
$\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6_2$	-15	2.68	1.35
$\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6_3$	-110	2.25	1.38
$\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2\text{C}_3\text{H}_6_1$	-32	2.49	1.36
$\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2\text{C}_3\text{H}_6_2$	-43	2.18	1.51
$\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2\text{C}_3\text{H}_6_3$	-52	2.41	1.49

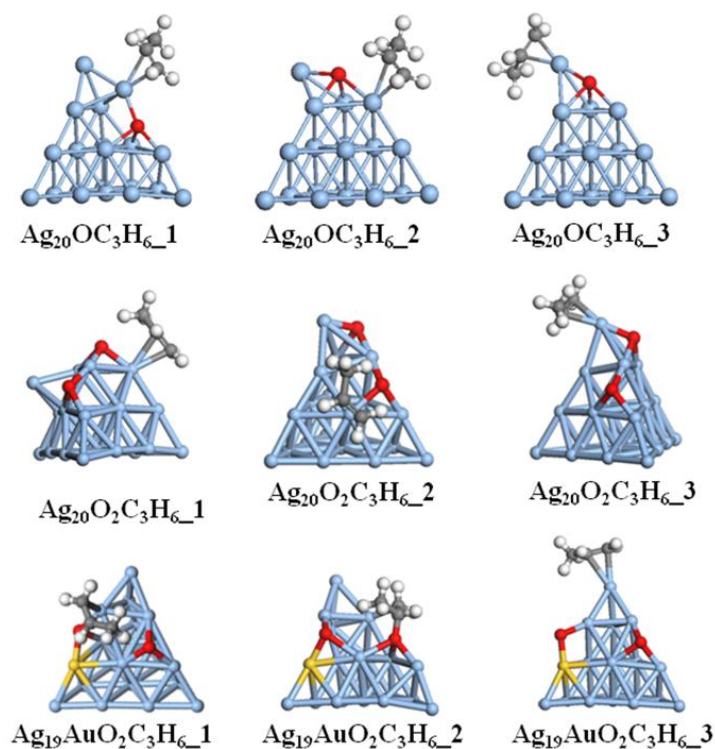


Рисунок 3.15. Оптимизированные структуры комплексов $\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6$, $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6$, $\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2\text{C}_3\text{H}_6$.

На основании проведенных расчетов показано, что допирование кластера серебра золотом способствует ослаблению связывания молекулы пропена с атомами с низким координационным числом. Для подтверждения предположения были рассчитаны нуклеофильные Фукуи-функции для комплексов OAg_{20}O и $\text{OAg}_{19}\text{AuO}$ (Рисунок 3.16). Показано, что при введении атома золота происходит перераспределение зарядов, что способствует уменьшению электронной плотности на атомах в Ag_{19}Au по сравнению с Ag_{20} .

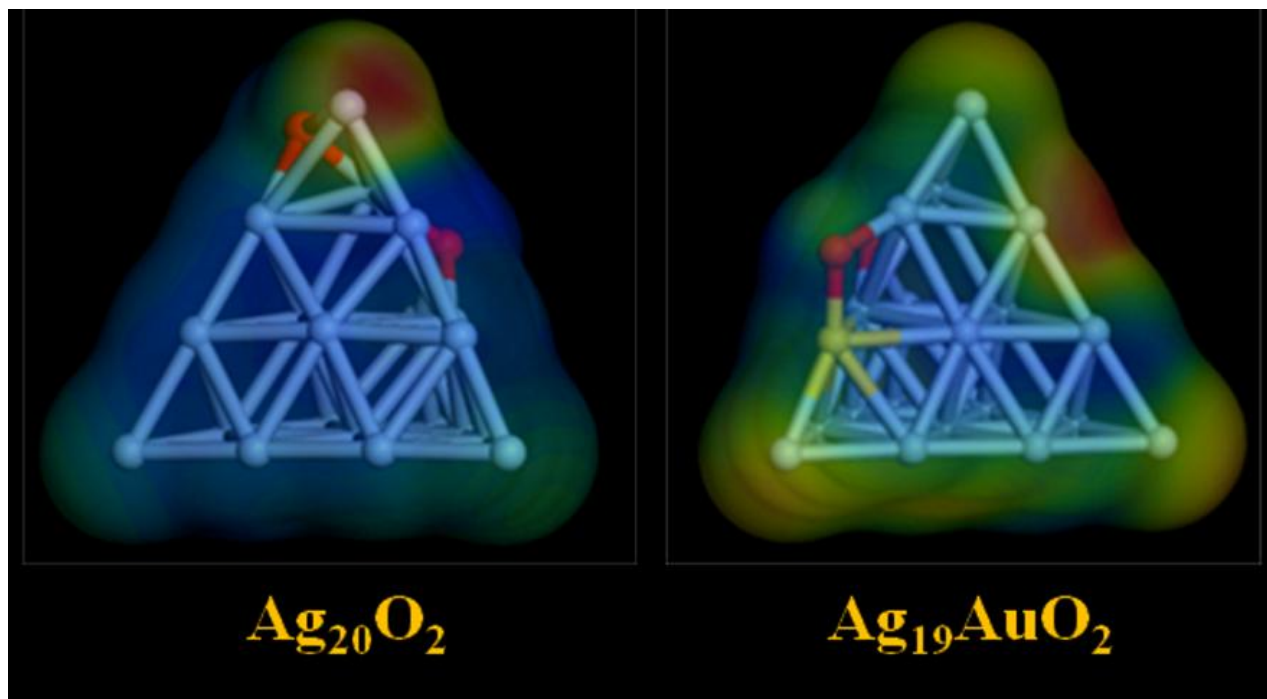


Рисунок 3.16. Нуклеофильные Фукуи-функции для OAg_{20}O и $\text{OAg}_{19}\text{AuO}$. Красным цветом показаны наиболее активные центры.

В данном разделе установлено, что наличие на поверхности катализатора центров, содержащих дефектные атомы (ребра, вершины и ступени), будет способствовать сильному связыванию и активации молекулы C_3H_6 . Присутствие атомов кислорода также способствует активации двойной связи на поверхности частицы серебра. На основе рассчитанных данных установлено, что с увеличением размера частицы происходит уменьшение энергии связывания, что согласуется с литературными данными [120]. Допирование кластера серебра золотом приводит к уменьшению энергий взаимодействия пропена из-за перераспределения электронной плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ В ГЛАВЕ 3

Моделирование взаимодействия молекулярного кислорода с кластерами серебра, а также с монозамещенными кластерами $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1, 4$) показало, что процесс первичной адсорбции кислорода, а именно, образование супероксо- и пероксокомплексов, предпочтительно происходит на атомах кластеров с низким координационным числом. Наибольшее связывание молекулы кислорода происходит на кластере Ag_8 . Замещение атомов серебра на атомы золота в кластере приводит к уменьшению энергий образования комплексов. Показано, что образующиеся супероксо- и пероксокомплексы находятся в основном триплетном состоянии, а оксидные комплексы – в синглетном. На основании проведенных расчетов установлено, что процесс диссоциации кислорода, начинаясь с триплетного предреакционного комплекса, идет через синглетное переходное состояние и приводит к синглетному оксокомплексу. Пересечение синглетного и триплетного путей диссоциации происходит до образования переходного состояния и приводит к понижению значения энергии активации разрыва связи O-O на 10 кДж/моль. На процесс диссоциации кислорода также влияет морфология кластера: высокие значения энергии активации наблюдается на атомах с низким координационным числом (ребра, углы, ступени), наличие же фрагментов (111) способствует разрыву связи O-O.

На примере монозамещенных Ag_{19}Au кластеров проведено моделирование влияния гетероатома на процесс диссоциации кислорода. Показано, что процесс разрыва связи O-O также происходит с изменением основного электронного состояния системы. Пересечение термов происходит до образования переходного состояния и приводит к уменьшению значений энергетических барьеров на 14-29 кДж/моль. Однако, несмотря на снижение значений энергетических барьеров в результате изменения основного электронного состояния системы, для всех рассмотренных систем характерны высокие значения энергий активации. На основании проведенных расчетов установлено, что диссоциация кислорода на кластерах серебра происходит лишь при нагревании.

Проведено моделирование адсорбции пропена на кластерах серебра. Показано, что адсорбция пропена предпочтительно происходит на атомах с низким координационным числом. Наличие атомов кислорода приводит к увеличению

энергии связывания пропена с кластерами серебра. Также показано, что с увеличением размера кластера происходит уменьшение энергии адсорбции пропена. Замещение атома серебра в кластере на атом золота приводит к уменьшению энергии взаимодействия пропена с монозамещенными кластерами, что связано с перераспределением в них электронной плотности в кластере.

Таким образом, показано, что на процессы адсорбции кислорода и пропена влияют размер, морфология и электронные особенности кластеров, а также их состав.

Глава 4. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПЕНА НА Ag_{20} И Ag_{19}Au

4.1 Окисление пропена до оксида пропилена на Ag_{20}O

На следующем этапе проведено моделирование реакции окисления C_3H_6 на оксидных комплексах серебра, содержащих атомарный кислород с координацией на вершине или ребре Ag_{20} . Анализ кинетических факторов, влияющих на селективность окисления пропена, включал расчет энергий активации каждой стадии. Цель заключалась в установлении корреляции между энергией адсорбции углеводорода на Ag_{20}O и энергиями активации стадий окисления пропилена до оксида $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Также исследовалось влияние строения активного центра кластера на протекание этих стадий.

Исследование механизма реакции проводилось для трех изомерных комплексов $\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6$ на двух типах центров: ребро-грань и ребро-вершина. На рисунке 4.1 представлена энергетическая диаграмма окисления пропилена до оксида пропилена на ребре кластера.

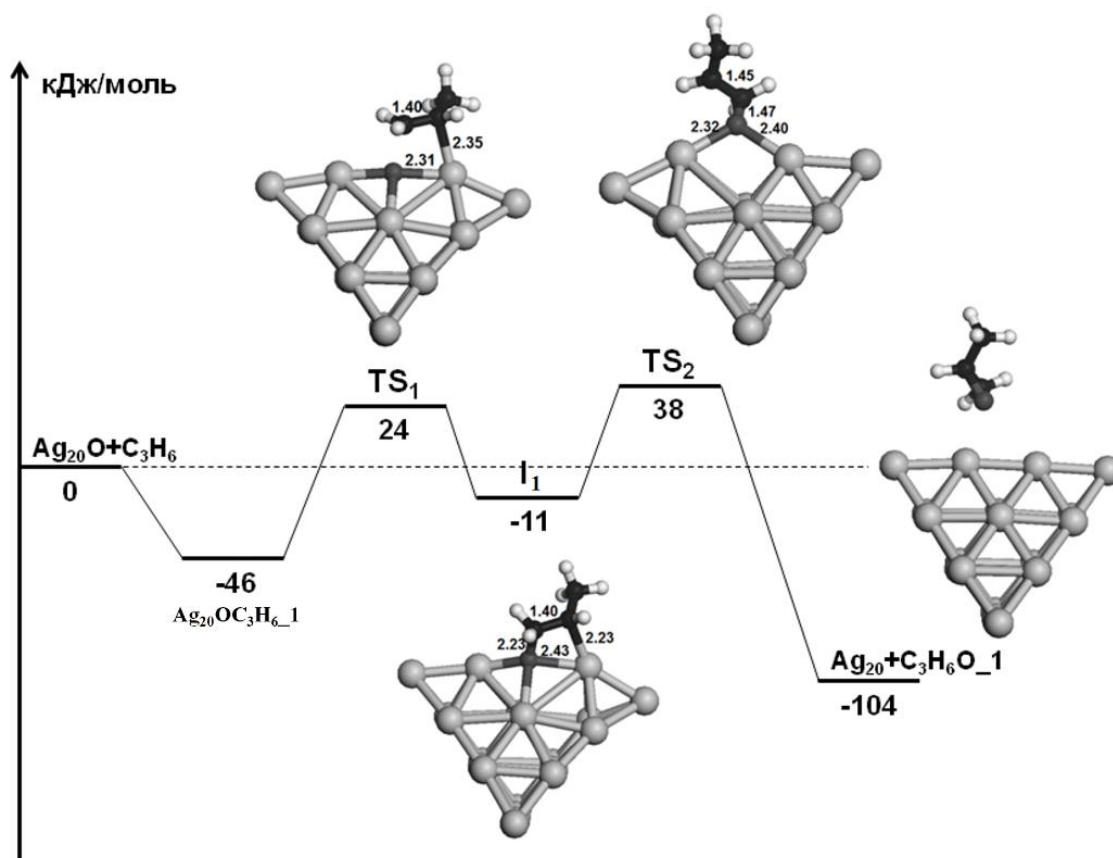


Рисунок 4.1. Изменение энергии при окислении C_3H_6 из комплекса $\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6_1$ и оптимизированные структуры участников реакции [194].

Окисление C_3H_6 на ребре оксокластера $Ag_{20}OC_3H_6-1$ происходит через оксометаллический четырехчленный комплекс, который образован одним атомом серебра и фрагментом $-O-C-C-$. Подобные интермедиаты были зафиксированы на поверхности $Ag(110)$ методом СХПЭЭ-ВР [129]. Образование TS_1 происходит при повороте молекулы C_3H_6 в комплексе $Ag_{20}OC_3H_6-1$. В результате сближения атомов углерода и кислорода ($d(C-O) = 1.97 \text{ \AA}$) наблюдается образование четырехчленного кольца I_1 . В I_1 увеличение длины связи углерод-углерод ($d(C-C) = 1.49 \text{ \AA}$) по сравнению с длиной связи в комплексе $Ag_{20}OC_3H_6-1$ составляет 0.08 \AA . Также наблюдается увеличение длины связи металл-кислород. Стадия $Ag_{20}OC_3H_6 \rightarrow TS_1 \rightarrow I_1$ характеризуется значительной энергией активации ($E_a = 70 \text{ кДж/моль}$), что связано с затратами энергии, необходимой на поворот $C_3H_{6(s)}$. Изменение энергии (ΔE_2) для данной стадии составляет 55 кДж/моль , таким образом процесс является эндотермическим. В I_1 с небольшой энергией активации (TS_2 , 49 кДж/моль) происходит разрыв связи $Ag-C$ и разрушение оксометаллического комплекса. Процесс сопровождается увеличением длины связи $Ag-O$, ее значение составляет 2.43 \AA , а также увеличением длины связи $C-C$ в молекуле пропена, однако длина связи $C-O$, наоборот, уменьшается. Энергия десорбции (ΔE_3) оксида пропилена из $Ag_{20}OC_3H_6O$ составляет 95 кДж/моль .

Далее было проведено исследование механизма превращения пропена на оксидном комплексе с вершинной координацией кислорода. Было найдено два пути реакции, исходными структурами для которых являлись $Ag_{20}OC_3H_6-2$ (в дальнейшем обозначаем как I_2) и $Ag_{20}O-C_3H_6-3$ (обозначаем как I_5). Структуры интермедиатов и переходных состояний, а также энергетическая диаграмма процесса окисления пропена на активном центре ребро-вершина представлены на рисунках 4.2 и 4.3, соответственно.

Для окисления C_3H_6 из комплекса $Ag_{20}OC_3H_6-2$ (I_2) возможно несколько путей (Рисунок 4.2), различающихся строением промежуточных соединений (Рисунок 4.3). В TS_3 происходит разрушение π -комплекса $Ag_{20}OC_3H_6-2$, что сопровождается сближением атомов углерода и кислорода. Межатомное расстояние $C-C$ в TS_3 увеличивается до 1.40 \AA . Для стадии $I_2 \rightarrow TS_3 \rightarrow I_3$ характерно невысокое значение энергии активации, равное 28 кДж/моль , а значение ΔE_2 является положительной величиной (22 кДж/моль). Из TS_3 образуются два интермедиата: I_3 и I_4 .

Оксометаллический интермедиат I_4 , имеет структуру пятичленного кольца, и образован двумя атомами серебра и фрагментом $-C-C-O-$. Подобные интермедиаты были зафиксированы экспериментально [129]. Интермедиат I_3 находится выше по энергии, чем I_4 , на 77 кДж/моль, и является четырехчленным оксометаллическим комплексом. Значение ΔE_2 в стадии $I_2 \rightarrow TS_3 \rightarrow I_4$ является отрицательной величиной и равна 55 кДж/моль. Далее происходит разрушение оксометаллического комплекса I_3 и образуется оксид пропилена. Стадия $I_4 \rightarrow TS_4 \rightarrow Ag_{20}\text{-}C_3H_6O\text{-}2$ имеет значительную энергию активации (111 кДж/моль), в отличие от стадии $I_3 \rightarrow TS_4 \rightarrow Ag_{20}\text{-}C_3H_6O\text{-}3$ (34 кДж/моль). Высокий энергетический барьер связан с высокой стабильностью пятичленного оксометаллического комплекса, для разрушения которого требуется дополнительные затраты энергии. Данный факт был также найден и при исследовании реакции окисления этилена на частицах серебра [195]. Следовательно, образование четырехчленного оксометаллического комплекса приводит к снижению энергии активации заключительной стадии реакции окисления. Лимитирующая стадия окисления C_3H_6 из I_2 – разрушение оксометаллических комплексов (I_3 и I_4) и образование оксида пропилена. Продукты заключительной стадии $Ag_{20}\text{-}C_3H_6O\text{-}2$ и $Ag_{20}\text{-}C_3H_6O\text{-}3$ отличаются строением. После десорбции C_3H_6O (путь реакции от I_2) кластер восстанавливает исходную структуру ($\Delta E_3=33$ кДж/моль), а в случае пути от I_5 структура кластера остается искаженной ($\Delta E_3=80$ кДж/моль) [194].

Изменение энергии процесса окисления C_3H_6 исходя из стабильного комплекса ($Ag_{20}OC_3H_6\text{-}3$) I_5 , в котором молекула пропена связана с вершинным атомом серебра, приведено на Рисунке 4.2, соответствующие структуры участников реакции представлены на Рисунке 4.3. В TS_5 , соответствующему стадии $I_5 \rightarrow I_6$, происходит разворот молекулы C_3H_6 к $O_{(s)}$, в результате чего происходит увеличение расстояния $Ag-C$ и образование пятичленного оксиметаллического комплекса. Энергетический барьер описанной стадии составляет 125 кДж/моль, значение ΔE_3 равно 60 кДж/моль. В данном случае образование пятичленного оксометаллического комплекса является выгодным процессом. Через TS_6 происходит разрушение оксометаллического комплекса. Как и в случае пятичленного интермедиата I_4 , стадия образования $Ag_{20}\text{-}C_3H_6\text{-}2$ имеет значительную энергию активации. Лимитирующей стадией при окислении C_3H_6 из I_5 является заключительная стадия образования C_3H_6O . Энергия десорбции равна 33 кДж/моль [194].

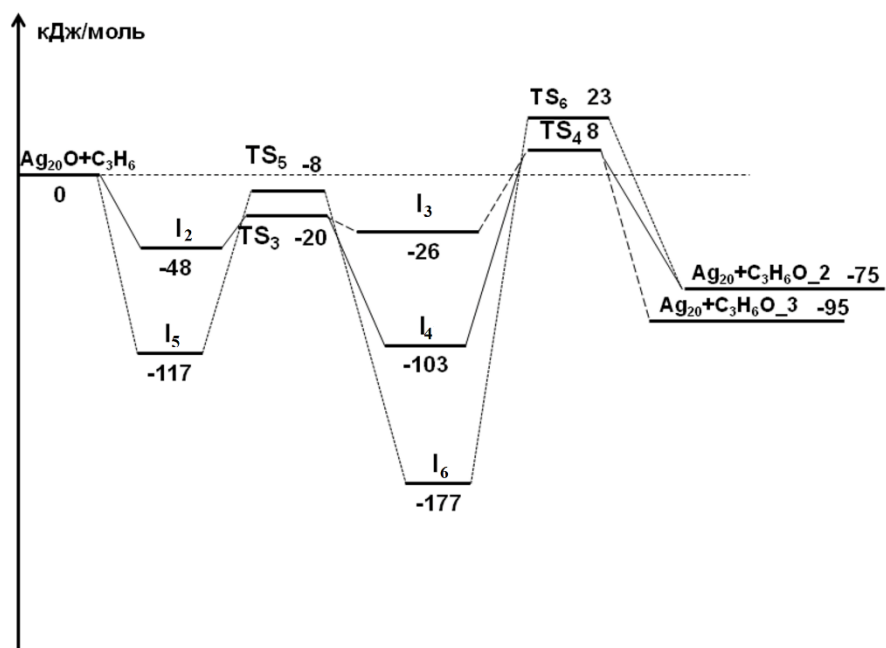


Рисунок 4.2. Изменение энергии при окислении C_3H_6 из комплекса $Ag_{20}OC_3H_6_2$ и $Ag_{20}OC_3H_6_3$ [194].

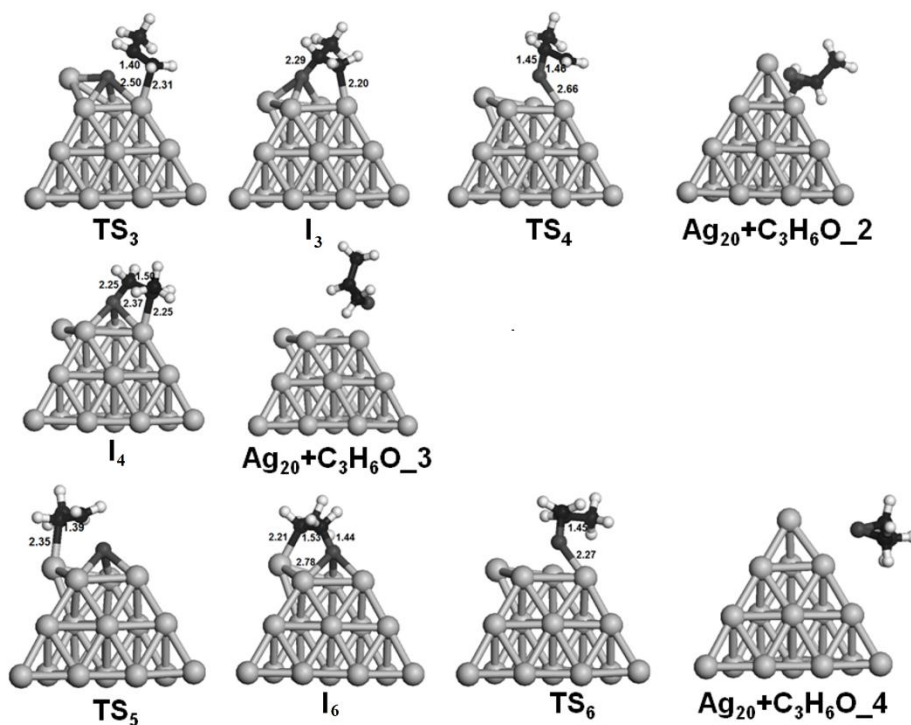


Рисунок 4.3. Оптимизированные структуры участников реакции окисления C_3H_6 из I_2 и I_5 [194].

Таким образом показано, что структурные эффекты в значительной мере влияют на протекание реакции окисления пропена. Стадии образования C_3H_6O , проходящие на ребре кластера, характеризуются меньшими значениями энергии активации. Образование четырехчленных оксометаллических интермедиатов при окислении C_3H_6 способствует снижению энергии активации заключительной стадии образования C_3H_6O , проходящей как на ребре, так и на вершине кластера.

4.2. Изучение основной и побочной реакции окисления пропена

Следующий этап работы заключался в исследовании протекания как основной реакции на $Ag_{20}O_2$, ведущей к образованию C_3H_6O , так и побочной реакции, в результате которой образуется аллильный радикал. Из побочных реакций реакция образования аллильного радикала является наиболее важной, так как известно, что именно она приводит к основному побочному продукту (CO_2) [94]. Исследование реакции окисления пропилена проводилось из комплексов $Ag_{20}O_2C_3H_6_1$ и $Ag_{20}O_2C_3H_6_3$. На рисунке 4.4 представлен энергетический профиль реакции превращения C_3H_6 в оксид пропена и в аллильный радикал.

Образование переходного состояния TS_7 из $Ag_{20}O_2C_3H_6_1$ сопровождается сближением атомов углерода при двойной связи и иона кислорода, длина связи O-C составляет 2.00 Å. В TS_7 наблюдается увеличение длины связи C-C (1.41 Å) по сравнению с расстоянием C-C в комплексе $Ag_{20}O_2C_3H_6_1$. Далее из TS_7 образуется пятичленный оксометаллический интермедиат I_7 . Стадия $Ag_{20}O_2C_3H_6 \rightarrow TS_7 \rightarrow I_7$ характеризуется невысоким значением энергетического барьера ($E_a = 59$ кДж/моль), изменение энергии в реакции ΔE_2 равно 25 кДж/моль. Рассчитанное значение E_a реакции показывает, что образование интермедиата I_7 является энергетически быстрым процессом. Из I_7 возможно два пути: через TS_8 и TS_9 . Переходное состояние TS_8 , относящееся к стадии $Ag_{20}O_2C_3H_6 \rightarrow TS_8 \rightarrow Ag_{20}O + C_3H_6O$, образуется в результате разрушения пятичленного оксометаллического комплекса. Наблюдается разрыв связи Ag-C, также происходит увеличение связи Ag-O. Энергия активации данной стадии составляет 156 кДж/моль. Образование оксида C_3H_6O из I_7 происходит с выигрышем по энергии ($\Delta E_2 = 176$ кДж/моль). После образования оксида пропилен кластер не восстанавливает свою структуру. Энергия десорбции составляет 85 кДж/моль.

Переходное состояние TS_9 приводит к образованию побочного продукта реакции – аллильному радикалу (AIR_1). В TS_9 наблюдается миграция атома водорода метильной группы пропилена к атому кислорода, связь Н-О составляет 1.14 Å. Также происходит увеличение длины связи С-О (1.57 Å) по сравнению с длиной связи С-О в интермедиате I_7 . Стадия образования аллильного радикала характеризуется высоким значением энергетического барьера ($E_a = 178$ кДж/моль). Таким образом, один и тот же интермедиат может приводить как к образованию основного продукта, так и к образованию побочного продукта реакции окисления пропилена. Разрушение пятичленного оксометаллического комплекса требует больших энергетических затрат. Энергия активации C_3H_6O ниже на 22 кДж/моль энергии активации образования аллильного радикала, однако оба процесса идут медленно.

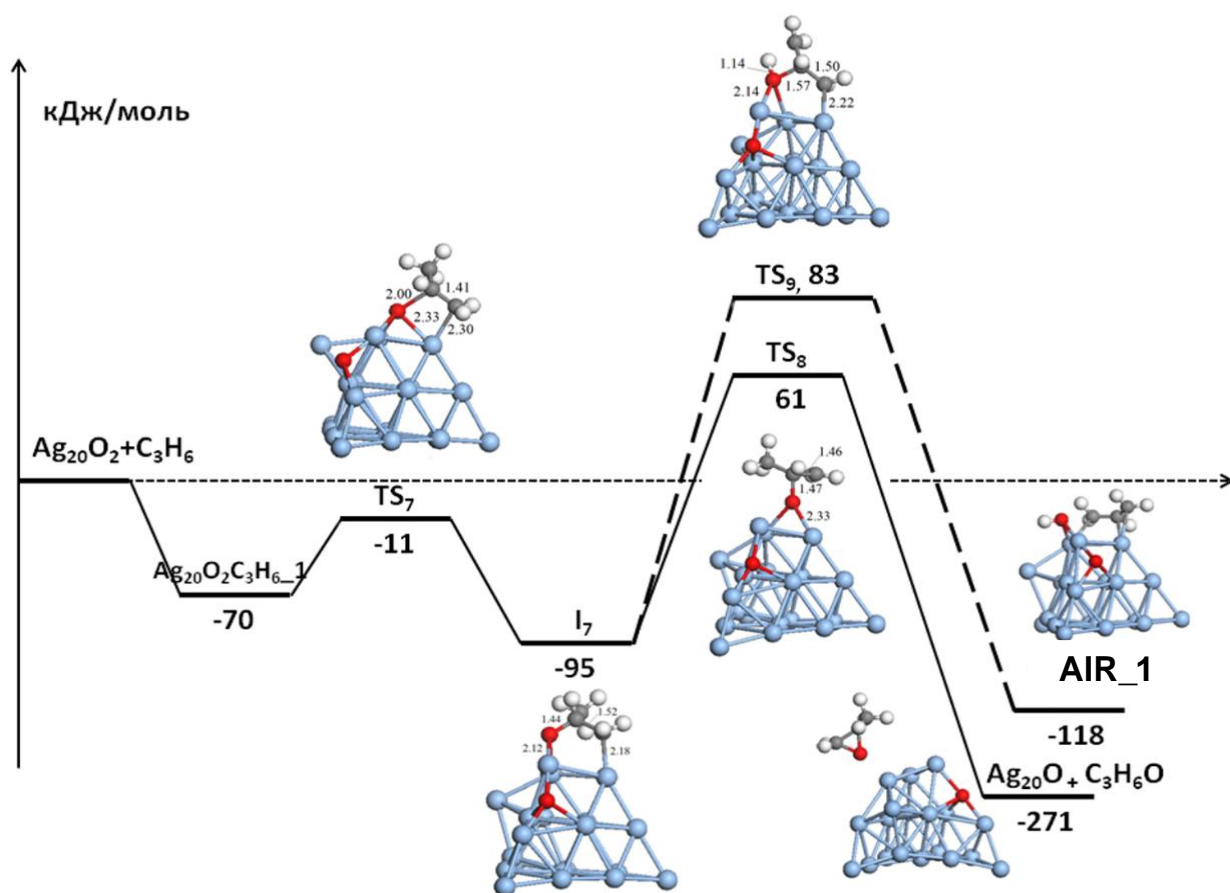


Рисунок 4.4. Энергетический профиль реакции окисления пропилена до оксида пропилена и аллильного радикала (пунктирная линия) из комплекса $Ag_{20}O_2C_3H_6_1$ и оптимизированные структуры участников реакции.

Далее проводилось изучение реакции окисления пропилена в комплексе $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6_3$ (Рисунок 4.5). Образование переходного состояния TS_{10} происходит в результате миграции атома кислорода к молекуле пропилена, адсорбированной на вершинном атоме тетраэдрического кластера. Наблюдается увеличение связи С-С (1.41 \AA) по сравнению со связью С-С (1.38 \AA) в комплексе $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6_3$. Переходное состояние TS_{10} приводит к образованию оксида пропилена. Реакция характеризуется очень высоким значением энергетического барьера (314 кДж/моль), а также является невыгодной по энергии ($E_2 = 3 \text{ кДж/моль}$). Таким образом, сильное связывание пропилена с катализатором приводит к высоким энергиям активации.

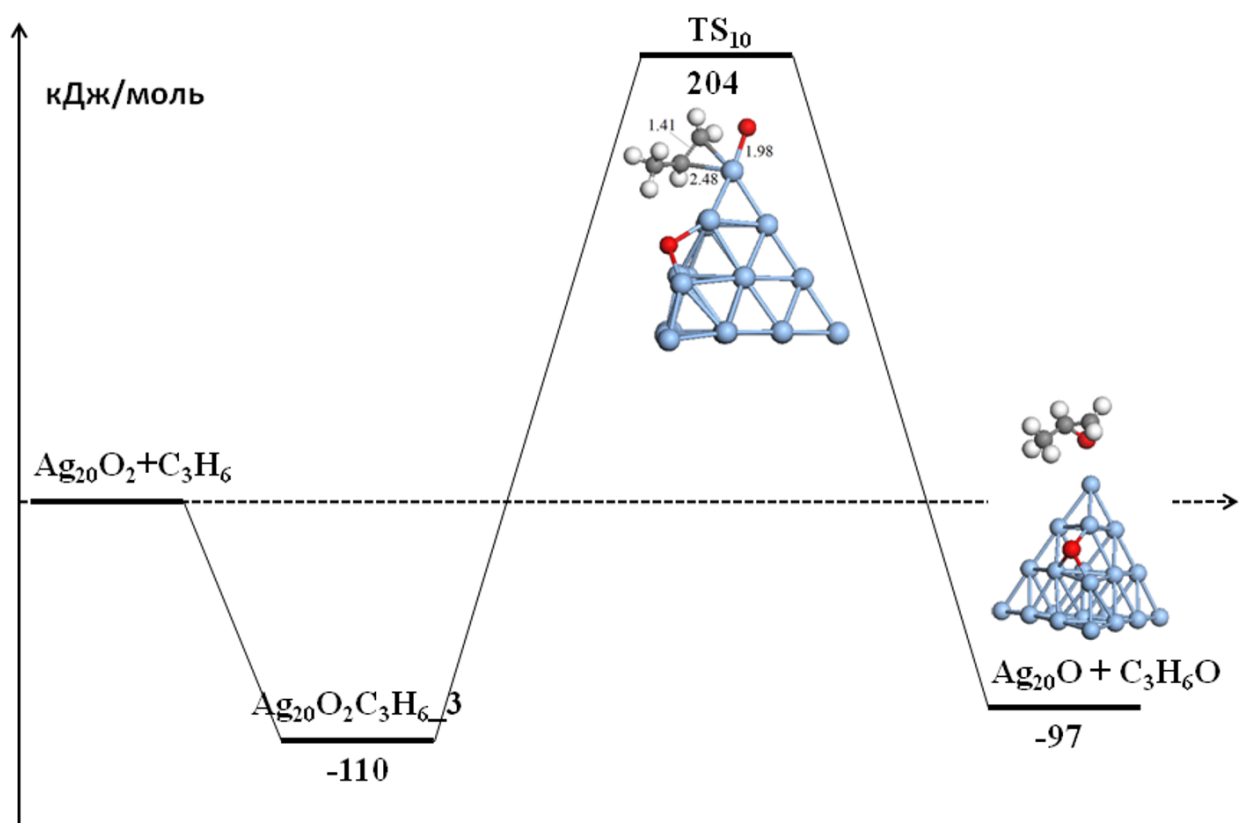


Рисунок 4.5. Энергетический профиль реакции окисления пропилена до оксида пропилена из комплекса $\text{Ag}_{20}\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6_3$ и оптимизированные структуры участников реакции.

Исследование влияния гетероатома на механизм протекания основной и побочной реакции было проведено на примере монозамещенного кластера серебра с атомом золота на ребре кластера. Энергетический профиль реакции и оптимизированные структуры участников реакции представлены на рисунках 4.6 и 4.7.

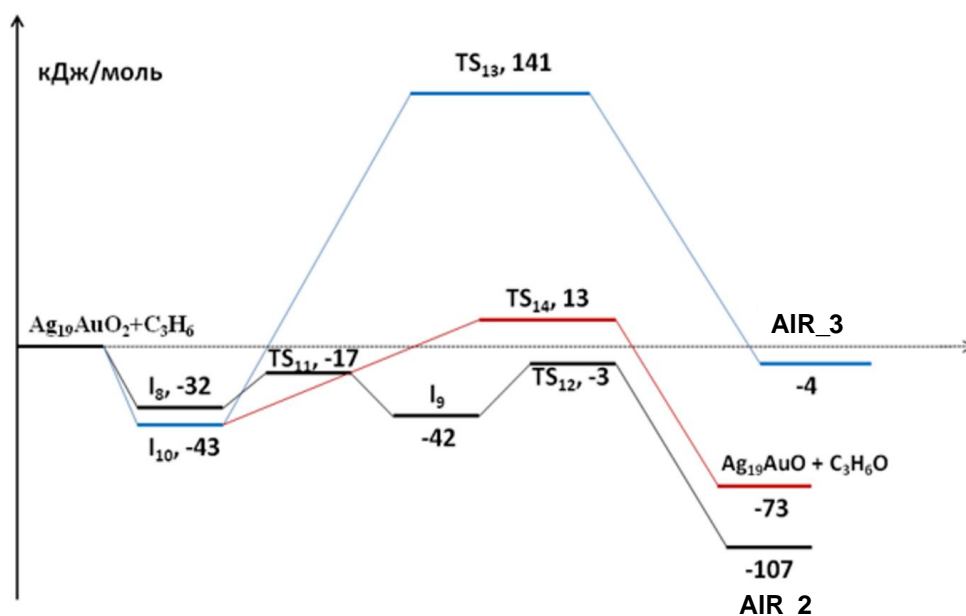


Рисунок 4.6. Энергетический профиль реакции окисления пропилена из комплекса $\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2\text{C}_3\text{H}_6_1$ (I_8) (черная линия) и комплекса $\text{Ag}_{19}\text{AuO}_2\text{C}_3\text{H}_6_2$ (образование оксида пропилена – красная линия, образование аллильного радикала – синяя линия).

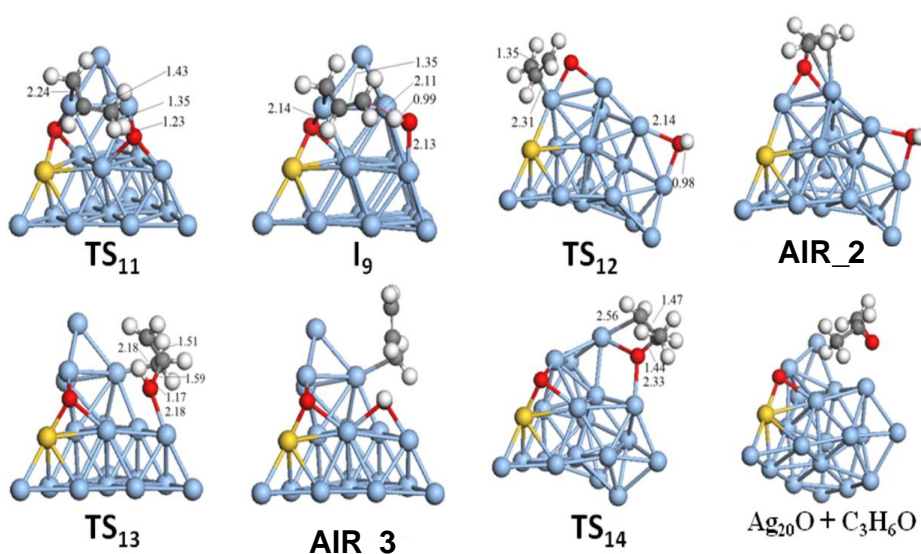


Рисунок 4.7. Оптимизированные структуры участников реакции окисления пропилена.

Окисление C_3H_6 в комплексе $Ag_{19}AuO_2C_3H_6_1$ осуществляется на ребре кластера. Образование переходного состояния TS_{11} происходит за счет сближения молекулы пропилена и атома кислорода. В образованном комплексе молекула пропилена развернута к атому кислорода метильной группой, что облегчает миграцию водорода и образование аллильного радикала. Длина связи O-H составляет 1.23 Å, наблюдается увеличение длины связи C-C. Из переходного состояния образуется интермедиат I_9 , в котором атом водорода отрывается от молекулы пропилена и на поверхности катализатора образуется –ОН группа. Стадия $I_8 \rightarrow TS_{11} \rightarrow I_9$ характеризуется низким значением энергетического барьера ($E_a = 15$ кДж/моль), также является энергетически выгодной ($\Delta E_2 = -10$ кДж/моль). Далее происходит миграция образовавшегося аллильного радикала ко второму атому кислорода, энергия активации составляет 39 кДж/моль. В описанном механизме не образуются оксометаллических интермедиатов.

Далее проводилось исследование окисления пропилена из комплекса $Ag_{19}AuO_2C_3H_6_2$ (I_{10}). Из I_{10} возможно два пути: через TS_{13} и TS_{14} . В TS_{13} молекула пропилена повернута метильной группой к атому кислорода, в результате чего происходит образование связи между водородом метильной группы C_3H_6 и $O_{(s)}$. Переходное состояние TS_{13} приводит к образованию аллильного радикала. Описанная стадия характеризуется высоким значением энергетического барьера ($E_a = 184$ кДж/моль), образование аллильного радикала является энергетически невыгодным процессом ($\Delta E_2 = 39$ кДж/моль).

Структура переходного состояния TS_{14} характеризуется образованием четырехчленного кольца –Ag–C–C–O–. Наблюдается увеличение длины связи Ag-O (2.33 Å) по сравнению с длиной связи Ag-O в комплексе I_{10} (2.18 Å). Длина связи C-C уменьшается по сравнению с комплексом I_{10} . Переходное состояние TS_{14} приводит к образованию оксида пропилена. Стадия характеризуется низкой энергией активации (56 кДж/моль) и является энергетически выгодным процессом ($\Delta E_2 = -30$ кДж/моль).

Стоит отметить, что в монозамещенном кластере $Ag_{19}Au$ реакция окисления пропилена проходила на активном центре ребро-грань, в состав которого не входит атом золота. Можно предположить, что влияние атома золота незначительное. Таким образом реакция окисления пропилена изучалась на двух активных центрах кластера серебра: ребро-вершина и грань-ребро. Показано, что на активном центре ребро-

вершина протекание обеих реакций (основной и побочной) характеризуется высокими значениями энергетических барьеров. Активный центр ребро-вершина характеризуется низкими значениями энергии активации образования аллильного радикала, если молекула пропилена повернута к атомарному кислороду метильной группой. Если двойная связи молекулы пропилена располагается рядом с атомарным кислородом, то возможно протекание побочной и основной реакции, однако реакция образования оксида пропилена идет с меньшими энергетическими барьерами и выгодна по энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

Моделирование реакции окисления пропена на оксидных комплексах серебра, содержащих атомарный кислород с координацией на вершине и ребре показало, что структурные эффекты в значительной степени влияют на протекание реакции окисления. Установлено, что стадии образования C_3H_6O , протекающие на ребре кластера, характеризуются меньшими значениями энергии активации, чем стадии, протекающие на вершине кластера. Реакция окисления протекает через образование двух типов оксиметаллических комплексов: четырехчленного и пятичленного. Образование четырехчленного интермедиата способствует снижению энергии активации заключительной стадии образования C_3H_6O , проходящей как на ребре, так и на вершине кластера.

Изучение основной и побочной реакций на оксидных комплексах, содержащих два атома кислорода показало, что энергетический барьер образования переходного состояния, ведущего к аллильному радикалу, на 20 кДж/моль выше, чем энергетический барьер образования переходного состояния, ведущего к оксиду пропилена. Однако оба процесса характеризуются высокими значениями энергий активации.

Исследование влияния гетероатома на механизм протекания основной и побочной реакций показало, введение атома золота в кластер серебра приводит к снижению энергетических барьеров заключительных стадий образования как оксида пропилена, так и аллильного радикала. В монозамещенном кластере реакция окисления проходит на ребре кластера.

Таким образом, атомы на ребре способствуют протеканию заключительных стадий реакции окисления пропилена с низкими значениями энергетических барьеров.

ВЫВОДЫ

1. На основании сравнения рассчитанных методом DFT/PBE структурных и энергетических характеристик двухатомных молекул, а также величин барьера активации молекулярного кислорода на 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 Ag_8 , Ag_{20} , биметаллических кластеров $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1, 4$). Все биметаллические кластеры сохраняют тетраэдрическую структуру. Допирование кластера 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 C_3H_6 на Ag_{20} характеризуется высокими значениями энергетических барьеров. Введение атома золота в Ag_{20} приводит к снижению значений энергии активации образования $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и аллильного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang J., Haruta M. Gas-phase propene epoxidation over coinage metal catalysts. // *Res. Chem. Intermed.* – 2012. – V. 38. – P. 1–24.
2. Khatib S.J., Oyama S.T. Direct oxidation of propylene to propylene oxide with molecular oxygen: A review. // *Catal. Rev.* – 2015. – V. 57. – P. 306–344.
3. Danov S.M., Sulimov A.V., Kolesnikov V.A., and Ovcharov A.A. Kinetics of propylene epoxidation with hydrogen peroxide. // *Kinetics and Catalysis.* – 2013. – V. 54. – P. 193–198.
4. Nijhuis T.A., Sacaliuc-Parvulescu E., Govender N.S., Schouten J.C., Weckhuysen B.M. The role of support oxygen in the epoxidation of propene over gold–titania catalysts investigated by isotopic transient kinetics. // *J. Catal.* – 2009. – V. 265. – P. 161–169.
5. Dever J.P., George K.F., Hoffman W.C., Soo H. *Ethylene Oxide*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2004, p. 632–672.
6. Lambert R.M., Williams F.J., Cropley R.L., Palermo A. Heterogeneous alkene epoxidation: past, present and future. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2005. – V. 228. – P. 27–33.
7. Molina L.M., Lee S., Sell K., Barcaro G., Fortunelli A., Lee B., Seifert S., Winans R.E., Elam J.W., Pellin M.J., Barke I., Oeynhausen V., Lei Y., Meyer R.J., Alonso J.A., Rodríguez A.F., Kleibert A., Giorgio S., Henry C.R., Meiwes-Broer K., Vajda S. Size-dependent selectivity and activity of silver nanoclusters in the partial oxidation of propylene to propylene oxide and acrolein: A joint experimental and theoretical study. // *Catal. Today.* – 2011. – V. 160. – P. 116–130.
8. 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.
9. Boronat M., Pulido A., Concepción P., and Corma A. Propene epoxidation with O₂ or H₂/O₂ mixtures over silver catalysts: theoretical insights into the role of particle size. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 26600–26612.
10. Pulido A., Concepción P., Boronat M., Corma A. Aerobic epoxidation of propene over silver (111) and (100) facet catalysts. // *J. Catal.* – 2012. – V. – 292. – P. 138–147.
11. Torres D., Lopez N., Illas F., and Lambert R.M. Low-basicity oxygen atoms: A key in the search for propylene epoxidation catalysts. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 2055–2058.
12. Lu J., Bravo-Suárez J.J., Takahashi A., Haruta M., Oyama S.T. In situ UV–vis studies of the effect of particle size on the epoxidation of ethylene and propylene on supported silver catalysts with molecular oxygen. // *J. Catal.* – 2005. – V. 232. – P. 85–95.
13. Guo X., Wang R., Wang X., Hao J. Effects of preparation method and precipitator on the propylene epoxidation over Ag/TS-1 in the gas phase. // *Catal. Today.* – 2004. –

- V. 93–95. – P. 211–216.
14. Huang J., Akita T., Faye J., Fujitani T., Takey T., and Haruta M. Propene epoxidation with dioxygen catalyzed by gold clusters. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 7862–7866.
 15. Roldan A., Torres D., Ricart J.M., Illas F. On the effectiveness of partial oxidation of propylene by gold: A density functional theory study. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2009. – V. 306. – P. 6–10.
 16. Ojeda M., Iglesia E. Catalytic epoxidation of propene with H₂O-O₂ reactants on Au/TiO₂. // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 2. – P. 352–354.
 17. Lee S., Molina L.M., López M.J., Alonso J.A., Hammer B., Lee B., Seifert S., Winans R.E., Elam J.W., Pellin M.J., and Vajda S. Selective propene epoxidation on immobilized Au₆₋₁₀ clusters: the effect of hydrogen and water on activity and selectivity. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 1467–1471.
 18. Hayashi T., Tanaka K., and Haruta M. Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen. // *J. Catal.* – 1998. – V. 178. – P. 566–575.
 19. Oliveira A.L., Wolf A., Schüth F. Highly selective propene epoxidation with hydrogen/oxygen mixtures over titania-supported silver catalysts. // *Catal. Lett.* – 2001. – V. 73. – P. 157–160.
 20. Sinha A.K., Seelan S., Tsubota S., and Haruta M. A three-dimensional mesoporous titanosilicate support for gold nanoparticles: Vapor-phase epoxidation of propene with high conversion. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 1546–1548.
 21. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – P. 845.
 22. Li Z.H., Truhlar D.G. Nanothermodynamics of metal nanoparticles. // *Chem. Sci.* – 2014. V. 5. – P. 2605–2624.
 23. Jortner J. Cluster size effects. // *Z. Phys. D.* – 1992. – V. 24. – P. 247–275.
 24. Baletto F., Ferrando R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. // *Rev. Mod. Phys.* – 2005. – V. 77. – P. 371–423.
 25. Knight W.D., Clemenger K., Heer W.A., Saunders W.A., Chou M.Y., and Cohen M.L. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52. – P. 2141–2143.
 26. Martin T.P. Shells of atoms. // *Phys. Rep.* – 1996. – V. 273. – P. 199–241.
 27. Zhang W., Yan S.Y., Zhao Z.X., and Zhang H.X. Stabilities and fragmentation behaviors of Ag_n clusters (n=2–34). // *J. Theor. Comput. Chem.* – 2012. – V. – 11. – P. 953–964.
 28. Gamboa G.U., Reber A.C., and Khanna S.N. Electronic subshell splitting controls the atomic structure of charged and neutral silver clusters. // *New J. Chem.* – 2013. – V. – 37. – P. 3928–3935.

29. Zhao J., Luo Y., Wang G. Tight-binding study of structural and electronic properties of silver clusters. // *Eur. Phys. J. D.* – 2001. – V. 14. – P. 309–316.
30. Yang M., Jackson K. A., and Jellinek J. First-principles study of intermediate size silver clusters: Shape evolution and its impact on cluster properties. // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 144308(1)–144308(8).
31. Tian D., Zhang H., Zhao J. Structure and structural evolution of Ag_n ($n = 3 - 22$) clusters using a genetic algorithm and density functional theory method. // *Solid State Commun.* – 2007. – V. 144. – P. 174–179.
32. Furche F., Ahlrichs R., Weis P., Jacob C., Glib S., Bierweiler T., and Kappes M.M. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 6982–6990.
33. Anak B., Bencharif M., and Rabilloud F. Time-dependent density functional study of UV-visible absorption spectra of small noble metal clusters (Cu_n , Ag_n , Au_n , $n = 2-9, 20$). // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 13001–13011.
34. Bonačić-Koutecký V., Čespiva L., Fantucci P., Koutecký J. Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small anionic and Ag_n clusters: Predictions and interpretation of photo detachment spectra. // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. – P. 490–506.
35. Ho J., Ervin K.M., and Lineberger W.C. Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n^- , Ag_n^- , and Au_n^- . // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 93. – P. 6987–7002.
36. Matulis V.E., Ivashkevich O.A., Gurin V.S. DFT study of electronic structure and geometry of neutral and anionic silver clusters. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2003. – V. 664–665. – P. 291–308.
37. Baletto F., Ferrando R., Montalenti F., and Mottet C. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 3856–3863.
38. Shao X., Liu X., Cai W. Structural optimization of silver clusters up to 80 atoms with Gupta and Sutton-Chen potentials. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2005. – V. 1. – P. 762–768.
39. Ganteför G., Gausa M., Meiwes-Broer K-H., and Lutz H.O. Photoelectron spectroscopy of silver and palladium cluster anions. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – V. 86. – P. 2483–2488.
40. Fournier R. Theoretical study of the structure of silver clusters. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 2165–2177.
41. Bonačić-Koutecký V., Čespiva L., Fantucci P., and Koutecký. Effective core potential-configuration study of electronic structure and geometry of small neutral and cationic Ag_n clusters: Predictions and interpretation of measured properties. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 7981–7994.
42. Lee H.M., Ge M., Sahu B.R., Tarakeshwar P., and Kim K.S. Geometrical and electronic structures of gold, silver, and gold - silver binary clusters: Origins of ductility of gold and gold - silver alloy formation. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V.

107. – P. 9994–10005.
43. Kaltsoyannis N. Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1996. – V. 1. – P. 1–12.
 44. Chen M., Dyer J.E., Li K., and Dixon D.A. Prediction of structures and atomization energies of small silver clusters, $(\text{Ag})_n$, $n < 100$. // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – P. 8298–8313.
 45. Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoultré S., Conus F. Optical absorption of small silver clusters: Ag_n , ($n=4-22$). // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 194108(1)–194108(9).
 46. 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.
 47. Fernández E., Soler J.M., Garzón I.L., Balbás L.C. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. P. 16 – 165403(1)–165403(14).
 48. Liu L., Bassett W.A. Compression of Ag and phase transformation of NaCl. // *J. Appl. Phys.* – 1973. – V. 44. – P. 1475–1479.
 49. Ertl G. Introduction: The surface science approach. *Reactions at solid surfaces*; Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2009, pp. 1–4.
 50. De Graef M., McHenry M.E. Crystal Structure Descriptions. *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*; Eds.; Cambridge: Cambridge University Press, 2012, pp. 1–101.
 51. Kauffman D.R., Alfonso D., Matrange Ch., Qian H., and Jin R. A Quantum alloy: The ligand-protected $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SR})_{18}$ cluster. // *Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 7914–7923.
 52. Chen H.M., Liu R.S., Jang L.-Y., Lee J.-F., Hu S.F. Characterization of core–shell type and alloy Ag/Au bimetallic clusters by using extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 421. – P. 118–123.
 53. Hodak J.H., Henglein A., Giersig M., Hartland G.V. Laser-induced inter-diffusion in AuAg core-shell nanoparticles. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 11708–11718.
 54. Shibata T., Bunker B.A., Zhang Z., Meisel D., Vardeman C.F., and Gezelter J.D. Size-dependent spontaneous alloying of Au-Ag nanoparticles. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 11989–11996.
 55. Rossi G., Ferrando R., Rapallo A., Fortunelli A., Curley B.C. Global optimization of bimetallic cluster structures. II. Size-matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems. // *J. Chem. Phys.* 2005. – V. 122. – P. 194309(1)–194309(9).
 56. Curley B.C., Rossi G., Ferrando R., and Johnston R.L. Theoretical study of structure and segregation in 38-atom Ag-Au nanoalloys. // *Eur. Phys. J. D.* – 2007. – V. 43. – P. 53–56.

57. Chen F., Johnston R.L. Energetic, electronic, and thermal effects on structural properties of Ag-Au nanoalloys. // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2. – P. 165–175.
58. Wu X, Cai W., Shao X. Optimization of bimetallic Cu–Au and Ag–Au clusters by using a modified adaptive immune optimization algorithm. // *J. Comput. Chem.* – 2009. – V. 30. – P. 1992–2000.
59. Mitric R., Bürgel C., Byrda J., Bonačić-Koutecký V., and Fantucci P. Structural properties and reactivity of bimetallic silver-gold clusters. // *Eur. Phys. J. D.* – 2003. – V. 24. – P. 41–44.
60. Bonačić-Koutecký V., Burda J., Mitric R., Ge M., Zampella G., Fantucci P. Density functional study of structural and electronic properties of bimetallic silver–gold clusters: Comparison with pure gold and silver clusters. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 3120–3131.
61. Zhao G.F., Zeng Z. Geometrical and electronic structures of Au_mAg_n ($2 \leq m+n \leq 8$). // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 014303(1)–014303(12).
62. Paz-Borbón L.O., Johnston R.L., Barcaro G., and Fortunelli A. Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. – P. 134517(1)–134517(12).
63. Mukhamedzyanova D.F., Ratmanova N.K., Pichugina D.A., and Kuz'menko N.E. A structural and stability evaluation of Au_{12} from an isolated cluster to the deposited material. // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 11507–11518.
64. Klacar S., Hellman A., Panas I., and Grönberk H. Oxidation of small silver clusters: A density functional theory study. // *J. Phys. Chem C.* – 2010. – V. 114. – P. 12610–12617.
65. Negishi Y., Nakamura Y., Nakajima A., and Kaya K. Photoelectron spectroscopy of gold–silver binary cluster anions (Au_nAg_m^- ; $2 \leq n + m \leq 4$). // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 3657–3663.
66. Минаев Б.Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода. // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76. – С. 1059–1082.
67. Хьюбер К.-П., Герцберг Г.Г. Константы двухатомных молекул. // *М.Мир*. 1984, с. 57.
68. Babcock H.D. Internuclear distance in oxygen molecules. // *PNAS*. – 1937. – V. 23. – P. 301–304.
69. Woodham A.P., Meijer G., Fielicke A. Activation of molecular oxygen by anionic gold clusters. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. Vol. 51, № 18. P. 4444–4447.
70. Beret E.C., van Wijk M.M., Ghiringhelli L.M. Reaction cycles and poisoning in catalysis by gold clusters: A thermodynamics approach. // *Int. J. Quantum Chem.* – 2014. – V. 114. – P. 57–65.
71. Luo Z., Gamboa G.U., Smith J.S., Reber A.C., Reveles J.U., Khanna S.N., and Castleman A.W. Spin accommodation and reactivity of silver clusters with oxygen: The enhanced stability of Ag_{13}^- . // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 18973–18978.

72. Reber A.C., Khanna S.N., Roach P.J., Woodward W.H., and Castleman A.W. Spin accommodation and reactivity of aluminum based clusters with O₂. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 16098–16101.
73. Reber A.C., Gamboa G.U., and Khanna S.N. The oblate structure and unexpected resistance in reactivity of Ag₁₅⁺ with O₂. // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2013. – V. 438. – P. 012002(1)–012002(12).
74. Prince K.C., Paolucci G., Bradshaw A.M. Oxygen adsorption on silver (110): Dispersion, bonding and precursor state. // *Surf. Sci.* – 1986. – V. 175. – P. 101–122.
75. Prince K.C., Bradshaw A.M. Valence level photoelectron spectroscopy of the oxygen and carbonate species on silver (110). // *Surf. Sci.* – 1983. – V. 126. – P. 49–57.
76. Campbell C.T., Paffett M.T. The interactions of O₂, CO and CO₂ with Ag(110). // *Surf. Sci.* – 1984. – V. 143. – P. 517–535.
77. Bao X., Muhler M., Pettinger B., Schlögl R., Ertl G. On the nature of the active state of silver during catalytic oxidation of methanol. // *Catal. Letters.* – 1993. – V. 22. – P. 215–225.
78. Cipriani G., Loffreda D., Dal Corso A., Gironcoli S., Baroni S. Adsorption of atomic oxygen on Ag (001): A study based on density functional theory. // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 501. – P. 182–190.
79. Kokalj A., Bonini N., Dal Corso A., Gironcoli S., Baroni S. On-surface and subsurface adsorption of oxygen on stepped Ag(210) and Ag(410) surfaces. // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 566–568. – P. 1107–1111.
80. Savio L., Giallombardo C, Vattuone L, Kokalj A, and Rocca M. Oxygen interaction at Ag(511): From chemisorption to the initial stages of oxide formation. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. P. 224006(1)–224006(9).
81. Savio L., Vattuone L., Rocca M. Role of steps and of terrace width in gas-surface interaction: O₂/Ag(410). // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – P. 276101(1)–276101(4).
82. Backx C., De Groot C.P.M., Biloen P. Adsorption of oxygen on Ag(110) studied by high resolution ELS and TPD. // *Surf. Sci.* – 1981. – V. 104. – P. 300–317.
83. Vattuone L., Rocca M., Boragno C, and Valbusa U. Initial sticking coefficient of O₂ on Ag(110). // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – P. 713–725.
84. Rocca M., Cemi F., de Mongeot F.B., Valbusa U., Lacombe S., Jacobi K. Comment on “dissociative and non-dissociative sticking of O₂ at the Ag(111) surface” by A. Raukema, D.A. Butler, F.M.A. Box and A.W. Kleyn. // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 373. – P. 125–126.
85. de Mongeot F.B., Valbusa U., Rocca M. Oxygen adsorption on Ag(111). // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 339. – P. 291–296.
86. Campbell C.T. Atomic and molecular oxygen adsorption on Ag(111). // *Surf. Sci.* – 1985. – V. 157. – P. 43–60.
87. Xu Y., Greeley J., Mavrikakis M. Effect of subsurface oxygen on the reactivity of the Ag(111) surface. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. – V. 127. – P. 12823–12827.

88. Liao M., Watts J.D., Huang M. Theoretical comparative study of oxygen adsorption on neutral and anionic Ag_n and Au_n clusters ($n = 2 - 25$). // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 21911–21927.
89. Fajín J.L.C., Cordeiro M.N.D.S., and Gomes J.R.B. On the theoretical understanding of the unexpected O_2 activation by nanoporous gold. // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 8403–8405.
90. Hagen J., Socaciu L.D., Roux J.L., Popolan D., Bernhardt T.M., Wöste L., Mitric R., Noack H., and Bonacic-Koutecky V. Cooperative effects in the activation of molecular oxygen by anionic silver clusters. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 3442–3443.
91. Trinchero A., Klacar S., Paz-Borbón L.O., Hellman A., and Grönbeck H. Oxidation at the subnanometer scale. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 10797–10803.
92. Zhou J., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. Density functional study of the interaction of molecular oxygen with small neutral and charged silver clusters. // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 421. – P. 448–452.
93. Negreiros F.R., Sementa L., Barcaro G., Vajda S., Aprá E., and Fortunelli A. CO oxidation by subnanometer $\text{Ag}_x\text{Au}_{3-x}$ supported clusters via density functional theory simulations. // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – P. 1860–1864.
94. Cheng L., Yin C., 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*. 2014. – V. 4. – P. 32–39.
95. Socaciu L.D., Hagen J., Roux J.L., Popolan D., Bernhardt T.M., Wöste L., and Vajda Š. Strongly cluster size dependent reaction behavior of CO with O_2 on free silver cluster anions. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – P. 2078–2081.
96. Schmidt M., Cahuzac Ph., Brechignac C., and Cheng H.-P. The stability of free and oxidized silver clusters. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – P. 10956–10962.
97. Schmidt M., Masoon. A., Cheng H.-P., and Brechignac C. Physisorption and chemisorption on silver clusters. // *ChemPhysChem.* – 2015. – V. 16. – P. 855–865.
98. Kanoun M.B., Cavallo L. Quantifying the impact of relativity and of dispersion interactions on the activation of molecular oxygen promoted by noble metal nanoparticles. // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 13707–13714.
99. 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. – P. 282–288.
100. Bernhardt T.M., Hagen J., Lang S.M., Popolan D.M., Socaciu-Siebert L.D., and Wöste L. Binding energies of O_2 and CO to small gold, silver, and binary silver-gold cluster anions from temperature dependent reaction kinetics measurements. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – P. 2724–2733.
101. Wanga A., Liu X.Y., Moub C.-Y., Zhang T. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. // *J. Catal.* 2013. – V. 308. – P. 258–271.
102. Moskaleva L.V., Weiss T., Klüner T., and Bäumer M. Chemisorbed oxygen on the

- Au(321) surface alloyed with silver: A first-principles investigation. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 9215–9226.
103. Moskaleva L. V., Röhe S., Wittstock A., Zielasek V., Klüner T., Neyman K.M., and Bäumer M. Silver residues as a possible key to a remarkable oxidative catalytic activity of nanoporous gold. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 4529–4539.
 104. Wittstock A., Neumann B., Schaefer A., Dumbuya K., Kübel C., Biener M.M., Zielasek V., Steinrück H.-P., Gottfried J.M., Biener J., Hamza A., and Bäumer M. Nanoporous Au: An unsupported pure gold catalyst? // *J. Phys. Chem.* – 2009. – V. 113. – P. 5593–5600.
 105. Wittstock A., Biener J., Bäumer M.B. Nanoporous gold: A novel catalyst with tunable properties. // *ECS Trans.* – 2010. – V. 28. – P. 1–13.
 106. Zielasek V., Jürgens B., Schulz C., Biener J., Biener M.M., Hamza A.V., and Bäumer M. Gold catalysts: nanoporous gold foams. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. – V. 45. – P. 8241–8244.
 107. Moskaleva L.V., Zielasek V., Klüner T., Neyman K.M. CO oxidation by co-adsorbed atomic O on the Au(321) surface with Ag impurities: A mechanistic study from first-principles calculations. // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 525–526. – P. 87–91.
 108. Li H., Ho J. Theoretical calculations on the oxidation of CO on Au₅₅, Ag₁₃Au₄₂, Au₁₃Ag₄₂, and Ag₅₅ clusters of nanometer size. // *J.Phys.Chem.C.* – 2012. – V. 116. – P. 13196–13201.
 109. Ma W., Chen F. CO oxidation on the Ag-doped Au nanoparticles. // *Catal. Lett.* – 2013. – V. 143. – P. 84–92.
 110. Chatt J., Duncanson L.A. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: Attempted preparation of acetylene complexes. // *J. Chem. Soc.* – 1953. – P. 2939–2947.
 111. Zaera F. An organometallic guide to the chemistry of hydrocarbon moieties on transition metal surfaces. // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 2651–2693.
 112. Bent B.E., Mate C.M., Kao C.-T., Slavin A.J., and Somorjai G.A. Molecular ethylene adsorption on Rh(111) and Rh(100): Estimation of the C-C stretching force constant from the surface vibrational frequencies. // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – P. 4720–4726.
 113. Stuve E.M., Madix R.J. Use of the $\pi\sigma$ parameter for characterization of rehybridization upon adsorption on metal surfaces. // *J.Phys.Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 3183–3185.
 114. Yao H.C., Rothschild W.G. Infrared spectra of chemisorbed CO on Rh/ γ -Al₂O₃: Site distributions and molecular mobility. // *J. Chem. Phys.* – 1978. – V. 68. – P. 4774–4780.
 115. Vattuone L., Valbusa U., Rocca M. Influence of rotational energy on adsorption probability for a physisorbed system: C₂H₄ on Ag(001). // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 4878–4881.
 116. Vattuone L., Savio L., Valbusa U., Rocca M. Switching from molecular to

- dissociative adsorption with vibrational energy: ethylene on Ag(001). // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 331. – P. 177–183.
117. Savio L., Vattuone L., Rocca M. Interaction of ethylene and oxygen with stepped Ag surfaces. // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2003. – V. 129. – P. 157–164.
 118. Chrétien S., Gordon M.S., and Metiu H. Density functional study of the adsorption of propene on silver clusters, Ag_m^q ($m=1-5$; $q=0, +1$). // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. – 121. – P. 9925–9930.
 119. Manard M.J., Kemper P.R., Bowers M.T. An experimental and theoretical investigation into the binding interactions of silver cluster cations with ethene and propene. // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2006. – V. 249–250. – P. 252–262.
 120. Olson R., Varganov S., Gordon M.S., Metiu H. The binding of the noble metal cations Au^+ and Ag^+ to propene. // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 412. – P. 416–419.
 121. Chrétien S., Gordon M.S., Metiu H. Density functional study of the adsorption of propene on mixed gold-silver clusters, Au_nAg_m : Propensity rules for binding. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – P. 9931–9937.
 122. Backx C., de Groot C.P.M., Biloen P., and Sachtler W.M.H. Interaction of O_2 , CO_2 , CO , C_2H_4 and $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ with Ag(110). // *Surf. Sci.* – 1983. – V. 128. – P. 81–103.
 123. Kokalj A., Corso A.D., Gironcoli S., and Baroni S. DFT study of a weakly π -bonded C_2H_4 on oxygen-covered Ag(100). // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 367–376.
 124. Carley A.F., Davies P.R., Roberts M.W and Thomas K.K. Hydroxylation of molecularly adsorbed water at Ag(111) and Cu(100) surfaces by dioxygen: photoelectron and vibrational spectroscopic studies. // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 238. – P. 467–472.
 125. Qin Ch., and Whitten J.L. Adsorption of O, H, OH, and H_2O on Ag(100). // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 8852–8856.
 126. Montoya A., Haynes B.S. Reactions of hydroxyl on the topmost layer of Ag(111): A density functional theory study. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 1333–1341.
 127. Klaua M., Madey T.E. The adsorption of H_2O on clean and oxygen-dosed silver single crystal surfaces. // *Surf. Sci. Lett.* – 1984. – V. 136. – P. L42–L50.
 128. Doroshenko A.A., Nechaev I.V., Vvedenskii A.V. Quantum-chemical modeling of gas-phase adsorption of the hydroxyl radical on IB metal clusters Me_n ($n = 2-8$). // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V. 88. – P. 1542–1549.
 129. 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.
 130. Medlin J.W., Barteau M.A., Vohs J.M. Oxametallacycle formation via ring-opening of 1-epoxy-3-butene on Ag(110): A combined experimental/theoretical approach. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – V. 163. – P. 129–145.
 131. Barteau M.A., Madix R.J. Low-pressure oxidation mechanism and reactivity of propylene on Ag(110) and relation to gas-phase acidity. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983.

- V. 293. – P. 344–349.
132. Sachtler W.M.H. The mechanism of the catalytic oxidation of some organic molecules. // *Chem. Rev.* – 1970. – V. 4. – P. 27–52.
 133. Campbell C.T., Koel B.E. Chlorine promotion of selective ethylene oxidation over Ag(110): Kinetics and mechanism. // *J. Catal.* – 1985. – V. 92. – P. 272–283.
 134. Grant R.B., Lambert R.M. A single crystal study of the silver-catalysed selective oxidation and total oxidation of ethylene. // *J. Catal.* – 1985. – V. 92. – P. 364–375.
 135. Force E.L., Bell A.T. The relationship of adsorbed species observed by infrared spectroscopy to the mechanism of ethylene oxidation over silver. // *J. Catal.* – 1975. – V. 40. – P. 356–371.
 136. Kulkarni A., Bedolla-Pantoja M., Singh S., Lobo R.F., Mavrikakis M., Barteau M.A. Reactions of propylene oxide on supported silver catalysts: Insights into pathways limiting epoxidation selectivity. // *Top. Catal.* – 2012. – V. 55. – P. 3–12.
 137. Markovits I.E., Anthofer M.H., Kolding H., Cokoja M., Pöthing, Raba A., Herrmann W.A., Fehrmann R., and Kühn F.E. Efficient epoxidation of propene using molecular catalysts. // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – V. 4. – P. 3845–3849.
 138. Molina L.M., López M.J., Alonso J.A. Ab initio studies of propene epoxidation on oxidized silver surfaces. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 26546–26552.
 139. Zemichael F.W., Palermo A., Tikhov M.S., and Lambert R.M. Propene epoxidation over K-promoted Ag/CaCO₃ catalysts: the effect of metal particle size. // *Catal. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 93–98.
 140. Bravo-Suárez J.J., Bando K.K., Lu J., Haruta M., Fujitani T., and Oyama S.T. Transient technique for identification of true reaction intermediates: Hydroperoxide species in propylene epoxidation on gold/titanosilicate catalysts by X-ray absorption fine structure spectroscopy. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 1115–1123.
 141. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. // *Phys. Rev. B.* – 1964. – V. 136. – P. 864–871.
 142. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. // *Can. J. Phys.* – 1980. – V. 58. – P. 1200–1211.
 143. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic model. // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – P. 566–569.
 144. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
 145. Hammer B., Hansen L., Nørskov J. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 7413–7421.
 146. Zhao Y., and Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. P. 194101(1)–194101(18).

147. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – P. 8207–8215.
148. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., and Perdew J.P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 12129–12137.
149. Duanmu K., Truhlar D.G. Validation of methods for computational catalyst design: geometries, structures, and energies of neutral and charged silver clusters. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 9617–9626.
150. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
151. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 6158–6170.
152. Cramer C.J., Truhlar D.G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 10757–10816.
153. Pyykkö P. Relativistic effects in chemistry: more common than you thought. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2012. – V. 63. – P. 45–64.
154. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007, pp. 624.
155. Douglas M., Kroll N.M. Quantum electrodynamic corrections to the fine structure of helium. // *Ann. Phys.* – 1974. – V. 82. – P. 89–155.
156. Hess B.A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations. // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V. 32. – P. 756–763.
157. Hess B.A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. // *Phys. Rev. A.* – 1986. V. – 33. – P. 3742–3748.
158. Nakajima T. The Douglas–Kroll–Hess Approach. // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 385–402.
159. Faas S., Snijders J.G., Lenthe J.H., Baerends E.J. The ZORA formalism applied to the Dirac-Fock equation. // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 246. – P. 632–640.
160. 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.
161. Зайцевский А.В., ван Вюллен К., Титов А.В. Модель релятивистских псевдопотенциалов для сверхтяжелых элементов: приложения к исследованию химических свойств эка-ртути и эка-свина. // *Успехи химии.* – 2009. – Т. 78 – С. 1263–1272.
162. González-García N., Pu J., González-Lafort A., Lluch J.M., and Truhlar D.G. Searching for saddle points by using the nudged elastic band method: An implementation for gas-phase systems. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2006. – V. 2. –

- P. 895–904.
163. Cerjan C.J., and Miller W.H. On finding transition states. // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 75. – P. 2800–2806.
 164. 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.
 165. Yang R.G.P., and Yang W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – P. 4049–4050.
 166. 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.
 167. 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.
 168. Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A., and Head-Gordon M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 157. – P. 479–483.
 169. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – V. 181. – P. 1477–1489.
 170. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. // *J. Comput. Chem.* – 1982. – V. 3. – P. 214–218.
 171. Peterson K.A., Puzzarini C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. // *Theor. Chem. Acc.* – 2005. – V. 114. – P. 283–296.
 172. Simard B., Hackett P.A. The bond length of silver dimer. // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 186. – P. 415–422.
 173. Morse M.D. Clusters of transition-metal atoms. // *Chem. Rev.* – 1988. – V. 86. – P. 1049–1109.
 174. Smoes S., Mandy F., Auwera-Mahieu A.V., and Drowart J.D. Determination by the mass spectrometric knudsen cell method of the dissociation energies of the group IB chalcogenides. // *Bull. Soc. Chim. Belges.* – 1972. – V. 81. – P. 45–56.
 175. Ichino T., Gianola A.J., Andrews D.H., Lineberger W.C. Photoelectron spectroscopy of AuO⁻ and AuS⁻. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – P. 11307–11313.
 176. Fuentealba P., Preuss H., Stoll H., Von Szentpaly L. A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds. // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 89. – P. 418–422.
 177. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 82. – P. 270–283

178. Williams T.G., Wilson A.K. Importance of the quality of metal and ligand basis sets in transition metal species. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 054108(1)–054108(7).
179. Ланин С.Н., Полинская Ю.Г., Пичугина Д.А., Нгуен В., Белецкая А.В., 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. – V. 87. – P. 1531–1537.
180. Lord R.C., Venkateswarlu P. The Infrared spectra of propylene and propylene-d₆. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1953. – V. 43. – P. 1079–1085.
181. Lowe M.A., Alper J.S., Kawiecki R., and Stephens P.J. Scaled ab initio force fields for ethylene oxide and propylene oxide. // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90. – P. 41–50.
182. Creswell R.A., and Schwendeman R.H. Centrifugal distortion constants and structural parameters of methyl oxirane. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1986. – V. 90. – P. 295–301.
183. Li J., Zhai H.-J., Wang L.-S. Au₂₀: a tetrahedral cluster. // *Science.* – 2003. – V. 299. – P. 864–867.
184. Jackschath C., Rabin I., Schulze W. Electronic structures and related properties. electron impact ionization potentials of gold and silver clusters Me_n, n ≤ 22. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – P. 1200–1204.
185. Pereiro M., Baldomir D. Structure of small silver clusters and static response to an external electric field. // *Phys. Rev. A.* – 2007. – V. 75. – P. 33202(1)–33202(10).
186. Hammer B. and Norskov J.K.. Theoretical surface science and catalysis – calculations and concepts. // *Adv. Catal.* – 2000. – V. 45. – P. 71–129.
187. Montemore M.M., Madix R.J., Kaxiras E. How does nanoporous gold dissociate molecular oxygen? // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – P. 16636–16640.
188. Neumaier M., Olzmann M., Kiran B., Bowen K.H., Eichhorn B., Stokes S.T., Buonaugurio A., Burgert R., and Schnöckel. The reaction rates of O₂ 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 O₂ with metal atom clusters. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 3607–3616.
189. Pichugina D.A., Polynskaya Y.G., Kuz'menko N.E. Spin and structural features in oxygen dissociation on tetrahedral Ag₂₀ and Ag₁₉Au clusters. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 18033–18044.
190. Schmidt M., Masson A., Bréchnignac C. Oxygen and silver clusters: transition from chemisorption to oxidation. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 243401(1)–243401(4).
191. Joshi A.M., Delgass W.N., and Thomson K.T. Analysis of O₂ adsorption on binary-alloy clusters of gold: energetics and correlations. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 23373–23387.
192. Prestianni A., Martorana A., Labat F., Ciofini I., and Adamo C. Theoretical insights on O₂ and CO adsorption on neutral and positively charged gold clusters. // *J. Phys.*

Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 12240–12248.

193. Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova Shor E.A., Nasluzov V.A., Bukhtiyarov V.I., Rösch N. Interaction of silica-supported small silver clusters with molecular oxygen. A computational study. // *Surf. Sci.* – 2014. – V. 630. – P. 265–272.
194. Полинская Ю.Г., Пичугина Д.А., Белецкая А.В., Кузьменко Н.Е. Окисление пропилена на Ag_{20} . // *Кинетика и катализ.* – 2016. – Т. 57. – С. 190–196.
195. 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.