

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи



Пичугина Дарья Александровна

**Квантово-химическое моделирование активации
и превращений малых молекул на кластерах
и комплексах золота**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2016

Оглавление

Оглавление	2
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. Теоретические аспекты адсорбционных и каталитических процессов с участием атомных кластеров золота	14
1.1. Особенности описания молекулярных систем на основе соединений переходных металлов методом функционала плотности	14
1.2. Структура и свойства соединений золота в контексте теоретического описания.....	27
1.2.1. Моноядерные комплексы Au(I) и Au(III).	27
1.2.2. Кластеры Au _n L _m	29
1.2.3. Безлигандные кластеры золота в газовой фазе Au _n ^q (q=0, ±1).....	34
1.2.4. Биметаллические кластеры золота.	39
1.2.5. Нанесенные композиты Au/MgO(100) и Au/C(0001).....	45
1.3. Адсорбция и активация молекул на поверхности и кластерах золота	55
1.3.1. Общие принципы и концепции адсорбции молекул на поверхности металлов.....	55
1.3.2. Адсорбция H ₂	55
1.3.3. Адсорбция O ₂	60
1.3.4. Адсорбция углеводородов.....	65
1.3.5. Адсорбция серосодержащих соединений.	68
1.4. Прямой синтез H ₂ O ₂ на кластерах золота и золото-палладий.....	70
1.4.1. Механизм процесса и каталитические системы.....	70
1.4.2. Моделирование образования H ₂ O ₂ на модельных поверхностях и кластерах... ..	72
1.5. Золото как катализатор окисления и гидрирования углеводородов	81
1.5.1. Окисление метана соединениями золота: механизм и природа активных центров.	81
1.5.2. Селективность и активность миграции двойной связи в алкенах в присутствии соединений переходных металлов.	85
1.5.3. Наночастицы золота в селективном гидрировании непредельных соединений.....	88
1.6. Заключение к главе 1	91

Глава 2. Характеристика и параметры используемого подхода	95
2.1. Цель исследования и общая схема моделирования в кластерном подходе.....	95
2.2.1. Выбор функционала и способа описания релятивистских эффектов на примере Au, Au ₂ и Au _n (n=8, 10, 12, 20).	98
2.2.2. Расчет характеристик двухатомных молекул AuX (X=O, H, S, Ag, Ni, Pd).	102
2.2.3. Описание строения O ₂ , H ₂ , C _x H _y , CH ₃ SH, а также термодинамических и кинетических характеристик реакций с их участием.	103
2.3. Метод расчета энергии и параметры оптимизации геометрии участников реакции в кластерном подходе	108
2.4. Построение модели MgO(100) и параметры расчета в периодических условиях	109
2.5. Расчет структуры комплексов и кластеров золота.....	110
2.5.1. Комплексы Au(III) и Au(I).....	110
2.5.2. Лигандные кластерные соединения золота.	112
2.5.3. Кластеры Au _n (n=8, 10, 12, 20, 32).	114
2.5.4. Биметаллические кластеры Au _n Pd _m , Au _n Ni _m , Au _n Cu, Au _n Ag.	120
2.5.5. Нанесенные частицы Au/MgO, Au ₂ /MgO, Au ₁₂ /MgO.	126
2.6. Общее заключение к главе 2	136
Глава 3. Моделирование адсорбционных процессов	139
3.1. Влияние состава и заряда кластера золота на активацию молекулярного водорода... 139	
3.1.1. Цель и постановка задачи.....	139
3.1.2. Образование и строение комплексов Au ₈ H ₂ и HAu ₈ H.....	139
3.1.3. Взаимодействие H ₂ с 2D и 3D изомерами Au ₁₂	142
3.1.4. Взаимодействие H ₂ с тетраэдрическим кластером Au ₂₀	144
3.1.5. Структурные и зарядовые эффекты кластеров золота при адсорбции водорода. 145	
3.2. Взаимодействие O ₂ с кластерами золота.....	148
3.2.1. Цель и постановка задачи.....	148
3.2.2. Образование и строение комплексов Au ₈ O ₂ и OAu ₈ O.....	149
3.2.3. Взаимодействие O ₂ с Au _{8-x} Pd _x (x=1, 4, 7).	150
3.2.4. Структурный эффект в адсорбции O ₂ на кластерах золота (на примере Au ₂₀).154	
3.2.5. Взаимодействие кислорода с Au ₁₉ Ag.....	157
3.3. Влияние состава и заряда кластера золота на активацию углеводородов	161
3.3.1. Цель и постановка задачи.....	161
3.3.2. Взаимодействие кластеров золота с предельными углеводородами C _n H _{2n+2} (n=1÷8).....	161

3.3.3. Взаимодействие кластеров золота с алкенами $R-CH=CH_2$ ($R= -H, -C_4H_9, -C_6H_5$).....	167
3.3.4. Взаимодействие кластеров золота с алкинами $R-C\equiv CH$ ($R= -H, -C_4H_9, -C_6H_5$).....	169
3.4. Взаимодействие кластеров золота с органическими тиолами.....	171
3.4.1. Цель и постановка задачи.....	171
3.4.2. Взаимодействие RSH с Au_n ($n=1\div 5, 8, 20$) без разрыва связи S	172
3.4.3. Механизмы разрыва связи $S-H$ в комплексах $RSH-Au_n$ ($R=CH_3, n=1, 20$).....	176
3.4.4. Моделирование взаимодействия комплексов L -цистеин- Au_{10} с замещенными пиридинами.....	179
3.5. Механизм связывания аниона $[Au(CN)_2]^-$ с карбенами.....	183
3.6. Общее заключение к главе 3.....	186
Глава 4. Моделирование каталитических реакций с участием кластеров золота.....	190
4.1. Синтез H_2O_2 из водорода и кислорода.....	190
4.1.1. Постановка задачи.....	190
4.1.2. Образование H_2O_2 и H_2O на Au_n ($n=8, 20, 32$).....	191
4.1.3. Образование H_2O_2 и H_2O на $Au_{n-1}Pd$ ($n=8, 20, 32$) и $Au_4Pd_4, AuPd_8$	195
4.1.4. Анализ влияния строения активного центра кластеров золота и смешанных кластеров золота и палладия на стадии образования и диссоциации H_2O_2	200
4.2. Активация и функционализация метана соединениями золота.....	204
4.2.1. Постановка задачи.....	204
4.2.2. Первая стадия взаимодействия метана с аквахлоридными комплексами $[Au(H_2O)_xCl_{4-x}]^{x-1}$ ($x=0, 1, 2$).....	204
4.2.3. Влияние лиганда и заряда комплекса $Au(III)$ на кинетические и термодинамические параметры его реакции с метаном.....	210
4.2.4. Взаимодействие метана с $Au^I(acac), Au^{III}(acac)^{2+}$ и Au	212
4.2.5. Взаимодействие метана с кластерными соединениями золота на примере $Au_{18}(SCH_3)_{20}, [(AuPH_3)_3O]^+$ и Au_{20}	215
4.3. Золото как катализатор миграции двойной связи в алкенах.....	216
4.3.1. Постановка задачи.....	216
4.3.2. Изомеризация бутена.....	217
4.3.3. Аллильная изомеризация аллилбензола в присутствии Au и Au_4	222
4.3.4. Аллильная изомеризация аллилбензола в присутствии Au^- и Au^+	224
4.4. Селективное гидрирование C_2H_2 до C_2H_4 на Au_{12}	229
4.4.1. Постановка задачи.....	229

4.4.2. Соотношение энергий адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 как термодинамический фактор селективности парциального гидрирования C_2H_2	230
4.4.3. Расчет энергии активации в гидрировании $\mu-C_2H_{2(s)}$, $2\sigma-C_2H_{2(s)}$, $\pi-C_2H_{2(s)}$ на Au_{12} (3D).....	233
4.4.4. Сравнение золота с другими переходными металлами в селективном гидрировании C_2H_2	236
4.5. Заключение к главе 4.....	237
ВЫВОДЫ	240
БЛАГОДАРНОСТИ	242
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	243

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Основной задачей нанотехнологии является создание материалов с определенными свойствами [1-3], зависящими в первую очередь от дисперсности составляющих элементов, наночастиц. Получаемые современными химическими методами наночастицы характеризуются функцией распределения по размеру, при этом их состав и строение являются неопределенными [4, 5]. В результате достаточно сложно осуществить соотнесение наблюдаемых физико-химических свойств наноматериала с конкретным составом или структурой частицы. Следовательно, фундаментальный и практический интерес для нанотехнологии представляет изучение атомных кластеров строго определенного состава и строения.

Особое внимание среди атомных кластеров переходных металлов заслуживают кластеры золота. Химия золота имеет длительную историю и в настоящий момент является активной областью исследования [6–13]. Это обусловлено уникальными свойствами кластеров и наночастиц золота, в первую очередь каталитическими [14–23]. Открытие научной группой профессора М.Харуты [15, 23] низкотемпературных каталитических свойств этих частиц в окислении СО положило начало активному применению наночастиц золота в реакциях органического синтеза и нефтехимии. Несмотря на интенсивные научные исследования в этой области, активность гетерогенных катализаторов, содержащих наночастицы золота, долгое время не удавалось объяснить. Недавно было установлено, что наибольший вклад в активность подобных композитов вносят атомные кластеры, содержащие несколько атомов металла и формирующиеся на поверхности гетерогенного композита наряду с частицами более крупного размера [24, 30]. Так, окислению СО на Au_n/FeO_x способствуют частицы Au_{10} двухслойного строения [30].

Перспективное направление изучения строения и свойств атомных кластеров связано с применением методов квантовой химии [31-33]. Современные теоретические подходы обеспечивают получение широкого массива данных о реакционной способности частицы, строении интермедиатов реакции и переходных состояний, позволяют изучать структурные и размерные эффекты в химических превращениях с участием наночастиц. В то же время существует ряд нерешенных фундаментальных проблем, ограничивающих применение квантово-химических методов для исследования строения кластеров золота и механизма реакций с их участием [34-36]. В частности, важно определить оптимальный способ учета релятивистских эффектов при использовании теории функционала плотности, предложить методику выбора модели активного центра золотосодержащего катализатора, разработать подходы, позволяющие исследовать механизм реакций и строение соответствующих переходных состояний.

В научной литературе представлено несколько примеров моделирования химических и каталитических свойств кластеров золота методами квантовой химии. Однако так и не проведены систематические исследования влияния строения и заряда частиц золота на их химические свойства по отношению к молекулярному водороду, кислороду, углеводородами, органическим тиолам. Не установлен механизм и строение активного центра золотосодержащих композитов в ряде важных реакциях, таких как: прямой синтез H_2O_2 , селективное гидрирование алкинов, функционализация CN_4 . Представленная работа нацелена на исследование строения и свойств кластеров золота и позволяет в едином подходе на кластерных моделях активных центров описать активацию тестовых молекул и механизм каталитических реакций, представляющих интерес для нефтехимических и энергосберегающих технологий. Полученный массив данных позволит выстроить корреляцию состав – структура – свойство и осуществить прогнозирование свойств соединений золота.

Предметом исследования являются механизмы химических процессов, имеющих фундаментальный интерес и практическое применение в технологиях нефтехимии и энергосбережения:

1) *активационные и адсорбционные процессы с участием различных молекул:*

- молекулярный водород и кислород;
- углеводороды различного строения C_nH_{2n+2} , $R-CH=CH_2$, $R-C\equiv CH$ ($n=1\div 8$; $R= -H$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$, $-CH_2-C_6H_5$);
- органические тиолы RSH ($R= -C_nH_{2n+1}$, $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, производные фенилтерпидина и пиридин-имидазола);
- взаимодействие $Au(CN)_2^-$ с карбенами как моделями центров поверхности активированного угля (ключевая стадия промышленного выделения золота из растворов и пульп сорбционным методом);

2) *каталитические процессы:*

- прямой синтез H_2O_2 из водорода и кислорода;
- окисление углеводородов (на примере CH_4);
- изомеризация непредельных углеводородов (миграция двойной связи в $R-CH=CH_2$, $R= -C_2H_5$, $-CH_2-C_6H_5$);
- парциальное гидрирование непредельных соединений (на примере смеси $C_2H_2 + C_2H_4$).

Протекание указанных процессов рассмотрено в присутствии **следующих соединений золота**:

1) *комплексы золота (I) и (III)*: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{O}(\text{CO})_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2]^-$, $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{Au}(\text{acac})]$, $[\text{Au}(\text{acac})_2]^+$, $[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}-\text{NH}_2)_2]^+$, $[\text{AuY}_4]^-$, (*acac* – ацетилацетонат; $\text{Y} = -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{H}, -\text{CN}, -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{OCH}_3, -\text{SH}$);

2) *кластеры в газовой фазе*: Au_n^q ($n = 8, 10, 12, 20, 32$; $q=0, -1, +1$) плоского (2D) и объемного (3D) строения;

3) *биметаллические частицы*: Au_7Pd , Au_4Pd_4 , AuPd_7 , Au_{19}X ($\text{X}=\text{Ag}, \text{Pd}, \text{Cu}$);

4) *кластеры золота, стабилизированные лигандами*: $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{16}$, $[\text{Au}_3(\text{PH}_3)_6\text{O}]^+$;

5) *нанесенные композиты*: $\text{Au}_{12}(2\text{D})/\text{MgO}(100)$, $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}(100)$, $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}(100)_{\text{деф}}$.

Цель работы состоит в определении методом функционала плотности строения кластеров и комплексов золота, в изучении их химических свойств по отношению к малым молекулам H_2 , O_2 , C_xH_y , HSR , в моделировании каталитических реакций, таких как селективное гидрирование C_2H_2 , прямой синтез H_2O_2 , активация CH_4 в присутствии кластеров и комплексов золота, имеющих разный состав, структуру и заряд.

В диссертационной работе решались следующие **основные задачи**.

1. Установление строения комплексов золота, моно- и биметаллических кластеров золота в газовой фазе.

2. Определение координации кластера Au_{12} на регулярной и дефектной поверхности $\text{MgO}(100)$, определение влияние строения поверхности (на примере наличия кислородных вакансий) на структуру и заряд кластера.

3. Расчет физико-химических величин для реакций молекул (O_2 , H_2 , HSR , C_xH_y) с кластерами золота различного состава и строения. Установление механизма взаимодействия и определение взаимосвязи энергии связи в комплексе со строением и зарядом кластера.

4. Установление механизма взаимодействия аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с алифатическими и ароматическими карбенами $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$.

5. Расчет термодинамических и кинетических характеристик стадий прямого получения H_2O_2 из водорода и кислорода в присутствии Au_n и Au_{n-1}Pd ($n=2, 8, 20, 32$) с целью определения зависимости энергии активации стадий образования H_2O_2 и H_2O от строения кластеров.

6. Определение энергии активации разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в метане в присутствии комплексов и кластеров золота с целью поиска соединения золота, способного к активации метана.

7. Установление механизма селективного гидрирования C_2H_2 в присутствии C_2H_4 на Au_{12} , установление взаимосвязи между энергией связи ацетилена в адсорбированном комплексе с энергией активации первой стадии гидрирования.

8. Обобщение полученных теоретических данных и выработка методических основ, позволяющих исследовать строение, химические и каталитические свойства соединений золота методами квантовой химии, а также рекомендаций к направленному синтезу активных и селективных катализаторов и сорбентов.

Поставленные задачи решались методом теории функционала плотности (ТФП) с функционалом PBE [37] в кластерном подходе и в периодических условиях. В силу значительных релятивистских эффектов, расчеты были реализованы двумя методами: с использованием релятивистского осовного псевдопотенциала SBK [38] и в скалярно-релятивистском подходе с использованием гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта [39].

На защиту выносятся следующие положения:

– кластер Au_{12} характеризуется динамическим строением и может являться моделью активного центра частицы, структура которой легко изменится при активации реагента или химической реакции;

– допирование кластеров золота переходными металлами, а также их стабилизация на поверхности $MgO(111)$ сопровождается изменением строения кластера и возникновением заряженных центров;

– строение и заряд Au_n определяет реакционную способность частицы и механизм взаимодействия с водородом, кислородом и углеводородами;

– диссоциация S–H связи в органических тиолах на тетраэдрическом кластере Au_{20} , приводящая к образованию скрепочных связей $-SR-Au-SR-$ в $Au_n(SR)_m$, реализуется по эстафетному механизму;

– кластер $Au_{19}Pd$ способствует образованию H_2O_2 из H_2 и O_2 ;

– перспективными системами функционализации метана являются комплексы $[Au(H_2O)_2Cl_2]^+$ и $[Au(acac)]$;

– механизм [1,3]-сигматропного сдвига в аллилбензоле ($C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$) определяется зарядом атома золота;

– образование комплексов $\mu-C_2H_2Au_{12}$ на особых фрагментах кластера способствует гидрированию углеводорода.

Научная новизна

Для соединений золота проведено систематическое моделирование структурных и зарядовых эффектов в практически важных процессах: иммобилизации на MgO(111), во взаимодействии с H₂, O₂, углеводородами и органическими тиолами, в прямом синтезе H₂O₂, активации и функционализации C–H связи в метане, в селективном гидрировании C₂H₂ в присутствии C₂H₄ и изомеризации алкенов. Все процессы рассмотрены на молекулярном уровне с использованием ТФП. Впервые предсказан механизм некоторых процессов, уточнено строение активных центров золотосодержащих композитов.

Установлены центры координации кластера Au₁₂ (3D) и (2D) на регулярной и дефектной поверхности MgO(100), определено влияние носителя на структуру и электронные свойства кластера. Впервые определено влияние носителя, на примере Au₁₂/MgO, на селективность в адсорбции C₂H₂ по сравнению с C₂H₄.

Установлен механизм взаимодействия молекулярного водорода, кислорода и углеводородов различного строения с кластерами золота, найдена взаимосвязь энергии связи в комплексе со строением и зарядом кластера. Сопоставление рассчитанных данных с результатами газохроматографических исследований адсорбции углеводородов¹ на композите Au/Al₂O₃ позволило предсказать строение центра селективного связывания углеводородов определенного класса.

Впервые установлен «эстафетный» механизм разрыва связи S–H в органических тиолах, происходящий при взаимодействии двух молекул CH₃SH с тетраэдрическим кластером Au₂₀. Показана возможность применения квантово-химического моделирования для интерпретации результатов разделения замещенных пиридинов на золотосодержащих сорбентах в режиме обращенной жидкостной хроматографии². Полученная теоретическая информация о механизме взаимодействия кластеров золота с серосодержащими органическими веществами способствовала разработке новой методологии получения наночастиц золота методами координационной химии³.

Исследование взаимодействия аниона [Au(CN)₂]⁻ с карбенами показало необходимость наличия карбеновых центров для закрепления комплекса на поверхности активированного

¹ Экспериментальные исследования проведены в группе профессора **С.Н. Ланина** в лаборатории газовой хроматографии кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;

² Разделение проведено с.н.с., к.х.н. **И.А. Ананьевой**, лаборатория хроматографии, кафедра аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;

³ Синтетические методы получения наночастиц золота определенной архитектуры реализованы в группе д.х.н. **А.Г. Мажуги**, лаборатория биологически активных органических соединений, кафедра органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;

угля. Полученная информация способствовала разработке инновационных способов извлечения золота из растворов и пульп сорбционным методом⁴.

Впервые проведен систематический анализ влияния координационного числа атомов Au и Pd, образующих активный центр, на изменение энергии и энергетические барьеры стадий образования и диссоциации H_2O_2 , определяющих активность и селективность процесса. Детально проанализировано влияние строения и состава кластера на основные стадии получения H_2O_2 .

Проанализирована реакционная способность комплексов золота(I), золота(III) и кластеров в реакции активации C–H связи метана. Предложены механизм и катализаторы функционализации CH_4 . Полученные результаты нашли подтверждение при экспериментальном исследовании активации метана в химической системе Au-рутин⁵.

Впервые проведен систематический анализ влияния строения и свойств кластеров на энергию адсорбции C_2H_4 и C_2H_2 , установлено строение центров, обеспечивающих селективную адсорбцию C_2H_2 за счет образования μ -комплексов⁶. Показана зависимость связи углеводорода в предреакционном комплексе с энергией активации первой стадии гидрирования.

Практическая значимость работы

Выполненная работа является частью многолетних исследований по применению существующих теоретических подходов для исследования строения и химических свойств различных молекул, проводимых в лаборатории молекулярной спектроскопии МГУ имени М.В. Ломоносова.

Методы исследования, полученные соотношения, информация о механизмах реакций, строении активного центра использованы для объяснения результатов селективного гидрирования непредельных соединений⁶. Информация о механизме взаимодействия кластеров золота с серо-содержащими лигандами способствовала разработке инновационных синтетических подходов получения наночастиц золота методами металло-органической химии³ и созданию высокоэффективных сорбентов разделения замещенных пиридинов² [40]. Найденные механизмы активации C–H связи метана соединениями золота позволили объяснить сопряженное окисление метана⁵ в биомиметической системе

⁴ Совершенствование угольной технологии добычи золота в методе кучного выщелачивание проведено профессором **Н.В. Воробьевым-Десятовским**, ЗАО «Полиметалл инжиниринг».

⁵ Экспериментальные исследования активации метана в системе золото-рутин проведены сотрудниками отдела гомогенного катализа Института проблем Химической физики РАН, Черногоровка;

⁶ Полученные данные позволили объяснить строение активных центров золотосодержащих катализаторов в селективном гидрировании алкинов, каталитические эксперименты проведены с.н.с., к.х.н. **С.А. Николаевым**, кафедре химической кинетики Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Au(рутин)/CH₄/NADH/O₂/Fe(CN)₆³⁻ [41]. Полученные результаты моделирования адсорбции Au(CN)₂⁻ на активированном угле легли в основу химического метода, позволяющего повысить степень извлечения золота из руд, применяемого в ЗАО «Полиметалл»⁴ [42-44].

Полученные результаты использовались при создании учебных задач, которые включены в практикум по физической химии для студентов Химического факультета МГУ.

Личный вклад автора заключается в выборе темы и методов выполнения работы, планировании и разработке методик расчета, выполнении расчета, обработке полученных данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций и рекомендаций к использованию, в обеспечении условий для практического применения этих результатов. К личному вкладу автора можно отнести и подготовку кадров для проведения данного исследования, так как большинство соавторов публикаций по теме диссертации являются аспирантами и студентами, обучавшимися и выполнявшими научную работу под руководством автора. В тексте диссертации частично используются результаты, представленные в трех кандидатских диссертациях и десяти дипломных работах.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 97 печатных работ, в том числе 2 главы в монографиях, 29 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и тезисы докладов, представленных на международных и отечественных научных конференциях.

Основные результаты работы докладывались на Российских и международных конференциях: VIII, IX, X, XI, XII EuropaCat (2007 г., 2009 г., 2011 г., 2013 г., 2015 г.), 14th and 15th International conference on theoretical aspects of catalysis (2012 г., 2014 г.), XII International Conference on Nanostructured Materials (2014 г.), 9th European conference on computational chemistry (2013г.), 7th World congress on oxidation catalysis (2013г.), Faraday Discussion 162 «Fabrication, structure and reactivity of anchored nanoparticles» (2013 г.), XVI International congress on catalysis (ICC 2012 г.), 13th V.L. Fock meeting on quantum and computational chemistry (2012 г.), Faraday Discussion 152 «Gold» (2011 г.), Faraday Discussion 150 «Frontiers in Spectroscopy» (2011 г.), XIX International conference on organometallic chemistry (2011 г.), 14th European symposium on gas phase electron diffraction (2011 г.), Second Japanese-Russian young scientists conference on nano-materials and nano-technology (2010 г.), International conference on nanostructured materials (NANO-2010), 6th Nanoscience and

Nanotechnology conference (2010 г.), 13th International conference on theoretical aspects of catalysis (2010 г.), Second German-Russian seminar on catalysis «Bridging the gap between model and real catalysis» (2010 г.), VIII, IX International conference «Mechanisms of catalytic reactions» (2009 г., 2012 г.), 10th International symposium on heterogeneous catalysis (2008 г.), 2nd International IUPAC conference on green chemistry (2008 г.), Conference «Catalysis for Society» (2008 г.), International conference «Nanomeeting-2007», 8th International conference on fundamental and applied aspects of physical chemistry (2006 г.), 4th, 5th, 6th International conference on chemistry and chemical education (2008 г., 2010 г., 2012 г.), The 4th, 5th, 6th International conference on gold science, technology and its applications (2006 г., 2009 г., 2013 г.), II International conference «Highly-Organized catalytic systems» (2004 г.), XIV, XV Symposium «High resolution molecular spectroscopy» (2003 г., 2006 г.), Mark Vol'pin Memorial International symposium «Modern trends in organometallic and catalytic chemistry» (2003 г.), Международная конференция «Суперкомпьютерные дни в России 2015», II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (2013 г.), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2011 г.), Российский конгресс по катализу (2011 г.), Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Создание новых материалов для эксплуатации в экстремальных условиях» (2009 г.), XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2009 г.), Научно-практическая конференция «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции» (2009 г.), Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (2009 г.), Международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2009», III, IV, V Всероссийская конференция по наноматериалам (2009 г., 2011 г., 2013 г.), Международный форум по нанотехнологиям (2008 г., 2009 г., 2010г.), Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (2008 г.), Всероссийская школа конференция «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (2007 г.), Молодежная международная школа-конференция по инновационному развитию науки и техники (2006 г.), Научная конференция «Ломоносовские чтения», секции «Химия» и «Наномеханика» (2004 г., 2012 г., 2013 г.), XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXVII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (2003-2006 гг., 2009г.).

Глава 1. Теоретические аспекты адсорбционных и каталитических процессов с участием атомных кластеров золота

1.1. Особенности описания молекулярных систем на основе соединений переходных металлов методом функционала плотности

Значительный прогресс в разработке квантово-химических методов, программного обеспечения и развитие вычислительной техники обеспечили применение компьютерного моделирования в различных областях науки [45,46]. Особая актуальность связана с применением численных методов для исследования механизма каталитических реакций и строения активного центра катализатора. Данные, полученные в ходе теоретического моделирования, все чаще используются для создания новых каталитических систем [47-50]. Данный подход позволяет глубже понять особенности процессов образования веществ, установить влияние различных факторов на активность, селективность и стабильность катализаторов и тем самым внести значительный вклад в понимание каталитических процессов (Рисунок 1.1) [51].

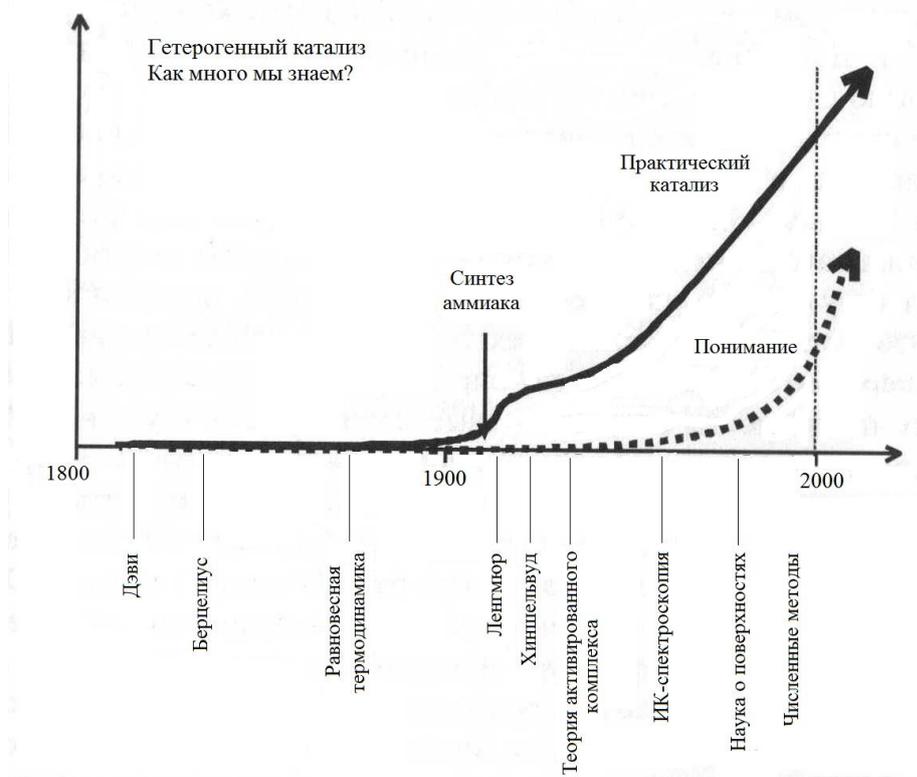


Рисунок 1.1. Вклад численных методов в понимание каталитических явлений [51].

Теоретическое моделирование гетерогенных систем в настоящее время представляет собой перспективный и многоплановый метод исследования и дает возможность не только получать конкретную информацию о механизме реакции, строении активного центра, но и осуществлять прогнозирование свойств катализаторов. Хорошо известен пример предсказания активности катализатора Co-Mo в синтезе аммиака исходя из рассчитанных значений энергии связи N_2 с поверхностями переходных металлов (метод ТФП RPBE с применением ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильта) [47].

Гетерогенный катализатор, чаще всего представляющий собой частицы металла, иммобилизованные на носителе, является сложным объектом для теоретического исследования в силу своей неоднородности. В первом приближении можно изучать свойства кластера металла, который моделирует активный центр, не принимая во внимание носитель и другие внешние факторы (Рисунок 1.2). Подобный кластерный подход заключается в исследовании механизма реакции на кластере определенного состава и строения в газовой фазе. Основным аспектом при этом является выбор модели кластера, которая должна адекватно отражать предполагаемый активный центр катализатора. Однако, взаимодействие кластера с носителем может вызывать изменение его структуры и/или электронных свойств. Непосредственное моделирование носителя разумно проводить с использованием периодических волновых функций [48]. Данный подход позволяет исследовать реакцию на протяженной поверхности металла. Выбор модели определяется морфологией гетерогенного катализатора, строением активного центра и типом поставленной задачи. Очевидно, что периодический подход наиболее трудоемок для вычислений и не всегда реализуется для определения переходного состояния.

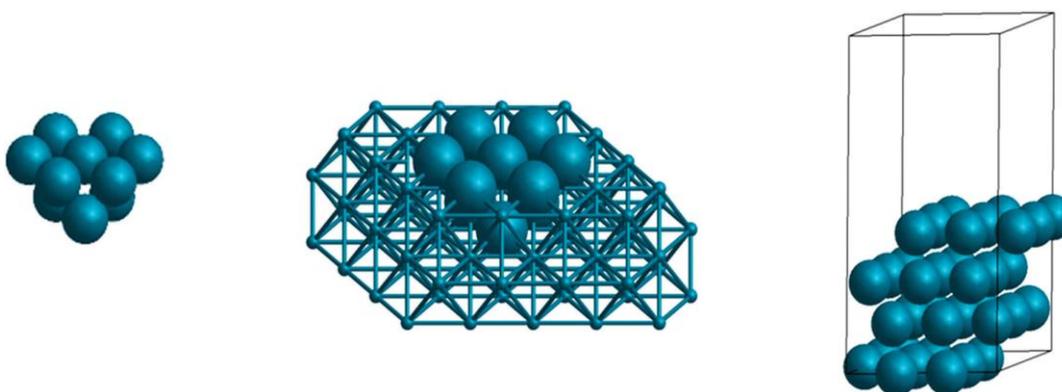


Рисунок 1.2. Модели частицы катализатора, имеющей грань (111): кластерная модель, кластер на носителе и периодическая модель [48].

Наиболее популярным квантово-химическим методом для исследования каталитических и адсорбционных свойств с участием переходных металлов является метод функционала плотности (ТФП) [48–50]. Он основан на теореме Хоэнберга и Кона, согласно которой свойства молекулы, в том числе и энергия, в основном электронном состоянии являются функционалом ее электронной плотности [52, 53]:

$$E=E[\rho(r)]. \quad (1.1)$$

Функционал электронной энергии имеет вид:

$$E[\rho]=T_e[\rho]+V_{en}[\rho]+J[\rho]+E_{xc}[\rho], \quad (1.2)$$

где $T_e[\rho]$ – кинетическая энергия невзаимодействующих электронов, $V_{en}[\rho]$ – потенциальная энергия взаимодействия ядер с электронами, $J[\rho]$ – энергия классического кулоновского отталкивания между электронами, $E_{xc}[\rho]$ – обменно-корреляционный функционал.

Обменно-корреляционный функционал можно представить как

$$E_{xc}[\rho]=E_x[\rho]+E_c[\rho], \quad (1.3)$$

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

Основы метода изложены в многочисленных монографиях, например [54]. Остановимся более подробно на типах приближенных обменно-корреляционных функционалов, выбор которых определяется свойствами исследуемой системы [55–56]. Например, функционал LDA [57, 58] успешно применяется для исследования строения поверхности и структуры молекул, но приводит к значительным ошибкам в значении энергии диссоциации двухатомных молекул, а также к завышению энергии связи реагентов с поверхностью металла [49].

Значительного улучшения в точности функционала удалось достичь при использовании градиентно-скорректированного приближения (GGA), реализованного в функционалах PBE [37], PW91 [59], PBEsol [60], RPBE [61] и др., в которых учтена зависимость E_{xc} от локального градиента электронной плотности. Для большинства соединений использование данного функционала приводит к достаточно точным результатам, в частности, он хорошо подходит для описания энергии основного состояния и геометрии молекулы, изучения реакций, протекающих на поверхности металлов. Тем не менее, к недостаткам функционалов GGA можно отнести не учет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, заниженное значение ширины запрещенной зоны и наличие SIE-ошибки, связанной с ненулевым взаимодействием электрона со своей собственной электронной плотностью [49]. Более сложные функционалы мета-GGA, например B98 [62], содержат вторые производные электронной плотности. Однако при расчете энергии адсорбции молекул на поверхности металлов [63] установлено, что усложнение функционала не приводит к систематическому улучшению результата.

Следующий класс функционалов представлен гибридными функционалами, в которых сохранена часть хартри-фоковского обменного члена. Наиболее распространенными функционалами такого типа являются B3LYP [64] и PBE0 [65]. Они позволяют улучшить воспроизведение некоторых свойств молекул, таких как энергия атомизации, длина связи и частота колебаний [66]. Однако, использование гибридных функционалов требует значительно больших затрат вычислительных ресурсов, чем функционалов GGA. Дважды гибридные функционалы, в которых задействованы занятые и незанятые спин-орбитали, позволяют учитывать энергию корреляции аналогично методам волновой функции [67], но такие функционалы пока не нашли широкого применения ввиду их высокой ресурсоемкости.

Определению типа функционала, который позволяет наиболее точно рассчитать характеристики переходных металлов, посвящено некоторое количество обзорных и оригинальных работ [68–96]. Результат тестирования различных функционалов для атомов, молекул и поверхностей переходных металлов представлен в Таблицах 1.1А и 1.1Б. Рекомендации функционала и соответствующая точность даны исходя из сравнения рассчитанных значений энергии переходов в возбужденные состояния, частот колебаний, равновесных расстояний, дипольных моментов, параметров кристаллической решетки, потенциала ионизации, изменения энергий в реакциях, энтальпии реакции с величинами, определенными экспериментальными методами или рассчитанными более сложными квантово-химическими методами. Видно, что при исследовании строения соединений переходных металлов рекомендуется функционал PBE, в то время как оценку термодимических данных рекомендуется проводить с помощью функционала B3LYP. Данные функционалы хорошо зарекомендовали себя и при исследовании свойств поверхности переходных металлов. Следует отметить, что точность функционалов в описании экспериментальных величин сильно изменяется в зависимости от объекта исследования и используемого типа базисного набора.

Основное электронное состояние соединений переходных металлов часто имеет высоко-спиновую мультиплетность или близкорасположенное электронное состояние другой мультиплетности. В таком случае расчет в рамках стандартного варианта ТФП может приводить к неправильным результатам, так как метод является однодетерминантным. Применение неограниченного варианта ТФП (спин-поляризованного) позволят частично принять во внимание эти проблемы [97, 98].

Таблица 1.1А. Тестирование различных функционалов для описания характеристик соединений переходных 3d металлов (X). (D_e – энергия диссоциации, w_e – частота колебаний, R_e – равновесное межатомное расстояние, d – дипольный момент, ΔE – изменение энергии в реакции, E_{exc} – энергия s/d переходов, I – потенциал ионизации, $\Delta_f H$ – энтальпия образования, E_b – энергия связи, Δ_{err} – предполагаемая точность функционала). Таблица построена по данным работ [69–89].

Система	Свойство	Рекомендованные функционалы	Δ_{err}	Ссылка
X	E_{exc}	B3LYP	10÷12 ккал/моль	[69]
		PBE, BP86, LSDA	14 ÷17 ккал/моль	[69]
X⁺	E_{exc}	SLYP, PBE, BP86, PBELYP, PW91	2.8 ÷3.7 ккал/моль	[70]
X₂	D_e, w_e, R_e	BLYP, BP86	19÷30 ккал/моль	[71]
X₂ (X= Zr, V, Cr, Mo, Ni, Cu, Ag)	D_e	G96LYP, BLYP, B97–1	5 ккал/моль	[75]
XY (X=Sc÷Zn; Y= H, C, N, O, F, S, Cl)	D_e, I, R_e	B3LYP, PBE0	13 ккал/моль	[72]
XY (X=Ag, Au, Cu; Y = H, O, S)	D_e, w_e, R_e	BPW91	10-16%	[73]
AgY (Y=H, F, Cl, Br, I)	D_e, w_e, R_e	BP86, GP86	4 ккал/моль	[74]
XY (X= Cr, Mo, W; Y= C, N, O)	R_e, w_e, d	BP86	0.03 Å, 34 см ⁻¹ , 0.629 D	[76]
Zn₂	D_e	MPW1K, M05–2X, PWB6K	2÷18 ккал/моль	[77]
ZnNe, ZnAr, ZnKr	D_e	B97–1, M05–2X, PWB6K	2÷18 ккал/моль	[77]
XH_n, XH_n⁺ (X=Sc÷Cu)	I	BMK	3 ккал/моль	[78]
X(CO)_n (X=Cr, Fe, Ni) n=4÷6	D_e	BP86	4 ккал/моль	[79]
(XO₂)_n (X = Ti, Zr, Hf) (XO₃)_n (X = Cr, Mo, W); n=1÷4	ΔE	PBE0	2 ккал/моль	[80]
XO₆ (X = Cr, Mo, W) X₂O₆ (X = Cr, W)	I	BP86	6 ккал/моль	[81]
XY_n (X=Sc÷Zn; Y=O, Cl, S, H)	$\Delta_f H$	B3LYP	5÷22 ккал/моль	[82]
MoO ₂ , MoO ₃	$\Delta_f H$	TPSS, PW91, PBE, M05	0.5÷1.2 ккал/моль	[83]
ZnY (Y= H, NH ₃ , O, OH, H ₂ O, S, SCH ₃)	E_b, R_e, d	M05-2X, PW6B95, B97–2	4, 0.01 Å, 0.2 D	[84]
PdCO, Pd₂CO	E_b, R_e, d	O3LYP, OLYP, PW6B95	2÷3%	[85]
(AuCO)^q (q=±1, 0)	R_e, D_e, w_e	B3LYP	0.07 Å, 8 ккал/моль, 53 см ⁻¹	[86]
X–L_n	R	PBE0	0.02 Å	[87]
Fe^{II}L₆, Fe^{III}L₆	ΔE	RPBE	13 ккал/моль	[88]
Ag_n, Ag_n⁺, Ag_n⁻ (n<5)	I, w_e, R	PBE0	6 ккал/моль, 10 см ⁻¹ , 0.05 Å	[89]

Таблица 1.1Б. Тестирование различных функционалов для описания характеристик поверхностей переходных 3d металлов (X) (E_b – энергия связи, E_a – энергия активации, a – параметр кристаллической решетки, ΔE – изменение энергии в реакции, Δ_{err} – предполагаемая точность функционала). Таблица построена по данным работ [90–96].

Система	Свойство	Рекомендованные функционалы	Δ_{err}	Ссылка
X + C _x H _y (X=Pt, Pd)	E_b	LSDA	25 ккал/моль	[90]
Pd + CH ₃ Cl	ΔE	X3LYP, RPBE, B3LYP, RevPBE, BLYP	2÷4 ккал/моль	[91]
Pd + CH ₄	ΔE , E_a	VS98, TPSSh	< 2 ккал/моль	[92]
Pd(110) + Y (Y=CO, O ₂ , CO ₂)	E_b	RPBE, PBE	7 – 14 ккал/моль	[93]
X(111) + CO (X= Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag)	E_b	HSE	20%	[94]
X + Y X= Rh(100), Ni(100), Pd(100), Pd(111); Y = O, CO, NO	E_b	RPBE, RevPBE	18%	[68]
Cu(111), Rh(111), Pd(111), Ag(111)	a	AM05, PBEsol	0.02 Å	[95, 96]

Релятивистские эффекты вносят существенный вклад в свойства соединений некоторых апереходных металлов [68]. Нерелятивистская квантовая механика в случае атомов тяжелых элементов приводит к неверному описанию величин радиуса атома, энергии ионизации, а также энергии химической связи. Одним из критериев необходимости учета релятивистских поправок служит отношение релятивистского атомного радиуса к нерелятивистскому, рассчитанному для атомов с порядковым номером в Периодической системе Z (Рисунок 1.3) [34]. Видно, что учитывать подобные эффекты необходимо для соединений, содержащих атомы $Z > 70$. Среди элементов с порядковыми номерами до 90 максимальные релятивистские эффекты характерны для золота.

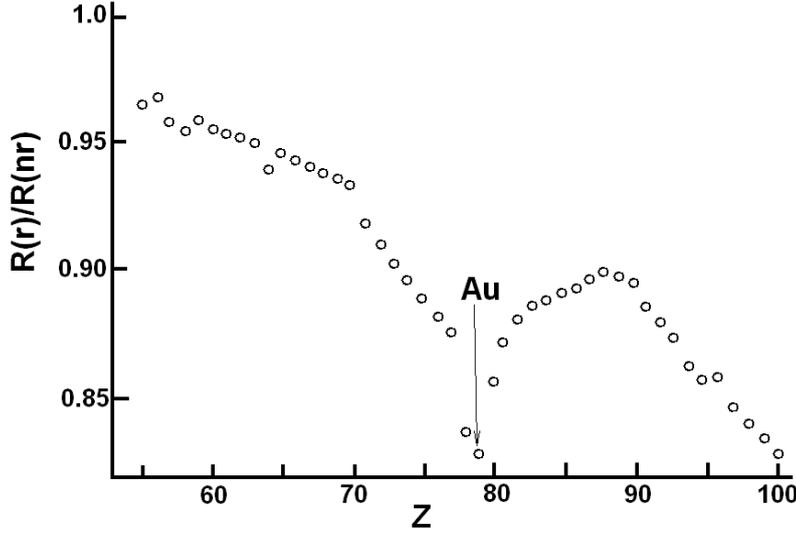


Рисунок 1.3. Релятивистское сжатие для $6s$ -орбиталей (r_p/r_{nr}) тяжелых элементов с функцией атомным номером $Z > 50$. [34]

Аналогом уравнения Шредингера для свободной частицы в релятивистской квантовой механике является уравнение Дирака [99, 100]:

$$H_D \psi = E \psi, \quad (1.4)$$

Гамильтониан Дирака:

$$H_D = c \sum_{j=1}^3 a_j p_j + c^2 \beta, \quad (1.5)$$

$$a_j = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma_j \\ 0 & 0 & 0 \\ \sigma_j & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$j=x,y,z,$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

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

При расчете n -электронной системы используют гамильтонианы Дирака-Кулона (H_{DC}) или Дирака-Кулона-Брейта (H_{DCB}), учитывающие кулоновское и магнитное взаимодействия между частицами:

$$H_{DC}^{np} = \sum_j H_D(j) + \sum_{j>k} g_{jk}^{G,np}, \quad (1.6)$$

$$H_{DCB}^{np} = H_{DC} + \sum_{j>k} (g_{jk}^{B,np}). \quad (1.7)$$

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

Для совместимости уравнения Дирака с релятивистским соотношением, связывающим энергию и импульс, релятивистская волновая функция свободной частицы должна представлять собой биспинор:

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_L \\ \varphi_S \end{pmatrix}, \quad (1.8)$$

$$\varphi_L = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}, \quad \varphi_S = \begin{pmatrix} \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix},$$

где φ_L и φ_S – большая и малая компоненты биспинора соответственно.

Волновая функция системы, состоящей из n электронов, является 2^n компонентной величиной:

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi_{LL\dots L} \\ \varphi_{LL\dots S} \\ \dots \\ \varphi_{SS\dots S} \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

Для определения релятивистских поправок проводят ряд преобразований гамильтониана и спиноров так, чтобы гамильтониан можно было представить в форме, удобной для построения теории возмущений с параметрами малости $\lambda=c^{-2}$: Это позволяет определить выражение для релятивистской поправки к энергии, например для свободной частицы:

$$E_1 = \frac{1}{4} \langle \psi'_{0L} | (\sigma, p)(V - E_0)(\sigma, p) | \psi'_{0L} \rangle, \quad (1.10)$$

где $V = -\varphi$; φ – скалярный потенциал. Поправку E_1 можно представить в виде суммы двух слагаемых E_{SC} (описывает скалярные релятивистские эффекты) и E_{SO} (описывает спин-орбитальное взаимодействие). Решение основного уравнения (4) проводится методом МОЛКАО, при этом для большой и малой компоненты спинора строят отдельные линейные комбинации:

$$\psi_L = \sum C_{LK} \xi_{LK}, \quad \psi_S = \sum C_{SK} \xi_{SK} \quad (1.11)$$

ξ_{LK} и ξ_{SK} – базисные наборы спиноров Паули.

Приближенные решения уравнений Дирака-Кулона (Брейта) могут быть найдены релятивистским аналогом метода Хартри-Фока. Для построения оператора Фока на каждой последующей итерации на пути самосогласования отбираются молекулярные спиноры, соответствующие решению с «положительными энергиями». Для учета электронной корреляции разработаны релятивистские аналоги методов КВ и методов теории возмущения. Однако данные подходы слабо подходят для расчета соединений металлов, содержащих более трех атомов, ввиду высоких численных затрат. Чаще всего описание релятивистских эффектов проводят в скалярно-релятивистском приближении, приближении Паули, или методом основных псевдопотенциалов [99].

В гамильтониане можно выделить части, зависящие и не зависящие от спина [39]:

$$(\hat{H}_{sc} + \hat{H}_{so})\hat{\psi} = E\hat{S}\hat{\psi}, \quad (1.12)$$

где $\hat{\psi}$ – преобразованный спинор, в котором малая компонента заменена «псевдобольшой», \hat{H}_{sc} – релятивистский оператор, независящий от спина, \hat{H}_{so} – оператор спин-орбитального взаимодействия,

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{p^2}{4c^2} \end{pmatrix}.$$

Пренебрежение оператором \hat{H}_{so} лежит в основе *скалярно-релятивистского приближения*:

$$\hat{H}_{sc}\hat{\psi} = E\hat{S}\hat{\psi}. \quad (1.13)$$

Использование данного приближения позволяет значительно упростить решаемую задачу.

Точность квантово-химического расчета во многом определяется выбором *базисного набора*. В качестве базисных функций для описания атомных орбиталей могут использоваться функции слэтеровского или гауссового типов [54]. Базисные наборы, состоящие из функций слэтеровского типа, в настоящее время не находят широкого применения, так как для достижения высокой точности расчета необходим учет большого числа функций. Такой подход сопровождается увеличением ресурсоемкости. Поэтому чаще используют функции гауссового типа. Распространенной практикой является описание одной атомной орбитали не одной функцией гауссового типа, а их линейной комбинацией. Такую комбинацию называют сжатой гауссовой функцией. За счет варьирования коэффициентов сжатия и экспонент, а также за счет возможности описания одной атомной орбитали несколькими сжатыми гауссовыми функциями возможно построение большого числа базисных наборов.

Базисный набор возможно дополнить диффузными функциями и поляризационными функциями (добавление р-функций для водорода, функций d-типа для атомов р-элементов и т.д.). Особую популярность заслужили корреляционно-согласованные базисные наборы (с-рVxZ), предложенные Даннингом [101]. Подобные базисные наборы систематически сходятся к полному базисному набору и хорошо описывают энергию электронной корреляции.

Подбор наиболее подходящего базиса осуществляется исходя из свойств исследуемого соединения, типа решаемой задачи и требуемого уровня точности. Использование базисного набора, разработанного в [102], позволяет избавиться от проблемы влияния типа и размера базиса на вычисляемые свойства. Данные базисные функции представляют собой решения интегрально-дифференциальных уравнений, возникающих из вариационной задачи. Подход заключается в возможности аппроксимации базисных функций любого атома до любой желаемой точности с использованием гауссовых функций с общей схемой сжатия. Базисный набор для атома состоит из минимального набора Хартри-Фоковских функций, функций для описания низколежащих возбужденных состояний и функций для описания электронной корреляции.

Ускорение расчетов энергии и ее первых производных по координатам ядер возможно при использовании приближенного разложения электронной плотности по вспомогательному базису [102, 103]. При трёхмерном численном интегрировании обменно-корреляционных составляющих оказалось возможным применить сетки большего размера с использованием оптимальных квадратурных формул для сферы высоких порядков [102].

Для описания больших систем, включающих носитель в каталитических системах, методами квантовой химии возможно использование подхода с периодическими граничными условиями [104, 105]. В данном подходе появляется возможность описывать периодические системы, обладающие трансляционной симметрией. В этом случае необходим учет трансляционной симметрии в волновой функции.

Теорема Блоха утверждает, что при движении электрона в трехмерном периодическом потенциале волновая функция электрона, обладающая трансляционными свойствами и являющаяся собственной функцией одноэлектронного гамильтониана с трансляционно-симметричной потенциально энергией, имеет вид:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_k(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

где $u_k(\mathbf{r})$ – периодическая функция.

Кристаллические орбитали ($\phi_k(\mathbf{r})$) являются аналогами молекулярных орбиталей, и строятся из функций Блоха:

$$\varphi_k(r) = \sum_j c_j(k) \phi_{kj}(r) \quad (1.15)$$

Вследствие трансляционной симметрии волновые функции электронов в кристалле оказываются зависимыми от волновых векторов (k), принимающие дискретные, разрешенные значения. Пространство волновых векторов называется обратным пространством. В обратном пространстве можно выделить наименьшую область, размножением которой элементами симметрии, можно построить все обратное пространство. Эта область называется зоной Бриллюэна. Запрещенные величины k -векторов определяются симметрией кристалла, а их совокупность называется запрещенной зоной. Таким образом, в отличие от кластерного подхода в данном приближении необходимо решать уравнения Шредингера для каждого разрешенного вектора k [106], а волновые функции подчиняются граничным условиям и тождественно равны на противоположных гранях элементарной ячейки. Часто, чтобы ускорить расчет, рассматривают не набор k -точек, а проводят расчет в высокосимметричных точках, например в Γ -точке, в которой набор k -точек равен $1 \times 1 \times 1$.

Электронные свойства твердых тел сильно зависят от их состава и характера химической связи. Данный факт влияет на выбор базисного набора. Для атомных и молекулярных кристаллов, характеризующиеся слабым перекрытием граничных орбиталей и сохранением специфики валентных электронов, в качестве периодических функций целесообразно использовать атомные базисные функции и применять приближение ЛКАО. Ускорение расчета возможно за счет ускорения в расчете Кулоновского потенциала. Следовательно, мы получаем ускорение в расчете обменной части Хартри-Фока.

Если связь валентных электронов с остовом системы слабая, то утрачивается атомная специфика. В этом случае валентные электроны в первом приближении можно описывать плоскими волнами, слабо модифицированными периодическим потенциалом решетки. Согласно работе [107], математически и численно плоско-волновой формализм [108] является наиболее простым и естественным при описании кристаллов. В расчетах мы используем не весь возможный набор плоских волн, а лишь некоторую часть с кинетической энергией ниже заданного предела – «пороговой энергии», который в англоязычной литературе называют *cut-off energy*, что позволяет контролировать полноту базисного набора.

На сегодняшний день существует большое количество разновидностей плоских волн. Плоские волны – точные собственные функции задачи об однородном электронном газе. Поэтому разложение одноэлектронных функций $\phi_k(\mathbf{r})$ по плоским волнам для металлов, где распределение валентной электронной плотности почти однородно, выглядит естественно. С

математической точки зрения плоские волны формируют полный базисный набор, поэтому при увеличении числа базисных функций точность решения одноэлектронных уравнений будет увеличиваться, однако сходимость метода очень медленная.

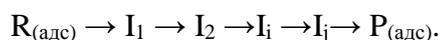
Базис из плоских волн всегда используют вместе с псевдопотенциалами для обеспечения безузлового представления валентных электронов. Существуют псевдопотенциалы, сохраняющие нормировку [107] и ультрамягкие псевдопотенциалы [109] для описания валентных электронов в расчетах твердого тела. Псевдопотенциалы, сохраняющие нормировку, удовлетворяют следующим условиям: псевдоволновая функция гладкая, не содержит узлов; псевдоволновая функция непрерывна и дважды дифференцируема; заряды, сосредоточенные внутри сферы с радиусом, равным радиусу обрезания, совпадают для полной волновой и псевдоволновой функций; собственные значения псевдоволновой функции и полной волновой функции совпадают.

Особенностью ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля является ослабление условия сохранения нормировки. Псевдоволновая функция настолько сглажена, что «пороговая энергия» значительно уменьшается. Получающийся в результате недостаток заряда компенсируется введением присоединенных атомно-центровых зарядов. Присоединенные заряды определяются как разность между полной волновой функцией и псевдоволновой. Радиус обрезания псевдопотенциала не зависит от максимума волновой функции, а выбирается на половине расстояния между ближайшими соседями [110]. «Пороговая энергия», соответствующая ультрамягким псевдопотенциалам, значительно ниже, чем в случае псевдопотенциалов, сохраняющих нормировку. Следовательно, использование ультрамягких псевдопотенциалов значительно сокращает время расчета по сравнению с псевдопотенциалами, сохраняющими нормировку, но вместе с тем может отрицательно сказаться на точности расчета.

Расчет в периодических граничных условиях реализован в программах CASTEP, VASP и др. Расчет твердого тела в периодических граничных условиях с использованием базиса из плоских волн имеет ряд преимуществ: (i) простой контроль сходимости базисного набора; удобно следить за величиной полной энергии системы как функции от «пороговой энергии»; (ii) простой переход из реального пространства, где матрица потенциальной энергии имеет диагональный вид, в обратное пространство импульсов, где матрица кинетической энергии диагональна; (iii) расчет сил Хельманна-Фейнмана, действующих на атомы; (iv) отсутствует ошибка суперпозиции базисного набора, в то время как при расчете с использованием локального базисного набора данную ошибку необходимо принимать во внимание.

Квантово-химическое описание реакции. Для расчета энергии активации химической реакции на основе квантово-химических данных процесс представляют на молекулярном уровне. В теории активированного комплекса химическая реакция рассматривается как изменение координат атомов молекулярной системы при движении по ППЭ вдоль координаты реакции от стационарной точки, соответствующей исходной молекуле (R), к точке, соответствующей молекуле продукта (P) через седловую точку, представляющую активированный комплекс или переходное состояние (ПС) [111, 112]. Полное сканирование ППЭ с целью выявления глобального минимума сопряжено с высокими затратами вычислительных ресурсов. Принятым на сегодняшний день способом решения этой проблемы является проведение оптимизации некоторого количества конфигураций исследуемых систем. Исходное расположение атомов задается на основании экспериментальных данных и накопленных знаний о свойствах, в частности, строении похожих систем, а также исходя из предполагаемых механизмов реакции.

Многостадийная каталитическая реакция рассматривается как совокупность элементарных стадий, включающих взаимодействие молекул реагента с активным центром $R_{(адс)}$, многочисленные промежуточные стадии, проходящие через возможные интермедиаты I_i и распад образующего комплекса продукт-активный центр ($P_{(адс)}$):



Расчет энергии ПС и I_i (с учетом энергии нулевых колебаний) для отдельной стадии превращения I_i позволяет определить энергию активации:

$$E_a = E(ПС) - E(I_i). \quad (1.16)$$

Очевидно, что точность расчета энергии активации определяется правильностью установленной структуры I_i и ПС. Если для определения структуры молекулярных комплексов разработаны алгоритмы оптимизации энергии и спуска в стационарную точку ППЭ, то задача поиска структуры ПС является сложной и неоднозначной. Предположить строение ПС можно на основе известных классификаций, например ранние и поздние переходные состояния [113, 114].

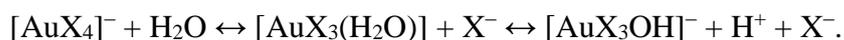
В некоторых случаях структуру ПС можно определить на основе геометрии промежуточных комплексов, соответствующих превращению исходного вещества в продукты. Похожий алгоритм заложен в основу методов двойного конца (double-ended string methods) [115]. Для уточнения строения ПС также применяют синхронный транзит (QST2, QST3) [116], градиентный метод [117] и др. Достаточно эффективным оказался метод перехода к дополнительным внутренним координатам (IRC) [118], представляющими собой совокупность определенных геометрических параметров молекулы (межатомное расстояние, валентные и двухгранные углы).

1.2. Структура и свойства соединений золота в контексте теоретического описания

1.2.1. Моноядерные комплексы Au(I) и Au(III). Химия золота представлена соединениями комплексного типа, в которых металл имеет степень окисления +1, +2, +3 и +5, а также кластерными соединениями [119]. Степень окисления +2 была зафиксирована в неустойчивых соединениях, образующихся при окислительно-восстановительных реакциях с участием комплексы Au^I и Au^{III} [120], которые являются наиболее устойчивыми.

Ион Au⁺ имеет электронную конфигурацию, соответствующую заполненной электронной оболочке [Xe]4f¹⁴5d¹⁰, поэтому комплексы золота (I) диамагнитны. В отличие от соединений меди (I) и серебра (I), для которых характерно координационное число (к.ч.) четыре, линейные комплексы Au^I обычно двухкоординационны. Из существующих в водном растворе комплексов одновалентного золота наиболее интересными являются [Au(CN)₂]⁻, [AuCl₂]⁻ и комплекс с тиосульфатом [121]. Известны так же комплексы с замещенными фосфинами, арсинами и сульфидами, а также карбонильные соединения [119]. Аурированные соли аммония [(AuL)_nNR_{4-n}]⁺ (n=1÷4) являются примерами комплексов Au^I с азот-содержащими лигандами [120]. Многие комплексы Au^I явились объектом теоретических исследований [34, 35].

Наиболее характерная степень окисления для золота в соединениях является +3. Это в первую очередь связано с небольшим значением второго и третьего потенциала ионизации атома (20.5 эВ и 30.1 эВ) [122]. Все известные анионные комплексы [AuX₄]⁻ (X= -Cl, -Br, -I, -N, -CN, -NH₂) имеют четырехкоординированную плоско-квадратную конфигурацию. Растворимые в воде ионы [AuX₄]⁻ (X=Cl, Br) гидролизуются с образованием аквакомплексов:



Теоретическое исследование галогенидных комплексов установило, что связи металл-лиганд в значительной степени ковалентные [123]. Степень ковалентности, обусловленной σ-связыванием, возрастает в направлении от фторидных к иодидным комплексам. В плоско-квадратных комплексах σ-связи образуются с участием 5d_{x²-y²}6s6p_x6p_y- гибридных орбиталей металла.

Особый интерес представляют комплексы золота(III) с хелатными азотными и серо-содержащими лигандами (**1-5**, Рисунок 1.4). Несмотря на низкое сродство кислорода к благородным металлам, известны гидроксо-, алкокси- (C_nH_{2n+2}O-, C₆H₅O-) и оксо- (OO-) комплексы, которые привлекают интерес благодаря участию в каталитических и биохимических процессах.

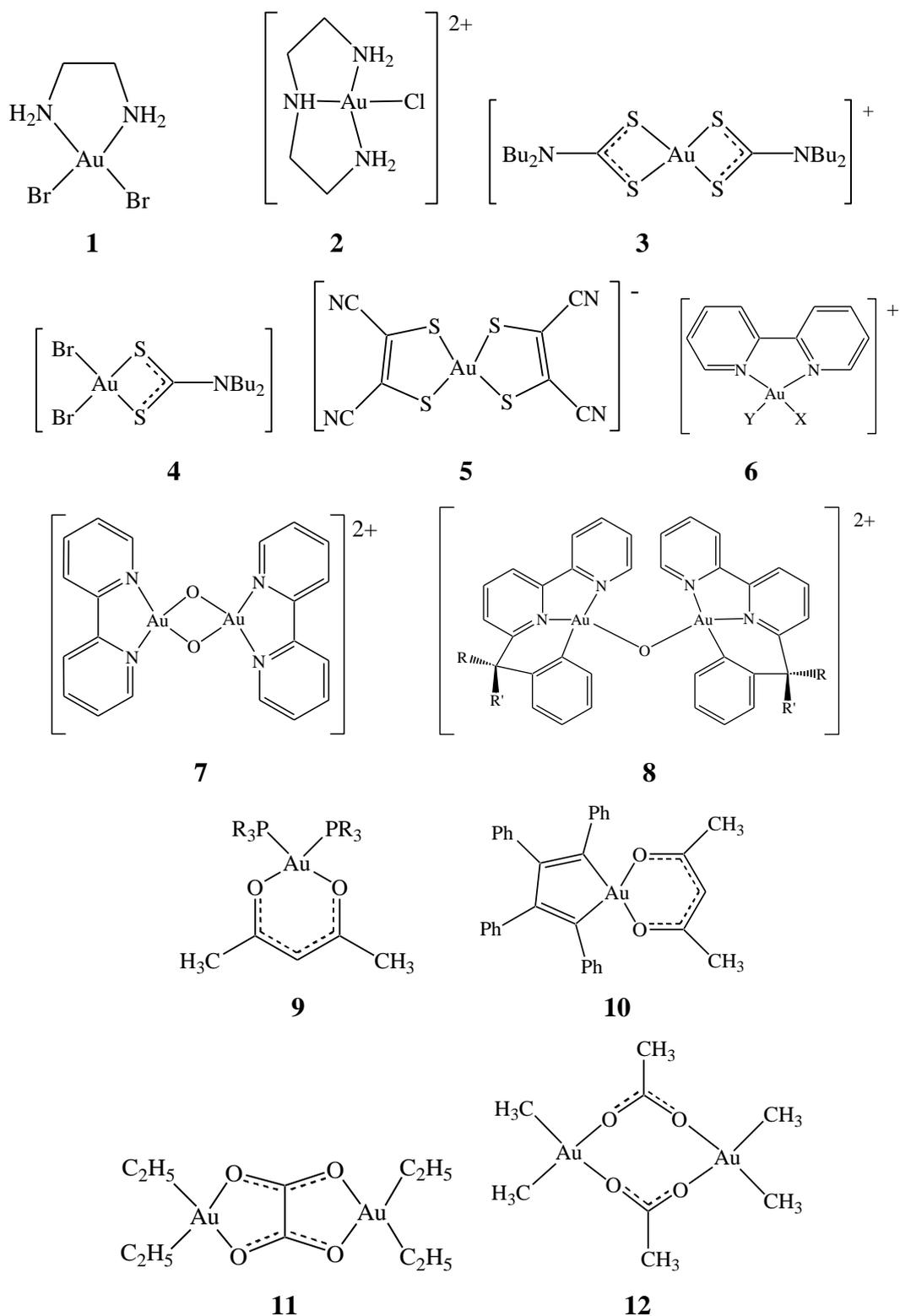


Рисунок 1.4. Примеры комплексов Au^{III} с хелатными азот- и серо- и кислородсодержащими лигандами ($\text{Bu}=\text{C}_4\text{H}_9$). $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{X})(\text{Y})]^-$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{OH}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{OH}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{AcO}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{OCH}_3$). Ацетилацетонатные комплексы Au^{I} и Au^{III} .

В отличие от комплексов Au^{I} с кислородом, имеющих в составе PR_3 -группу, большинство оксо-производных Au^{III} представляют собой органометаллические комплексы или димеры: $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{X})(\text{Y})][\text{PF}_6]$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{OH}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{OH}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{AcO}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{OCH}_3$) и $[\text{Au}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-O})_2][\text{PF}_6]_2$ (**6-8**) [124–126].

Универсальным реагентом для синтеза координационных соединений золота являются ацетилацетонатные комплексы (*acac*) (**9-12**, Рисунок 1.4), легко реагирующие с кислотами Льюиса и вступающие в реакции электрофильного замещения [127]. Так, в результате замещения одного или двух метиленовых атомов водорода в $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ на одну или две группы AuPPh_3 образуются метильные комплексы [128, 129]. Комплексы $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$, $[\text{Au}(\text{CH}_3)_3(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{CH}_3)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2]^-$ устойчивы в водной среде: связь $\text{Au}-\text{CH}_3$ не подвергается гидролизу в воде, что является термодинамической предпосылкой для возможности проведения активации метана в водном растворе ацетилацетонатными комплексами.

1.2.2. Кластеры Au_nL_m . Химия кластерных соединений золота имеет длительную историю и в настоящий момент является активной областью исследования [6, 17, 25, 130]. Это обусловлено инновационными химическими методиками синтеза, которые в сочетании с физико-химическими и квантово-химическими методами, способствовали получению и определению строения кластеров золота, стабилизированных тиолатами [6, 131], производными фосфина [132–137], селенольными [138–140] и ацетиленовыми [141, 142] лигандами. Существенный прогресс в понимание строения этих соединений внесли исследования, выполненные ТФП [7, 131]. Например, строение кластера $\text{Au}_{35}(\text{SCH}_3)_{26}$ было сначала установлено методом ТФП [143], а позже подтвердилось РСА [144, 145].

Для большинства кластеров золота, имеющих лигандное окружение, характерно оболочечное строение (Рисунок 1.5). В ядре кластера присутствуют только атомы металла, а оболочка образована несколькими молекулами или ионами лиганда ($-\text{PR}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{Hal}$ и др.) Примечательно, что атомы золота могут входить также в состав оболочки кластера, образуя так называемые «скрепочные связи» $-\text{Au}-\text{X}-\text{Au}-$. Число атомов, входящих в оболочку и ядро, строго фиксировано.

Все известные к настоящему времени кластеры золота, стабилизированные тиольными, селенольными, фосфино-галогенными, фосфино-тиолатными лигандами, можно описать единой формулой [7]:



где кластер Au_n , имеющий заряд q ($q=0, \pm 1, \pm 2$), стабилизирован m электронно-акцепторными лигандами типа X ($-\text{SR}$, $-\text{Hal}$) и s слабо-связанными блокирующими лигандами L ($-\text{PR}_3$), которые обеспечивают внешнюю защиту ядра.

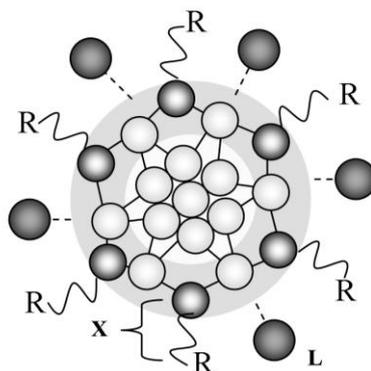


Рисунок 1.5. Схематичное изображение кластера $[L_sAu_nX_m]^q$, оболочка которого содержит атомы золота (светло-серый цвет), лиганды типа X и L.

Чаще всего ядро кластера представляет собой высокосимметричный полиэдр, например икосаэдр. Согласно оболочечной модели центральный атом икосаэдра окружен 12-тью атомами металла первой координационной сферы; вторая сфера состоит из 42-х атомов. Емкость слоя n -ой оболочки равна $10n^2 + 2$ атомов [6]. Но устойчивость $[L_sAu_nX_m]^q$ определяется не только типом полиэдра, характерного для ядра, но и общим числом валентных электронов n_e . Согласно *универсальной теории суператома* (the unifying superatom concept) [146] стабильные кластеры $[L_sAu_nX_m]^q$ имеют определенное значение n_e , определяемое соотношением (n, m) и зарядом (q) кластера:

$$n_e = n \cdot v - m - q, \quad (1.18)$$

где v – формальная валентность атома золота, равная единице. Если аппроксимировать взаимодействие валентных электронов с ядром кластера сферически симметричным потенциалом, то с учетом последовательности расположения уровней с различным угловым моментом (S, P, D, F, G, ...) в потенциальной яме возникает следующая система полного заполнения делокализованных суператомных орбиталей кластера:

$$1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^6, 1G^{18}.$$

Устойчивые кластеры с замкнутой электронной оболочкой имеют определенное значение n_e , соответствующее полному заполнению уровней и равное 2, 8, 18, 34 или 58. Они получили название «магические» или «благородные, суператомные» кластеры [7]. Основываясь на теории суператома и понятии общих валентных электронов объяснено существование кластеров $Au_{11}(PH_3)_7(SCH_3)_3$ ($n_e=8$), $[Au_{20}(PPh)_8]^{2+}$ ($n_e=18$), $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ ($n_e=18$), $[Au_{39}Cl_6(PH_3)_{14}]^-$ ($n_e=34$), $Au_{102}(p-MBA)_{44}$ ($n_e=58$; p -MBA – 4-меркаптобензойная кислота), дана физическая интерпретация оптическим и ЭПР спектрам $[L_sAu_nX_m]^q$. В то же

время, состав некоторых кластеров, например $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$ ($n_e=4$) и $\text{Au}_{32}(\text{SR})_{18}$ ($n_e=14$) не соответствует «магическому» числу валентных электронов. Отклонение от теории суператома характерно для несферических кластеров, устойчивость и строение которых можно предсказать в рамках модели эллиптической оболочки [147].

Изменение строения кластера, происходящие вследствие взаимодействия с лигандами, объясняет теория «разделять и защищать» или «стабилизация через разрушение», предложенная Хаккиненом [148]. Согласно этой концепции роль лигандов сводится не только к образованию защитного слоя на поверхности, препятствующего укрупнению частицы, но и к изменению состава ядра кластера путем переноса нескольких атомов металла в лигандную оболочку.

Общую формулу кластера можно уточнить, указав точное количество атомов металла в оболочке. Например, кластер $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ (Рисунок 1.6) имеет икосаэдрическое ядро Au_{13}^- и 6-ть лигандов $\text{RS}(\text{AuSR})_2$ в оболочке, следовательно, ему соответствует формула $[\text{Au}_{13}(\text{RS}(\text{AuSR})_2)_6]^-$ или $[\text{Au}_{13+12}(\text{RS})_{18}]^-$ [149]. Фрагменты оболочки $-\text{X}-\text{Au}-\text{X}-$ получили название «скрепка». Расположение и число «скрепочных» фрагментов определяются компенсирующим эффектом энергии разрывающихся связей $\text{Au}-\text{Au}$ и энергии образующихся ковалентных связей $\text{Au}-\text{X}$. Для определения состава оболочки Цукуда предложил структурное правило [143], согласно которому атомы золота входят в состав скрепочных фрагментов мономерного, димерного или полимерного типа $-\text{SR}-(\text{Au}-\text{SR})_x-$, при этом каждый атом металла поверхностного слоя связан с одним терминальным атомом серы из «скрепочного» фрагмента [150]. С увеличением количества атомов золота в кластере, кривизна поверхности ядра уменьшается, что приводит к увеличению числа мономерных мотивов $-\text{SR}-(\text{Au}-\text{SR})-$. Это позволяет предложить строение изомеров, различающихся количеством и мерностью скрепочных фрагментов. Наиболее вероятное строение кластера возможно определить с помощью расчета методом ТФП энергии предполагаемых изомеров. Так было установлено строение $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ [143].

Примерами $[\text{L}_s\text{Au}_n\text{X}_m]^q$, в которых лиганд образует прочную связь с атомами золота, являются кластеры, стабилизированные SR -группами. Кластер $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ был получен в результате разделения смеси, состоящей из девяти малых кластеров с различным соотношением золото/лиганд (10:10, 15:13, 18:14, 22:16, 22:17, 25:18, 29:20, 33:22, 39:24) [153]. Смесь кластеров $\text{Au}_n(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_m$ при использовании $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ в качестве лиганда была обогащена $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{14}$ [154]. Согласно данным метода MALDI-TOF-MS кластер такого состава достаточно устойчивый [154], следовательно, при удачной кристаллизации можно ожидать установление его строения методом РСА.

Теория «суператома» позволяет с единых позиций электронного строения рассмотреть строение и свойства $Au_n(SR)_m$ и $Au_n(PR_3)_m$, химия которых долгое время рассматривалась независимо. Как и в случае тиолатных кластеров, высокосимметричное ядро $[Au_n(PR_3)_mX_y]$ ($X = -CNR'$, $-SR'$, $-Cl$) состоит из атомов золота [133]. Но в отличие от $Au_n(SR)_m$, в состав фосфиновых кластеров не входят «скрепочные» фрагменты, так как энергии связи $Au-PR_3$ недостаточно для их образования. В $[Au_n(PR_3)_mX_y]$ реализуется альтернативный механизм стабилизации кластера. Взаимодействие PR_3 лиганда с атомами золота способствует увеличению гибридизации атомных орбиталей металла, усилению ауروفильного взаимодействия внутри ядра, что увеличивает стабильность ядра кластера [155].

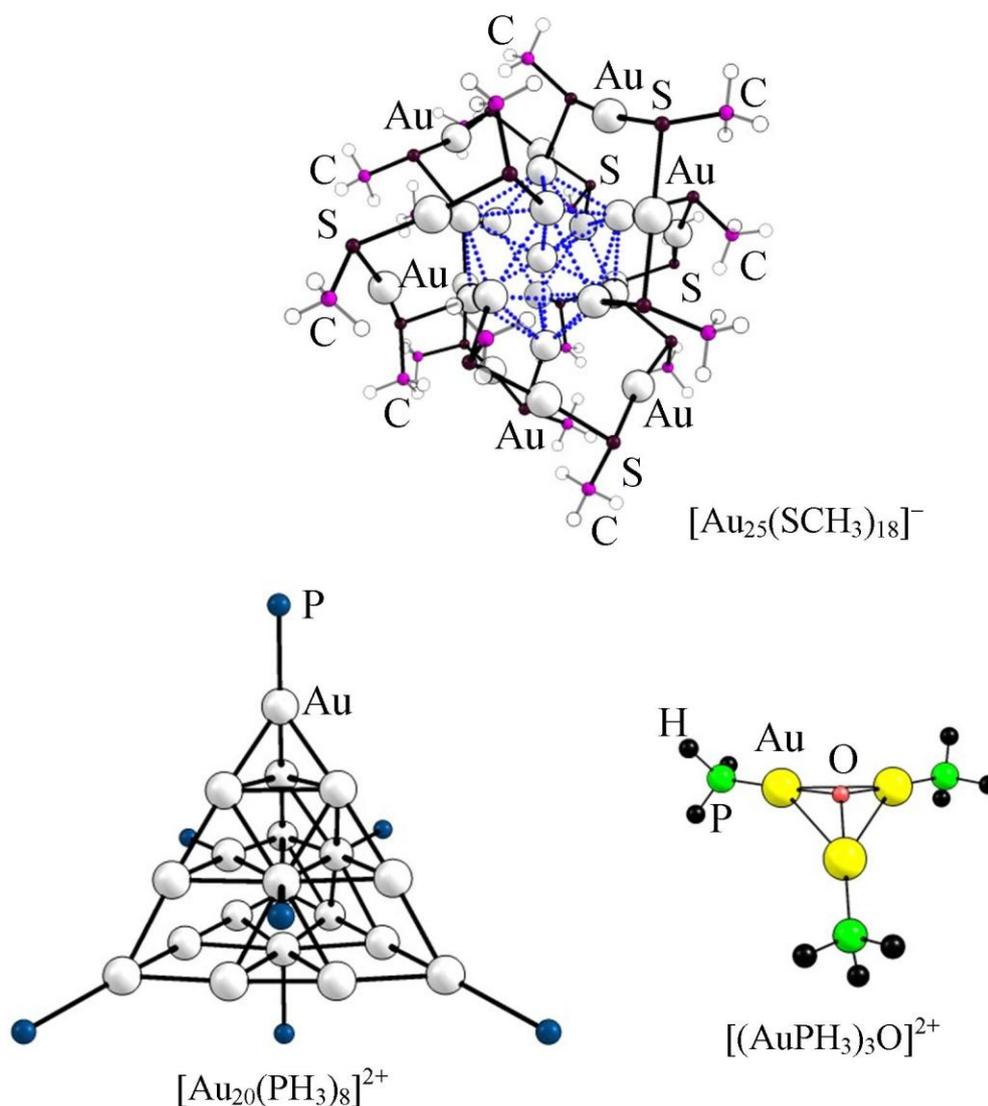


Рисунок 1.6. Оптимизированные структуры $[Au_{25}(SCH_3)_{18}]^-$ [149], $[Au_{20}(PPh_3)_8]^{2+}$ (Ph-группы не показаны) [151], $[(AuPH_3)_3O]^{2+}$ [152].

Кластер Au_{20}^{2+} , координированный восемью PPh_3 -лигандами, был получен в растворе пиридина [151]. Предположительно $[\text{Au}_{20}(\text{PPh})_8]^{2+}$ имеет тетраэдрическое строение (Рисунок 1.6). При нагревании $[\text{Au}_{20}(\text{PPh})_8]^{2+}$ легко теряет 4 лиганда, связанные с атомами золота, образующими грань кластера, и переходит в стабильный катион $[\text{Au}_{20}(\text{PPh})_4]^{2+}$. Координация оставшихся четырех PPh -лигандов осуществляется на атомах, образующих вершины кластера. Высокое значение разницы энергии ВЗМО–НСМО, рассчитанное в рамках ТФП, для нейтрального кластера $\text{Au}_{20}(\text{PPh})_8$ (1.44 эВ) говорит о его высокой энергетической стабильности. С другой стороны, по данным расчета PW91/TZ2P нейтральный кластер имеет невысокие значения первого и второго потенциала ионизации, что свидетельствует о его легком окислении в $[\text{Au}_{20}(\text{PPh})_8]^{2+}$.

При исследовании строения $[\text{Au}_n(\text{PR}_3)_m\text{X}_y]$ методами квантовой химии с целью уменьшения времени расчета PR_3 -лиганды часто заменяют на RNH_2 - или $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -группы. На примере кластеров $\text{Au}_4(\text{PR}_3)_4$ ($\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{Ph}$) показано, что замена PPh_3 - на RNH_2 -группу не влияет на строение кластера, но учет PPh_3 -лиганда в составе кластера в явном виде необходим для предсказания спектров возбуждения [156]. В то же время теоретическое исследование образования димера $[(\text{AuPR})_3\text{O}]_2^{2+}$ из соли оксония $[(\text{AuPR})_3\text{O}]^+$ (катион Несмеянова) ($\text{R} = -\text{Ph}, -i\text{Pr}$) [152] (Рисунок 1.6) показало, что конкуренция между аурофильным взаимодействием и силами стерического отталкивания лигандов приводит к тому, что тетраэдрическое сопряжение становится предпочтительным для безлигандных золотосодержащих солей оксония, тогда как прямоугольное сопряжение характерно для соединений с PPh_3 -группами [157].

Стоит отметить, что расчет структуры кластеров золота, стабилизированных лигандами, имеет свои особенности и сложности, связанные с необходимостью учета релятивистских эффектов для описания взаимодействий Au-Au , Au-X , Au-L [34-36]. Кроме того, при определении наиболее стабильной структуры среди возможных изомеров кластера неизбежно приходится исследовать различные конфигурации атомов ядра и способы координации лиганда. Все это усложняет задачу и увеличивает общее время оптимизации структуры за счет необходимости рассмотрения многообразия изомеров, особенно в случае кластеров, содержащих более двадцати атомов золота [158]. Стабильность изомерных кластеров традиционно соотносят со значениями их относительных энергий. В ряде работ отмечается, что рассчитанные энергии кластеров зависят от использованного обменно-корреляционного функционала [7, 131]. Поэтому важным аспектом при использовании методов ТФП является их тестирование, например в контексте корректного описания экспериментальных характеристик кластера, таких как разницы энергии ВЗМО–НСМО, положения пиков в оптическом спектре или в спектре дифракции рентгеновских лучей [131].

1.2.3. Безлигандные кластеры золота в газовой фазе Au_n^q ($q=0, \pm 1$). Атомные кластеры, не имеющие в своем составе лигандов, являются промежуточными образованиями между молекулярными и кристаллическими веществами [5]. Стабильность и свойства атомных кластеров золота сильно зависят от их строения и состава. Как и для кластеров, содержащих лигандную оболочку, для изолированных Au_n характерен «магический» состав: кластеры, содержащие определенное число атомов, обладают высокой устойчивостью. В модели сферической электронной оболочки стабильны кластеры состава 8, 18, 20, 34, 40 и т.д. [7, 159, 160]. Дополнительно, устойчивостью обладают кластеры, имеющие структуру симметричного полиэдра (тетраэдр, икосаэдр, додекаэдр и др.).

Информация о пространственном строении и свойствах Au_n изложена в обзорных [34–36, 160, 161] и оригинальных работах [162–210]. Плоские структуры малых Au_n 2D образованы плотноупакованными треугольными фрагментами, а объемные 3D кластеры содержат элементы ГЦК решетки металла. Методы квантовой химии внесли существенный вклад в определение строения кластеров золота (Таблица 1.2) [162–207]. Первые систематические исследования строения катионных и анионных Au_n^+ и Au_n^- ($4 < n < 13$) были проведены сопоставлением измеренной ионной подвижности с рассчитанным значением для кластеров предполагаемой структуры [180, 182]. Оказалось, что катионные кластеры, содержащие до 7 атомов, являются плоскими (2D) [182]. Для анионных систем плоская структура сохраняется до Au_{12}^- , который содержится в исследуемом пучке одновременно как 2D и 3D изомер [180]. Для нейтральных кластеров переход от 2D к 3D структуре происходит в интервале $n=10\div 15$ [172, 179, 181, 188, 190, 191, 193, 203]. Стремление к плоской геометрии не характерно для кластеров большинства переходных металлов и является следствием значительных релятивистских эффектов золота, вызывающих в малых Au_n увеличение s-d гибридизации, существенное перекрывание d-орбиталей и сокращение расстояний Au–Au [211].

Плоская структура малых кластеров долгое время подвергалась сомнению. Считалось, что методы ТФП, наиболее часто применяющиеся для определения строения малых кластеров золота, занижают энергию 2D структур. Так, метод MP2 указывал на объемную структуру Au_8 , а CCSD(T) – предсказывал плоское строение для этого кластера типа «клеверный лист» (Рисунок 1.7) [167]. Систематические исследования строения Au_8 с применением различных квантово-химических методов и базисных наборов подтвердили его 2D строение и показали, что подходы CCSD(T) с малым базисным набором, MP2, функционал M06-L неверно предсказывают строение Au_8 [167–169]. Примером неправильного определения строения кластера является работа [164], в которой методом CI CAS-MCSCF предсказано существование Au_6 в виде пятиугольной пирамиды.

Таблица 1.2. Теоретические методы исследования строения кластеров Au_n^q

n, q	q	Квантово-химический метод	ссылка
3	0	CASSCF/RECP ¹	[162]
4	0	MRSDCI	[163]
6	0	CI CAS-MCSCF	[164]
4÷7	0	PBE/ NR SRP ²	[165]
7	-1	PBE/ NR SRP	[166]
8	0	CCSD(T), MP2 /cc-pVDZ/ECP	[167]
		PBE, B2PLYP, M06-L, MP2, CCSD(T)	[168]
		PW91, B3LYP, MP2, CCSD(T)/CEP31G+1f, CEP <i>spd+2f, 3f2g</i>	[169]
5÷8	0, ±1	B3LYP/LANL2DZ	[170]
3÷8	0, +1	PBE/ SBKJC	[171]
3÷9	0, +1	PW91PW91, B3LYP /LANL2DZ	[172]
2÷ 10	-1	PBE/ECP	[173]
10	0	B3PW91/def2-TZVPD; B3PW91/LANL2TZ(f); B3PW91/RECP	[174]
9÷11	-1	B3LYP/LANL2DZ	[175]
11	0	CAM-B3LYP/LANL2dz+31+G(d,p); MP2/ LANL2dz+31+G(d,p)	[176]
2÷ 12	0	B3LYP/SBKJC	[177]
13	0	PBE+vdW, CCSD(T)	[178]
2÷ 13	0	BLYP/DNP ³	[179]
	-1	BP86/ [7s5p3d1f]	[180]
2÷ 14	0	PW91/ LANL2DZ	[181]
	+1	BP86/SRECP ⁴	[182]
14÷19	-1	TPSS/[7s5p3d1f]	[183]
15÷19	0	PBE/DNP	[184]
20	0	PW91/TZ2p	[185]
		TD DFT PW91/ TZ2P	[186]
	0, ±2	B3LYP, BP86, PW91PW91/PECP+ LANL2DZ	[187]
5÷11, 14, 20	0	PW91/PW ⁵	[188]
2÷14, 20	0	PBE/DNP	[189]
2÷ 20	0	PB96/ECP	[190]
		SVWN/LANL2MB	[191]
		B3PW91/LANL2DZ	[192]
2÷13, 20	0, ±1	GGA/NC SRP	[193]
11÷24	-1	PBE/NCSRP	[194]
16÷24	0	LSDA/PZ/ NC SRP	[195]
2÷8, 20, 32	0	GW ⁶ /PW	[196]
32	0	PBE0/ VQZPP	[197]
20÷32	0	PW91/ DSPP ⁷	[198]
34	-1	PW91/TZ2P	[199]
27÷35	-1	PBE/ DNP	[201]
36÷38	-1	PBE/DNP	[202]
50	0	PBE/DSPP/DND	[203]
3÷55	0	PW91/PW	[204]
6, 7, 12÷14, 19, 38, 55, 75	0	Неограниченная динамика, Гупта потенциал	[205]
38, 55, 75	0	Неограниченная динамика, Гупта потенциал	[206]
32, 42, 72, 92, 122	0	PBE/ DSPP +DNP	[207]
10000	0	Монте Карло	[208]

¹RECP – релятивистский эффективный остоновый потенциал; ²NC SRP – сохраняющий норму скалярно-релятивистский псевдопотенциал; ³DNP – дважды поляризованный базисный набор; ⁴SRECP – Штутгартский псевдопотенциал; ⁵PW – базис на основе плоских волн; ⁶Метод GW основан на теории возмущений n-го порядка; ⁷DSPP – релятивистский полуостовный псевдопотенциал.

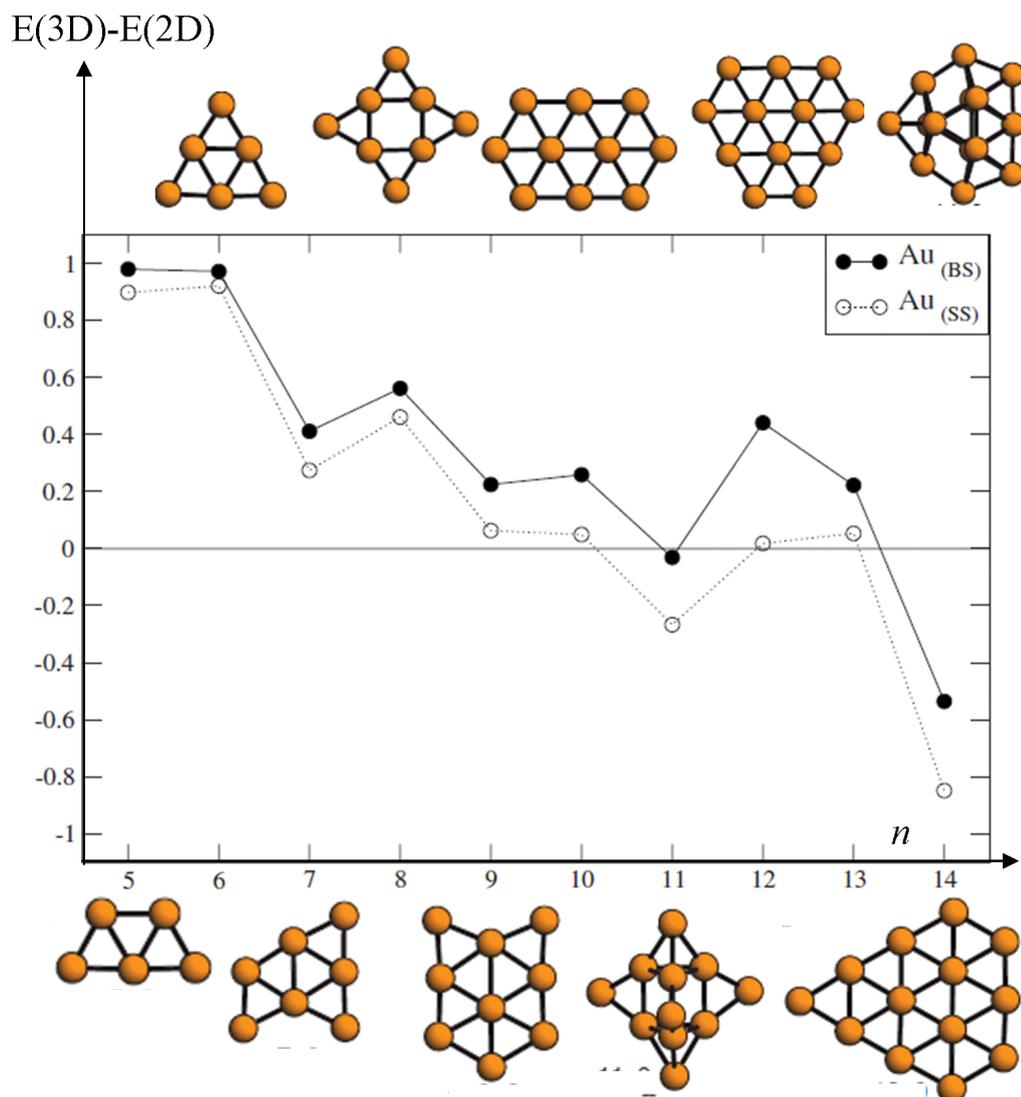


Рисунок 1.7. Разница энергии 3D и 2D изомеров Au_n (эВ), рассчитанная с использованием псевдопотенциалов LANL2DZ (SS) и SRECP (BS) в рамках функционала SVWN [191].

По-видимому, проблема установления строения кластеров золота методами теории возмущений связана с неправильным выбором количества возбуждений. Показано, что для точного описания структуры Au_n ($n=2\div 8, 20, 32$) необходимо учитывать в валентном разложении $5s$ - и $5p$ - электронные состояния [196]. При правильной реализации, методом MRSDCI установлено ромбическое строение Au_4 [163].

Примечательно, что основное электронное состояние Au_4 имеет синглетную мультиплетность, триплетный терм расположен выше по энергии на 0.98 эВ. Данный вывод не согласуется со стабильностью высокоспиновых частиц 5Au_4 , $^2Au_2^+$, $^4Au_4^+$, предсказанной в работе [171]. Тем не мене, в настоящий момент общепринято, что основным электронным состоянием нейтральных Au_n с четными значениями n является синглет, а с нечетными n – дуплет. Этот факт, наряду со стремлением к плоской структуре, отличает кластеры золота от

кластеров других переходных металлов, для некоторых из которых характерно высокоспиновое основное электронное состояние.

Как уже отмечалось, состав нейтрального кластера, для которого происходит переход от 2D– к 3D–структурам, точно не известен. Так в разных работах предполагается, что таким кластером является Au_{11} [193], Au_{12} [181], Au_{13} [179, 191, 194] или Au_{15} [188]. В целом, для Au_n ($n=11\div 15$) характерна нежесткая динамическая структура и сосуществование изомеров для каждого n , мало отличающихся по энергии [178]. Зависимость рассчитанной полной энергии изомера от выбора квантово-химического метода вносит дополнительную сложность в установление строения Au_n ($n=11\div 15$). Например, расчет методом B3LYP/LANL2DZ структуры Au_{12} показал, что 3D-структура имеет энергию меньше, чем 2D изомер [192]. С другой стороны, работы [179, 181, 191] указывают на плоское строение этого кластера. Отметим, что разница энергии 2D и 3D изомеров Au_{12} зависит от используемого функционала и базисного набора и равна 0.022 эВ (PW91/LANL2DZ) [181], 0.259 эВ (SVWN/SRECP) [191], 0.049 эВ (SVWN/LANL2DZ) [191], 1.686 эВ (BLYP/DNP) [179]. При использовании Штутгартского псевдопотенциала SRECP (функционал SVWN) для исследования структуры Au_n ($n=5\div 14$) объемное строение предсказано для Au_n при $n \geq 14$, а 2D и 3D изомеры Au_{11} практически не отличаются по энергии [191] (Рисунок 1.7). Расчет с применением потенциала LANL2DZ (функционал SVWN) указывает на 3D строение Au_n , $n \geq 11$ [191].

С увеличением числа атомов в составе кластера, при $n > 15$, происходят структурные переходы от «плоской клетки», характерной для Au_{15} и Au_{16} , в «сферическую клетку», предсказанную для Au_{17} и Au_{18} [194], и далее в тетраэдрические кластеры Au_{19} , Au_{20} , Au_{21} [184, 190]. Клеточная структура Au_{16} и Au_{17} установлена сопоставлением рассчитанного спектра электронной дифракции для кластеров предполагаемого строения с экспериментальным спектром [194]. Родоначальник семейства тетраэдрических кластеров, Au_{20} , является популярным объектом исследований [185-196, 212, 213]. Впервые его тетраэдрическая структура была установлена сопоставлением данных фотоэлектронной спектроскопии с рассчитанными методом PW91/TZ2p (Рисунок 1.8) [185]. Позже строение подтверждено сравнением измеренных ИК–спектров [212], спектров дипольной поляризуемости и спектра УФ [185] с рассчитанными параметрами для тетраэдрической структуры. Высокое значение разницы энергии НСМО и ВЗМО, равное 1.77 эВ, свидетельствует о высокой стабильности кластера, что не удивительно, так как кластер содержит магическое число атомов и имеет высокий тип симметрии.

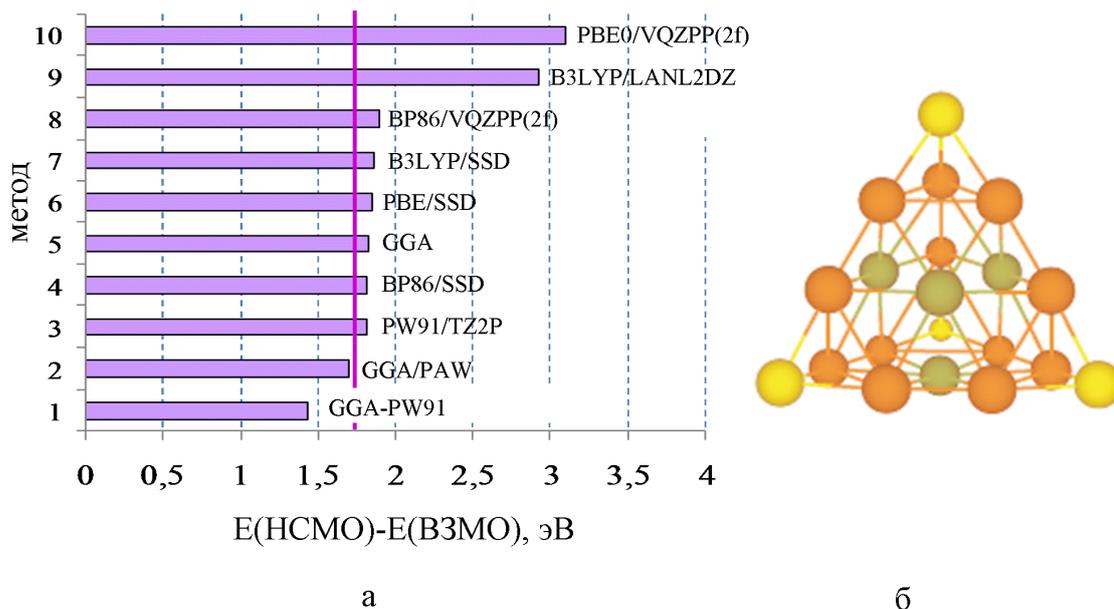


Рисунок 1.8. Сравнение разницы энергии HCMO–B3MO Au_{20} , рассчитанной разными функционалами и потенциалами, (а) [187] и строение Au_{20} (б) [185].

Сравнение разницы энергии HCMO и B3MO, рассчитанной разными функционалами, с экспериментальным значением показало, что функционалы B3LYP, PBE, PW91 при использовании псевдопотенциала SSD хорошо описывают эту величину (Рисунок 1.8) [187]. В кластере происходит смещение электронной плотности с атомов, расположенных на ребре кластера, на вершинные атомы [186]. Данный факт обуславливает наличие у кластера оптических нелинейных свойств. Грани кластера являются фрагментами ГЦК решетки металлического золота, следовательно, атомы металла, расположенные на грани являются моделями плоских фрагментов частицы, а вершинные и реберные атомы моделируют углы и ступени, имеющие низко-координированные атомы (Рисунок 1.8). Благодаря такому строению Au_{20} является популярной моделью для исследования структурных эффектов в каталитических и адсорбционных процессах [214–216].

Тетраэдрический тип строения характерен для Au_n до $n=23$; далее с увеличением n происходит структурный переход в кластерах Au_{26} , Au_{27} , Au_{28} , имеющих «столбчатое» строение [195, 198], а затем, при $n=29\div 32$, переход к фуллереноподобным структурам [198]. Примером кластера со структурой типа фуллерена является Au_{32} , образованный 12-тью пятиугольными пирамидами (Рисунок 1.9) [197]. Для Au_{36}^- , Au_{34}^- , Au_{38}^- по данным РФЭС и PBE/DNP характерно оболочечное строение, их ядро образовано тетраэдром Au_4 [199–200]. Методом PBE/DSPP/DND предсказано строение и устойчивость Au_{50} , обусловленная сферической ароматичностью и $sp-d$ гибридизацией [202]. Предсказаны металлические

свойства и икосаэдрическая структура для Au_{92} и Au_{122} (Рисунок 1.9) [206]. В то же время, по результатам расчета методами молекулярной динамики [204, 205] для кластеров золота, содержащих 55, 75 атомов, предполагают аморфную структуру. В области частиц большего размера, Au_{1000} , стабильность частиц как в вакууме, так и при давлении увеличивается в ряду: десятигранный полиэдр, икосаэдр, усеченный октаэдр (Рисунок 1.9) [207]. При исследовании строения кластеров такого состава целесообразнее применять методы молекулярной динамики, так как время расчета в этом случае методами ТФП достаточно большое.

1.2.4. Биметаллические кластеры золота. Активно исследовалось строение и свойства биметаллических кластеров Au_nX_m , содержащих в своем составе золото и металл X ($X=Na, Ni, Pd, Cu, Ag$) [217–255], Таблицы 1.3 ($X=Na, Ni, Cu, Pd$) и 1.4 ($X=Ag$). Квантово-химические методы внесли существенный вклад в установление строения, электронных свойств и механизма образования допированных кластеров Au_nX_m . Считается, что связь между атомами в таких кластерах, по аналогии с Au_n , образуется за счет общих валентных электронов золота и металла X. При допировании электронная структура и, следовательно, строение исходного Au_n , претерпевают некоторые изменения, степень которых определяется свойствами атома X. Различные свойства X, соотношение n и m привели к большому разнообразию Au_nX_m , отличающихся строением и химическими свойствами.

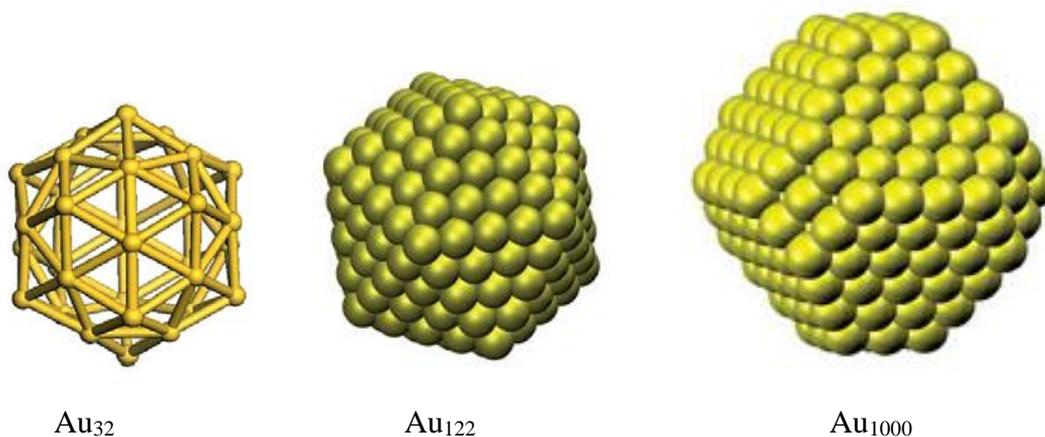


Рисунок 1.9. Строение кластеров Au_n , $n \geq 32$ [197], [206], [207].

Таблица 1.3. Теоретические и экспериментальные исследования строения и свойств биметаллических кластеров $Au_nX_m^q$ ($X=Na, Ni, Cu, Pd$) [217–238].

X	n	m	q	метод	вывод	ссылка
Na	1÷5	1÷23	0	Масс-спектрометрия	Предсказана устойчивость Na_9Au , $Na_{19}Au$, Na_8Au_2 , $Na_{16}Au_2$	[217]
Ni	1÷35	1	+1	Масс-спектрометрия	Предсказана устойчивость Au_2Ni , Au_8Ni , $Au_{18}Ni$.	[218]
	1÷5	1	-1	B3LYP/RECP, LANL2DZ	Строение отличается от Au_n , основное состояние высокоспиновое	[219]
Ni, Pd, Pt	1÷7	1	0	PW91/TZ	Электронные свойства не отличаются от Au_n , связь Au–Au более прочная.	[220]
	1÷6	2	0	B3LYP/RECP, LANL2DZ	Высокоспиновое состояние, расстояние Au–Ni уменьшается с ростом n, свойства имеют осциллирующий характер.	[221]
Ni	8, 32, 6, 8, 14, 24, 30, 42	6, 13	0, 0	LCGTO-DF/ (19s,15p,10d,6f)	Исследовали влияние покрытия золота на магнитные свойства Ni_6 и Ni_8 . Максимальный магнетизм наблюдается при неполном покрытии.	[222]
Cu	1÷5	5-n	0	B3LYP/LANL2DZ	Энергия связи уменьшается с ростом n,	[223]
	1÷8	1	0, ±1	B3LYP/RECP, LANL2DZ	Плоская структура, свойства изменяются в зависимости от n	[224]
	1÷37	38-n	0	Мол.динамика, Гупта потенциал	Атомы Au находятся в вершинах биметаллических кластеров, обогащенных медью, с уменьшением n происходит переход от аморф.структуры к октаэдрической.	[225]
	1÷37	38-n	0	Мол.динамика, Гупта потенциал	Двухслойный икосаэдр для $Cu_{12}Au_{43}$ и $CuAu_{54}$	[226]
	1÷56	56-n	0	Мол.динамика, Гупта потенциал	При допировании медью кластеры Au_n изменяют свою аморфную структуру на икосаэдрическую	[227]
Pd	1÷4	1	0, -1	GGA/PW BS	Характерно 2D строение	[228]
	1÷4	1	0, ±1	B3LYP/LANL2DZ	Рассчитаны структуры, потенциал ионизации и сродство к электрону	[229]
	1÷5	6-n	0	PW91/DNP	3D структура реализуется при $m \geq 2/3n$, атомы Pd стремятся расположиться рядом	[230]
	2÷7	1	-1	РФЭС	Измерен потенциал ионизации для разных n	[231]
	1÷9	1	0, -1	B3PW91	Для $n \geq 7$ характерны 3D структуры, до $n \leq 5$ электронная плотность смещается от Pd на Au.	[232]
	1÷13	14-n	0	B3LYP/LANL2DZ	Наибольшая стабильность при $n \approx m$, при увеличении содержания Pd реализуются 3D структуры.	[233]
	12	1	0	SCF-DSW ¹	Pd в центре икосаэдра, атомы золота заряжены положительно	[234]
Pd, VII A–IA	8÷17	1	0	BP86/LANL2DZ	Начиная с $n=9$, гетероатом полностью окружен атомами золота. Предсказана стабильность $W@Au_{12}$, $Zr@Au_{14}$, $Sc@Au_{15}$ и $Y@Au_{15}$	[235]
Pd	46÷48	49-n	0	PBE/BS	Построены кластерные модели центров Pd/Au(111)	[236]
	1÷24	25-n	-1	Масс-спектрометрия	Предсказан магический состав биметаллических кластеров, Au_7Pd	[237]
	50, 75, 100	561-n	0	Мол.динамика	Поверхность частицы содержит много структурных дефектов и атомов с низким КЧ.	[238]

¹SCF-DSW метод самосогласованного поля и рассеянной волны Дирака

Таблица 1.4. Теоретические и экспериментальные исследования строения и свойств биметаллических кластеров $Au_nAg_m^q$ [239–255].

n	m	q	метод	вывод	ссылка
1÷3	4–n	–1	РФЭС	С увеличением содержания серебра, увеличивается сродство к электрону	[239]
1÷4	5–n	0	BP86/SRECP [9s7p5d1f]/[7s5p 3d1f]	Атом Au занимает позицию, способствующую переносу электронной плотности от Ag	[240]
3÷4	5–n	0	BLYP/RECP	Выгодно образовывать связи Au–Ag, Ag_4Au_4 имеет 3D строение	[241]
1÷5	6–n	+1	Измерение ионной подвижности, BP86/ SRECP	Положительный заряд обнаружен на атомах серебра	[242]
3÷6	7–n	0, –1	BPW/ECP ¹ / [5s5p4d]	В кластерах происходит перенос заряда от Ag к Au	[243]
1÷7	1	0, +1	B3LYP/Los Alamos ECP/LANL2DZ	Исследованы 3D структуры для кластеров в высокоспиновых состояниях, предсказана стабильность 5Au_3Ag , 3AuAg , 5Au_4Ag	[244]
1÷10	2	0	PW91P86/ECP/ LANL2DZ	2D структуры, свойства имеют осциллирующий характер	[245]
12	1	0	PBE/DN PBS	Отрицательный заряд сконцентрирован на атомах оболочки кластера	[246]
1÷12	1	0	PW91/DNP	Предсказано 2D строение	[247]
2÷12	1	0	GGA–WC/ NC SRPP ²	Переход от 2D к 3D происходит при n=12, Au_5Ag обладает высокой стабильностью.	[248]
12÷14	10	–1	РФЭС, SOPBE0/ CRENBL	При допировании структура кластера мало изменяется.	[249]
10, 16	1, 2	0	B3LYP/ LANL2DZ	Исследовано строение и оптические свойства	[250]
19	1	0	PW91/TZ2p	Наиболее выгодное расположение X на ребре кластера	[251]
1÷31 1÷37	32–n 38–n	0	Молекулярная динамика	Стабильны полиикосаэдрические структуры	[252]
1÷49	55–n	0	Мол. динамика, MBH-GP/ILS	Предлагается метод построения различных изомеров кластеров	[253]
10÷45	1, 2	0	Масс-спектрометрия	Исследованы адсорбционные свойства по отношению к CO	[254]
20 60 80	80 40 20	0	Масс-спектрометрия	Определены параметры метода, влияющие на соотношение n и m	[255]

1 – потенциал Христиансена-Ермлера; 2 – скалярно-релятивистский псевдопотенциал с сохранением нормы

Простейшими моделями биметаллических частиц являются *монодопированные кластеры* Au_nX^q ($q=0, \pm 1$). Влияние атома X на структуру и распределение электронной плотности в таких кластерах исследовались теоретически, в первую очередь ТФП [218–220, 224, 228, 229, 231, 232, 234, 235, 239, 240]. Сложность в определении строения Au_nX^q связана с наличием большого количества изомеров для каждого n, а также с необходимостью корректного описания взаимодействия Au–X. Традиционная методика построения начальной геометрии Au_nX^q основана на замене в кластере известного строения Au_{n+1} одного из атомов золота на атом X. Наличие в Au_{n+1} нескольких неэквивалентных атомов приводит к появлению структурных изомеров Au_nX^q , различающихся расположением X. В работах показано, что меньшей энергией обладает изомер Au_nX^q , в котором заместили атом золота, имеющий низкое координационное число [247, 248]. При близких значениях атомных радиусов X и Au подобное замещение может практически не влиять на оптимизированную структуру. Например, 2D строение, характерное для малых кластеров золота, имеют биметаллические кластеры Au_nCu ($n \leq 8$) [224], Au_nPd ($n \leq 4$) [228], Au_nAg ($n \leq 12$) [247]. В то же время переход от 2D к 3D структурам происходит раньше, чем для Au_n , например для Au_nPd это явление имеет место при $n=7$.

Распределение электронной плотности в Au_nX^q зависит от электроотрицательности X и числа валентных электронов (n_e). В некоторых биметаллических кластерах появляются центры $Au^{\delta+}$ или $Au^{\delta-}$. В целом, устойчивость определенных Au_nX^q объясняется в рамках двухэтапной сферической электронной модели [256]. Если центральный атом обладает высокой электроотрицательностью, то потенциал смещается к нему, и заполнение орбиталей происходит в порядке 1S/1P/2S/1D/2P/1F/. Вследствии этого стабильны кластеры с числом валентных электронов, равных 2, 8, 10, 20, 26, 40,... В противном случае заполнение орбиталей происходит в следующем порядке 1S/1P/1D/2S/1F/2P/. . . и стабильны кластеры, для которых $n_e = 2, 8, 18, 34, 40$. Однако не все биметаллические кластеры отвечают «магическому» составу сферической электронной модели, так как эта теория не учитывает ионный тип строения Au_nX^q . Так модель сферической электронной оболочки не применяется для ионных кластеров, образованных атомами со значительным отличием в электроотрицательности (Au_nCs^+ , Cs_nAu). Кроме того, упомянутая теория предсказывает строение кластера с центральным расположением гетероатома, что не всегда реализуется в Au_nX^q .

Строение биметаллического Au_nX_m по мере увеличения содержания металла X все больше отличается от Au_n . В целом можно выделить несколько типов образующихся структур: разделенные кластеры, структуры с равномерным распределением, гомофильные структуры, структуры типа ядро-оболочка, кольцевые структуры (Рисунок 1.10) [257].

Реализация конкретной структуры определяется свойствами образующих биметаллический кластер атомами, а также условиями его синтеза. Например, более низкое значение поверхностной энергии золота по сравнению с палладием ($E_{\text{пов}}(\text{Pd})=131 \text{ мЭВ/}\text{\AA}$, $E_{\text{пов}}(\text{Au})=96.8 \text{ мЭВ/}\text{\AA}$) и более высокое значение его атомного радиуса ($r_e(\text{Pd})=1.38 \text{ \AA}$ и $r_e(\text{Au})=1.44 \text{ \AA}$) приводит к локализации атомов золота преимущественно на поверхности частицы, а атомов палладия – во внутренних слоях. Более высокое значение энергии когезии палладия по сравнению с золотом ($E_{\text{ког}}(\text{Pd})=3.89 \text{ эВ/атом}$, $E_{\text{ког}}(\text{Au})=3.81 \text{ эВ/атом}$), также способствует концентрации палладия внутри частицы, так как это обеспечивает образование максимального числа связей Pd–Pd [258]. Поэтому для кластеров Au_nPd_m характерна структура типа «ядро(Pd)–оболочка(Au)», при этом атомы палладия образуют ядро частицы, а атомы золота – оболочку. Методы ТФП и молекулярной динамики свидетельствуют об энергетической стабильности кластеров «ядро(Pd)–оболочка(Au)» [259, 260]. В то же время известны Au_nPd_m строения $\text{Au}_{\text{ядро}}\text{Pd}_{\text{оболочка}}$ [261–263], слоистые структуры и твердые растворы [264].

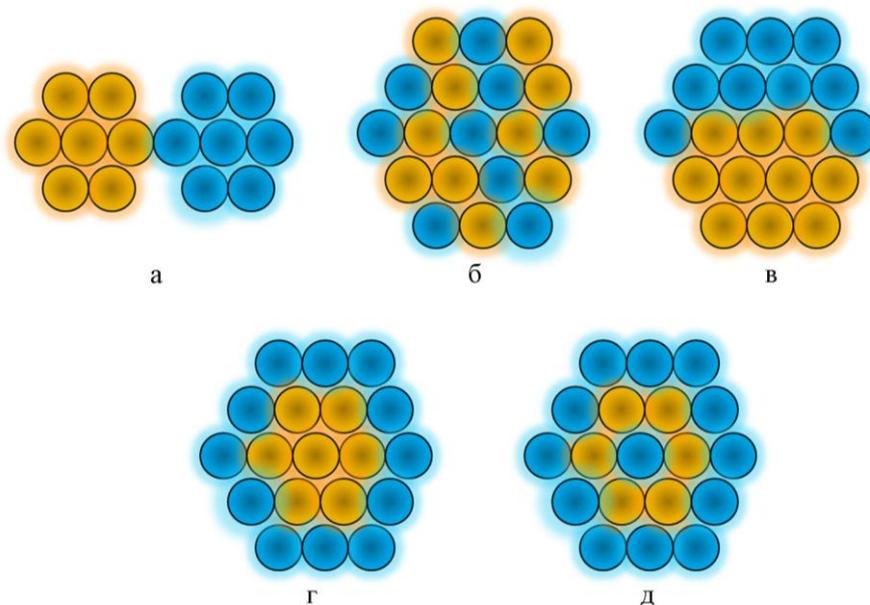


Рисунок 1.10. Схематичное изображение строения биметаллических кластеров: разделенные кластеры (а), равномерное распределение двух металлов (б), гомофильные структуры (в), кластеры ядро–оболочка (г), кольцевые структуры (д).

Строение Au_nPd_m зависит от соотношения металлов: при низком содержании палладия кластеры Au_nPd_m являются плоскими, с увеличением количества атомов палладия в кластере реализуются 3D-структуры [233]. Другой пример демонстрирует качественное изменение строения в ряду $Au_{54}Pd$, $Au_{43}Pd_{12}$, $Au_{12}Pd_{43}$ [265]. В $Au_{54}Pd$ атом палладия занимает центральную позицию, а в $Au_{43}Pd_{12}$ центральное положение занимает атом золота, а атом палладия формирует подповерхностный слой. Поверхность частицы $Au_{43}Pd_{12}$ образована атомами золота вследствие отрицательной энтальпии смешения и низкой поверхностной энергии. В кластере $Au_{12}Pd_{43}$ двенадцать атомов золота расположены в вершинах кластера ввиду их большого радиуса. При увеличении содержания палладия в биметаллическом кластере Au_nPd_m ($n+m=147$), сначала происходит заполнение атомами палладия внутренних слоев частицы ($Au_{51}Pd_{96}$). Затем атомы палладия занимают положения в центре грани кластера ($Au_{72}Pd_{75}$) и на его вершинах ($Au_{60}Pd_{87}$), дальнейшее увеличение содержания палладия приводит к инверсии структуры поверхности, то есть атомы палладия располагаются на ребре, а атомы золота – на вершине и грани кластера. Наконец, в $Au_{12}Pd_{135}$ атомы золота расположены только на вершине кластера (Рисунок 1.11).

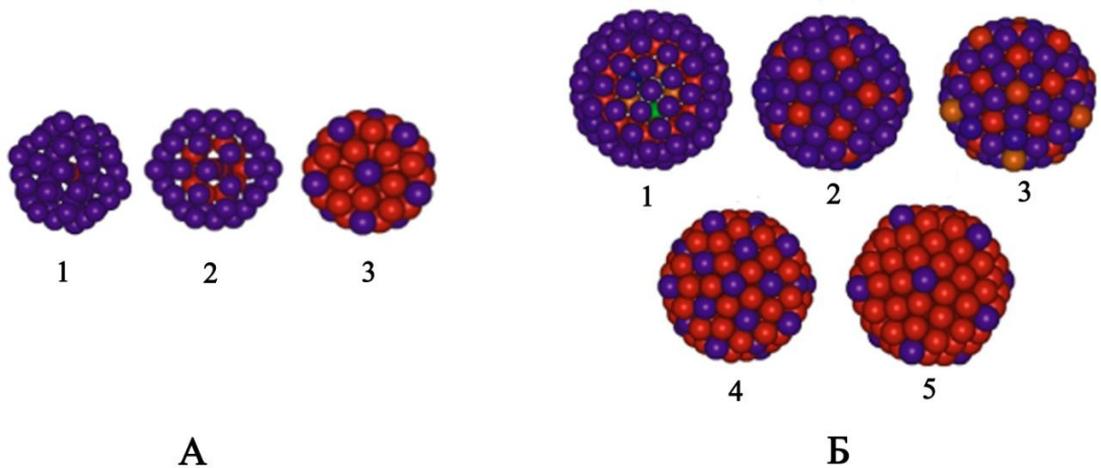


Рисунок 1.11. Равновесные конфигурации кластера Au_nPd_m для $n+m=55$ (1 – $Au_{54}Pd$, 2 – $Au_{43}Pd_{12}$, 3 – $Au_{12}Pd_{43}$) (А) и $n+m=147$ (1 – $Au_{51}Pd_{96}$, 2 – $Au_{72}Pd_{75}$, 3 – $Au_{60}Pd_{87}$, 4 – $Au_{32}Pd_{115}$, 5 – $Au_{12}Pd_{135}$) (Б). Атомы палладия обозначены красным цветом, атомы золота – фиолетовым [265].

Исследование методами ПЭМ и СЭМ строения поверхности биметаллических частиц Au–Pd, иммобилизованных на поверхности углерода, выявило наличие особых центров в виде атомов палладия, окруженных атомами золота [238, 266]. Подобные фрагменты могут образовываться на грани или ребре кластера в зависимости от типа контактирующих граней [267]. В кластерах Pd_nAu_{98-n} ($n=1\div 3$), имеющих грань Au(001), атомы палладия координируются по ребрам частицы, а в $PdAu_{78}$ и Pd_nAu_{92-n} ($n=1\div 3$), содержащих грань Au(111), они локализуются на грани и окружены шестью атомами золота. Следует отметить, что при наличии граней разных типов палладий преимущественно локализуется на Au(111).

Распределение электронной плотности в биметаллическом кластере также зависит от соотношения металлов. В Au_nPd_m , обогащенных золотом, отрицательный заряд локализован на атомах палладия и атомах золота с низким координационным числом [268]. Биметаллические кластеры с высоким содержанием палладия содержат центры $Au^{\delta-}$ и $Pd^{\delta+}$ [230, 236]. Об образовании катионов $Pd^{\delta+}$ в золото-палладиевых частицах свидетельствуют и данные РФЭС [269]. Распределение электронной плотности, зафиксированное для Au_nPd_m , свидетельствует об образовании ионной связи в кластере.

Приведенная в данном разделе информация о строении и электронных свойствах Au_nPd_m является яркой иллюстрацией известных *эффектов лиганда и ансамбля*, зафиксированных в Au_nX_m [270]. С одной стороны, гетероатом X выполняет функцию лиганда, стабилизируя кластер золота путем смещения электронной плотности на золото или от него, изменяя его структуру. С другой стороны при введении второго металла в состав Au_n создаются особые структурные фрагменты, ансамбли, например образованные гетероатомом в окружении атомов золота. Формирование подобных центров может способствовать появлению у Au_nX_m адсорбционных и каталитических свойств, более значительных, чем у Au_n .

1.2.5. Нанесенные композиты Au/MgO(100) и Au/C(0001). Наиболее распространенными носителями для стабилизации наночастиц золота с последующим их применением в гетерогенном катализе являются оксиды металлов (Al_2O_3 , CeO_x , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO) и углеродные материалы [14]. Носитель не только стабилизирует химически активные частицы металла малого размера, но и способствует возникновению особых активных центров, возникающих непосредственно на частице золота или в области контакта частицы с носителем [313]. Кластеры золота определенного состава, адсорбированные на одномерном кристалле или тонкой пленке, являются хорошими моделями гетерогенных катализаторов. Подобные системы были объектами исследования многих экспериментальных и теоретических работ ($Au_n/\alpha-Al_2O_3$ [271], Au_n/CeO_2 [272, 273], Au_n/TiO_2 [274–280], Au_n/MgO [281–308] и Au_n/C [309–321]), цель которых в первую очередь заключалась в установлении

изменения структуры и заряда кластера в результате его взаимодействия с подложкой. Не менее интересная задача связана с определением центров стабилизации кластеров на поверхности носителя и роли точечных дефектов в образовании кластеров из изолированных атомов и последующей агрегации.

Оксид магния характеризуется высокой химической, термической и механической стабильностью [281–286]. Простой тип решетки (ГЦК) делает это соединение удобной моделью для теоретического исследования [287–295]. На поверхности MgO(100) можно выделить катионные Mg_{5c} и анионные O_{5c} центры, ионы с низкими координационными числами (Mg_{4c} , O_{4c} , Mg_{3c} , O_{3c}), образующиеся на линейных дефектах (ступенях и углах) кристалла, а также кислородные (F_s , F_s^+) и магниевые (V_s , V_s^-) вакансии (Рисунок 1.12). Число всех типов вакансий на поверхности MgO составляет не более $7 \cdot 10^{11}$ центров/см² [296]. Наиболее часто расчет поверхности MgO проводится в периодическом подходе с использованием плосковолнового базисного набора ($E_{кин} = 265.6$ эВ [292]). Кристалл моделируется трехслойным слэбом. Так как в периодическом подходе прямым путем не возможно создать вакансию F_s^+ путем удаления $O_{(s)}$, этот центр создают удалением с поверхности нейтрального $O_{(s)}$ и заменой атома Mg вблизи образованной кислородной вакансии на атом натрия.

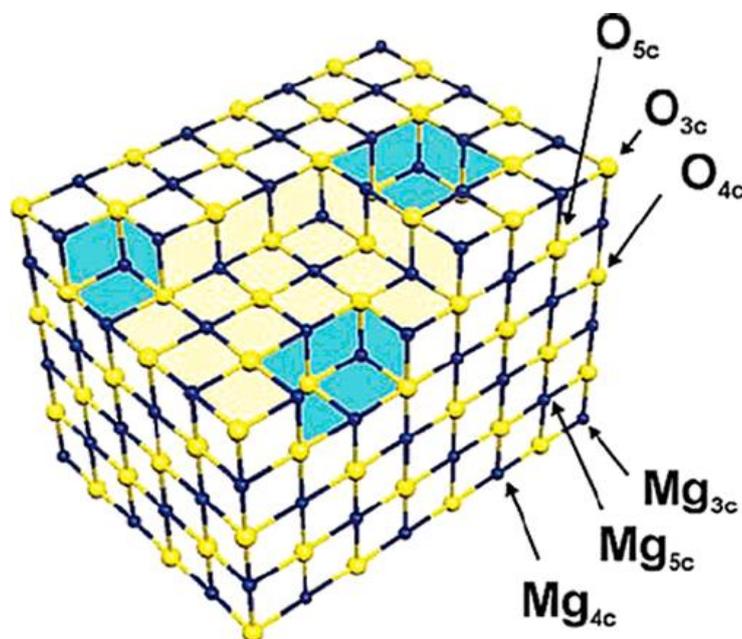


Рисунок 1.12. Модель одномерного кристалла MgO и различные точечные дефекты. Кислородные вакансии изображены синим цветом [283].

Рассчитанные значения энергии адсорбции Au_n на MgO определяются строением и составом кластера, а так же наличием дефектов на поверхности носителя (Рисунок 1.13, Таблица 1.5). На бездефектной грани MgO(100) центрами координации атомов золота являются ионы O_{5c} [287–292]. Атом золота располагается непосредственно над O_{5c} на расстоянии 2.28 Å [292] (Рисунок 1.13). Рассчитанное значение энергии адсорбции одного атома золота на регулярной поверхности MgO(100) находится в интервале от 0.57 до 0.89 эВ в зависимости от метода расчета. Стоит отметить, что в целом энергия адсорбции атома Au на MgO мало зависит от выбранного функционала [297]; хотя авторы [292] отмечают, что функционал PW91 имеет тенденцию к завышению этой величины.

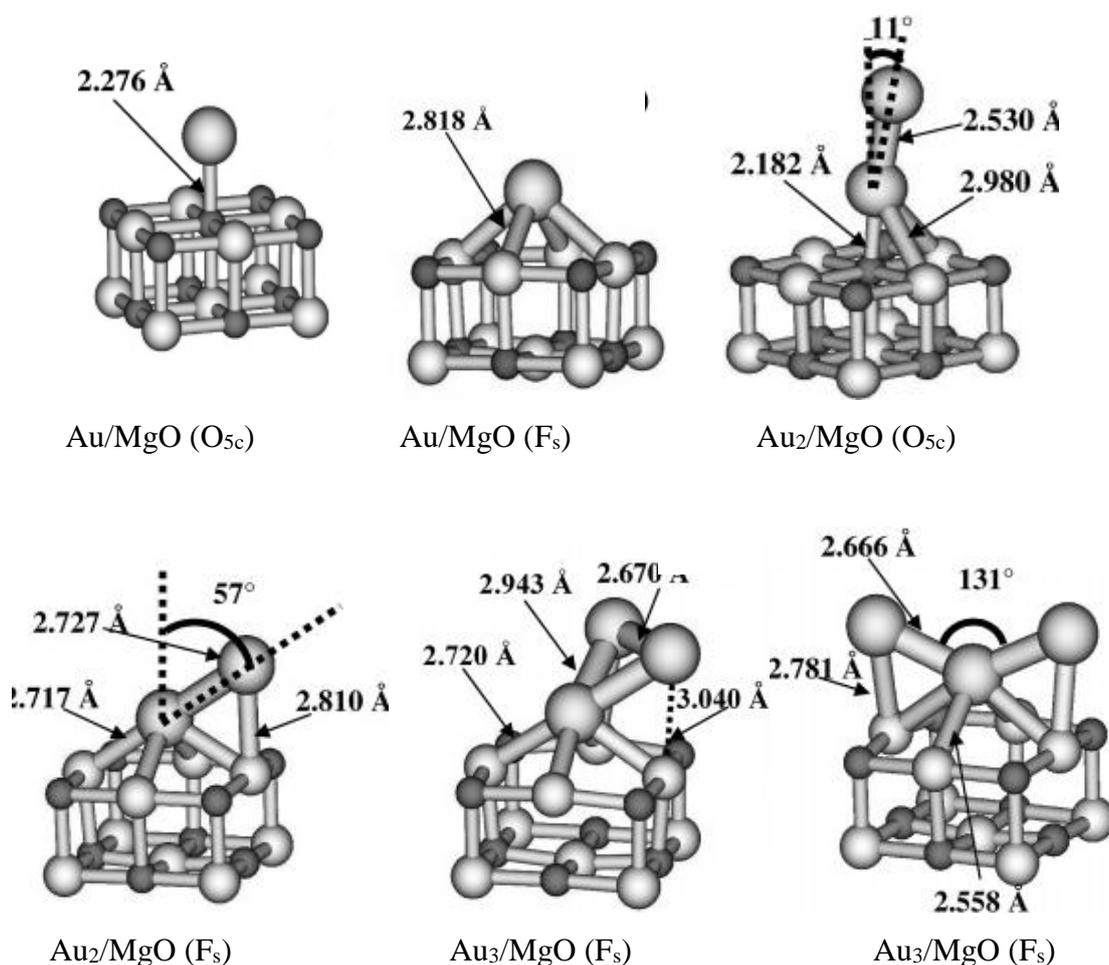


Рисунок 1.13. Строение $Au_n/MgO(100)$ ($n=1\div 3$) по данным ТФП/PW91 [292]. В скобках указан центр координации атомов золота на поверхности MgO.

Атом золота может быстро переходить между центрами O_{5c} [298], о чем свидетельствует малое рассчитанное значение энергии активации перехода атома Au от одного O_{5c} к соседнему O_{5c} , равное 0.24 эВ [292]. Важную роль в стабилизации атомов на поверхности MgO играют дефекты (F_s , $(H^+)(e^-)$) [299]. При координации атома золота на ступени MgO связывание происходит в основном с участием координационно-ненасыщенного иона O_{4c} [292]. Дополнительная стабилизация посредством O_{5c} способствует увеличению энергии адсорбции атома. Наиболее прочное связывание Au происходит на кислородных вакансиях F_s и F_s^+ [289, 291, 292]. Атом Au располагается над вакансиями F_s и F_s^+ с энергиями адсорбции 3.17 и 3.97 эВ соответственно [292] (Рисунок 1.13). На дивакансии (FV), образующийся удалением двух атомов Mg и O с поверхности оксида, атом золота занимает позицию удаленного атома магния.

Для Au_2 энергия адсорбции на регулярной поверхности MgO(100) увеличивается по сравнению с атомом до 1.05÷1.49 эВ [289–292]. В $Au_2/MgO(100)$ фрагмент Au–Au наклонен под углом $\approx 10^\circ$ к нормали поверхности, и один из атомов металла координирован по аниону O_{5c} (Рисунок 1.13) [292]. Расстояние Au–Au в Au_2/MgO практически не изменяется по сравнению с расстоянием в Au_2 в газовой фазе. Наиболее сильными адсорбционными центрами для Au_2 являются F_s центры. Эти же центры стабилизируют Au_3 с максимальной энергией адсорбции (Таблица 1.5). Для этого кластера, координированного на MgO по центрам F_s , возможно несколько структур, имеющих близкие значения энергии (Рисунок 1.13). В первом комплексе Au_3/MgO атомы золота образуют остроугольный треугольник, а во втором – тупоугольный. Таким образом, структура кластера Au_3 при адсорбции на MgO является нежесткой.

При увеличении количества атомов золота в кластере, энергия адсорбции Au_n на MgO увеличивается, что связано в первую очередь с увеличением числа атомов в зоне контакта. Если отнормировать энергию адсорбции на число атомов в области контакта, то нормированная энергия адсорбции практически не изменяется в зависимости от n и составляет 0.2÷0.8 эВ [294].

Таблица 1.5. Энергия адсорбции (эВ) кластеров Au_n на MgO, рассчитанная различными квантово-химическими методами [287–295].

Центр	E _{адс}	Метод	Ссылка	Центр	E _{адс}	Метод	Ссылка
Au				Au₃			
O_{5c}	0.54	BLYP/Rel ¹	[287]	O_{5c}	1.20	RPBE/V UP	[290]
	0.57	RPBE/USPP	[288]	F_s	4.55	PW91/PAW	[292]
	0.60	PBE/PP ²	[289]	Au₄			
	0.60	RPBE/V UP ³	[290]	O_{5c}	1.60	RPBE/V UP	[290]
	0.78	PBE/TM/DZP	[291]	Au₅			
	0.88	PW91/USPP	[288]	O_{5c}	0.70	RPBE/V UP	[290]
	0.89	PW91/PAW	[292]	Au₆			
O_{4c}	1.26	PW91/PAW	[292]	O_{5c}	0.60	RPBE/V UP	[290]
O_{3c}	1.08	PBE/TM/DZP	[291]		1.57	BP86/LANL2DZ	[293]
F_s	2.53	PBE/PP	[289]	F_s	4.25	BP86/LANL2DZ	[293]
	2.83	PBE/TM/DZP	[291]	V_s	3.27	BP86/LANL2DZ	[293]
	3.17	PW91/PAW	[292]	Au₈			
F_s⁺	3.97	PW91/PAW	[292]	O_{5c}	2.40	PBE/PAW	[294]
	3.39	PBE/PP	[289]	Au₁₀			
FV	2.34	PW91/PAW	[292]	F_s	25	PBE/TM/DZP	[291]
Au₂				OH⁻	1.62	PBE/PAW	[295]
O_{5c}	1.49	PW91/PAW	[292]	Au₁₆			
	1.27	PBE/TM/DZP	[291]	O_{5c}	2.70	PBE/PAW	[294]
	1.10	RPBE/V UP	[290]	Au₂₀			
	1.05	PBE/PP	[289]	O_{5c}	3.50	PBE/PAW	[294]
Mg_{5c}	0.95	PBE/PP	[289]				
O_{4c}	2.07	PW91/PAW	[292]				
F_s	4.17	PW91/PAW	[292]				
	3.38	PBE/TM/DZP	[291]				
	3.26	PBE/PP	[289]				
F_s⁺	2.82	PW91/PAW	[292]				
	2.13	PBE/PP	[289]				
	2.97	PW91/PAW	[292]				

¹Базисный набор для Au [21s,17p,11d,7f/8s,7p,5d,3f]; ²Псевдопотенциал aug-cc-pVTZ-pp;

³Ультратягкие псевдопотенциалы Вандербилята.

При теоретическом исследовании кластеров, содержащих более трех атомов, адсорбированных на MgO, возникают сложности с необходимостью рассматривать большое количество изомеров, различающихся расположением атомов. При этом строение золотого фрагмента в Au_n/MgO может отличаться от изолированного кластера. Установлено, что для малых кластеров Au_n ($n=6, 11\div 24$) сохраняется плоское строение при их координации по $O_{(5c)}$ и F центрам MgO [290, 293, 300]. Кластеры Au_n , имеющие 2D строение, ориентируются перпендикулярно поверхности MgO [288], а дальнейшее увеличение размера приводит к образованию 3D частиц, в которых несколько атомов золота (от одного до трех) контактируют с атомами поверхности носителя [290, 294, 301]. Это согласуется с данными ПЭМ, что при низких концентрациях золота образуются тонкие островки из 2D кластеров, а при высоких концентрациях металла формируются 3D кластеры [302]. Частицы золота среднего размера 4 нм по данным ПЭМ ориентируются эпитаксиально поверхности носителя в виде фрагментов $Au(111)/MgO(001)$ или $Au(110)/MgO(110)$, при этом межатомные расстояния Au–Au увеличиваются на 2.9% по сравнению с металлическим золотом [303]. В другой работе показано, что грани $Au(100)$ растягиваются вдоль области взаимодействия с $MgO(100)$, в то время как расстояния между атомами золота на ребрах частицы уменьшаются [304].

При адсорбции кластеров на центрах O_{4c} их структура заметно искажается. Например, Au_7 на MgO существует в виде цепочечной структуры [297], нехарактерной для этого кластера в газовой фазе. Для Au_{20} при взаимодействии с O_{4c} центрами в целом сохраняется тетраэдрическая форма со слабым искажением структуры [293, 294]. Примечательно, что Au_{20} на подложке $MgO/Mo(100)$ существует в виде 2D кластера (Рисунок 1.14) [294]. Атомы молибдена в составе носителя увеличивают основность субстрата и выступают донором электронной плотности для электрофильной адсорбции кластеров золота. Стабильность плоской структуры Au_{20} при нанесении на $MgO/Mo(100)$ объясняется переносом электронной плотности на кластер и ее концентрированием на границе частица–носитель. Данный пример ярко иллюстрирует влияние электронных свойств носителя на строение кластера.

Слабое взаимодействие Au_n с регулярной поверхностью $MgO(100)$ относится к поляризационному типу [287, 305]; связь в композите осуществляется вследствие поляризации электронных оболочек металла под действием электростатического поля ионного соединения. В результате, атомы золота приобретают частично отрицательный заряд [29, 306].

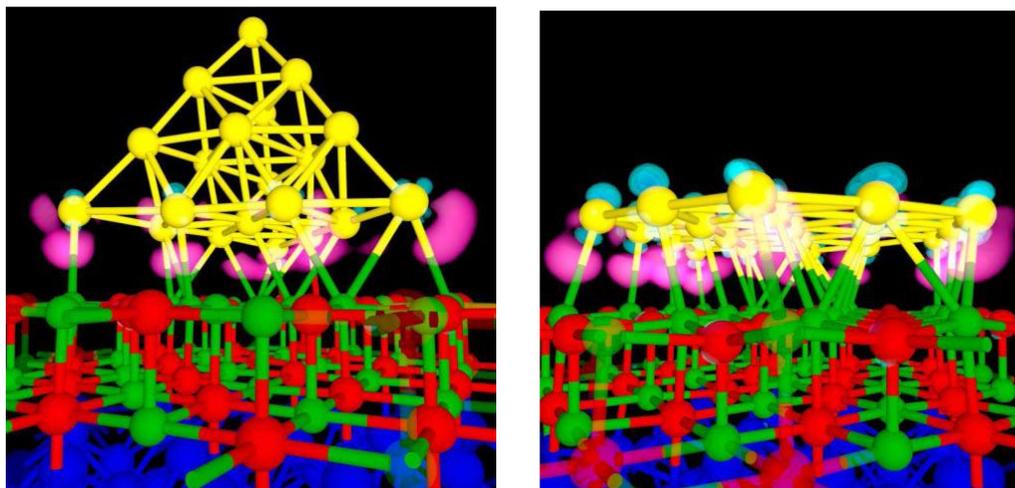


Рисунок 1.14. Кластер Au_{20} на поверхности $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$: 3D изомер (левое изображение) и 2D изомер (правое изображение). Розовым цветом обозначены области концентрирования электронной плотности [294].

Так, в Au_8/MgO по данным метода молекулярной динамики (BO–LSD–MD) происходит перенос заряда ($\approx 0.5 e$) от носителя на кластер [29]. Заряд на кластере определяется наличием дефектов и функциональных групп на поверхности MgO [295, 307]. По данным ТФП/РВЕ/РАW при координации Au_{10} и Au_{13} на полностью гидратированной поверхности MgO кластер приобретает отрицательный заряд, а на периферии кластера возможно появление катионных центров [295]. Моделирование образования Au_n/MgO ($n=1\div 4$) восстановлением $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})]$ на поверхности MgO установило появление катионных центров $\text{Au}^{\delta+}$ [308].

Более инертным носителем, по сравнению с MgO , является углерод. Данные СЭМ и ТЭМ указывают на высокую мобильность атомов и кластеров золота на идеальной графеновой поверхности [309–311]. Расчеты в рамках ТФП выявили низкую энергию связи атома золота с регулярной поверхностью графита, находящуюся в интервале $0.13\div 0.98$ эВ (Таблица 1.6) [312–315]. На поверхности атом золота занимает мостиковую позицию между двумя атомами углерода.

Слабое взаимодействие атома золота с электронной системой графена имеет отличительные особенности, связанные с дисперсионными и релятивистскими эффектами [315]. Эти эффекты носят нелокальный характер и не описываются в рамках стандартных методов ТФП, что объясняет отличие рассчитанных значений энергии адсорбции атома золота на поверхности $\text{C}(0001)$ [312–315] от экспериментального значения 0.65 эВ [313].

Таблица 1.6. Рассчитанная энергия адсорбции ($E_{\text{адс}}$, эВ) атома и кластеров золота на модельных поверхностях графена¹ [312–321, 334].

Система	$E_{\text{адс}}$	Метод	Ссылка	$E_{\text{адс}}$	Метод	Ссылка
Au/G	0.98	LDA	[312]	0.37	PW91+D3	[314]
	0.79	LDA	[313]	0.24	PBE+vdW	[315]
	0.14	PBE	[312]	0.13	PW91	[314]
Au/G _{1V}	2.16	PW91	[314]	2.38	PW91+D3	[314]
Au/G _{2V}	0.72	PW91	[314]	0.95	PW91+D3	[314]
Au/G _N	1.00	PW91	[314]	1.24	PW91+D3	[314]
Au ₂ /G	2.32	PW91	[316]	–	–	–
Au ₅ /G _{1V}	5.39	PW91	[314]	6.21	PW91+D3	[314]
Au ₆ (2D)/G	11.58	PW91	[316]	–	–	–
Au ₆ (3D)/G	9.57	PW91	[316]	–	–	–
Au ₆ (3D)/G _{1V}	5.00	PW91	[314]	5.86	PW91+D3	[314]
Au ₈ (2D)/G	0.71	PBE	[317]	–	–	–
Au ₈ (2D)/G _{1V}	1.56	PBE	[317]	–	–	–
Au ₈ /C(0001)Ru(0001)	1.55	PBE	[318]	–	–	–
Au ₈ (3D)/G	0.52	PBE	[317]	–	–	–
Au ₈ (3D)/G _{1V}	1.51	PBE	[317]	–	–	–
Au ₁₃ /G	24.97	PW91	[316]	0.90	PBE	[334]
Au ₁₃ /G _{1V}	3.35	PBE	[319]	–	–	–
Au ₁₆ /G	0.30	PBE	[320]	–	–	–
Au ₁₉ /G _{1V}	4.10	PW91	[314]	5.18	PW91+D3	[314]
Au ₂₀ (2D)/G	6.58	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₂₀ (2D)/G _{1N}	7.21	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₂₀ (2D)/G _{2N}	7.68	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₂₀ (2D)/G _{3N}	7.74	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₂₀ (3D)/G	3.43	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₂₀ (3D)/G _{1N}	3.53	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₂₀ (3D)/G _{2N}	3.69	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₂₀ (3D)/G _{3N}	3.65	BLYP+D3	[321]	–	–	–
Au ₃₉ /G _{1V}	4.27	PW91	[314]	5.42	PW91+D3	[314]
Au ₃₉ /G _{1N}	2.07	PW91	[314]	3.39	PW91+D3	[314]

¹Регулярная поверхность C(0001) (G), поверхность, содержащая одну или две углеродные вакансии (G_{1V}, G_{2V}), поверхность, допированная атомами азота (G_{1N}, G_{2N}, G_{3N})

Авторы [315], тестируя методы ТФП/РВЕ, ТФП/РВЕ+vdW, ТФП/PW91, ТФП/PW91+D3, M06-2X, MP2/ANO-RCC при использовании базиса из плоских волн в контексте описания энергии адсорбции атома золота на C(0001), рекомендуют функционал ТФП/РВЕ+vdW для подобных расчетов.

Поверхность графена возможно активировать с помощью различных дефектов, например углеродных вакансий (G_{1V}) или примесных атомов азота (G_{1N}). Роль дефектов в стабилизации золота на графене была изучена в периодическом подходе на примере взаимодействия малых кластеров Au_n ($n=1, 5, 6, 19$ и 39) с C(0001), G_{1V} и G_{1N} [314]. Атом золота активно связывается с графеновым слоем, имеющим дефектную структуру (Таблица 1.16). Увеличение размера кластера не уменьшает энергию адсорбции при координации на углеродной вакансии, в которую один из атомов кластера встраивается при сохранении формы кластера (Рисунок 1.15) [314, 317].

Графен, допированный атомом азота, является хорошим носителем для стабилизации плоских структур [321]. Малые кластеры, адсорбированные на таком материале, сохраняют свою плоскую структуру. Например, для Au_8 сохраняется 2D структура на G и G_{1V} (Рисунок 1.16) [317]. Так, рассчитанная методом BLYP+D3 разница между энергиями 3D и 2D изомеров Au_{20} , связанного с бездефектным графеном и графеном, допированным азотом, составила -0.280 эВ и 0.649 , соответственно [321]. При адсорбции Au_n на графен, допированный азотом, происходит перенос электронной плотности от носителя на кластер и появление центров $Au^{\delta-}$ [314]. В композите Au_n/G_{1V} , содержащем углеродные вакансии, отмечено появление катионных центров $Au^{\delta+}$ [314].

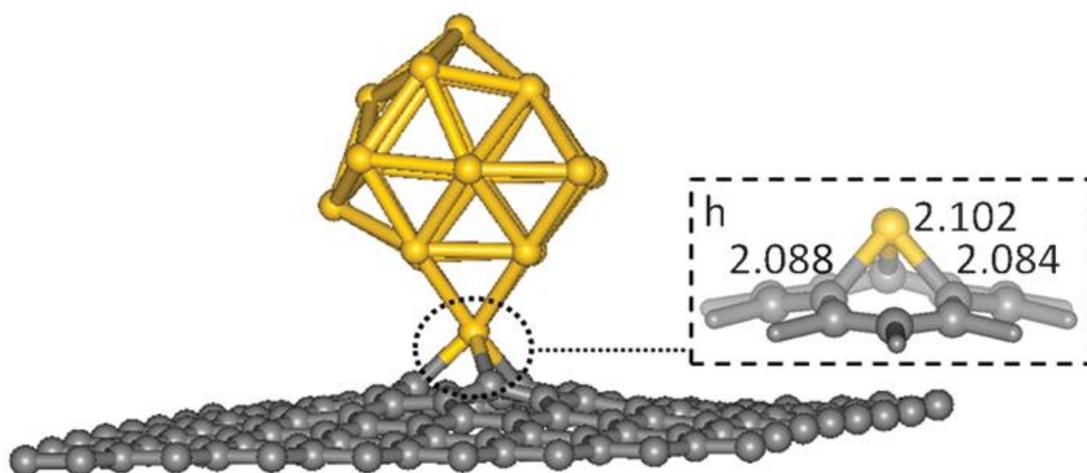


Рисунок 1.15. Кластер Au_{19} на графене G_{1V} [314].

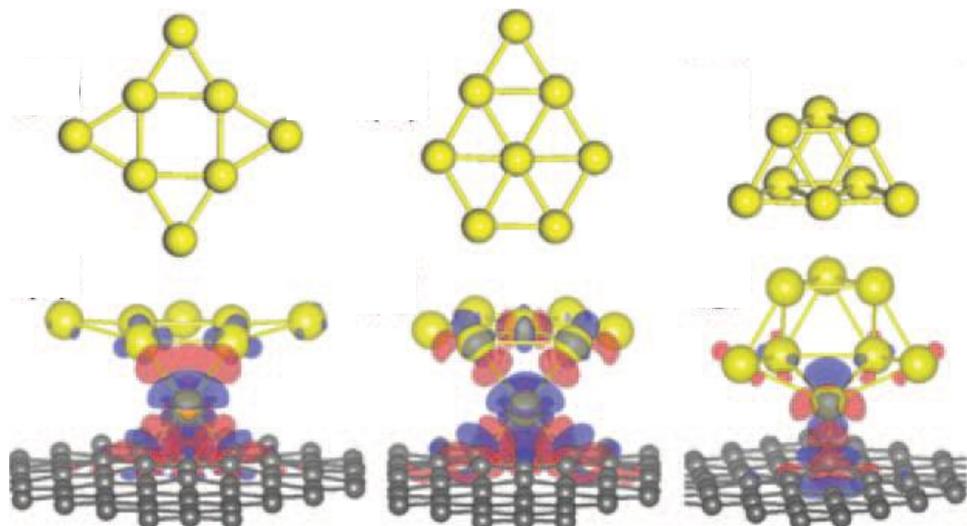


Рисунок 1.16. Различные изомеры Au_8 , адсорбированные на поверхности графена [317].

Таким образом, природа носителя, а также наличие на его поверхности точечных и пространственных дефектов в области взаимодействия с частицей, может оказывать сильное влияние на форму кластера, стабилизировать 2D или 3D структуру. Изменение строения Au_n при нанесении на оксидную или углеродную подложку определяется типом химического взаимодействия между кластером и носителем, влияющим также на изменение электронной структуры кластера, появление катионных или анионных металлических центров. Например, по изменению положения частот колебания адсорбированной молекулы CO зафиксировано наличие катионных центров $Au^{\delta+}$ в композите Au/TiO_2 , а при стабилизации Au_n на поверхности донорных носителей (Fe_2O_3 , MgO), содержащих кислородные вакансии, образуются $Au^{\delta-}$ (Рисунок 1.17) [322].

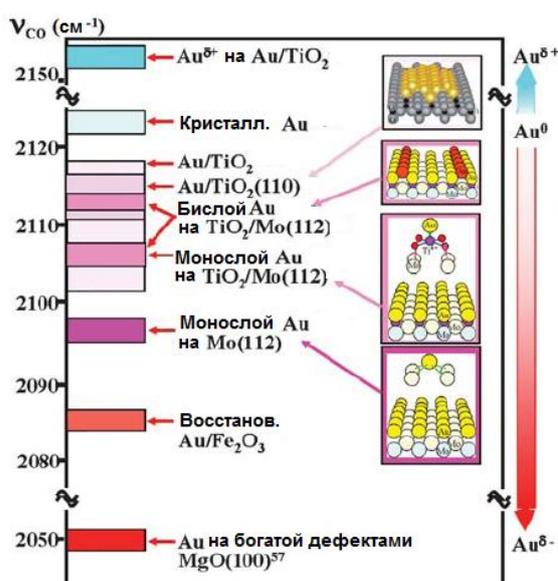


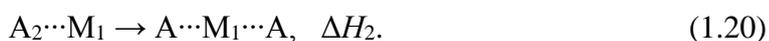
Рисунок 1.17. Влияние природы носителя на заряд нанесенных частиц золота [322].

1.3. Адсорбция и активация молекул на поверхности и кластерах золота

1.3.1. Общие принципы и концепции адсорбции молекул на поверхности металлов. Взаимодействие молекул с атомами поверхности металла может осуществляться за счет физической адсорбции или хемосорбции. Хемосорбция, в отличие от физической адсорбции, сопровождается значительным изменением электронной и геометрической структуры адсорбируемой молекулы, а также строения кластера или поверхности в зоне контакта с адсорбатом. Адсорбция двухатомной молекулы A_2 на M_1 может проходить с сохранением внутримолекулярных связей (молекулярная адсорбция)



с последующим разрывом одной или более связей в A_2 (диссоциативная адсорбция)



Процесс 1.20 в большинстве случаев имеет значительную энергию активации. Образовавшиеся адсорбированные атомы $A_{(адс)}$ способны мигрировать по поверхности металла от центра M_1 к центру M_2 (1.21), а также проникать в подповерхностные слои (1.22):



Возможность и скорость протекания процессов (1.19)–(1.22) во многом определяется химическими и физическими свойствами молекулы A_2 , поверхности или кластера металла. Далее будут изложены и проанализированы известные к настоящему моменту данные о взаимодействии простых молекул H_2 , O_2 , углеводородов и серо-содержащих соединений с кластерами золота различного состава и строения. Особое внимание уделено возможностям методов квантовой химии для исследования этих процессов.

1.3.2. Адсорбция H_2 . Известно, что сорбция водорода на поверхности золота носит обратимый характер [323], так энергия адсорбции H_2 на Au(111) и Au(100) составляет менее 2 кДж/моль [324]. В то же время установлено, что нанесенные наночастицы золота способны не только образовывать молекулярные комплексы с H_2 , но и способствовать разрыву связи Н–Н и образованию активного $H_{(адс)}$ [325–328]. С другой стороны, согласно данным, полученным из анализа зависимости количества поглощенного водорода от температуры, диссоциации H_2 на нанесенных наночастицах золота препятствует значительный энергетический барьер разрыва связи Н–Н [326, 329].

Стоит отметить, что существующими на данный момент экспериментальными методами достаточно сложно установить факторы, определяющие степень активации и скорость диссоциации водорода на наночастицах и кластерах золота. Для решения этой фундаментальной задачи активно применялись методы квантовой химии [324, 330–338]. В работах [337, 338] проведено тестирование различных функционалов в контексте описания энергии адсорбции H_2 (ΔE) и энергии активации разрыва связи H–H (E_a) на Au_n . Показано, что величины энергии активации диссоциации молекулярного водорода на Au_3 и Au_4 , рассчитанные ТФП/PW91/ccpVTZ/ECP60MWB, незначительно (на $0.1 \div 0.2$ эВ) отличаются от данных методов MRCI и CCSD(T) [337]. Проведено сравнение значений ΔE и E_a , определенных с помощью функционалов PBE, revPBE, M06–L, HISS, mPW2PLYP при использовании псевдопотенциала LANL08, с данными метода CCSD(T), соответствующим протеканию процесса на изолированных кластерах Au_n ($n=3 \div 16$, 13, 16), нанолентах (RL, RH), нанотрубках (T1L, T1H, T2) и поверхности Au(111) [338] (Рисунок 1.18). Все тестируемые функционалы качественно воспроизводят изменение ΔE и E_a при увеличении числа атомов металла в кластере. По сравнению с данными CCSD(T), исследуемые функционалы для Au_3 и Au_4 незначительно занижают значения ΔE (± 0.01 эВ) и слегка завышают значения E_a (± 0.1 эВ). Отмечается необходимость учета релятивистских эффектов при теоретическом описании адсорбции водорода на Au_n .

Рассчитанные значения изменения энергии при молекулярной (ΔE_m) и диссоциативной (ΔE_d) адсорбции водорода на Au_n относительно изолированного кластера и H_2 приведены в Таблице 1.7. Как видно из представленных данных, эти величины зависят от заряда и размера кластера. Реакция H_2 с анионными Au_n^- ($n \leq 6$) проходит с понижением полной энергии, $\Delta E_m < 0$ [332]. На нейтральных и положительно заряженных кластерах образование комплексов Au_nH_2 и $Au_nH_2^+$ возможно [330–334]. При этом изменение энергии при адсорбции водорода на катионном кластере больше, чем на нейтральном кластере того же состава. Данные тенденции объясняются тем, что химическая связь между водородом и золотом преимущественно осуществляется за счет переноса электронов с ВЗМО H_2 на НСМО кластера [332]. Легче всего электронная плотность с H_2 смещается на катионный кластер, а подобное перераспределение заряда в случае взаимодействия с отрицательно заряженной частицей Au_n^- затруднено.

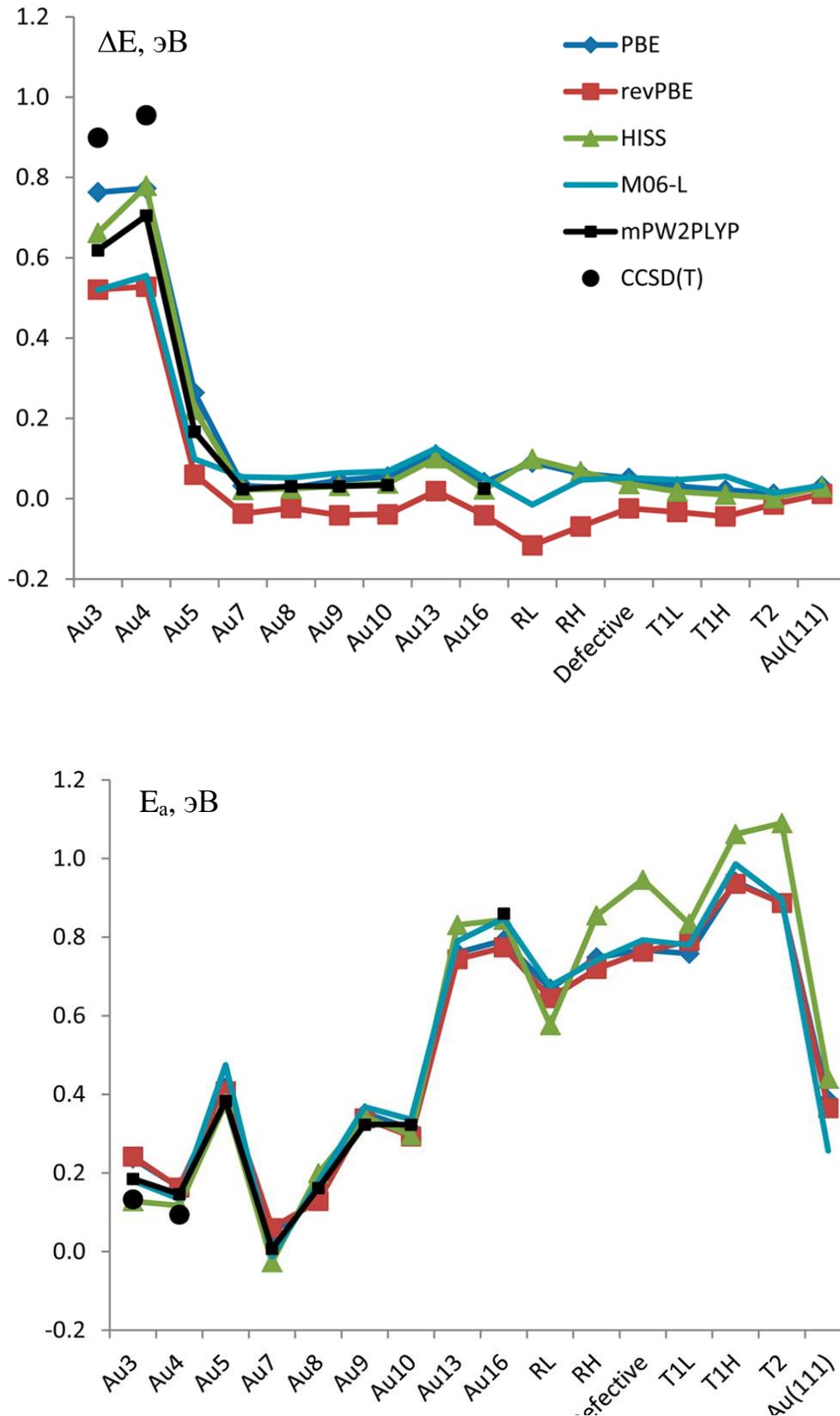


Рисунок 1.18. Рассчитанные с помощью различных функционалов значения энергии адсорбции (ΔE) и энергии активации диссоциации (E_a) H_2 на кластерах, нанотрубках и поверхности золота [338].

Таблица 1.7. Рассчитанные значения изменения энергии при молекулярной (ΔE_m , кДж/моль) и диссоциативной (ΔE_d , кДж/моль) адсорбции водорода на кластерах и поверхности золота, а также значения энергетического барьера диссоциации водорода (E_a , кДж/моль) [324, 330–336].

Объект	ΔE_m	ΔE_d	E_a	Ссылка	Объект	ΔE_m	ΔE_d	E_a	Ссылка
Au(111)	-2	40	-	[324, 330]	Au ₂₅	-30 ¹	-56	25	[330]
Au(001)	-2	18	-			-4	-21	9	[330]
Au(100)	-1	-	-			-2	-11	86	[330]
Au	-13	-4	-	[331]	Au ₂₉	-	-43 ²	-	[324]
	-64	-58	85	[332]		-	25 ³	-	[324]
Au ₂	-53	-32	106	[333]	Au ₂ ⁺	-96	-97	49	[332]
	-57	-57	-	[331]		-91	-	-	[334]
	-62	-	-	[334]	Au ₃ ⁺	-84	-4	87	[332]
	-75	-74	4	[332]		-82	-	-	[334]
Au ₃	-69	-29	57	[333]	Au ₄ ⁺	-67	-38	26	[332]
	-63	-	-	[334]		-66	-	-	[334]
Au ₄	-68	-76	4	[332]	Au ₅ ⁺	-81	-67	18	[332]
	-66	-	-	[334]		-72	-	-	[334]
Au ₅	-27	-50	17	[332]	Au ₆ ⁺	-53	-31	88	[332]
Au ₆	-18	-68	106	[332]	Au ₇ ⁺	-56	-	-	[334]
	-20	-	-	[334]	Au ₈ ⁺	-53	-	-	[334]
Au ₇	-	138	188	[335]	Au ⁻	-12	-	-	[332]
	-30	-	-	[334]	Au ₂ ⁻	-18	-	-	[332]
Au ₈	-25	-66	-	[331]	Au ₃ ⁻	-7	-	-	[332]
Au ₁₃	0	-37	31	[336]	Au ₄ ⁻	-8	-	-	[332]
Au ₁₄	-	-32	-	[324]	Au ₅ ⁻	-8	-	-	[332]
Au ₂₀	-9	-14	-	[331]	Au ₆ ⁻	-5	-	-	[332]

¹Адсорбция на атоме Au к.ч.=4;

²Оптимизация структуры Au₂₉H₂ без фиксирования межатомных расстояний и углов;

³Оптимизация структуры Au₂₉H₂ при фиксировании геометрии Au₂₉.

С увеличением числа атомов золота в кластере происходит уменьшение энергии связи в комплексах $Au_nH_2^+$ и Au_nH_2 . Например, изменение энергии при образовании Au_2H_2 и Au_6H_2 составляет -64 кДж/моль и -18 кДж/моль [332], соответственно, а при образовании $Au_2H_2^+$ и $Au_6H_2^+$ равно -96 кДж/моль и -53 кДж/моль [332] (Таблица 1.7), что можно объяснить увеличением степени делокализации электронной плотности и заряда в объеме частицы при увеличении ее размера.

Процесс разрыва Н–Н связи в присутствии нейтральных частиц золота, за исключением Au_7 , сопровождается понижением энергии реакционной системы ($\Delta E_d < 0$) по сравнению с Au_nH_2 . При этом, характер зависимости величины ΔE_d от состава кластера является сложным (Таблица 1.7). Образование HAu_nH^+ из соответствующих $Au_nH_2^+$ требует дополнительной энергии, хотя комплексы HAu_nH^+ являются стабильными ($\Delta E_d < 0$). Стоит отметить, что не обнаружено строгой зависимости изменения энергии при образовании на катионных кластерах золота комплексов, содержащих атомарный водород, от размера частицы. Таким образом, на основе имеющихся в литературе значений ΔE_d и ΔE_m можно предположить, что взаимодействие H_2 с кластерами золота может осуществляться как по молекулярному, так и по диссоциативному механизму в зависимости от состава и заряда кластера.

Из таблицы 1.7 следует, что рассчитанные значения энергетического барьера (E_a) диссоциации водорода определяются размером и строением кластера. Для некоторых кластеров (Au_2 , Au_6 , Au_7 , Au_{25} , Au_3^+ , Au_6^+) характерен высокий барьер образования HAu_nH (более 85 кДж/моль) [330, 332, 333], в то же время для Au_4 , Au_5 , Au_5^+ [332] предсказан низкий энергетический барьер (менее 20 кДж/моль) этого процесса. Приведенные данные свидетельствуют о том, что величина E_a , соответствующая диссоциации водорода на Au_n , определяется не только зарядом и составом кластера.

Среди основных факторов, влияющих на скорость образования HAu_nH , можно отметить следующие: наличие в составе кластера низкокоординированных атомов, особое расположение атомов металла (эффект ансамбля), нежесткость центра, то есть возможность изменения структуры частицы при ее взаимодействии с водородом [337], образование особых центров в зоне контакта кластера и носителя [339]. На примере Au_{25} показано, что наличие в кластере атомов, имеющих координационное число 4, способствует диссоциации водорода [330]. Рассчитанное значение E_a в этом случае составляет всего 25 кДж/моль. С другой стороны, на кластере Au_7 , содержащем также атомы с к.ч.=4, рассчитанный энергетический барьер разрыва связи Н–Н оказался высоким [335]. Противоречия в работах, возможно, вызваны фиксацией геометрии Au_7 при моделировании его реакции с водородом в [335]. В этом случае не учитывалась важная особенность кластера золота, заключающаяся в

изменении структуры при взаимодействии с адсорбатом [331]. Нежесткость структуры не раз отмечалась в качестве основного свойства кластера, определяющего его реакционную способность, в частности для Au_{29} [324] и цепочечных частиц Au_n ($n=3\div 8$) [337]. Следовательно, моделирование адсорбции водорода при фиксированной геометрии кластера может привести к неправильной оценке теплоты адсорбции и энергии активации диссоциации. Стоит отметить, что при теоретическом исследовании подобных процессов, сопровождающихся значительной структурной релаксацией, необходимо использовать широкий набор базисных функций [337].

Существует предположение, что наличие низкокоординированных поверхностных атомов в кластере недостаточно для диссоциации водорода [324]. Существенное значение может иметь эффект ансамбля, то есть, количество «активных атомов», их расположение и взаимное влияние друг на друга. Активным центром, способствующим разрыву связи H–H, может являться фрагмент, образованный 4-мя низкокоординированными атомами золота в кластерах Au_{14} , Au_{29} (Таблица 1.7). Согласно противоположному мнению, строение кластера не влияет на барьер диссоциации H_2 , который определяется только количеством атомов золота, находящихся в зоне взаимодействия частица–носитель [339]. Так, энергетический барьер процесса $\text{H}_2\text{--D}_2$ обмена составляет 36 кДж/моль вне зависимости от того, использовались ли в качестве катализатора частицы золота, нанесенные на TiO_2 , или частицы TiO_2 , адсорбированные на поверхности $\text{Au}(111)$ [335].

Важно отметить, что образованные в процесс диссоциации атомы водорода способны мигрировать по поверхности $\text{Au}(111)$ [340]. Энергетический барьер этого процесса составляет всего 4 кДж/моль. Однако миграция водорода на наночастицах золота в настоящий момент не исследована.

1.3.3. Адсорбция O_2 . Степень активации O_2 на поверхности металла определяется типом связи, образующейся между молекулой кислорода и атомом металла. На рисунке 1.19 схематически изображены молекулярные орбитали O_2 и варианты заполнения $2\pi_p^*$ -орбиталей. Все молекулярные орбитали, отвечающие нижним электронным состояниям, полностью заняты. Волновые функции в зависимости от конфигурации электронов на $2\pi_p^*$ -орбиталях соответствуют трижды вырожденному триплетному электронному состоянию ($^3\Sigma_g^-$), дважды вырожденному синглетному состоянию ($^1\Delta_g$) и синглетному состоянию ($^1\Sigma_g^+$). Электронные состояния $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ находятся выше по энергии на 0.98 и 1.63 эВ, чем основное $^3\Sigma_g^-$ состояние [341].

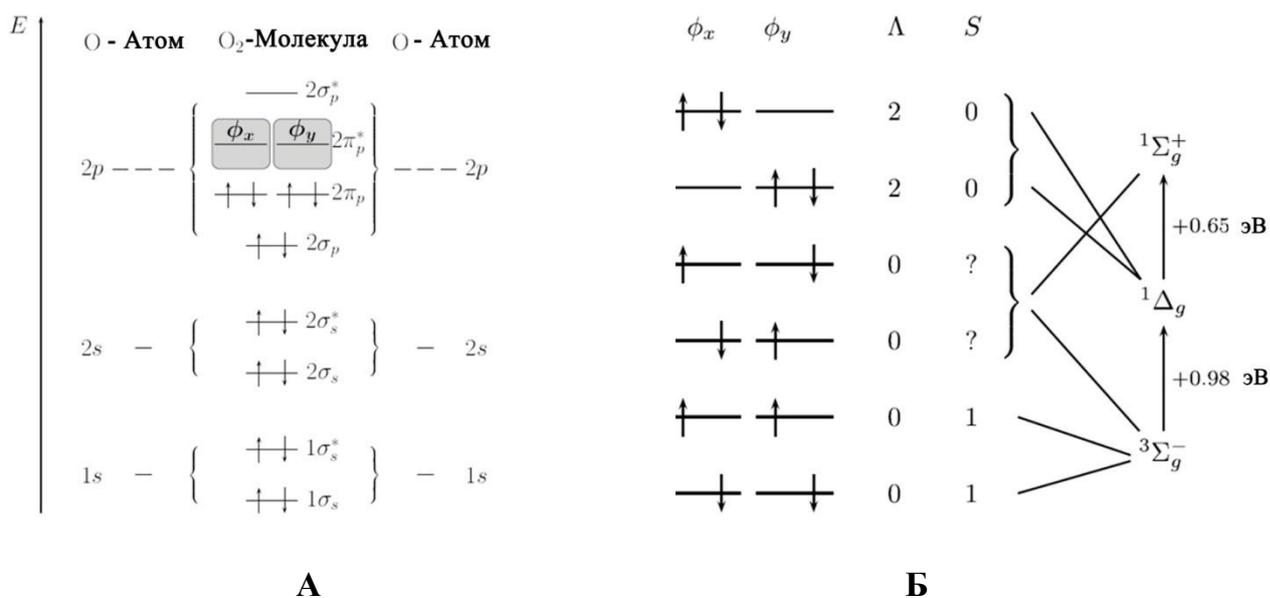


Рисунок 1.19. Молекулярные орбитали O₂ (А); возможные способы заполнения 2π_g^{*} орбиталей и соответствующие электронные состояния (Б). Λ – проекция углового момента, S – значение полного спина [341].

В электрическом дипольном приближении переход $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$ запрещен по правилам отбора. Однако в некоторых случаях кислород, адсорбированный на поверхности большинства металлов, находится в синглетном или дуплетном состояниях [175, 342]. И хотя механизм взаимодействия кислорода с поверхностью металла, включающий синглет-триплетный переход, точно не установлен, некоторые представления об активации кислорода уже сформированы [343]. Взаимодействие кислорода с частицами металла (Me), содержащими нечетное число электронов при антипараллельной ориентации спинов Me и O₂, протекает с сохранением спина:



а взаимодействие кислорода с кластером Me, содержащим четное число электронов, требует преодоление энергии спинового возбуждения для кластера (механизм «spin-crossing», «spin accommodation»):



В этом случае потенциальные кривые, соответствующие энергии синглетного и триплетного электронных состояний, имеют точку пересечения. Если кластер имеет высокую энергию спинового возбуждения, то он не образует комплексы MeO₂, что было показано на примере аниона Ag₁₃⁻ [343].

Взаимодействие кислорода с поверхностью и кластерами золота активно исследовалось [314, 342, 344–351]. Поверхность Au(111) инертна по отношению к O₂ [14], а наночастицы золота, согласно теоретическим [342, 344, 345, 347, 348] и экспериментальным работам [349, 346], способны взаимодействовать с O₂. Активация кислорода на Au_n во многом определяется интервалом энергий между занятыми и незанятыми электронными состояниями кластера (Рисунок 1.20А), значение которого определяет степень связывания кислорода [344]. Образованию прочной связи в Au_nO₂ также способствует перекрывание разрыхляющей π*-орбитали кислорода и d-орбиталей золота, что обеспечивает перенос электронов с ВЗМО золота на НСМО кислорода (рис. 1.20Б) [342, 347].

В зависимости от количества электронов, принятых от металла, кислород в составе Au_nO₂ находится в виде супероксид- (O₂²⁻) или пероксид- (O₂⁻) иона с различной координацией (Рисунок 1.20В) [14]. Как и в случае H₂, молекулярный кислород, активированный в супероксидном или пероксидном комплексе, может диссоциировать с образованием атомов или ионов O_(адс)^{δ-}.

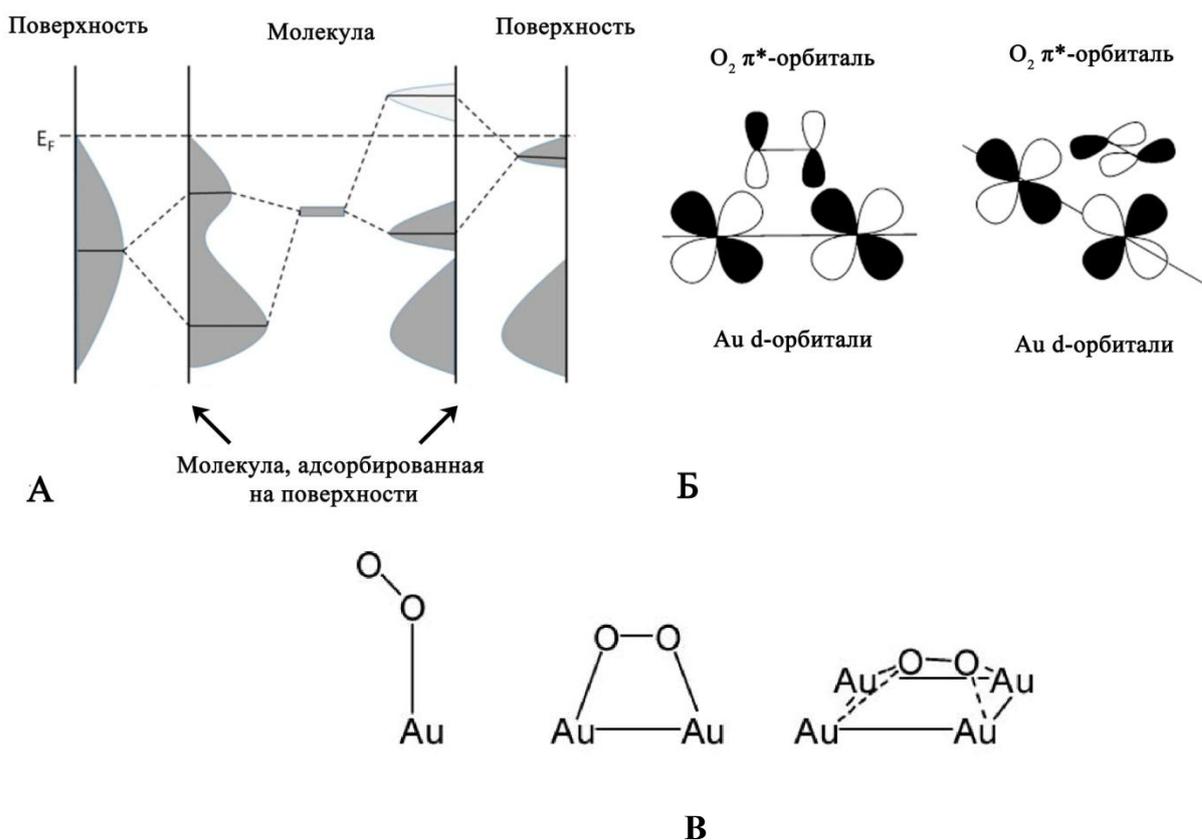


Рисунок 1.20. Образование слабой связи (слева) и сильной связи (справа) в Au_nO₂ в зависимости от электронного строения кластера (А) [344]; схематическое изображение d-орбиталей золота и π*-орбиталей O₂ (Б) [347]; примеры супероксидного и пероксидных комплексов Au_nO₂ [345].

Следует ожидать, что среди различных типов Au_nO_2 наиболее слабое связывание и перекрывание орбиталей золота и кислорода характерно для супероксидного комплекса. Комплекс такого строения образуется, как правило, на анионных центрах $\text{Au}^{\delta-}$ [347–351]. Более сильное перекрывание молекулярных орбиталей золота и кислорода, вызывающее значительную активацию O_2 , происходит в пероксокомплексах Au_nO_2 , образующихся при наличии отрицательного заряда на двух и более соседних атомах золота.

Степень активации кислорода в Au_nO_2 можно оценить, основываясь на сравнении межатомного расстояния $\text{O}-\text{O}$ и частоты колебания $\nu(\text{O}-\text{O})$ с соответствующими значениями для O_2 , а также принимая во внимание заряд, локализуемой на атомах кислорода. Увеличение расстояния между атомами кислорода в Au_nO_2 обусловлено добавлением электронов металла на π^* -орбиталь O_2 и уменьшением энергии связи $\text{O}-\text{O}$, вызывающее также уменьшение частоты колебания. Таким образом, при высокой степени активации кислорода наблюдается большое (по модулю) значение отрицательного заряда на кислороде, значительное расстояние $\text{O}-\text{O}$ и малая (ниже 900 см^{-1}) величина $\nu(\text{O}-\text{O})$ [342, 344, 345]. Степень активации молекулы определяет и величину энергетического барьера разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ (E_a). Следует отметить, что значение E_a линейно зависит от количества перенесенного заряда на молекулу кислорода и величины $\nu(\text{O}-\text{O})$.

Описанные выше особенности взаимодействия кислорода с кластерами золота отражаются в зависимости энергии адсорбции O_2 (ΔE_m , ΔE_d) на Au_n^q от строения, заряда и размера кластера (Таблица 1.8). Сопоставление приведенных в таблице данные ΔE_m , ΔE_d и E_a позволяет выявить влияние собственных свойств кластера золота на активацию кислорода. В частности видно, что эффективной адсорбции O_2 способствует наличие в частице атомов золота с низким координационным числом [348] и центры $\text{Au}^{\delta-}$, образующиеся на фрагментах $\text{Au}(100)$ [345]. При увеличении размера кластера, число атомов, имеющих низкое к.ч. уменьшается, что приводит к уменьшению ΔE . Кроме того, кластер с увеличением размера постепенно приобретает электронную структуру металла, что приводит к локализации связывающих и несвязывающих состояний в окисленном комплексе ниже уровня Ферми [344]. С увеличением числа атомов золота в кластере также происходит делокализация электронов в объеме частицы, что затрудняет перенос электронной плотности с атомов металла на кислород [347].

Таблица 1.8. Рассчитанные значения изменения энергии при молекулярной (ΔE_m , кДж/моль) и диссоциативной (ΔE_d , кДж/моль) адсорбции кислорода на поверхности и кластерах золота, а также значения энергетического барьера диссоциации (E_a , кДж/моль) [314, 342, 344, 345, 349–351].

Объект	ΔE_m	ΔE_d	E_a	Ссылка	Объект	ΔE_m	ΔE_d	E_a	Ссылка
Au(111)	0	–	–	[351]	Au ₁₁₆	–53	–	49	[344]
Au(211)	–5	–	–		Au ₁₄₇	–34	–	55	
Au ₂	–134	–76	–	[342]	Au ₅ ⁺	–45	–40	278	[349]
Au ₃	–64	–59	–		Au ₆ ⁺	–44	–	348	[342]
Au ₄	–29	–97	–		Au ₁₃ ⁺	–28	–168	175	
	–136	–	–	[351]	Au ₂₅ ⁺	–56	–115	159	[349]
Au ₅	–37	–96	–	[342]	Au ₃₈ ⁺	–86	–157	44	
	–52	–108	271	[349]	Au ₅₅ ⁺	–48	–264	84	
Au ₆	–23	–76	322	[342]	Au ₇₉ ⁺	–31	–97	50	
Au ₇	–16	–114	–		Au ₂ [–]	–134	–76	–	
Au ₈	–27	–55	–		Au ₃ [–]	–44	–14	–	
Au ₁₃	–95 ¹	–165	17	[345]	Au ₄ [–]	–97	–173	–	
Au ₁₃	–104 ²	–227	152		Au ₅ [–]	–59	–128	–	[342]
	–49	–145	173	[349]		–38	–125	215	
Au ₂₀	–14 ³	–	–	[350]	Au ₆ [–]	–102	–204	225	
	–95 ¹	–186	35	[345]	Au ₇ [–]	–51	–125	–	
Au ₃₈	–96 ²	–137	94		Au ₈ [–]	–133	–171	–	
	–93	–146	43	[344]	Au ₁₃ [–]	–80	–253	160	[349]
Au ₃₉	–54	–125	45	[314]		–110 ³	–	–	
	–72	–141	45		Au ₂₀ [–]	–75 ⁴	–	–	[350]
Au ₃₉ /C	–32	–103	51				–33 ⁵	–	–
	–49	–118	50		Au ₂₅ [–]	–132	–179	169	
Au ₅₅	–22	–246	52	[349]	Au ₃₈ [–]	–103	–160	43	[349]
	–6	–	–	[351]	Au ₅₅ [–]	–20	–227	85	
Au ₇₉	–27	–90	41	[344]	Au ₇₉ [–]	–24	–88	47	

¹Пероксидный комплекс на грани кластера, ²Пероксидный комплекс на ребре кластера, ³Координация кислорода на вершине кластера; ⁴Координация кислорода на ребре кластера; ⁵Координация кислорода на грани кластера.

Энергия адсорбции кислорода на Au_n зависит от количества атомов в кластере и заряда. Так O_2 прочнее связывается с кластерами, содержащими нечетное число общих электронов (четное число атомов) и характеризующимися низким значением потенциала ионизации [342, 349] и легкостью окисления при отдаче электрона на образование связи с кислородом. Наличие отрицательного заряда на кластерах также способствует активации кислорода. Например, энергия адсорбции O_2 на Au_{20}^q ($q=0, -1$) существенно больше на анионной частице (Таблица 1.8) [350]. Стоит отметить, что влияние заряда Au_n на значение ΔE наиболее сильно заметно для кластеров, содержащих от 20 до 25 атомов. Для более крупных по размеру частиц, большее значение в активации кислорода отводится строению поверхности [349].

Диссоциация кислорода на Au_n является выгодной стадией с точки зрения изменения полной энергии. Однако вследствие высокой энергии активации этого процесса образование $O_{(ад)}$ на большинстве кластерах золота происходит медленно [342, 349], формирование таких частиц $O_{(ад)}$ происходит при фотодиссоциации O_2 или в результате взаимодействия Au_n с озоном [342, 345, 351]. Значение E_a зависит от размера, заряда и строения Au_n^q . На Au_5 и Au_6 энергия активации разрыва связи $O-O$ достаточно высокая и составляет более 200 кДж/моль [345], что свидетельствует о медленном образовании частиц $O_{(ад)}$ на подобных малоатомных кластерах при нормальных условиях. В зависимости от заряда кластера q , величины E_a увеличиваются в ряду $-1 < 0 < +1$ (для Au_5^q).

Стоит отметить, что энергия активации диссоциации определяется типом координации кислорода в $Au_nO_2^q$. Например, значение E_a для пероксидного комплекса $Au_{13}O_2$, в котором кислород координирован по грани кластера, существенно меньше, чем при координации кислорода по связи $Au-Au$. Аналогичная зависимость в энергии активации разрыва связи $O-O$ в Au_nO_2 от строения комплекса известна также для $n=38$ [345]. Рассчитанный энергетический барьер диссоциации кислорода на Au_{39} /графен мало отличается от величины E_a , определенной для изолированного кластера [314], что является следствием слабого влияния носителя в этом случае на структуру и электронные свойства кластера.

1.3.4. Адсорбция углеводородов. Молекулы *предельных углеводородов* слабо взаимодействуют с поверхностью золота. Энергия адсорбции *n*-алканов на поверхности $Au(111)$ линейно возрастает с увеличением длины цепи от 14.5 для метана до 93.6 кДж/моль для додекана [352]. Реакция алканов с кластерами золота мало исследована. Методом RPBE/GPAW показано, что метан слабо взаимодействует с нейтральными Au_2 , Au_6 , Au_7 , Au_{49} , Au_{55} , Au_{155} , Au_{201} , при чем энергия связи CH_4 с данными кластерами уменьшается от 116 до 19 кДж/моль с увеличением количества атомов в кластере [353]. Взаимодействие CH_4

с кластерами осуществляется благодаря гибридизации $6s$ -орбиталей золота и $2a_1$ -орбиталей углеводорода.

Ранее предполагалось, что ионы Au_n^+ в газовой фазе не активны по отношению к CH_4 [354]. Позже методом масс-спектрометрии в смеси Au_n^+ с метаном при 250 К обнаружены не только комплексы $Au_2(CH_4)^+$, $Au_2(CH_4)_2^+$, но и продукты дегидрирования метана, $Au_2(C_2H_4)^+$ [355]. Исходя из анализа спектров, был предложен механизм образования $Au_2(C_2H_4)^+$, подтвержденный методом ВО-SDF-MD/GGA (Рисунок 1.21). На первой стадии метан взаимодействует с Au_2^+ ($E_{адс} = 0.88$ эВ). В образующемся комплексе $Au_2(CH_4)^+$ атом углерода связан с атомом золота и характеризуется короткими расстояниями Au–H. Присоединение следующей молекулы CH_4 к $Au_2(CH_4)^+$ осуществляется по второму атому Au и сопровождается понижением энергии на 0.54 эВ. Далее через небольшую энергию активации происходит последовательный разрыв связей C–H в двух фрагментах CH_4 и рекомбинация H_2 . Для катионных кластеров Au_n^+ ($n=3-6$) характерно взаимодействие только с одной молекулой CH_4 , при чем энергия адсорбции уменьшается с ростом n и определена как 0.72 ± 0.07 , 0.64 ± 0.04 , 0.57 ± 0.09 , 0.41 ± 0.03 эВ для Au_3^+ , Au_4^+ , Au_5^+ и Au_6^+ соответственно [356].

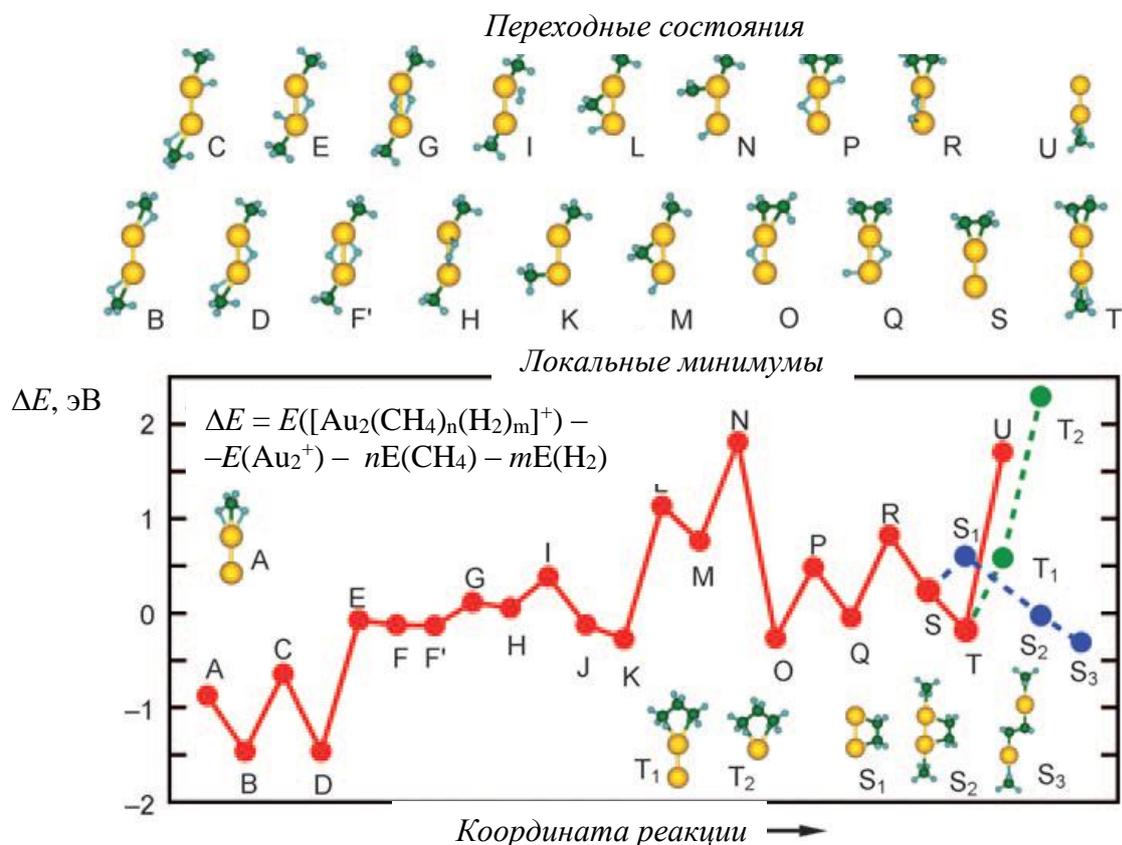


Рисунок 1.21. Изменение энергии (эВ) и структуры соответствующих интермедиатов и переходных состояний реакции $2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ на частице Au_2^+ [355].

Согласно данным, полученным методом рентгеновской спектроскопии XANES, алкены на наночастицах золота находятся в виде π -связанных комплексов (sp^2), в которых атомы углерода при двойной связи координируются по одному атому металла, или в ди- σ -состоянии (sp^3), где каждый углерод связан с соседними атомами металла (Рисунок 1.22) [357, 358, 361]. Данные комплексы можно различить с помощью ИК и КР спектроскопии по измеренной частоте колебательного движения атомов С=С связи [359]. Отмечается, что C_2H_4 с нейтральными кластерами золота образует преимущественно комплексы π -типа, а с катионными кластерами – ди- σ -типа [360, 361]. Значения частот колебаний, характерных для С=С связи, в ди- σ -комплексах более смещены в область низких частот, чем в π -комплексах, что свидетельствует о большей активации углеводорода в ди- σ -комплексе [360], в котором расстояние С–С также больше, чем в π -комплексе. Рассчитанные значения энергии адсорбции C_2H_4 на Au_n не монотонно уменьшаются с увеличением n ; максимальное значение $E_{адс}$ отмечается для Au_3 и Au_4 [360–363].

Важную роль в адсорбции алкенов на кластерах золота играет донорно–акцепторное взаимодействие, при котором π -связывающие орбитали углеводорода являются донорами, а свободные атомные орбитали золота – акцепторами электронов [361]. Процесс сопровождается переносом электронной плотности с ВЗМО π -типа C_2H_4 на вакантные s - и p -орбитали металла. Однако существует и обратный компенсирующий поток, обусловленный взаимодействием заполненных d - и s -орбиталей золота со свободной разрыхляющей π^* -орбиталью углеводорода. Упомянутый механизм объясняет корреляцию энергии адсорбции алкенов на кластерах золота со сродством к электрону [364]. Показано, что алкены преимущественно связываются с атомом кластера, НСМО которого максимально выступает в пространство, что создает возможность перекрывания данной орбитали с ВЗМО углеводорода [363]: Следовательно, визуализация НСМО кластера позволяет предсказать строение реакционного центра.

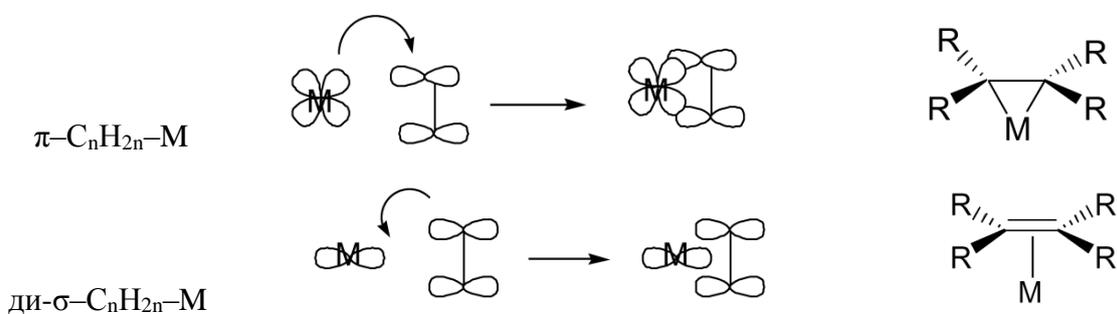
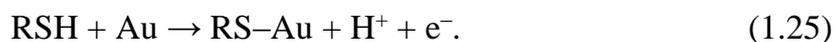


Рисунок 1.22. Строение π - и ди- σ -комплексов алкенов с атомом М и механизм образования связи в этих комплексах [358].

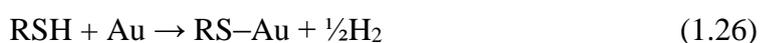
Для алкинов известно три типа комплексов, адсорбированных на поверхности переходных металлов: π -, ди- σ - и μ -комплексы [357, 365, 366]. Неизвестная для алкенов μ -координация достигается при взаимодействии атомов углерода с тремя и более атомами металла в частице, при этом связь $C\equiv C$ располагается над фрагментом Au_3 или Au_4 кластера или поверхности [14, 365]. Подобные μ -комплексы очень устойчивы и характеризуются значительным расстоянием $C\equiv C \sim 1.40 \text{ \AA}$, уменьшением угла $C\equiv C-H$ до $\sim 125^\circ$ и высокими энергиями адсорбции, находящимися в интервале $200 \div 280 \text{ кДж/моль}$. Установлено, что при образовании μ -комплексов C_2H_2 на поверхностях $Au(111)$ и $Au(100)$ происходит смещение электронов с π -орбиталей углеводорода на свободные орбитали золота, сопровождающееся 50%-ным обратным потоком на π^* -орбитали углеводорода [367]. Для ди- σ -комплексов C_2H_2 обратный поток составляет лишь 20% от электронной плотности прямого потока, что несколько больше, чем при образовании π -комплексов. Таким образом, образованию химической связи C_2H_2 с атомами золота способствует значительный обратный поток, реализующийся в μ -комплексе при максимальной активации углеводорода.

1.3.5. Адсорбция серосодержащих соединений. Взаимодействие серосодержащих органических соединений (RSH) с поверхностью и кластерами металлов сопровождается разрывом связи S–H и образованием тиолатов [368–373]. На данный момент в научном мире не сложилось единого мнения о механизме процесса, приводящего к образованию тиолатов. Предположительно, адсорбция тиолов на золоте происходит посредством анодной реакции:



В пользу данного механизма свидетельствует возможность обратимой катодной десорбции продукта при высоких отрицательных потенциалах [374, 375]. Кроме того, монослой тиолата, полученные при положительных катодных потенциалах, образуются быстрее и обладают более упорядоченной структурой [376, 377]. Адсорбция фенилтиола на поверхности золота из газовой фазы при низких температурах, менее 70 К, носит физический характер, разрыв S–H связи удалось вызвать импульсом напряжения ($>2.7 \text{ В}$) [378].

В то же время СОМ тиолата на поверхности золота можно получить из газообразных тиолов не применяя окислителей [379]. Данный процесс описывается альтернативной схемой, в которой одним из продуктов является молекулярный водород [380–382]:



Взаимодействие органических тиолов, в первую очередь метилтиола, с поверхностью и кластерами золота интенсивно исследовалось теоретическими методами, которые в первую очередь были направлены на установление строения центров сорбции [383–386]. Отмечается, что энергия связи тиолата с $Au(111)$ и Au_{55} сильно зависит от функционала

[383, 386]. Авторы рекомендуют подобное исследование проводить методом PBE, так как в этом случае удастся наиболее точно рассчитать межатомные расстояния и энергию диссоциации связи S–H в молекуле CH₃SH и положение уровня Ферми для поверхности Au(111) [383]. Из вариантов ТФП, рассмотренных в [386], ориентацию SR на Au(111), предсказанную методами CCSD(T) и MRMP2, и энергию адсорбции лучше всего описывают функционалы PW91, PBE, M06 и TPSSh.

Адсорбционный центр может быть образован одним, двумя или тремя атомами золота с координацией –SR над атомом «on-top», над межатомным пространством «hollow», или при бидентатной «bridge» координации тиолата по двум атомам металла. Ранее предполагалось, что наиболее выгодная координация SR происходит над межатомным пространством Au(111) с образованием трех связей Au–S [383, 384]. В других работах была доказана бидентатная координация тиолата [385, 387, 388], которая сохраняется при переходе от CH₃SH к тиолатам более сложного строения [389]. В то же время по данным метода NIXSW при образовании на поверхности Au(111) монослоя метилтиолат, бутилтиолат и октилтиолат координируется по одному атому золота [390].

Стоит отметить, что адсорбция серосодержащих органических соединений, особенно CH₃SH, на Au(111) при комнатной температуре приводит к изменению строения первого слоя поверхности, заключающемуся в образовании поверхностных атомов золота с низким к.ч. [391–393]. Взаимодействие HSR и SR с кластерами золота также исследовалось в некоторых теоретических работах, при этом атомы металла фиксировались в позициях, соответствующих расположению атомов Au(111) [394, 395]. Методом MP2 показано, что наиболее выгодная координация метилтиолата на Au₁₆ соответствует расположению молекулы над межатомным пространством кластера [395]. В то же время, в комплексе Au₃₈–SCH₃ лиганд бидентатно связан с атомом золота, энергия связи составляет 50 ккал/моль [383].

1.4. Прямой синтез H_2O_2 на кластерах золота и золото-палладий.

1.4.1. Механизм процесса и каталитические системы. Пероксид водорода является важным экологически чистым окислителем. Его широкое применение в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, в гидрометаллургии и медицине стимулирует большие объемы производства H_2O_2 , составляющие ежегодно более 2 миллионов тонн [396, 397]. В настоящее время пероксид водорода производится жидкофазным гидрированием алкилантрохинонов с последующим окислением образующегося алкилатрагидрохинона кислородом воздуха. Данный метод отличается высоким выходом, но имеет ряд недостатков, связанных, в частности, с загрязнением продукта органическими примесями и рентабельностью производства только при больших объемах, что вызывает необходимость транспортировки взрывоопасного H_2O_2 к промышленным объектам [397].

Одним из альтернативных методов получения H_2O_2 является его прямой синтез из водорода и кислорода в присутствии гетерогенного катализатора [269, 396, 398-402]. Впервые подобный процесс был проведен на платиновом катализаторе, а в 60-х годах прошлого века в лаборатории Н.И. Кобозева в качестве катализатора этой реакции применили палладиевую чернь [399]. Наночастицы палладия также активны в синтезе H_2O_2 , но процесс характеризуется низкой селективностью вследствие образования термодинамически более стабильного продукта, H_2O (Рисунок 1.23) [269]. Позже установлена каталитическая активность в данной реакции нанесенных наночастиц золота [400-402]. Оказалось, что выход H_2O_2 в присутствии Au/Al_2O_3 значительно выше, чем в случае Pd/Al_2O_3 [400]. В то же время использование биметаллических систем $AuPd/Al_2O_3$ позволило получить H_2O_2 с более высоким выходом, чем в случае соответствующих монометаллических катализаторов [400]. Подобный «синергетический» эффект для системы $AuPd$ был обнаружен также в реакциях синтеза винил ацетата [403], окисления спиртов [404] и окисления CO [405].

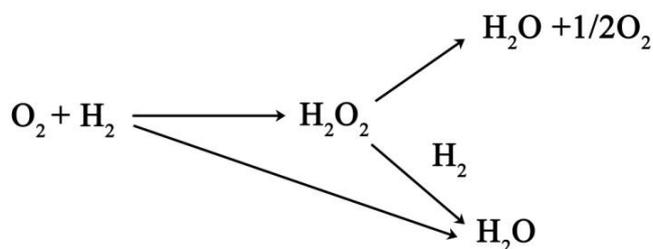


Рисунок 1.23. Схема образования H_2O и H_2O_2 из водорода и кислорода [269].

Механизм взаимодействия водорода с кислородом, несмотря на его кажущуюся простоту, является сложным. Некоторые стадии этого процесса приведены на рисунке 1.24. Для образования H_2O_2 необходима активация O_2 и H_2 на поверхности катализатора. Реакция взаимодействия водорода и кислорода может протекать по механизму Элей-Риделя или Ленгмюра-Хиншельвуда. Согласно механизму Элей-Риделя [406] молекула кислорода из газовой фазы реагирует с молекулой или атомом водорода, предварительно адсорбированными на поверхности катализатора. Возможно, что H_2 из газовой фазы взаимодействует с адсорбированными на поверхности катализатора молекулой или атомом кислорода, а также с интермедиатами $\text{OON}_{(\text{адс})}$ или $\text{OHN}_{(\text{адс})}$. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда предполагает соадсорбцию реагирующих молекул и/или интермедиатов.

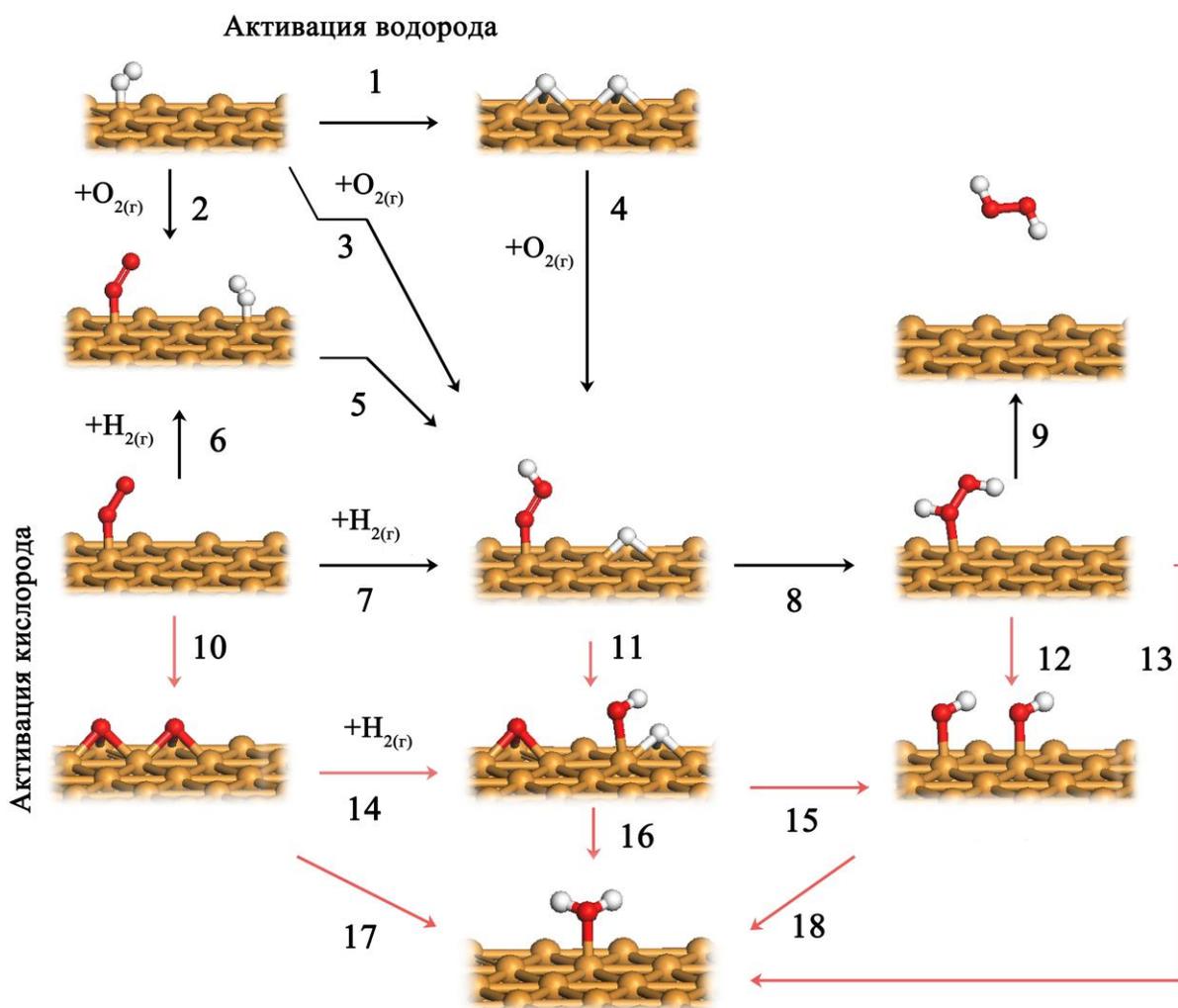


Рисунок 1.24. Стадии образования H_2O_2 и H_2O из O_2 и H_2 на поверхности катализатора. Красными стрелками обозначены стадии, снижающие селективность.

Общепринято, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия 8 [351, 413–415]. Этот факт косвенно подтверждают результаты исследования методом неупругого рассеяния электронов поверхности Au/TiO₂ при проведении данной реакции, на которой был зафиксирован стабильный интермедиат OOH_(адс) [351, 416]. Уменьшение селективности процесса происходит на стадиях, соответствующих разрыву связи O–O в адсорбированном кислороде (стадия 10), OOH_(адс) (стадия 11) или H₂O_{2(адс)} (стадии 12 и 13). Можно ожидать, что скорость основной и побочных стадий в синтезе H₂O₂ определяется составом и строением активного центра катализатора.

Проведено изучение влияния соотношения золота и палладия, носителя, условий проведения реакции на активность и селективность биметаллического катализатора Au–Pd [407–409]. Рекомендуется использовать каталитическую систему, поверхность которой содержит 2.5% золота и палладия по массе. Наиболее оптимальными условиями синтеза H₂O₂ являются: проведение реакции в автоклаве при давлении 4.0 МПа в потоке 5% H₂/CO₂, 25% O₂/CO при соотношении H₂/O₂ 1:1 и температуре 2 °С [407–409]. Долгое время считалось, что наночастицы золота и палладия проявляют большую активность в синтезе H₂O₂ при нанесении их на оксидные носители (TiO₂, Al₂O₃). В настоящий момент установлено, что оптимальным носителем для золото-палладиевых частиц в данной реакции является углерод [408]. Так, скорость образования H₂O₂ на AuPd/Al₂O₃ составляет всего 15 моль/кг_{кат}·ч⁻¹ при селективности, равной 14 %, а на AuPd/C скорость образования H₂O₂ составляет 110 моль/кг_{кат}·ч⁻¹ при селективности 80% [408].

Активность и селективность наноструктурированных катализаторов зависит от размера и строения наночастиц [14]. Ранее предполагали, что активность биметаллических катализаторов Au–Pd в реакции образования H₂O₂ определяется наличием на поверхности частиц диаметром более 20 нм [410]. Позже было показано, что наибольшую активность в этом процессе проявляют частицы, размер которых не превышает 10 нм [407]. Следует также учитывать, что каталитические свойства подобных композитов могут относиться исключительно к кластерам субнанометрового размера, содержащим до 10 атомов и присутствующим на поверхности наряду с более крупными частицами [30, 411].

1.4.2. Моделирование образования H₂O₂ на модельных поверхностях и кластерах.

Методом ТФП/PW91 исследована активность и селективность поверхностей различных переходных металлов в образовании H₂O₂ [412]. Двумерная «вулканоподобная» зависимость (Рисунок 1.25) была обнаружена при сопоставлении энергии активации стадий и энергии связи кислорода и водорода с поверхностями.

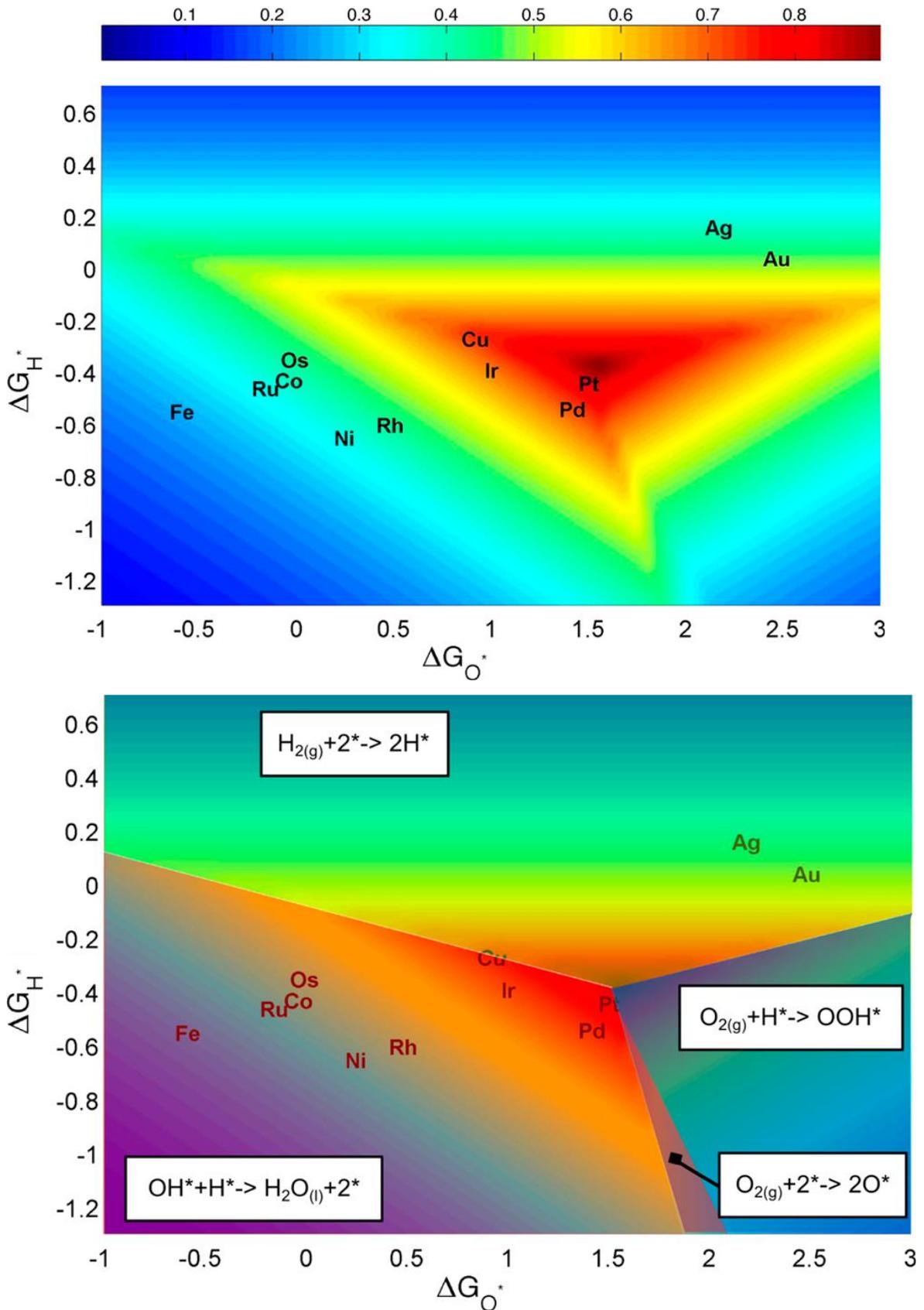
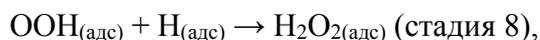


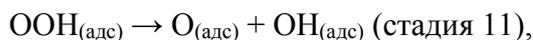
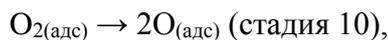
Рисунок 1.25. Активность (верхний рисунок) и селективность (нижний рисунок) поверхностей переходных металлов в синтезе H_2O_2 как функции энергий связи водорода (ΔG_{H^*} , эВ) и кислорода (ΔG_{O^*} , эВ) с поверхностью [412].

Максимальная каталитическая активность характерна для поверхностей Pt(111) и Pd(111), а в область селективности попадает Au(111). Следовательно, присутствие атомов Au и Pd на поверхности катализатора должно обеспечивать компромисс между активностью и селективностью в синтезе H_2O_2 .

Механизм образования H_2O_2 детально изучался на кластерах Au_n , Pd_n , Au_nPd_m и поверхностях золота и палладия методами квантовой химии [351, 414, 415, 417–424]. Исследования были сфокусированы на установление строения и состава центров образования H_2O_2 и нежелательного продукта H_2O . На различных кластерах и поверхностях был проведен расчет значений энергий активации (E_a) и изменения энергии (ΔE) в основных стадиях 7–9 (Рисунок 1.25):



и в стадиях разрыва связи O–O в $\text{O}_{2(\text{адс})}$, $\text{OOH}_{(\text{адс})}$, $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{адс})}$, впоследствии приводящих к образованию воды и снижению селективности (стадии 10–12, Рисунок 1.25):



Рассчитанные величины E_a и ΔE в стадиях 7–12 для моно и биметаллических поверхностей золота и палладия приведены в таблице 1.9. На Au(111) энергии активации стадий получения $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{адс})}$ имеют низкие значения, а стадий образования $\text{OH}_{(\text{адс})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{адс})}$ – высокие [419]. По сравнению с Au(111), поверхность Pd(111) характеризуется меньшей селективностью, так как на ней для стадий 7–9 зафиксированы высокие энергетические барьеры, а для стадий 10–12 – низкие барьеры [415]. Невысокая энергия активации стадии 7, характерная для Au(111), рассчитана для биметаллической поверхности Au–Pd с содержанием золота 89%, но в этом случае возрастает E_a стадии 8 и уменьшается E_a побочной стадии 12 [415]. Очевидно, что энергии активации рассмотренных стадий образования H_2O_2 зависят от строения внешнего слоя поверхности катализатора. Этот вывод подтверждают исследования механизма реакции на модельных поверхностях, отличающихся составом внешнего и внутреннего слоя: $\text{AuPd}_1/\text{Pd}(111)$ и $\text{AuPd}_2/\text{Pd}(111)$ [417], $\text{AuPd}_1/\text{Au}(111)$ [418], $\text{AuPd}_1/\text{Au}(110)$ и $\text{AuPd}_1/\text{Au}(100)$ [424] (цифрами обозначено число атомов палладия в активном центре). Показано, что на атоме палладия в $\text{AuPd}_1/\text{Au}(100)$, окруженном атомами золота, увеличивается E_a стадий разрыва связи O–O [424].

Таблица 1.9. Рассчитанные значения энергетических барьеров (E_a , кДж/моль) и изменения энергии (ΔE , кДж/моль) в стадиях 7–12 на поверхностях золота и палладия.

Модель	Стадия	E_a	ΔE	Стадия	E_a	ΔE	Ссылка
Au(111)	7	19	-37	10	197	63	
	8	11	-119	11	49	-33	[419]
	9	-	15	12	49	-50	
Au(211)	7	22	-69	10	-	-	
	8	30	-82	11	-	-	[351]
	9	-	24	12	25	-169	
Pd(111)	7	72	40	10	57	-140	
	8	109	36	11	34	-146	[415]
	9	-	-	12	4	-158	
Au_{0.89}Pd_{0.11}	7	18	-73	10	175	60	
	8	68	-38	11	69	-47	[415]
	9	-	37	12	9	-157	
AuPd₁/Pd(111)	7	51	-16	10	150	24	
	8	36	-83	11	78	-38	[417]
	9	-	16	12	30	-87	
AuPd₂/Pd(111)	7	81	-24	10	149	-22	
	8	77	-49	11	52	-89	[417]
	9	-	17	12	11	-130	
AuPd₁/Au(111)	7	49	-65	10	89	-83	
	8	69	-69	11	31	-123	[418]
	9	-	22	12	22	-158	
AuPd₁/Au(100)	7	51	-	10	103	-	
	8	65	-	11	67	-	[424]
	9	-	-	12	48	-	
AuPd₁/Au(110)	7	64	-	10	154	-	
	8	70	-	11	99	-	[424]
	9	-	-	12	42	-	

Состав внутреннего слоя в моделях AuPd₁/Pd(111), AuPd₁/Au(111), AuPd₁/Au(100) и AuPd₁/Au(110) мало влияет на скорость образования интермедиата OOH_(адс) (Таблица 1.9), в отличие от скорости образования H₂O₂. Так энергия активации стадии 8 на композите, внутренний слой которого образован Pd(111), более чем на 30 кДж/моль меньше, чем для слоя Au(111), Au(100) и Au(110) [418, 424]. Распад образующегося продукта H₂O₂ быстрее проходит на модели AuPd₁/Au(111) [424].

Таким образом, механизм образования H₂O₂ на модельных поверхностях золота и палладия зависит от состава поверхности (Рисунок 1.26). На Pd(111) высокому выходу H₂O₂ препятствует быстрая диссоциация кислорода ($E_a(\text{стадии } 10) < E_a(\text{стадии } 7)$). Для биметаллических поверхностей, содержащих атомы палладия, окруженные атомами золота, характерно соотношение $E_a(\text{стадии } 8) > E_a(\text{стадии } 11)$, и процесс проходит по пути разрыва связи O–O в OOH_(адс) и образованию OH_(адс). В случае Au(211), разрыв связи O–O вероятно происходит в образовавшемся H₂O_{2(адс)} до десорбции ($E_a(12) < E_{\text{адс}}(\text{H}_2\text{O}_2)$). Селективное образование H₂O₂ происходит на Au(111) и AuPd₁/Pd(111). Однако, поверхность Au(111) слабо активирует молекулу кислорода. Следовательно, AuPd₁/Pd(111) является хорошей моделью активного центра частиц Au–Pd, в которых для активации кислорода появляются новые центры [417, 425]. Внешний слой в этой модели образован атомами золота и одним атомом палладия, три внутренних слоя представлены поверхностями Pd(111) (Рисунок 1.26).



Рисунок 1.26. Классификация кластеров и поверхностей золота и палладия по селективности образования H₂O₂. В правом нижнем углу приведена модель активного центра AuPd₁/Pd(111), в которой желтым цветом обозначены атомы золота, синим – атомы палладия [417].

Как отмечалось ранее, каталитические свойства наночастиц золота могут быть обусловлены частицами субнанометрового размера [30, 411]. Поэтому представляет интерес информация о механизме образования H_2O_2 на моно и биметаллических кластерах золота и палладия, полученная с применением методов квантовой химии. Рассчитанные изменения энергии и энергии активации стадий 7–12 на Au_n ($n=2\div 5, 12$) и $\text{Au}_{41}\text{Pd}@\text{Pd}_{13}$ приведены в таблице 1.10 [414, 418, 420, 421]. В работе [414] методом B3LYP/LANL2DZ построена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии в реакции H_2 и O_2 на Au_2 , Au_3 , Au_5 (Рисунок 1.27). Водород диссоциирует на Au_nO_2 вдоль связи $\text{Au}-\text{O}$ с образованием интермедиата $-\text{OOH}_{(\text{адс})}$ и $\text{H}_{(\text{адс})}$. Однократно образовавшись, $-\text{OOH}_{(\text{адс})}$ вступает в замкнутый каталитический цикл. На следующей стадии происходит присоединение следующей молекулы H_2 к $\text{Au}_n\text{OOH}_{(\text{адс})}$, что является лимитирующей стадией для всех Au_n . Высокий энергетический барьер данной стадии вызван неплоским строением соответствующего ПС. После присоединения следующей молекулы O_2 происходит десорбция H_2O_2 и образование $\text{Au}_n\text{OOH}_{(\text{адс})}$. Из рассмотренных в работе [414] кластеров меньшие энергии активации характерны для Au_3 . Отмечается, что во всех интермедиатах и ПС кластер имеет положительный заряд вследствие переноса электронной плотности на реагенты.

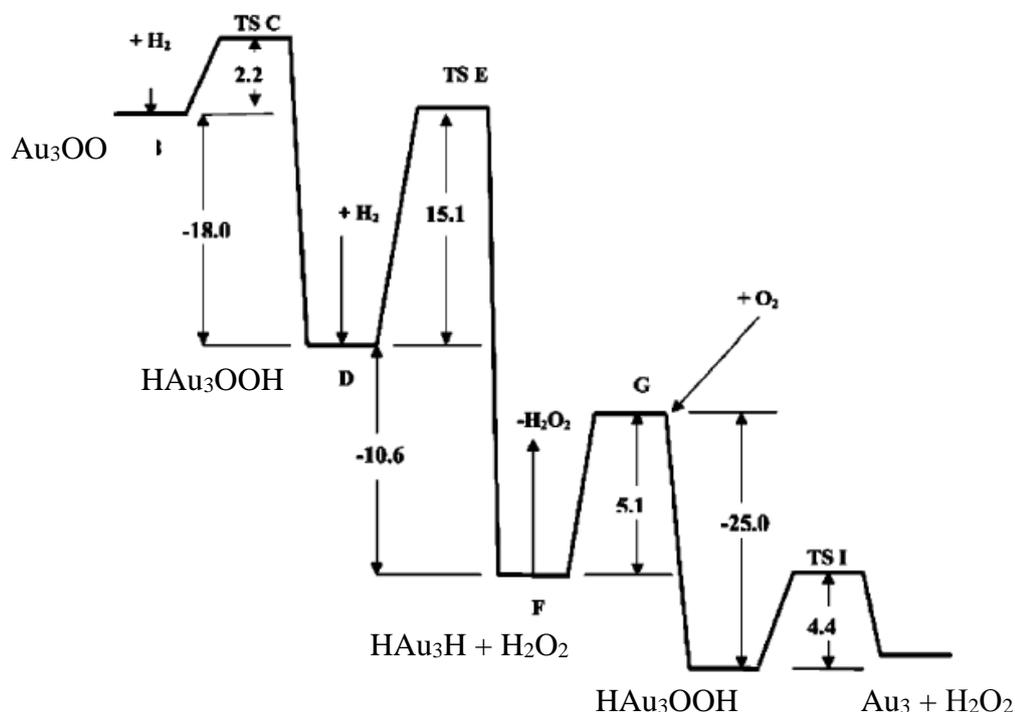


Рисунок 1.27. Изменение энергии (ккал/моль) при образовании $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ из O_2 и H_2 на Au_3 [414].

Таблица 1.10. Значения энергетических барьеров (E_a , кДж/моль) и изменения энергии (ΔE , кДж/моль) в стадиях 7–12 на кластерах золота и палладия.

Кластер	Стадия	E_a	ΔE	Метод	Ссылка
Au₂	7	68	-148	B3LYP/ LANL2DZ	[414]
	8	81	-41		
	9	-	54		
Au₃	7	18	-55	B3LYP/ LANL2DZ	[414]
	8	66	-24		
	9	-	18		
Au₄	7	83	-157	CPMD	[420]
	8	74	-4		
	9	-	55		
Au₅	7	116	-1	B3LYP/ LANL2DZ	[414]
	8	74	-30		
	9	-	8		
Au₁₂	7	61	14	RPBE/ V UP ¹	[421]
	8	45	15		
	9	-	20		
	10	157	-53		
	11	69	-94		
	12	17	-147		
[Au₄₁Pd@Pd₁₃]	7	69	-48	PW91/PAW	[418]
	8	60	-35		
	9	-	39		
	10	94	-110		
	11	43	-		
	12	16	-198		
Pd₂	7	62	7	B3LYP/ LANL2DZ	[423]
	8	57	-12		
Pd₃	7	67	-72	B3LYP/ LANL2DZ	[423]
	8	69	-52		

¹Ультралагкий псевдопотенциал Вандербиля.

Образование H_2O_2 из $\text{HAu}_n\text{H}-\text{OO}$ ($n=2,4$) исследовано методом молекулярной динамики (CPMD) при 300 К [420]. Первая стадия (Рисунок 1.28) соответствует присоединению одного из атомов водорода к фрагменту $\text{O}_{2(\text{адс})}$. Образующейся интермедиат HAu_nOOH превращается в $\text{Au}_n\text{H}_2\text{O}_2$ или $\text{Au}_n\text{H}_2\text{O}$ с близкими энергиями активации (0.77 эВ и 0.81 эВ для Au_4). Примечательно, что во время реакции кластер Au_4 изменяет свою цепочечную структуру на ромб. Авторы полагают, что нежесткая структура кластера способствует снижению энергии активации образования $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{адс})}$ (стадия 8). Возможно, благодаря этому свойству Au_{12} характеризуется низким значением E_a в данной стадии [421], меньшим, чем Pd_2 и Pd_3 [423].

Некоторые стадии образования H_2O_2 исследовались и на биметаллическом кластере $\text{Au}_{41}\text{Pd}@\text{Pd}_{13}$ [418]. Ядром этой модели является икосаэдрический кластер Pd_{13} , а внешний слой сформирован атомами золота и единственным атомом палладия. Реакция начинается с адсорбции кислорода и образования пероксидного комплекса $[\text{Au}_{41}\text{Pd}@\text{Pd}_{13}]\text{O}_2$, в котором один атом кислорода координирован по атому золота, а другой – по атому палладия (Рисунок 1.29). Кластер характеризуется низкими энергиями активации стадий 7 и 8, даже по сравнению с $\text{AuPd}_1/\text{Au}(111)$. Однако стоит отметить, что получению H_2O_2 с высоким выходом на $\text{Au}_{41}\text{Pd}@\text{Pd}_{13}$ препятствует низкая энергия активации разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в $\text{OOH}_{(\text{адс})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{адс})}$.

Таким образом, работы [414, 418, 420, 421] демонстрируют возможность исследования механизма реакции образования H_2O_2 моделированием активного центра катализатора кластером определенного состава.

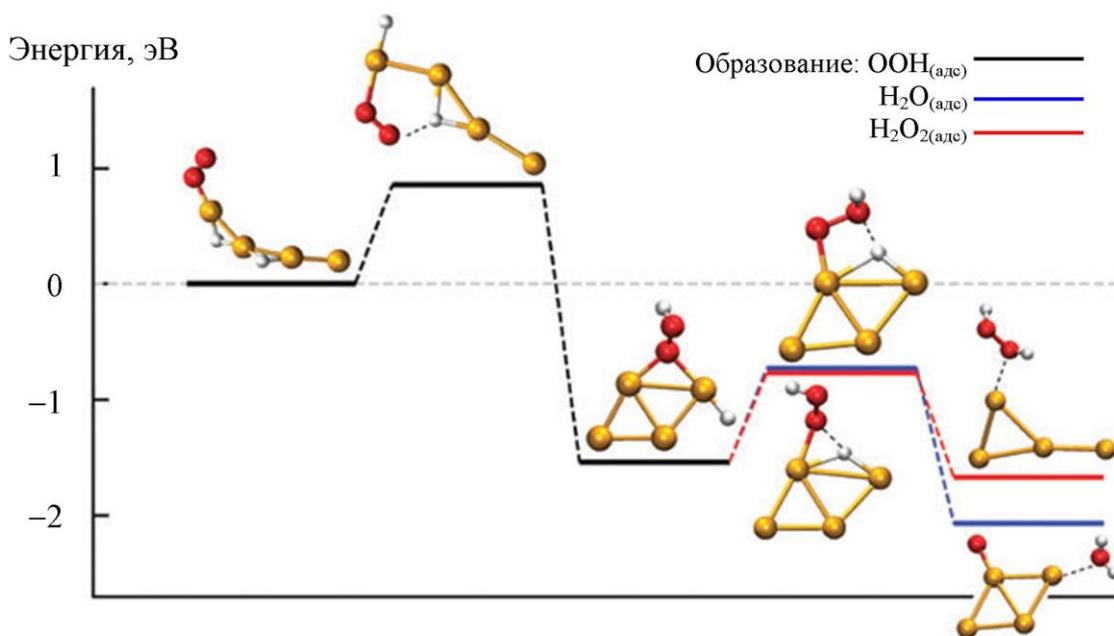


Рисунок 1.28. Изменение энергии (эВ) при образовании H_2O_2 и H_2O на Au_4 [420].

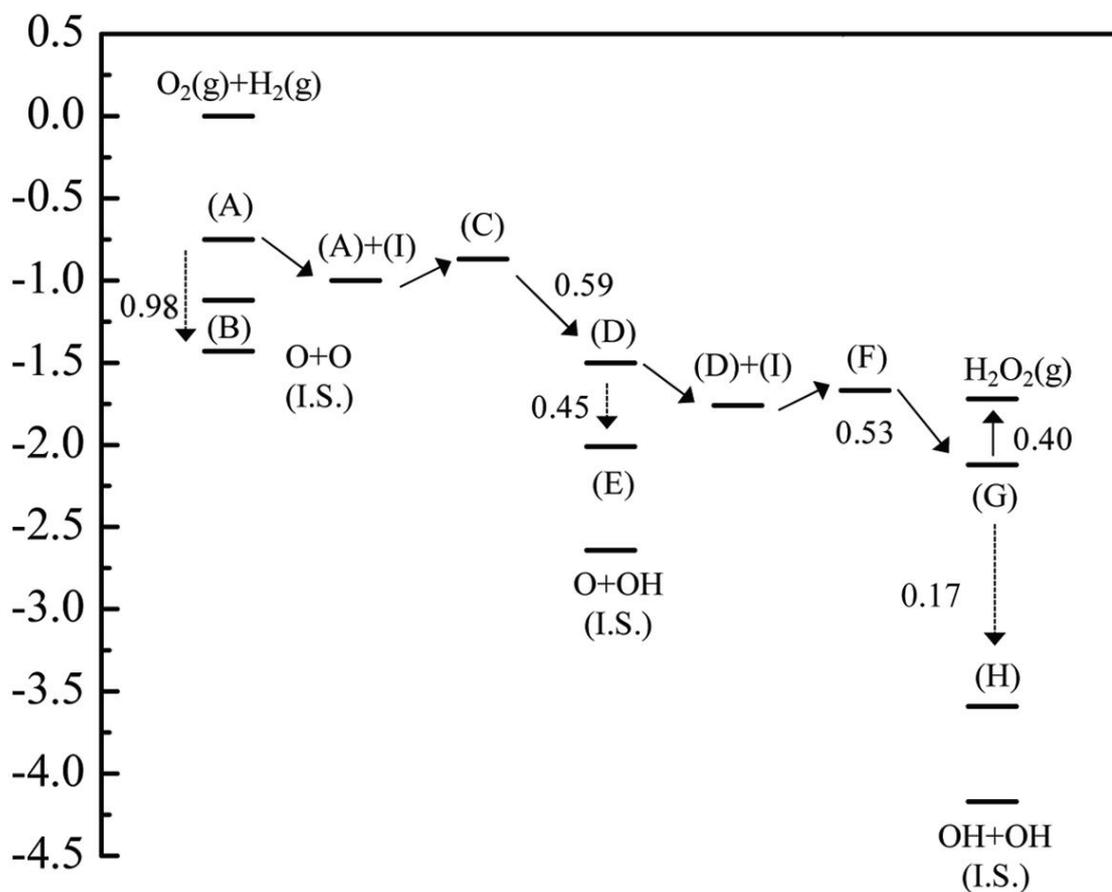
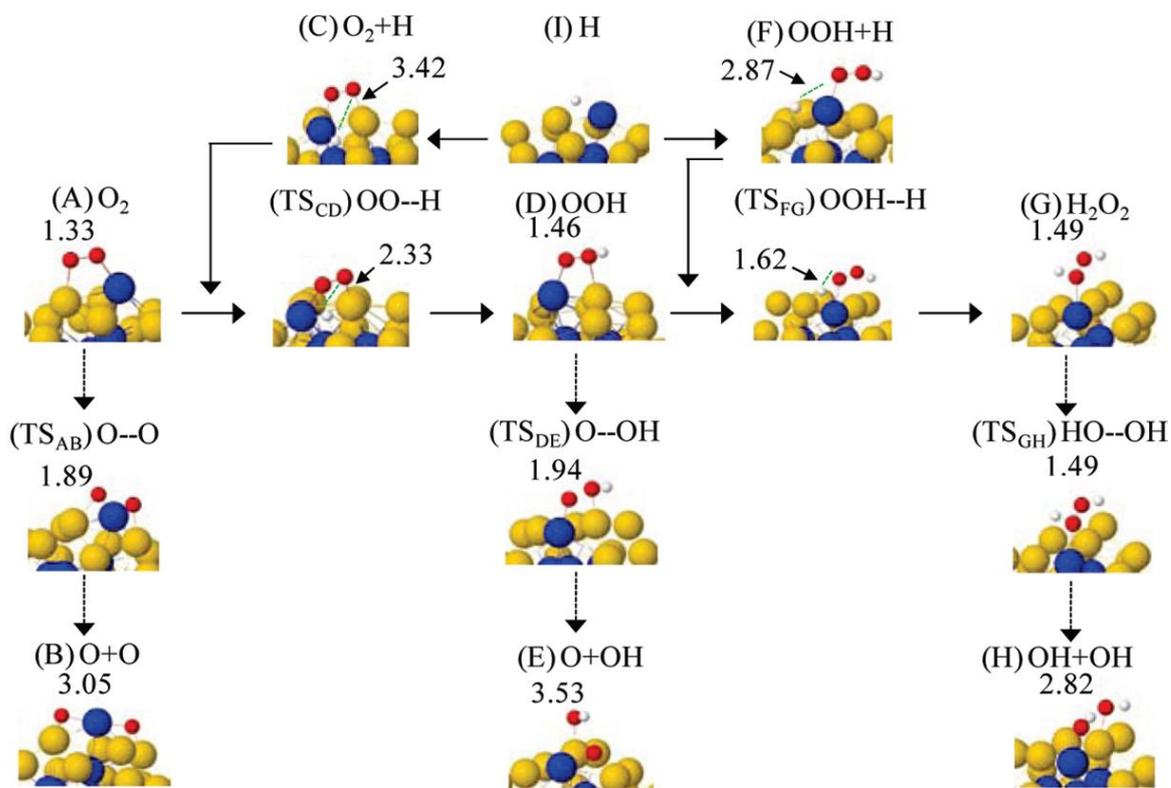


Рисунок 1.29. Структуры участников реакции (верхний рисунок) и изменение энергии (эВ) при образовании H_2O_2 на кластере $[\text{Au}_{41}\text{Pd}@\text{Pd}_{13}]$ (нижний рисунок) [418].

1.5. Золото как катализатор окисления и гидрирования углеводов

1.5.1. Окисление метана соединениями золота: механизм и природа активных центров. Функционализация метана и его гомологов составляет одну из важнейших проблем современной химии [426–428]. Алканы, как основной компонент нефти и природного газа, являются дешевым сырьем для синтеза многих органических соединений. Известно, что предельные углеводороды химически инертны при обычных условиях и вступают в реакции лишь с радикалами и сильными электрофилами [429, 430]. Радикальные процессы характеризуются низким выходом целевого продукта из-за плохой регио- и стереоселективности.

С начала 70-х годов *электрофильная активация алканов* являлась предметом активного исследования [431–435]. Д. Ола предложил механизм взаимодействия алканов с электрофилами, включающий атаку электрофила (E^+) по σ -связям C–H или C–C, с образованием трехцентрового двухэлектронного ($3c-2e$) интермедиата или переходного состояния (Рисунок 1.30) [431]. Альтернативный механизм был предложен на основании квантово-химических данных о реакции метана и этана с катионом нитрозония [432, 433], согласно которому катион NO^+ атакует непосредственно атом углерода с синхронным образованием $3c-2e$ связи этого атома с квазимолекулой NH (Рисунок 1.30). Предложенная схема подверглась критике на основании того, что катион NO^+ является слабым электрофилом, и в действительности нитрозирование метана под действием NO^+ в отсутствие дополнительных электрофилов не происходит.

Квантово-химическое исследование взаимодействия алканов с суперэлектрофилами показало, что механизм определяется свойствами электрофила [434, 435]. Так, в модельной системе $Br^+ + CH_4$ безбарьерно образуется катион $[CH_3-H-Br]^+$ [434]. В случае более слабого электрофила $Br_2^*AlBr_3$, метан образует бромониевые комплексы по механизму, включающему $3c-2e$ переходные состояния, характерные для классической схемы Ола, а также комплексы со связью H_2 с атомом C бромметилкатиона, сольватированного противоионом $[AlBr_4]^-$ (Рисунок 1.30) [435].

Одной из известных реакций функционализации алканов в мягких условиях является *реакция Шилова* – окисление предельных углеводородов в присутствии растворимых солей платины [436, 437]. Механизм реакции, вероятно отличается от радикальных и электрофильных процессов, в которых реакция проходит преимущественно по наименее прочной третичной связи, тогда как окисление алканов в присутствии комплексов платины(II) проходило по первичным C–H связям.

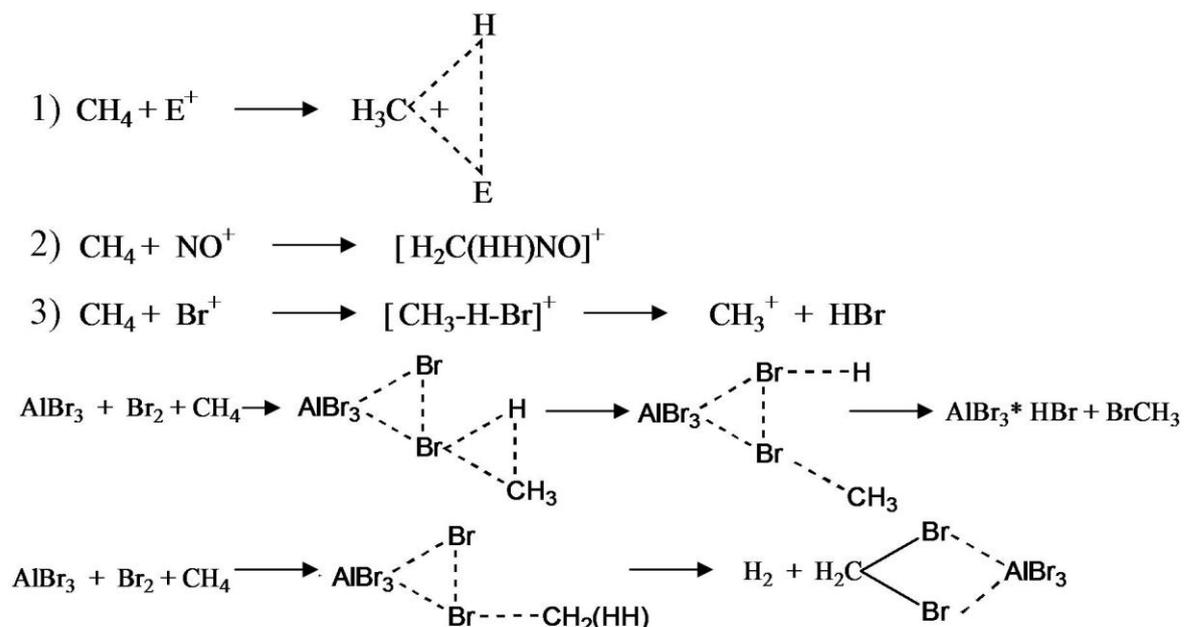
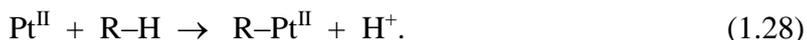


Рисунок 1.30. Электрофильная активация метана: 1 – классический механизм Ола [431], 2 – нитрозирование метана под действием NO^+ [432, 433], 3 – взаимодействие метана с электрофилами Br^+ и $\text{Br}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ [434].

В работе [438] предположили, что активация алканов (R–H) комплексами платины (II) проходит как окислительное присоединение:



В то же время для данной реакции возможен и электрофильный классический механизм:



Механизм первой стадии реакции Шилова был исследован методом ТФП/ВЗLYP на примере реакции CH_4 с $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [439] (Рисунок 1.31). Установлено, что в результате лигандного обмена метан замещает аква-лиганд. Рассчитанные значения энергий активации для стадий 1.27 и 1.28 имеют близкие значения, следовательно, однозначно не удалось установить какой механизм активации метана (электрофильное замещение или окислительное присоединение) реализуется для комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Дальнейшее изучение металлокомплексной активации алканов привело к открытию каталитических систем [440–445]. Одной из таких систем, в которой экспериментально наблюдалась активация C–H связи и расщепление C–C связи алканов, полимеризация олефинов и деполимеризация является система на основе высококоординационно-ненасыщенных соединений титана и циркония, стабилизированных на поверхности кремнезема (система Ермакова–Бассе) [440].

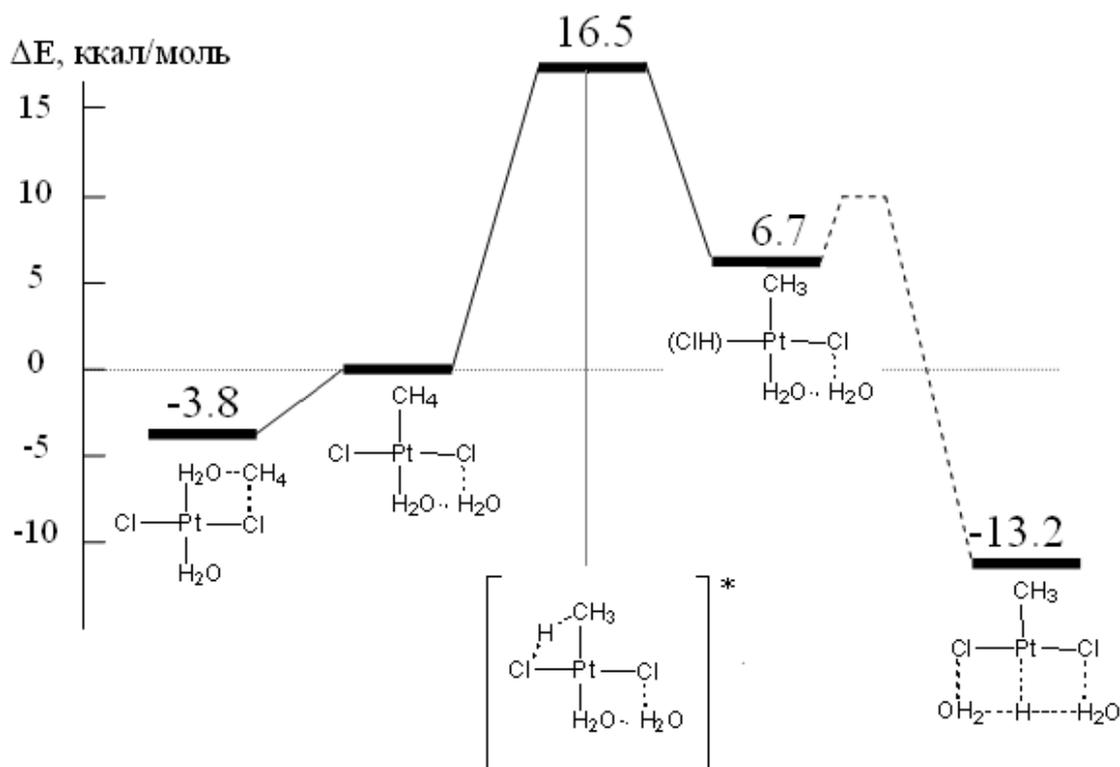


Рисунок 1.31. Изменение энергии в реакции метана с $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [439].

Методом ТФП/РВЕ показано, что метан и пропан реагируют с модельными соединениями $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_3\text{M}^{\text{IV}}\text{H}$, $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{M}^{\text{III}}\text{H}$, $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{M}^{\text{IV}}\text{H}_2$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}$) через четырехцентровые переходные состояния [441]. Комплексы родия(III) способны катализировать окисление метана [442, 443]. Так, при пропускании смеси метана, CO_2 и O_2 над системой $\text{RhCl}_3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}$ образуются различные продукты окисления метана, в том числе метанол и муравьиная кислота [443]. Предположительно, процесс проходит при участии оксокомплексов родия: атом кислорода, связанный с металлом, внедряется по $\text{C}-\text{H}$ связи алканов с образованием промежуточных комплексов, превращающихся в метанол или формальдегид, который быстро окисляется до муравьиной кислоты (Рисунок 1.32). Возможен и альтернативный механизм с участием координационно-ненасыщенных комплексов Rh^{I} , образующихся во внутрисферных окислительно-восстановительных реакциях. В этом случае на первой стадии метан образует слабый ассоциат с координационно-ненасыщенным комплексом, переход двух электронов от Rh^{I} на гидропероксидную группу способствует разрыву $\text{C}-\text{H}$ связи [443].

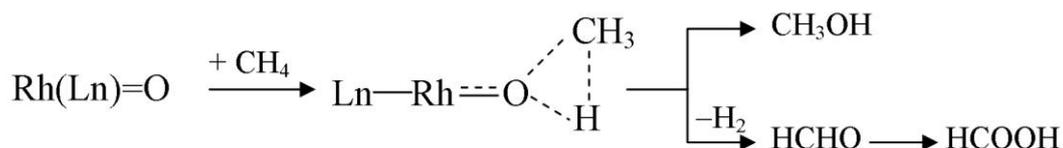


Рисунок 1.32. Механизм окисления метана комплексом $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = (\text{CO})_2\text{Cl}_2$) [443].

Первым соединением золота, в присутствии которого наблюдалось окисление метана до метанола, был протеиновый комплекс из золотофильных бактерий *Micrococcus luteus* [444]. Бактерии получили такое название благодаря своей способности экстрагировать и накапливать золото из окружающей среды. Другое их важное свойство – окислять углеводороды, по-видимому, появилось у них как средство выжить в среде, где нет альтернативных источников энергии. В клетках *Micrococcus luteus* присутствует специфическая мембраносвязанная NADH-оксидаза, обладающая свойствами включать в свой активный центр золото (Au-белок). В отличие от обычных NADH-оксидаз, Au-белок содержит два органических кофактора [444]. Флавиновый кофактор этого белка практически не реагирует на присутствие золота в клетках, в то время как второй кофактор, идентифицированный как флавоноид (рутин, кверцетин), вступает в непосредственное взаимодействие с Au [445]. В присутствии белка бактерий, выращенных в среде без ионов золота, концентрация метана в растворе не изменяется. В отсутствие же CH_4 золото подавляет NADH оксидазную активность белка, и только при одновременном присутствии золота и метана активность белка возрастает. Таким образом, несомненно, золото участвует в процессе окисления метана, катализируемого NADH-оксидазой из бактерии *Micrococcus luteus*.

Механизм активации метана комплексом Au-белок точно не установлен. Предположительно, на первой стадии образуется интермедиат, содержащий фрагмент $\text{Au}^{\text{III}}-\text{CH}_3$, из которого при гидролизе получается метанол и соединение золота(I) [41]:



Каталитический цикл завершается окислением комплекса Au^{I} до Au^{III} . Так как золото активного центра Au-белок связано с OH-группами рутинового кофактора, можно предположить, что комплекс Au с рутином *in vitro* мог бы осуществлять окисление метана и без белка. И действительно комплекс Au-рутин *in vitro* участвует в сопряженном с NADH окислении метана до метанола [41]. Примечательно, что Au-белок и модельный комплекс Au-рутин чувствительны к наличию кислорода в среде и не работают в анаэробных условиях. Ключевая роль оксокомплекса $\text{Au}^{\text{III}}=\text{O}$ также показана при исследовании

окисления метана с помощью H_2O_2 в присутствии комплексов NaAuCl_4 и ClAuPPh_3 [446]. В других работах отмечается важное значение катионного золота в окислении метана [447].

Известны и гетерогенные каталитические системы Au/MgO , Au/TiO_2 , $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ окисления метана молекулярным кислородом [302, 448–450]. Основным продуктом при этом является CO_2 . Активность катализатора зависит от размера частиц: максимальная активность наблюдается для частиц, имеющих размер менее 2 нм. [450]. Некоторые авторы предполагают важную роль катионного золота, образующегося при взаимодействии с носителем, в осуществлении данной реакции [448, 449]. Но понимания механизма полного окисления метана на гетерогенных золотосодержащих системах, включающий первую стадию активации CH_4 в настоящий момент не достигнуто.

Таким образом, известны примеры активации метана различными соединениями золота в природных и в химических системах, но четкие представления о механизме этого процесса еще не сложились.

1.5.2. Селективность и активность миграции двойной связи в алкенах в присутствии соединений переходных металлов. Миграция двойной связи в алкенах согласно классификации Вудворда – Гофмана представляет [1,3]–сигматропный сдвиг, при котором водород мигрирует из положения C1 в C3 (рисунок 1.33А) [451]. Миграция водорода в алкене может произойти супраповерхностным или антаповерхностным путем. Супраповерхностная реакция запрещена по орбитальной симметрии, а антаповерхностный путь трудно осуществить из-за пространственных препятствий, возникающих при образовании циклического переходного состояния. Таким образом, [1,3]–сигматропный сдвиг не может осуществиться без катализатора в виду высоких значений потенциального барьера, несмотря на то, что данный процесс выгоден с точки зрения термодинамики.

Изомеризацию алкенов катализируют практически все соединения d–металлов, но наиболее эффективно она проходит на комплексах металлов VIII группы (Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) [452], для которых характерно образование металлалкильных или металлаллильных интермедиатов (Рисунок 1.33). Возможны и другие механизмы, проходящие, например, через внутримолекулярную миграцию водорода (Рисунок 1.34) [453–455]. Миграция водорода в алкенах может осуществляться двумя путями: от атома C(3) к C(2), а затем к C(1) (Рисунок 1.34А) или от C3 к C1 (Рисунок 1.34Б) [454, 455].

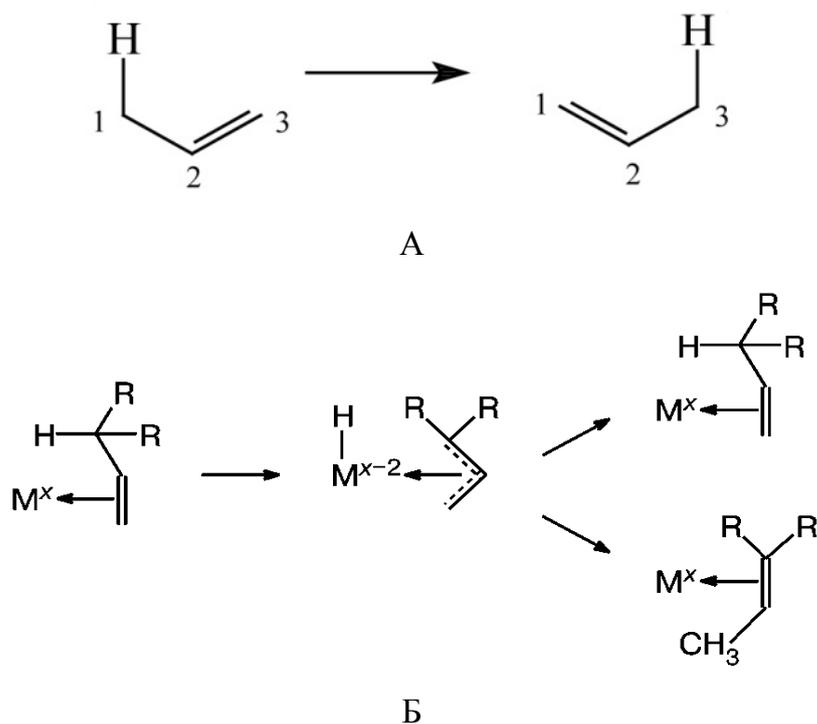


Рисунок 1.33. [1,3]–сигматропный сдвиг в пропенильной системе (А) и металлаллильный механизм изомеризации двойной связи в алкенах (Б) [451].

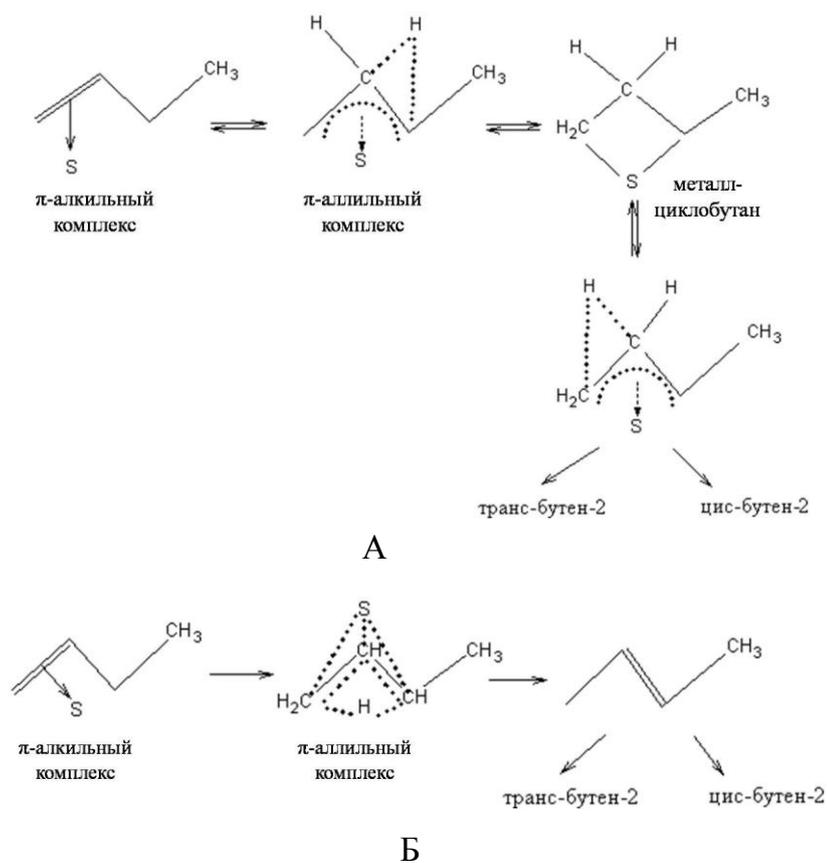


Рисунок 1.34. Предполагаемые механизмы изомеризации двойной связи в бутене–1 на катализаторе S [454, 455].

При миграции двойной связи в некоторых алкенах образуются пространственные изомеры. При изомеризации аллилбензола ($C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$) в β -метилстирол в присутствии комплексов Pt^{II} соотношение количеств транс- и цис- продуктов достигает 98:2 [456]. Увеличение селективности в пользу транс- β -метилстирола происходит благодаря возможности превращения комплекса Pt^{II} -цис- β -метилстирол в аналогичный комплекс, содержащий транс-изомер. Изучение механизма реакции показало, что на промежуточной стадии в результате внедрения субстрата по связи Pt-лиганд образуется интермедиат с агостической связью Pt---H, подвергающейся далее β -гидридному элиминированию.

Изомеризацию аллилбензола также катализируют наночастицы золота, нанесенные на $\gamma-Al_2O_3$ [457]. Активность и селективность катализатора зависит от размера частиц (Рисунок 1.35): максимальная активность и селективность по отношению к транс- продукту наблюдается при уменьшении размера частиц до 40 нм. Также обнаружено, что при введении никеля в состав катализатора активность его в изомеризации аллилбензола возрастает [458]. Наблюдаемый эффект объясняют сосуществованием на поверхности Au^0 и $Au^{\delta+}$ за счет смещения электронной плотности от золота к Ni или NiO. Позже было отмечено, что увеличение активности в подобных системах может быть связано с изменением формы частиц золота при появлении NiO [459].

Скорость,
моль(моль $Au_{\text{поверхность}}^{-1} \text{ч}^{-1}$)

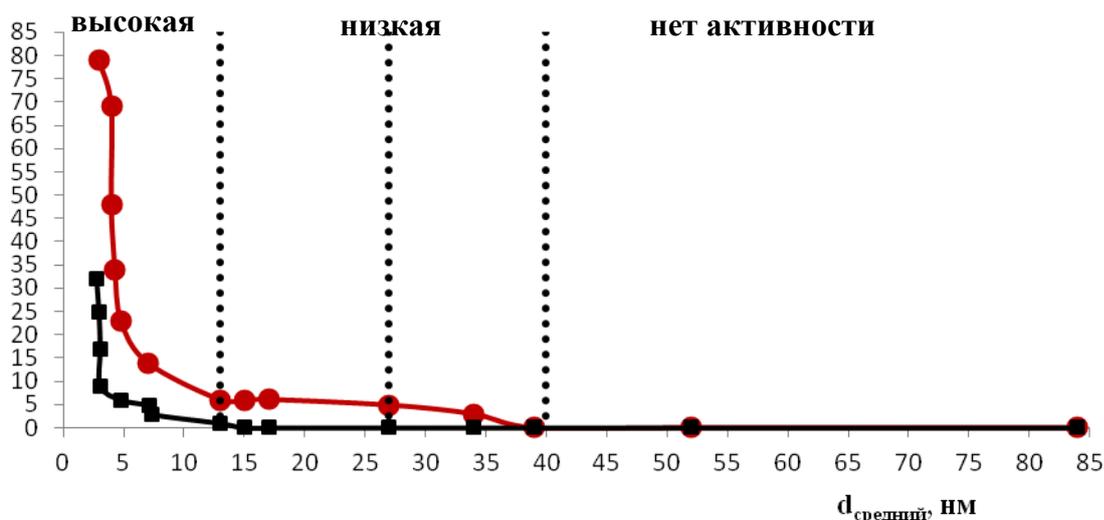
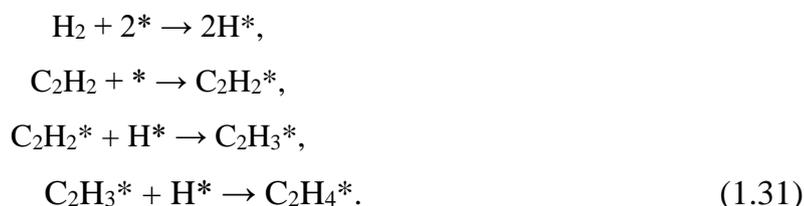


Рисунок 1.35. Изменение скорости конверсии аллилбензола в зависимости от среднего размера наночастиц золота в катализаторе (— — образование транс- β -метилстирола, — — образование цис- β -метилстирола) [457].

1.5.3. Наночастицы золота в селективном гидрировании непредельных соединений. При производстве полимеров огромное значение имеет очистка этиленовой фракции от примесей ацетилена, низкая концентрация которого отравляет катализаторы Циглера–Натта [460, 461]. Одним из способов очистки является каталитическое селективное гидрирование алкина до алкена (Рисунок 1.36, k_2) [462]. Традиционно катализаторами гидрирования непредельных углеводородов являются системы на основе палладия, нанесенного на оксид алюминия [468]. Данные каталитические системы часто обладают низкой селективностью вследствие протекания полного гидрирования C_2H_2 до C_2H_6 или образования продуктов олигомеризации, так называемого «зеленого масла» [469]. В селективном гидрировании алкинов отмечена высокая активность и селективность катализаторов на основе нанодисперсного золота [16, 327, 459, 470–481]. В отличие от традиционных катализаторов гидрирования (Pd, Rh, Ru, Ni) нанесенные частицы золота проявляют ярко выраженный размерный эффект, их активность и селективность значительно увеличиваются при уменьшении размера частиц до 3 нм [478].

Для понимания причин, приводящих к снижению активности и селективности, необходимо понять механизм гидрирования C_2H_2 и C_2H_4 . Предположительно, гидрирование ацетилена до этилена на активных центрах * катализатора описывается механизмом Хориути–Поляны, включающим предварительную адсорбцию реагентов и двухстадийное присоединение водорода к ди- π -связанным углеводородам [463, 464]:



Из приведенного механизма следует, что активность катализатора будет определяться скоростью диссоциации водорода, адсорбцией C_2H_2 и скоростью гидрирования $C_2H_2^*$ до C_2H_4 , а также легкой десорбцией образующегося C_2H_4 .

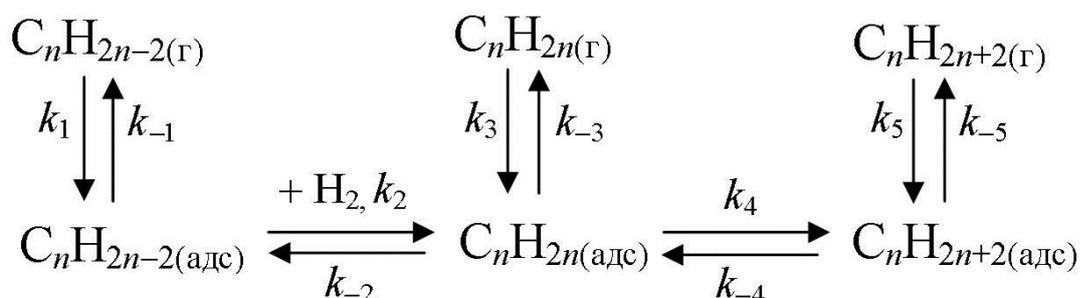


Рисунок 1.36. Общая схема гидрирования алкинов C_nH_{2n-2} в C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2} [462].

Сомаржай выделил факторы, влияющие на селективность в гидрировании алкинов: структура и состав поверхности, реконструкция поверхности катализатора, инициированная адсорбтом, мобильность адсорбата, перенос заряда в каталитической системе [465]. Авторы [466] сопоставили рассчитанные значения энергии адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 на различных моно- и биметаллических поверхностях переходных металлов (Рисунок 1.37). Компромисс между активностью и селективностью достигается для системы Ni–Zn, что было подтверждено каталитическими исследованиями. Эта работа является ярким примером, демонстрирующим возможность теоретических методов для предсказания свойств катализаторов.

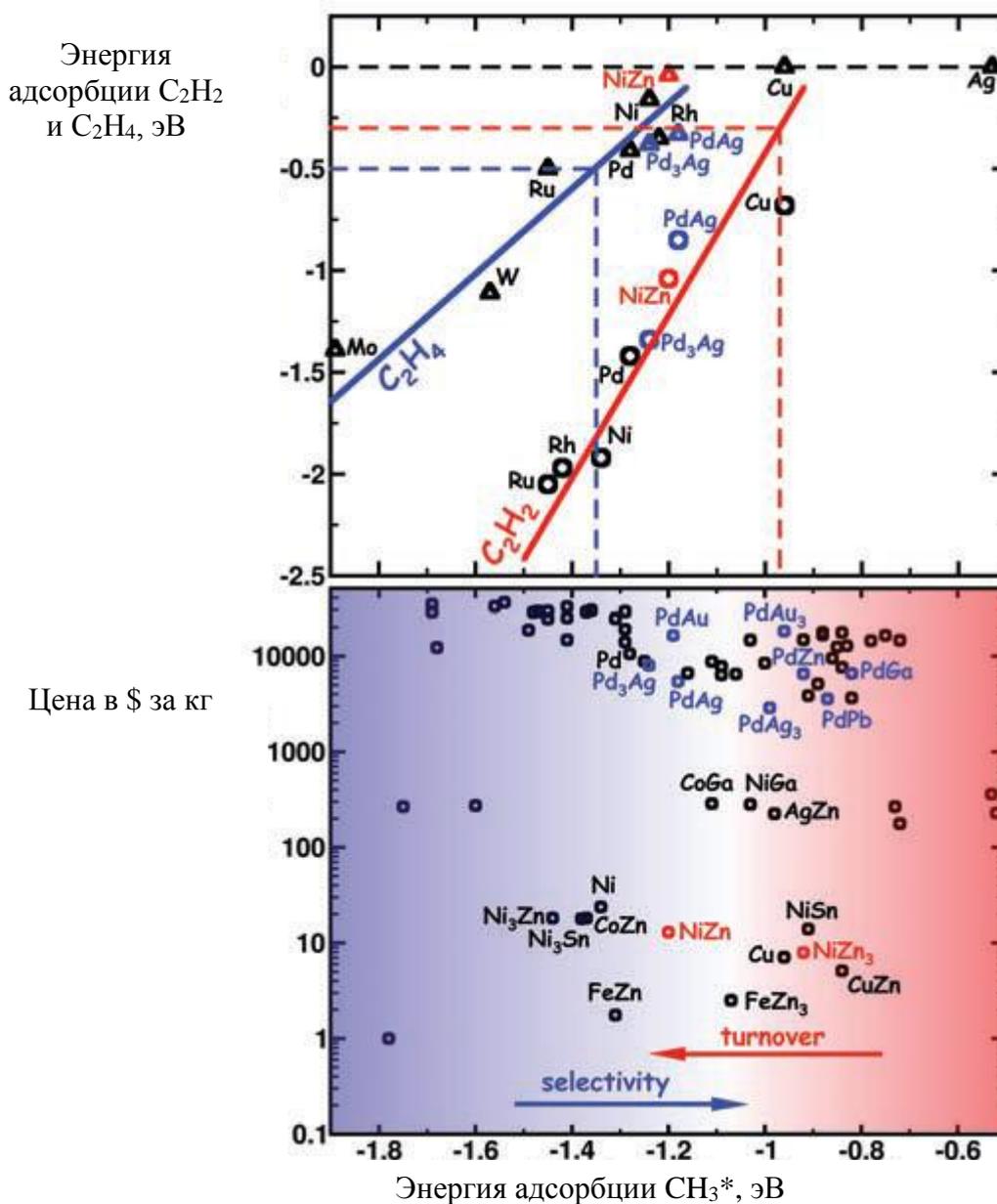


Рисунок 1.37. Сопоставление энергии адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 с CH_3 на поверхностях переходных металлов (верхний рисунок), а также стоимости (нижний рисунок) [466].

Для гидрирования C_2H_4 можно предположить аналогичный механизм, а также некоординационный путь, который был найден на поверхностях золота и серебра [467]. В этом случае углеводород слабо связывается с поверхностью катализатора и взаимодействует с газообразным водородом без предварительной адсорбции последнего. Энергия активации первой стадии гидрирования составляет всего 20 кДж/моль, что меньше чем в случае предварительной адсорбции водорода (70÷90 кДж/моль). Реализации некоординационного пути гидрирования этилена способствует небольшая теплота адсорбции C_2H_4 (менее 70 кДж/моль), соадсорбция других веществ и увеличение концентрации водорода в исходной смеси [467].

Уменьшение селективности катализатора в селективном гидрировании ацетилена связано не только с протеканием полного гидрирования до этана, но и с образованием олигомеров и «зеленого масла», зауглероживанием поверхности карбидами. При гидрировании непредельных соединений на поверхности катализатора возможно образование различных органических частиц, такое многообразие Бонд назвал «органометаллическим зоопарком» [468]. Физико-химическими методами исследования поверхности (FT-IR, EELC, SFG, HREELS, ARUPS) совместно с кинетическими исследованиями было показано [482], что на поверхности возможна трансформация π -адсорбированного ацетилена в ди- σ -ацетилен (Рисунок 1.38), а затем в виниловые фрагменты, являющиеся прекурсорами в образовании этилена.

Мультиязычные поверхностные интермедиаты, такие как этилидин $-C-CH_3$ и этилиден $-CH-CH_3$ подвергаются гидрированию до этана [483]. Диссоциативно адсорбированный ацетилен и винилиден участвуют в образовании олигомеров и бензола. В работе [483] было показано, что этилиден на поверхности катализатора является источником образования этана.

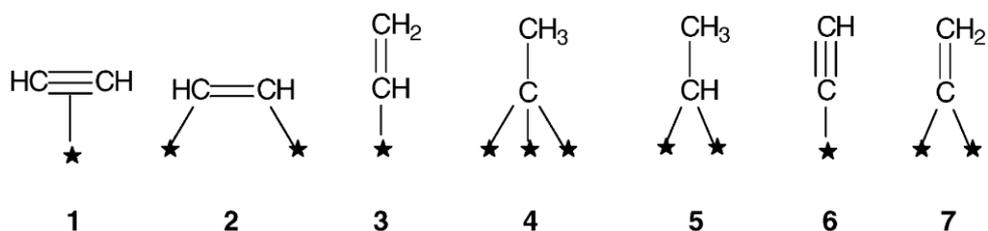


Рисунок 1.38. Органические фрагменты, адсорбированные на поверхности катализатора, при гидрировании ацетилена: 1 – π - C_2H_2 , 2 – ди- σ - C_2H_2 , 3 – виниловые фрагменты, 4 – этилиден, 5 – этилиден, 6 – ацеталинид, 7 – винилиден [482].

1.6. Заключение к главе 1

В настоящий момент квантово-химическое моделирование механизма реакций является мощным физико-химическим методом исследования. Подход подразумевает исследование фрагмента поверхности потенциальной энергии участников реакции, включающее оптимизацию энергии в устойчивых конфигураций молекулярной системы и в седловых точках. Как показано во многих работах, рассчитанные физико-химические параметры реакции во многом зависят от метода расчета.

Значительный прорыв в области кластерных соединений золота стал возможен благодаря развитию теоретических методов, базирующихся на методах ТФП. Во многих работах отмечается успешное применение ТФП в расчетах геометрических и энергетических параметров кластеров золота [162–207]. Достоинством метода является экономия времени расчета при умеренной точности, а также учет электронной корреляции при условии подбора подходящего функционала для изучаемой системы. Точность расчета определяется выбранным функционалом, способом описания релятивистских эффектов и базисным набором. Было показано, что относительная ошибка в расчете DFT/PBE обменно-корреляционной энергии составляет около 5% [484]. Один из способов учета релятивистских эффектов золота заключается в использовании приближенного одноэлектронного уравнения Дирака или скалярно-релятивистского подхода, при котором за счет пренебрежения спин-орбитальным взаимодействием сохраняется привычная структура уравнений нерелятивистской теории.

Методы ТФП активно использовались для установления строения комплексов и кластеров золота. Например, удалось теоретически предсказать строение и оптические свойства $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ до определения его кристаллической структуры. В разделе собраны и проанализированные известные работы, посвященные исследованию строения Au_n . Установлено, что малые Au_n имеют плоское строение, а для кластеров большего размера ($10 < n < 20$) характерны тетраэдрические и икосаэдрические структуры. Зависимость рассчитанной полной энергии изомера от выбора квантово-химического метода вносит дополнительную сложность в установление строения Au_n ($n=11\div 15$). Состав нейтрального кластера, для которого происходит переход от 2D– к 3D–структурам, точно не известен.

Квантово-химические методы внесли существенный вклад в установление строения и свойств допированных кластеров Au_nX_m . ($\text{X}=\text{Na}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Ag}$) [217–255]. При допировании атомами X частицы Au_n электронная структура и, следовательно, ее строение изменяются в зависимости от X. Различные свойства X, соотношение n и m привели к большому

разнообразием Au_nX_m , отличающихся строением и химическими свойствами. Приведенная в разделе информация о строении и электронных свойствах Au_nX_m является яркой иллюстрацией известных *эффектов лиганда и ансамбля* [270]. С одной стороны, гетероатом X выполняет функцию лиганда, стабилизируя кластер золота путем смещения электронной плотности на золото или от него, и изменяя его структуру. С другой стороны, в Au_nX_m появляются особые структурные элементы, например гетероатом в окружении атомов золота. Формирование подобных центров может способствовать появлению у Au_nX_m более значительных адсорбционных и каталитических свойств, по сравнению с Au_n .

Кластеры золота определенного состава, адсорбированные на одномерном кристалле или тонкой пленке, являются хорошими моделями гетерогенных катализаторов. Цель проведенных исследований систем Au_n/MgO в первую очередь заключалась в установлении изменения структуры и заряда кластера в результате его взаимодействия с подложкой. Не менее интересная задача связана с определением центров стабилизации кластеров на поверхности носителя и роли точечных дефектов в образовании кластеров из изолированных атомов и последующей агрегации. Согласно анализу литературных данных (Таблица 1.5). Рассчитанные значения энергии адсорбции Au_n на MgO определяются строением и составом кластера, а так же наличием дефектов на поверхности носителя. При стабилизации кластеров золота на регулярной и дефектной поверхности $MgO(100)$ наиболее активными центрами являются Fs. Изменение структуры кластера при нанесении обусловлено перераспределением электронной плотности и сопровождается появлением катионных или анионных центров. В то же время, дефектная поверхность графена стабилизирует кластеры золота без существенного изменения их морфологии и электронных свойств.

Форма и заряд кластера определяет его реакционную способность по отношению к водороду, кислороду, углеводородам и серосодержащим соединениям. Из литературных данных следует, что чем меньше размер частицы золота, тем значительная адсорбция водорода. Катионные кластеры способны образовывать комплексы с H_2 молекулярного типа, а нейтральные кластеры золота при определенных условиях вызывают диссоциацию водорода. Таким образом, кластеры золота проявляют активность в адсорбции O_2 . Возможность диссоциации кислорода определяется размером, зарядом и строением кластера. Основными факторами, определяющими скорость образования HAu_nH , являются: наличие в составе кластера низкокоординированных атомов, особое расположение атомов металла, структурная нежесткость кластера [337]. Образованные в процесс диссоциации атомы водорода способны мигрировать по поверхности $Au(111)$ [340], а миграция водорода на наночастицах золота в настоящий момент не исследована.

Степень активации O_2 на поверхности металла определяется типом связи, образующейся между молекулой кислорода и атомом металла. Сопоставление энергии адсорбции O_2 на Au_n^d и энергии активации, соответствующей разрыву связи $O-O$, позволил выявить влияние собственных свойств кластера золота на активацию кислорода. Адсорбции O_2 способствует наличие в частице атомов золота с низким координационным числом [348] и центры $Au^{\delta-}$ [345].

Молекулы предельных углеводородов слабо взаимодействуют с поверхностью золота. Однако, в смеси Au_n^+ с метаном при 250 К обнаружены не только комплексы $Au_2(CH_4)^+$, $Au_2(C_2H_4)^+$, но и продукты дегидрирования метана, $Au_2(C_2H_4)^+$ [355]. Этилен образует с нейтральными кластерами золота комплексы π -типа, а с катионными кластерами – ди- σ -типа [360, 361]. В случае адсорбции ацетилена по поверхности золота возможна μ -координация, которая достигается при взаимодействии атомов углерода с тремя и более атомами металла в частице.

Взаимодействие серосодержащих органических соединений с поверхностью и кластерами золота сопровождается разрывом связи $S-H$ и образованием тиолатов [368–373]. На данный момент в научном мире не сложилось единого мнения о механизме этого процесса.

Наночастицы золота являются активными катализаторами многих реакций. Так, наночастицы золота, нанесенные на углерод, являются катализаторами синтеза H_2O_2 из водорода и кислорода. Механизм реакции является сложным и включает стадии образования нежелательного продукта H_2O . Высокую активность и селективность катализатора в прямом синтезе H_2O_2 удастся достичь при использовании биметаллических катализаторов $Au-Pd$. Теоретические исследования модельных поверхностей выявили, что атом палладия, окруженный атомами золота, нанесенными на $Pd(111)$, является активным центром в данной реакции. Однако подобная модель не учитывает квантовый эффект, характерный для наночастиц $Au-Pd$.

Не менее перспективно и применение соединений золота для функционализации алканов. Большинство известных каталитических систем, активирующих $C-H$ связь метана, имеют определенные недостатки, следовательно, представляется актуальным поиск новых катализаторов, в частности содержащих золото. Окисление CH_4 до спирта известно в биологических и химических золотосодержащих системах, гетерогенные катализаторы Au/MgO , Au/TiO_2 , Au/Al_2O_3 осуществляют полное окисление CH_4 . Предположительно, протеканию реакции способствуют катионные центры $Au^{\delta+}$ фрагменты $Au-O$, механизм активации $C-H$ связи метана соединениями золота точно не известен.

Нанесенные частицы золота являются эффективными катализаторами изомеризации двойной связи в алкенах. Исследование механизма данной реакции в присутствии соединений золота необходимо для объяснения селективности данной реакции, влияния заряда и строения кластера на механизм реакции. Системы на основе нанодисперсного золота проявляют высокую активность в селективном гидрировании алкинов. Понимание на молекулярном уровне механизма реакции и строения активных центров наночастиц золота открывает путь к созданию новых высокоэффективных каталитических систем на основе нанодисперсного золота.

Глава 2. Характеристика и параметры используемого подхода

2.1. Цель исследования и общая схема моделирования в кластерном подходе

Цель работы состояла в разработке методики и оптимизации метода функционала плотности для описания строения, химических и каталитических свойств соединений золота, установлении влияния на эти свойства строения и заряда кластера или комплекса.

Реакция превращения газообразного вещества R в газообразный продукт P в присутствии катализатора Au/Y:



исследуется в двух подходах (Рисунок 2.1). Кластерный подход (А) подразумевает выделение на поверхности катализатора области, содержащей активный центр и представляющей кластер Au_n определенного состава, строения и заряда. Первая стадия реакции (2.1), включающая адсорбцию и активацию R, рассматривается как элементарный процесс взаимодействия:



а заключительная стадия (десорбция продукта P) – как обратимый процесс распада комплекса Au_n-P:



Совокупность стадий реакции (2.1) описывается простыми реакциями превращений комплексов Au_n-R в Au_n-P через возможные интермедиаты и переходные состояния (ПС). Термодинамические и кинетические параметры стадий (ΔE , $\Delta_r G^\circ$, E_a) определялись на основе расчета полной энергии Au_n, P, R, Au_n-P, Au_n-R, интермедиатов, ПС с учетом энергии нулевых колебаний. Энергии адсорбции ($E_{\text{адс}}$) и десорбции ($E_{\text{дес}}$) определяются изменением энергии в реакциях (2.2) и (2.3) и имеют положительные значения для стабильных комплексов Au_n-P:

$$E_{\text{адс}} = E(\text{Au}_n) + E(R) - E(\text{Au}_n\text{-R}), \quad (2.4)$$

$$E_{\text{дес}} = E(\text{Au}_n\text{-P}) - E(\text{Au}_n) - E(P).$$

Энергия активации элементарной стадии (E_a) определялась как разница в энергии переходного состояния и реакционного комплекса:

$$E_a = E(\text{ПС}) - E(\text{Au}_n\text{-R}). \quad (2.5)$$

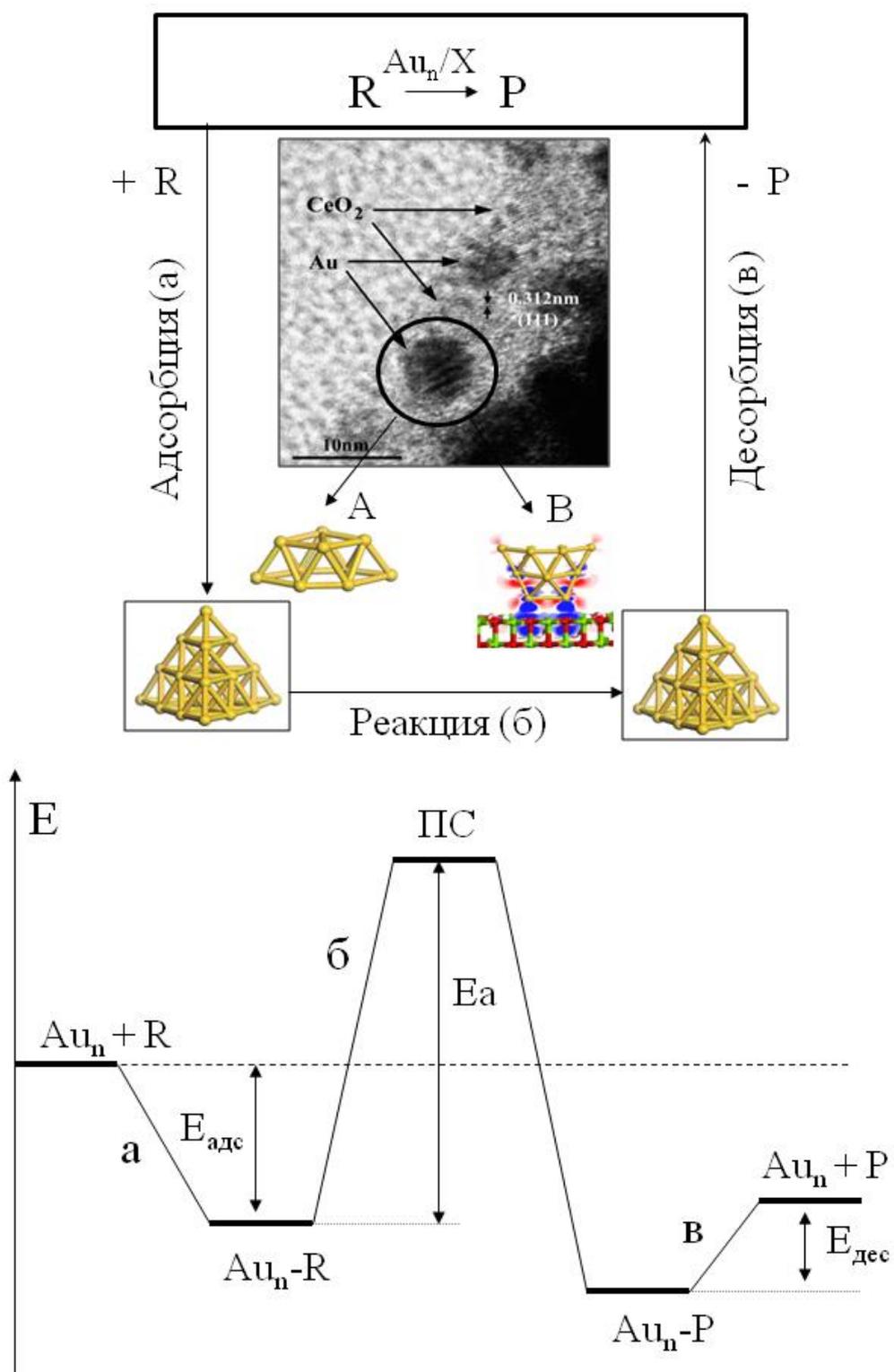


Рисунок 2.1. Общая схема теоретического моделирования реакции $R \rightarrow P$ на катализаторе Au/Y (Y – носитель) в рамках кластерного (А) или периодического (В) подходов.

Проведен расчет изменения стандартной энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) при 298 К в реакциях (2.2, 2.3) исходя из полных энергий участников реакций ($E(\text{Au}_n)$, $E(\text{R})$, $E(\text{P})$, $E(\text{Au}_n\text{-R})$, $E(\text{Au}_n\text{-P})$) и температурных поправок ($G^\circ_{298}(\text{Au}_n)$, $G^\circ_{298}(\text{R})$, $G^\circ_{298}(\text{P})$, $G^\circ_{298}(\text{Au}_n\text{-R})$, $G^\circ_{298}(\text{Au}_n\text{-P})$), рассчитанных методом статистической термодинамики:

$$\Delta G^\circ(2) = E(\text{Au}_n\text{-R}) - E(\text{Au}_n) - E(\text{R}) + G^\circ_{298}(\text{Au}_n\text{-R}) - G^\circ_{298}(\text{Au}_n) - G^\circ_{298}(\text{R}), \quad (2.6)$$

$$\Delta G^\circ(3) = E(\text{Au}_n\text{-P}) - E(\text{Au}_n) - E(\text{P}) + G^\circ_{298}(\text{Au}_n\text{-P}) - G^\circ_{298}(\text{Au}_n) - G^\circ_{298}(\text{P}). \quad (2.7)$$

Изменение энергии кластера при взаимодействии с R в комплексе $\text{Au}_n\text{-R}$ было оценено как энергия искажения кластера ($E_{\text{иск}}$):

$$E_{\text{иск}} = E(\text{Au}_n^*) - E(\text{Au}_n), \quad (2.8)$$

где $E(\text{Au}_n^*)$ и $E(\text{Au}_n)$ – полные энергии фрагмента Au_n в комплексе $\text{Au}_n\text{-R}$ и изолированного кластера, соответственно.

Рассчитаны параметры, определяющие стабильность кластера: энергия 3D-изомера относительно 2D-изомера ($E_{3\text{D}-2\text{D}}$), энергия связи, приходящаяся на один атом ($E_{\text{св}}$), разница энергии низшей свободной и высшей заполненной молекулярной орбитали (E_g):

$$E_{3\text{D}-2\text{D}} = E(\text{Au}_n \text{ 3D}) - E(\text{Au}_n \text{ 2D}), \quad (2.9)$$

$$E_{\text{св}} = (n \cdot E(\text{Au}) - E(\text{Au}_n))/n, \quad (2.10)$$

$$E_g = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО}), \quad (2.11)$$

где $E(\text{Au})$ – энергия атома золота, $E(\text{Au}_n)$ – полная энергия кластера Au_n .

Для 3D- и 2D-изомера Au_{12} проведен расчет среднего значения межатомных расстояний Au–Au (ρ):

$$\rho = \frac{\sum_{k=1}^{12} \rho_k}{12} \quad (2.12)$$

$$\rho_k = \frac{r_{\text{min},1} + r_{\text{min},2}}{2}, \quad (2.13)$$

где $r_{\text{min},1}$ и $r_{\text{min},2}$ – кратчайшие расстояния от k -го атома до ближайших атомов.

Среднее координационное число (γ) атома в Au_{12} определяли согласно выражению:

$$\gamma = \frac{\sum_{k=1}^{12} c_k}{12}, \quad (2.14)$$

где c_k равно числу атомов, находящихся в сфере k -атома радиусом 1.15ρ .

2.2. Тестирование квантово-химического метода

2.2.1. Выбор функционала и способа описания релятивистских эффектов на примере Au, Au₂ и Au_n (n=8, 10, 12, 20). Как уже отмечалось ранее, одним из популярных квантово-химических методов для расчета структуры кластеров золота и моделирования механизма реакций с их участием являются методы ТФП, точность которых во многом определяется функционалом. На примере простейших систем (Au, Au₂) проведено тестирование функционалов B3LYP, PBE0, PBE при использовании следующего набора базисных функций Au [51111/51111/5111], C [311/311/11], H [311/1] и эффективного основного потенциала SBK для описания релятивистских эффектов [38]. Рассчитанные значения потенциала ионизации и сродства к электрону для атома золота, а также равновесного межатомного расстояния, энергии диссоциации и частоты колебания в Au₂ были сопоставлены с измеренными значениями [34, 488] и данными методов CCSD(T), CCSD, MP2 (Таблицы 2.1А и 2.1Б). В случае Au₂ расчет проводился при использовании функционалов PBE0, PBE, PBE96, B2HLYP, B97, SVWN5, B3PW91, TPSS, PBE96+D3, B3LYP+D3, TPSS+D3, TPSSh+D3 при использовании псевдопотенциалов SBK и LanL2DZ.

Таблица 2.1А. Рассчитанные и измеренные [34] значения потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) атома Au (PBE/I – скалярно-релятивистский подход, PBE/II – полноэлектронный релятивистский подход).

Метод	Au	
	ПИ, эВ	СЭ, эВ
Эксперимент	9.22554(2)	2.30863
CCSD(T)/SBK	8.33	1.80
CCSD/SBK	8.28	1.69
MP2/SBK	8.27	1.54
B3LYP/SBK	9.34	2.09
PBE0/SBK	9.13	1.87
PBE/SBK	9.45	2.16
PBE/I	9.59	2.24
PBE/II	9.88	2.16
PBE/ ECP60MDF	9.55	2.26

Таблица 2.1Б. Рассчитанные и измеренные [488] значения равновесного межатомного расстояния (R_e), частоты колебания (ω_e), энергии диссоциации (D_e) Au₂ (PBE/I – скалярно-релятивистский расчет, PBE/II – полноэлектронный релятивистский расчет).

Метод	Потенциал	Au ₂		
		R_e , Å	ω_e , см ⁻¹	D_e , эВ
Эксперимент		2.472	191	2.302(8)
CCSD(T)	SBK	2.548	173	2.01
	cc-pVDZ-pp	2.502	184	2.14
	LanL2DZ	2.598	163	1.94
CCSD	SBK	2.552	173	1.88
	cc-pVDZ-pp	2.507	184	1.93
	LanL2DZ	2.600	162	1.86
MP2	SBK	2.535	179	1.95
	cc-pVDZ-pp	2.453	203	1.82
	LanL2DZ	2.586	167	1.82
B3LYP	SBK	2.574	163	1.86
	LanL2DZ	2.568	167	1.88
BLYP	LanL2DZ	2.583	161	2.01
PBE0	SBK	2.544	172	1.93
PBE	SBK	2.551	169	2.18
	LanL2DZ	2.540	176	1.95
	I	2.534	182	2.30
	II	2.423	180	2.17
PBE96	LanL2DZ	2.548	172	2.19
B2HLYP	LanL2DZ	2.546	177	1.68
B97	LanL2DZ	2.561	168	2.04
SVWN5	LanL2DZ	2.490	194	2.80
B3PW91	LanL2DZ	2.543	175	1.92
TPSS	LanL2DZ	2.535	178	2.21
PBE96+D3	LanL2DZ	2.550	171	2.20
B3LYP+D3	LanL2DZ	2.574	163	1.90
TPSS+D3	LanL2DZ	2.538	176	2.22
TPSSh+D3	LanL2DZ	2.537	176	2.12

Данные для Au, рассчитанные методами CCSD(T), CCSD, MP2 при использовании псевдопотенциала SBK несколько занижают экспериментальные значения СЭ и ПИ, а величины, полученные с применением большинства функционалов ТФП (кроме PBE0/SBK), превышают измеренные величину ПИ и с точностью $0.05 \div 0.21$ эВ описывают значение СЭ. Свойства Au₂ (R_e , D_e и w_e) были рассчитаны многочастичными ab initio методами и функционалами ТФП (Таблица 2.1Б). Все функционалы незначительно завышают межатомное расстояние и занижают энергию диссоциации. Воспроизвести измеренное значение R_e с относительной ошибкой менее 1% удалось при использовании B3LYP, PBE, B2HLYP, B97, TPSS. Наиболее точно рассчитать значения D_e (Au₂) позволяют функционалы PBE, PBE96, TPSS. Частоты колебаний Au₂ вне зависимости от метода меньше, чем экспериментальные значения, что характерно для расчета частот колебаний в соединениях переходных металлов [212, 489]. Таким образом, функционал PBE обеспечивает надежную информацию о строении и свойствах молекулы Au₂.

Не менее важным аспектом, возникающим при теоретическом исследовании соединений золота, является описание релятивистских эффектов, слабый учет которых может привести, в частности к неправильному выводу о строении и свойствах Au_n [164, 167–169]. На примере Au₂ проведено тестирование трех способов учета подобных эффектов при использовании функционала PBE. Скалярно-релятивистский подход (PBE/I) реализуется с помощью гамильтониана Дирака–Кулона–Брейта, модифицированного Дьяллом [39]. Второй способ (PBE/II) представляет собой полноэлектронный релятивистский подход, базирующийся на теории Дугласа, Кролла и Гесса [490, 491]. Параметры молекулы Au₂ (R_e , D_e и w_e), рассчитанные в подходах PBE/I и PBE/II, были сравнены со значениями, полученными при использовании псевдопотенциала SBK и LanL2DZ (Таблица 2.1Б). Наилучшее согласие равновесного межатомного расстояния и энергии диссоциации с экспериментальными величинами характерно для скалярно-релятивистского подхода [492].

Скалярно-релятивистский подход позволяет с хорошей точностью вычислить энергетические свойства кластеров золота. В таблице 2.2 представлены рассчитанные значения СЭ, ПИ, $E_{\text{дис}}$ для Au_n (n=8, 10, 12), E_g для Au₂₀ и соответствующие экспериментальные данные [185, 493–495]. Наибольшее расхождение отмечено для Au₁₂, что возможно связано с существованием изомеров, мало различающихся по энергии [178]. Рассчитанный ИК–спектр Au₂₀Kr₃ качественно воспроизводит спектр кластера в атмосфере криптона [212] (Рисунок 2.2), количественное соответствие (135 см^{-1}) получено для характеристического пика при 148 см^{-1} .

Таблица 2.2. Характеристики кластеров золота, рассчитанные методом РВЕ в скалярно-релятивистском подходе, и экспериментальные данные [185, 493–495].

Кластер	Характеристика	Рассч.	Экспер.	Ссылка
Au ₈	СЭ, эВ	2.97	2.79	[493]
Au ₁₀	СЭ, эВ	2.99	2.959 ± 0.050	[493]
	$E_{\text{дисс}}$, эВ	2.51	2.51	[494]
Au ₁₂	СЭ, эВ	3.41	3.06	[493]
	$E_{\text{дисс}}$, эВ	2.55	2.83	[494]
	ПИ, эВ	7.21	8.19	[493]
Au ₂₀	СЭ, эВ	2.73	2.745	[185]
	E_g , эВ	1.74	1.818	[185]

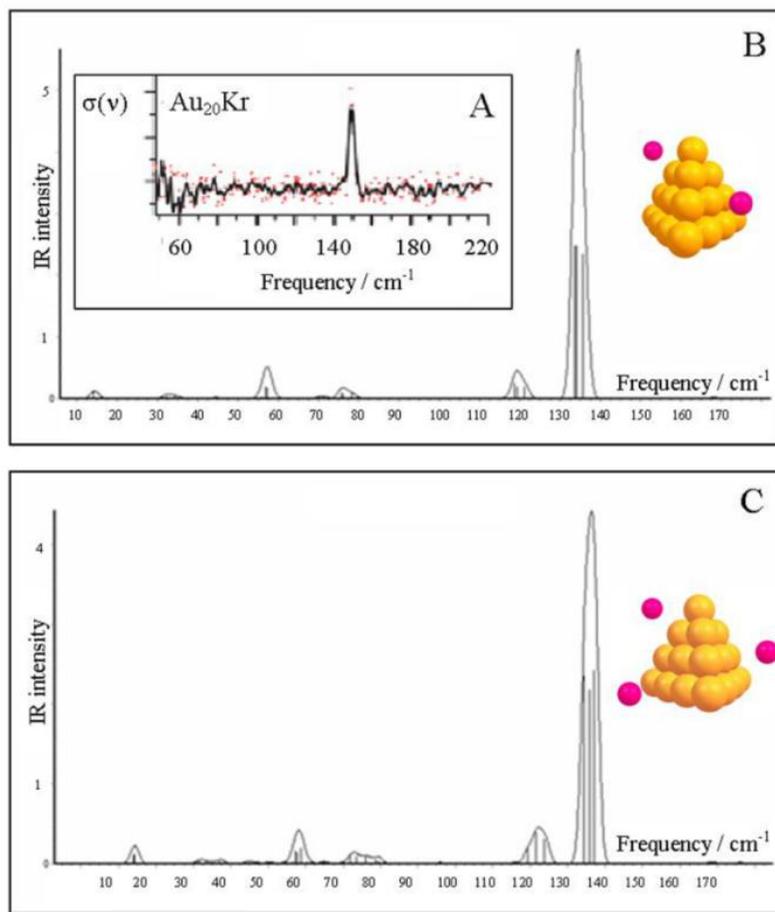


Рисунок 2.2. Сравнение ИК–спектра для кластера Au₂₀, измеренного в атмосфере криптона (А) [212] с рассчитанными спектрами для комплексов Au₂₀Kr₂ (В) и Au₂₀Kr₃ (С). Обозначение атомов: ● – Au, ● – Kr.

2.2.2. Расчет характеристик двухатомных молекул AuX (X=O, H, S, Ag, Ni, Pd).

Сравнение рассчитанных методом PBE/I значений межатомных расстояний (R_e), энергий диссоциации (D_e) и гармонических частот колебаний (w_e) AuO, AuH, AuS, AuAg, AuNi и AuPd с экспериментальными данными [34, 496–501] приведены в таблице 2.3. Для AuO и AuH рассчитанные значения R_e хорошо согласуются с экспериментальными величинами, а также с рассчитанными методом CCSD(T) [502–504]. Отличие данных PBE и экспериментальных значений составляет приблизительно 0.01 Å.

Таблица 2.3. Характеристики двухатомных молекул AuX (X=H, O, S, Ag, Ni, Pd), рассчитанные методом PBE в скалярно-релятивистском подходе, и экспериментальные данные [34, 496–500]. В скобках приведены значения, рассчитанные методом CCSD(T) [501–503].

Кластер	Характеристика	Рассч.	Экспер.	Ссылка
AuH	R_e , Å	1.54 (1.52)	1.52	[34]
	D_e , эВ	3.24 (3.28)	3.36	[34]
	w_e , см ⁻¹	2270 (2288)	2305	[34]
AuO	R_e , Å	1.87 (1.71)	1.85	[496]
	D_e , эВ	2.70 (1.90)	2.41	[496]
	w_e , см ⁻¹	590	625	[496]
AuS	R_e , Å	2.23	2.29	[497]
	D_e , ккал/моль	61.5	59.7 ± 3.5	[497]
	w_e , см ⁻¹	383	350	[497]
AuAg	R_e , Å	2.57	2.68	[497]
	D_e , эВ	2.18	2.06	[497]
	w_e , см ⁻¹	181	200	[497]
AuNi	R_e , Å	2.36	2.35	[498]
	D_e , эВ	2.40	2.52	[498]
	w_e , см ⁻¹	245	250	[499]
AuPd	СЭ, эВ	2.07	2.00	[500]
	R_e , Å	2.50	2.50	[500]
	D_e , эВ	1.88	1.40	[497]

Значения D_e для AuO несколько завышены, по сравнению с экспериментальными данными и величинами, вычисленными методом CCSD(T). Незначительное расхождение в описании D_e для молекулы AuO, возможно, обусловлено особыми электронными свойствами основного состояния кислорода. Рассчитанные значения w_e для AuO и AuH согласуются с экспериментальными данными и результатами CCSD(T).

В случае молекулы AuS также удалось достигнуть удовлетворительного описания R_e , D_e и w_e . Рассчитанное межатомное расстояние на 0.06 Å меньше, чем измеренное [497]. Выбранный метод позволяет хорошо вычислить D_e для AuS: рассчитанное значение менее, чем на 2 ккал/моль больше, чем экспериментальная величина [497]. Разница между теоретическим и измеренным значением гармонической частоты колебания в AuS составила 33 см⁻¹.

Выбранным методом для двухатомной молекулы AuAg более точно удалось описать D_e и w_e , чем R_e . Так рассчитанное межатомное расстояние в молекуле AuAg на 0.11 Å превышает экспериментальное значение, а ошибка в определении D_e и w_e составляет 0.12 эВ и 19 см⁻¹, соответственно. Также хорошо удалось воспроизвести свойства AuNi: величины D_e , w_e и R_e отличаются от измеренных значений [498, 499] на 0.12 эВ, 5 см⁻¹ и 0.01 Å, соответственно. Совпадение с экспериментальными данными получено для межатомного расстояния в молекуле AuPd, однако в этом случае имеет место отличие на 0.48 эВ величины D_e . В то же время, рассчитанное сродство к электрону для AuPd хорошо согласуется с экспериментальным значением [500].

Таким образом, не смотря на то, что метод PBE, реализуемый с помощью гамильтониана Дирака–Кулона–Брейта, модифицированного Дьяллом, не позволяет со спектроскопической точностью описать молекулярные постоянные рассмотренных золотосодержащих двухатомных молекул выбранный теоретический подход дает возможность вычислять геометрические параметры и энергетические свойства соединений золота с точностью 0.01 Å для межатомного расстояния и 0.1 эВ для относительных энергий.

2.2.3. Описание строения O₂, H₂, C_xH_y, CH₃SH, а также термодинамических и кинетических характеристик реакций с их участием. Кроме корректного теоретического описания строения и энергии Au_n и гетероатомных молекул AuX, не менее важным представляется качество расчета характеристик участников исследуемых реакций (O₂, H₂, углеводородов и CH₃SH). Очевидно, что теоретическое исследование строения и энергии легких молекул разумно проводить методами квантовой MP2, CCSD(T) и т.д., которые, как уже отмечалось ранее, не всегда разумно применять для кластеров золота. Необходимо опередить точность выбранного метода при определении энергии и межатомных расстояний

молекул O_2 , H_2 , C_xH_y и CH_3SH , а также в расчете термодинамических (энтальпии реакции) и кинетических параметров (энергии активации) реакций, проходящих с их участием.

Вычисленные геометрические и энергетические параметры молекул O_2 , H_2 , CH_3SH , C_2H_4 , C_2H_2 , $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ и экспериментальные данные [451, 497, 504–506] приведены в таблице 2.4. В H_2 значение R_e хорошо согласуется с экспериментальной величиной [497], отличие D_e также небольшое и составляет 0.053 эВ, ошибка в определении частоты колебаний составляет 1%. Выбранный метод также количественно описывает межатомное расстояние в O_2 , но на 0.71 эВ завышает измеренную величину D_e [497], ошибка в определении частоты колебания в O_2 составляет 2%. Рассчитанные межатомные расстояния и валентные углы в CH_3SH хорошо совпадают с экспериментальными данными [506].

Выбранный метод адекватно воспроизводит геометрию углеводородов и значения стандартных энтальпий реакций ($\Delta H_d^0(298 K)$) [451, 504]:



Были рассчитаны в гармоническом приближении характеристические частоты колебаний в C_2H_2 и C_2H_4 . Частоты в области более 3000 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей C–H, в области менее 1000 см^{-1} – внешним и внутренним деформационным колебаниям, а частоты 2023 см^{-1} и 1648 см^{-1} соответствуют колебаниям кратных связей $C\equiv C$ и $C=C$. Значения частот колебаний в низкочастотной области хорошо согласуются с экспериментальными значениями [504], а в высокочастотной области – несколько завышены.

Для аллилбензола ($C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$) известно два конформационных изомера, различающихся торсионным углом C1–C2–C3–C4 [505, 507]. По результатам сканирования ППЭ углеводорода по торсионному углу C1–C2–C3–C4 найдены структуры Ia и Ib (Рисунок 2.3) [508]. Изомеру Ia соответствует угол 122.6° , а изомеру Ib – 0° . Изомеры имеют практически одинаковую энергию: Ib ниже по энергии на 1.0 кДж/моль. Рассчитанный барьер вращения по связи C2–C3 равен 9 кДж/моль (Таблица 2.4), что хорошо согласуется со значением барьером вращения, равным 11 кДж/моль, по данным метода MP4(SDQ)/6–31G** [505]. Данный факт указывает на возможность применения выбранного метода не только для расчета строения углеводородов, но и оценки энергии активации процессов, протекающих с их участием.

Таблица 2.4. Сравнение характеристик участников исследуемых реакций, рассчитанных методом РВЕ, с экспериментальными значениями [451, 497, 504–506].

Молекула	Характеристика	Рассч.	Экспер.	Ссылка
H₂	$R_e, \text{Å}$	0.75	0.741	[497]
	$D_e, \text{эВ}$	4.53	4.477	[497]
	$w_e, \text{см}^{-1}$	4301	4401	[497]
O₂	$R_e, \text{Å}$	1.22	1.20752	[497]
	$D_e, \text{эВ}$	5.82	5.11	[497]
	$w_e, \text{см}^{-1}$	1542	1580.19	[497]
C₂H₂	$R(\text{C}-\text{C}), \text{Å}$	1.21	1.203	[451]
	$R(\text{C}-\text{H}), \text{Å}$	1.07	1.061	[451]
	$\angle \text{H}-\text{C}-\text{C}, ^\circ$	180	180.0	[451]
	$\Delta H_d^0(298 \text{ K})^1, \text{кДж/моль}$	1592	1581.4 ± 2.8	[504]
C₂H₄	$R(\text{C}-\text{C}), \text{Å}$	1.33	1.330	[451]
	$R(\text{C}-\text{H}), \text{Å}$	1.09	1.076	[451]
	$\angle \text{H}-\text{C}-\text{C}, ^\circ$	122	121.7	[451]
	$\Delta H_d^0(298 \text{ K})^1, \text{кДж/моль}$	1716	1712.8 ± 2.5	[504]
C₆H₅-CH₂- CH=CH₂	$R(\text{C}_1-\text{C}_2), \text{Å}$	1.33	1.333 расч.	[505]
	$R(\text{C}_2-\text{C}_3), \text{Å}$	1.49	1.508	[505]
	$R(\text{C}_3-\text{C}_4), \text{Å}$	1.50	1.522	[505]
	$R(\text{C}_4-\text{C}_5), \text{Å}$	1.40	1.397	[505]
	${}^2\Delta E, \text{кДж/моль}$	1.0	1.84	[505]
	${}^3E_a, \text{кДж/моль}$	9	11	[505]
CH₃SH	$R(\text{S}-\text{H}), \text{Å}$	1.362	1.306	[506]
	$R(\text{S}-\text{C}), \text{Å}$	1.843	1.801	[506]
	$R(\text{C}-\text{H}), \text{Å}$	1.100	1.097	[506]
	$\angle \text{H}-\text{C}-\text{S}, ^\circ$	111.15	113.30	[506]
	$\angle \text{H}-\text{S}-\text{C}, ^\circ$	97	99.96	[506]

1 – стандартные энтальпии реакций 2.15, 2.16;

2 – разница в энергии двух конформеров,

3 – энергия активации конформационного перехода.

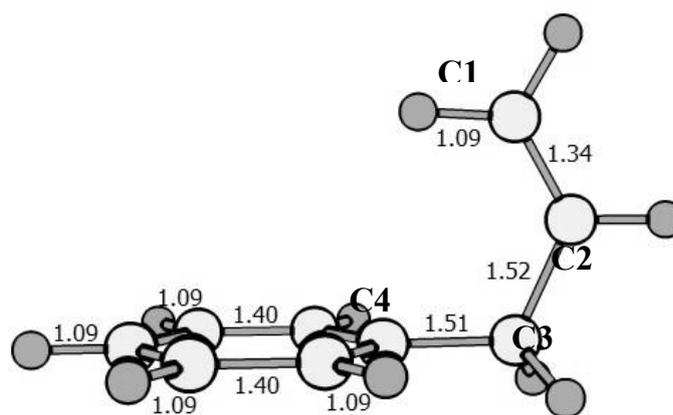
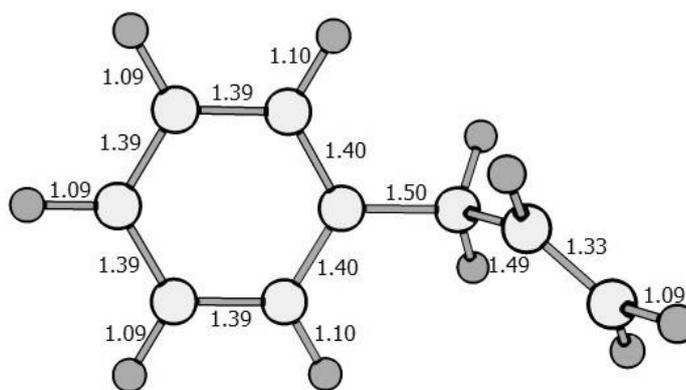
**Ia****Ib**

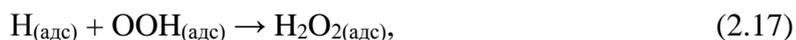
Рисунок 2.3. Оптимизированные структуры конформеров аллилбензола.

Был проведен расчет стандартных энтальпий реакций при 298 К (ΔH°_{298}) с участием участников реакции образования H_2O_2 (O_2 , H_2 , H_2O_2 , OH). Полученные значения в сравнении с экспериментальными данными [509–511] и данными метода CASSCF(14,10)/6–31G** [512] приведены в таблице 2.5. Значения ΔH° , рассчитанные скалярно-релятивистским методом PBE, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Выбранный метод занижает величины ΔH° для большинства исследуемых стадий на $0.08\div 0.46$ эВ, а в случае реакции 2.20 завышает на 0.39 эВ. Расхождение возможно обусловлено неточным описанием энергии основного состояния O_2 , OH и OON выбранным методом. Лучше всего воспроизвести значение ΔH° удалось для реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{OON}$.

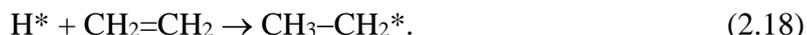
Таблица 2.5. Стандартная энтальпия реакции при 298К для стадий с участием H₂, O₂, OH и H₂O₂.

Стадия	Экспериментальное значение, ссылка	Рассчитанное значение	
		CASSCF(14,10)/6-31G** [512]	PBE
H ₂ +O ₂ →H+OOH	2.42, [509]	2.52	2.25
H ₂ +O ₂ →H ₂ O ₂	-1.41, [510]	-0.99	-1.16
H ₂ +0.5O ₂ →H ₂ O	-2.51, [510]	–	-2.16
H ₂ O ₂ →2OH	2.12, [511]	1.86	2.51
H ₂ O ₂ →H+OOH	3.88, [511]	3.49	3.42
OH+OH→H ₂ O+O	-0.74, [509]	-0.66	-0.66

Проведено сравнение энергии активации (E_a) стадии



проходящей на кластере Au₃, рассчитанной выбранным методом, со значением, рассчитанным CCSD(T) [413]. Вычисленное значение E_a , равное 0.54 эВ, хорошо согласуется с данными CCSD(T) (0.53 эВ). На возможность проводить расчет энергии активации выбранным методом указывает хорошее согласие вычисленного энергетического барьера (6.7 кДж/моль) с измеренной величиной (8.8 кДж/моль) [513] для реакции:



Причем метод позволяет рассчитать энергию активации с большей точностью, чем большинство квантово-химических методов [514].

Рассчитанные частоты колебаний $\nu(\text{O}-\text{O})$ в AuO₂, Au₂₀O₂ и Au₇O₂ находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями [346, 515, 516] (Таблица 2.6). Также было проведено сравнение рассчитанных $\nu(\text{O}-\text{O})$ в Au₂₀-OOH и Au₂₀-H₂O₂ с измеренными $\nu(\text{O}-\text{O})$ в частицах OOH и H₂O₂, адсорбированных на Au/TiO₂ [416]. Рассчитанное значение в Au₂₀-OOH составляет 1060 см⁻¹ и немного ниже измеренного (1065 см⁻¹), в Au₂₀-H₂O₂ эта величина равна 864 см⁻¹ [515] (экспериментальное значение составляет 900 см⁻¹).

Таблица 2.6. Сравнение рассчитанных частот колебаний $\nu(\text{O}-\text{O})$ в Au_nO₂, Au₂₀OOH и Au₂₀H₂O₂ [346, 416, 516].

$\nu(\text{O}-\text{O}), \text{см}^{-1}$	AuO ₂	Au ₇ O ₂	Au ₂₀ OOH	Au ₂₀ H ₂ O ₂
PBE	1227	1006	1060	864
Эксперимент	1214 [516]	1060 [346]	1065* [416]	900* [416]

*экспериментальные частоты колебаний $\nu(\text{O}-\text{O})$ в OOH и H₂O₂, адсорбированных на Au/TiO₂

2.3. Метод расчета энергии и параметры оптимизации геометрии участников реакции в кластерном подходе

В кластерном подходе оптимизация структуры исследуемых соединений и расчет энергии проводился методом ТФП с неэмпирическим локальным функционалом PBE [37]. Учет релятивистских эффектов золота был проведен в рамках полноэлектронного расчета в скалярно-релятивистском приближении, основанном на полном четырех компонентном одноэлектронном уравнении Дирака без учета спин-орбитального взаимодействия [99]. Для большой компоненты биспинора использовался оптимизированный по энергии расширенный базисный набор гауссового типа, для малой компоненты биспинора использовался соответствующий кинетически сбалансированный базисный набор: Au [30s29p20d14f/8s7p5d2f], Pd [26s23p16d5f/7s6p4d1f], O [10s7p3d/3s2p1d], C [10s7p3d/3s2p1d], S [10s7p3d/3s2p1d] и H [6s2p/2s1p] [102].

Оптимизация структуры и расчет энергии участников реакции были проведены в программах Природа и NWChem [103, 517]. Входными параметрами являлись координаты атомов, заряд и мультиплетность молекулы, требуемое значение градиента энергии (10^{-5}), используемый функционал плотности (PBE), критерий сходимости уравнений самосогласованного поля (10^{-6}), точность численного интегрирования (10^{-8}), количество шагов оптимизации (200), а также тип задачи. Начальное приближение структуры переходного состояния задавалось на основе исходного соединения или продукта стадии. Для предполагаемой структуры ПС была рассчитана матрица вторых производных энергии по координатам ядер (тип задачи «Hessian»). Далее была выбрана частота колебаний, соответствующая координате реакции и проведена оптимизация ПС по алгоритму Берни [117]. Идентификацию ПС проводили методом IRC [118].

Для биметаллических кластеров Au₁₉Pd был проведен анализ плотностей состояния (PLDOS). Плотность состояний была рассчитана в программе CASTEP с использованием спин-поляризованного функционала PBE и ультрамягкого псевдопотенциала [518]. Методом функционала плотности в приближении плоских волн проводился расчет энергии структуры кластера, ранее оптимизированной скалярно-релятивистским методом DFT/PBE. Размер суперячейки составил 2.5 нм в каждом из направлений. Энергия, ограничивающая набор плоских волн, составила 420 эВ. Расчеты были выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова и персональных компьютеров лаборатории молекулярной спектроскопии.

2.4. Построение модели MgO(100) и параметры расчета в периодических условиях

Системы Au/MgO(100), Au₂/MgO(100), Au₁₂(2D)/MgO(100), Au₁₂(3D)/MgO(100) были исследованы в периодических граничных условиях функционалом РВЕ в базисе плоских волн с использованием ультрамягких псевдопотенциалов. Расчеты были проведены в программе CASTEP [518].

Поверхность MgO(100) была представлена моделью в виде периодически повторяющегося пласта. Пласты были отделены вакуумным слоем, равным 15 Å, что достаточно для предотвращения перекрытия между соседними пластами. Модель была выбрана путем варьирования числа слоев в пласте до получения постоянного значения поверхностной энергии:

$$E_{\text{пов}} = \frac{(E(\text{пласт}) - nE(\text{об}))}{2}, \quad (2.19)$$

где $E(\text{пласт})$ – энергия пласта, $E(\text{об})$ – энергия объемной фазы.

По данным расчета, полная энергия и плотность электронных состояний мало изменяются при переходе от трехслойной модели к четырехслойной. Следовательно, 3–слойный пласт адекватно воспроизводит строение и электронные свойства MgO(100), что согласуется с данными [282, 290]. Значение полной энергии практически не изменяется при энергии, ограничивающей набор плоских волн ($E_c = 340$ эВ). Рассчитанные в таком подходе постоянные решетки MgO ($a = 4.30$ Å) и кристаллического золота ($a = 4.20$ Å) хорошо согласуются с экспериментальными данными (4.21 и 4.08 Å, соответственно) [282].

Энергия адсорбции кластеров золота на поверхности MgO(100) была вычислена по формуле:

$$E_{\text{адс.атом}} = \frac{E(\text{Au}_n) + E(\text{MgO}(100)) - E(\text{Au}_n/\text{MgO}(100))}{n}, \quad (2.18)$$

где $E(\text{Au}_n)$ – полная энергия кластера золота в периодических граничных условиях, $E(\text{MgO}(100))$ – полная энергия пласта MgO(100), и $E(\text{Au}_n/\text{MgO}(100))$ – полная энергия комплекса после адсорбции кластера золота.

С целью исследования изменения электронной плотности в системах Au₁₂/MgO была рассчитана разница электронной плотности ($\Delta\rho$):

$$\Delta\rho = \rho(\text{Au}_n/\text{MgO}(100)) - \rho(\text{Au}_n) - \rho(\text{MgO}(100)), \quad (2.19)$$

где $\rho(\text{Au}_n/\text{MgO})$ – электронная плотность в $\text{Au}_n/\text{MgO}(100)$, $\rho(\text{Au}_n)$ – электронная плотность в Au_n и $\rho(\text{MgO}(100))$ – электронная плотность в $\text{MgO}(100)$. Разница в электронной плотности приведена в виде 2D сечения вдоль оси z .

При исследовании миграции атома золота между центрами $\text{MgO}(100)$ локализацию соответствующего ПС в периодических граничных условиях проводили с помощи процедуры LST/QST при фиксировании координат ионов $\text{Mg}^{+2}_{(s)}$ и $\text{O}^{2-}_{(s)}$ в положениях, соответствующих кристаллу. Данная процедура заключается в линейном синхронном поиске (LST), за которым следует повторяющаяся градиентная минимизация и квадратичная синхронная (QST) максимизация до локализации переходного состояния. Максимальное число циклов QST составило 5. Значение сходимости (RMS сходимости) для каждого цикла равно $0.25 \text{ эВ}/\text{Å}$. Энергия активации определялась по формуле:

$$E_a = E(\text{ПС}) - E(\text{Au/MgO}(100)), \quad (2.20)$$

где $E(\text{ПС})$ – полная энергия переходного состояния, $E(\text{Au/MgO}(100))$ – полная энергия $\text{Au/MgO}(100)$.

2.5. Расчет структуры комплексов и кластеров золота

В данном разделе приводится информация о строении и свойствах комплексов Au(I) и Au(III) , кластеров $[(\text{AuPH})_3\text{O}]^+$, $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$, $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{16}$, Au_n ($n=8, 10, 12, 20, 32$), $\text{Au}_{12}(2\text{D})/\text{MgO}(100)$, $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}(100)$, биметаллических кластеров Au-Pd , Au-Ni , Au-Cu и Au-Ag .

2.5.1. Комплексы Au(III) и Au(I) . Проведен расчет структуры гомолептических комплексов золота (III): $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuBr}_4]^-$, $[\text{AuI}_4]^-$, $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{AuH}_4]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{NH}_2)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OCH}_3)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{O}(\text{CO})_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{acac})]^+$, $[\text{Au}(\text{O}_2\text{C-H})_2]^+$, $[\text{Au}(\text{S}(\text{CH}_2\text{S})_2)_2]^-$, $[\text{Au}(\text{SH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C-NH}_2)_2]^+$ [119]. Галоидные комплексы $[\text{AuX}_4]^-$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в основном состоянии ($^1\text{A}_{1g}$) имеют плоскоквадратную геометрию. Связи Au-X в этих комплексах в значительной мере ковалентные, длина которых возрастает от 2.36 до 2.70 Å при переходе от Cl- к I- лиганду [519]. Структура аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ в основном состоянии ($^1\text{A}_{1g}$), как и структура комплексов других переходных металлов с электронной конфигурацией d^8 , представляет собой плоский квадрат (Рисунок 2.4а). Рассчитанное значение расстояния Au-Cl (2.36 Å) в комплексе совпадает со значением, рассчитанным методом MP2/aug-cc-PVTZ (2.36 Å) [520], и несколько больше среднего расстояния Au-Cl (2.27 Å) в 24 кристаллических структурах, содержащих анион $[\text{AuCl}_4]^-$ [521]. Так как определенная в результате оптимизации геометрия комплекса соответствует структуре соединения в газовой фазе, то

допустимо некоторое несоответствие с данными РСА. В тетраэдрическом анионе $[\text{AuCl}_4]^-$ происходит распаривание $5d$ -электронов на верхней t_z орбитале и реализуется вырожденное электронное состояние 3A_1 . При этом энергетическая щель между состоянием 3A_1 и основным состоянием $^1A_{1g}$ значительная и составляет 34.6 ккал/моль.

Заменой Cl-группы на аквалиганд и последующей оптимизацией был получен аквахлоридный комплекс $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ [522]. Он также имеет плоскую структуру (Рисунок 2.4б). При сравнении комплекса с анионом $[\text{AuCl}_4]^-$ видно, что при замене хлора на воду уменьшаются межатомные расстояния Au-Cl, наименьшее значение отмечено для Cl-лиганда, находящегося в транс-положении относительно H_2O , что является проявлением эффектов взаимного транс-влияния лигандов. Диаквадихлоридный катионный комплекс $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ существует в виде двух изомеров, отличающихся расположением аква- и хлорид-лиганда: транс- $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ и цис- $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ (Рисунок 2.4в, 2.4г). Цис-изомер по энергии на 7 ккал/моль более устойчив, чем транс-комплекс.

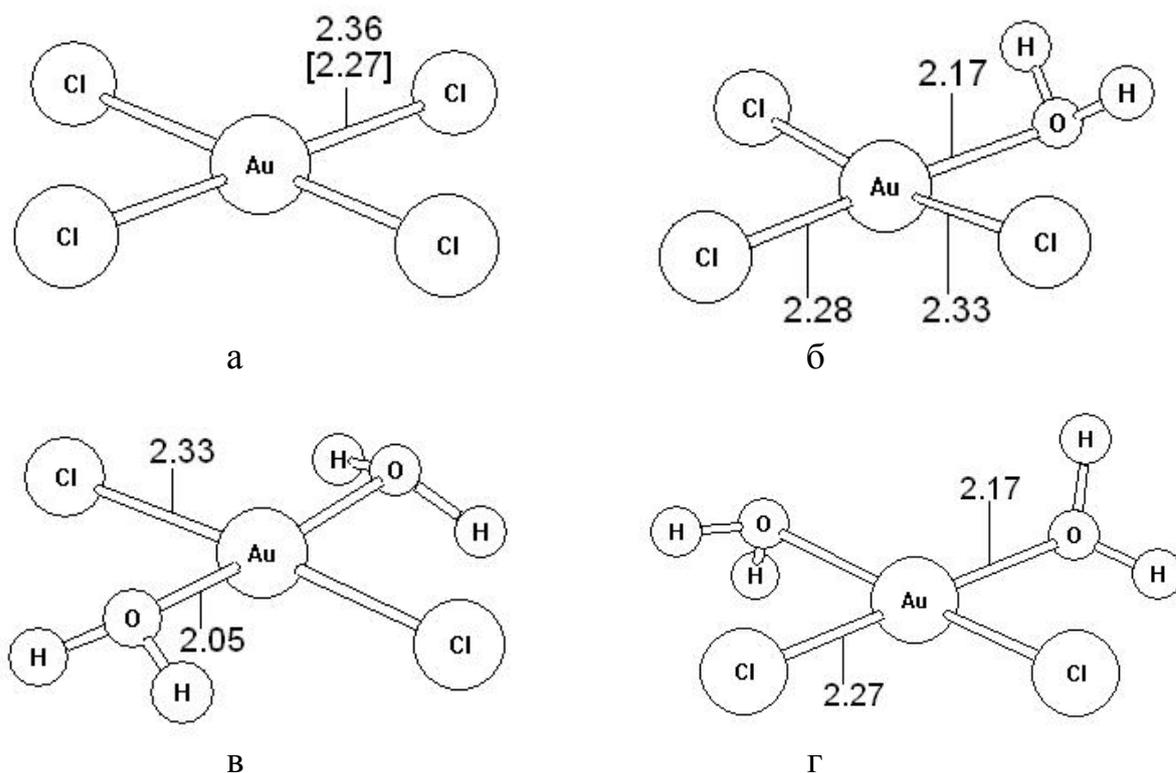


Рисунок 2.4. . Оптимизированные структуры хлоридных и аквахлоридных комплексов Au(III) $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Cl}_{4-x}]^{x-1}$ ($x=0, 1, 2$). Межатомные расстояния приведены в Å. Для $[\text{AuCl}_4]^-$ в квадратных скобках указано экспериментальное значение [521].

Гидридный комплекс характеризуется наименьшим расстоянием Au–L из всех рассмотренных соединений [523]. Комплексы $[\text{Au}(\text{XY})_4]^-$ ($\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{H}$ или $\text{Y}=\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{S}$, $\text{Y}=\text{H}$) в основном состоянии являются плоскими, с особенностью, что угол $\angle\text{Au}-\text{X}-\text{Y}$ составляет 106° , 116.5° и 96° для $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OCH}_3)_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{SH})_4]^-$ соответственно. Наряду с монодентатными соединениями проведен расчет структуры комплексов золота (III) с бидентатными кислород- и серусодержащими лигандами: $[\text{Au}(\text{O}(\text{CO})_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{acac})_2]^+$ и дитиолоновый $[\text{Au}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2]^-$ (Рисунок 2.5). Структуры этих соединений в основном состоянии являются плоскими. Комплексы $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}-\text{NH}_2)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$, являющиеся аналогами известных диэтилдитиокарбаматного и карбоксилатного комплексов золота(III), в основном состоянии имеют также плоскую структуру. Среди соединений золота(I) проведен расчет структуры плоского аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и комплекса $[\text{Au}^I(\text{acac})]$ (Рисунок 2.5) [524].

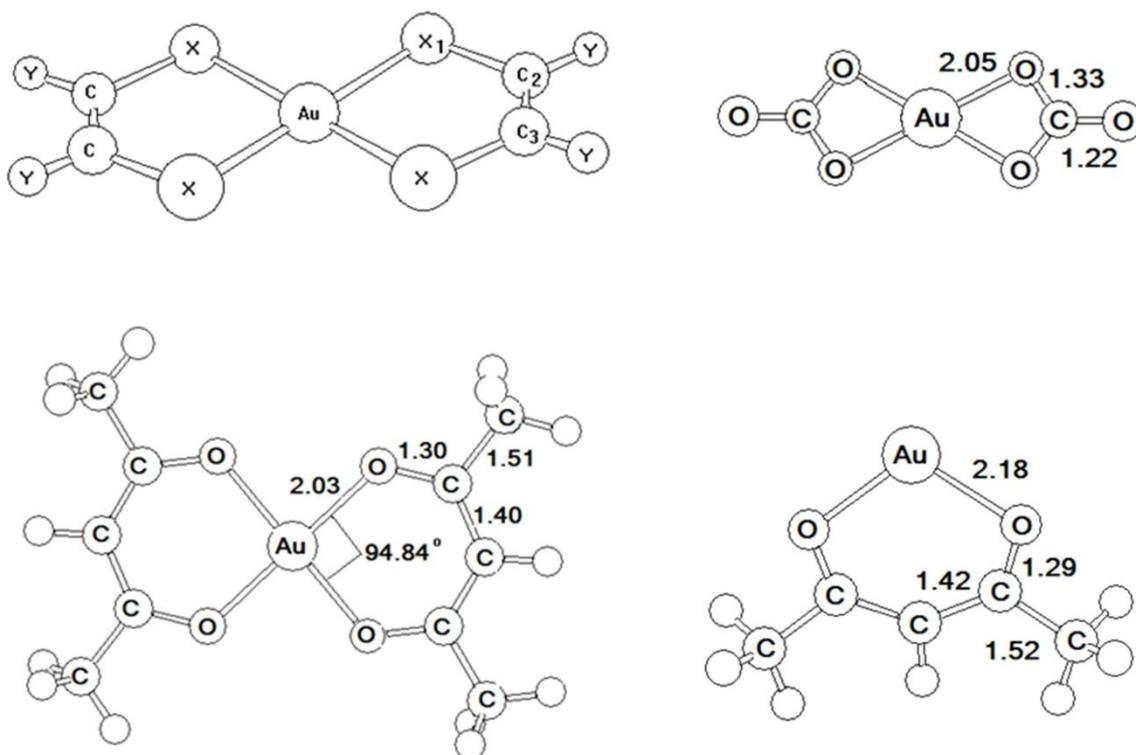


Рисунок 2.5. Оптимизированные структуры комплексов $[\text{Au}(\text{X}(\text{CY})_2\text{X})_2]^-$ ($\text{X}=\text{S}$, $\text{Y}=\text{H}$; $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$), $[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$, $[\text{Au}(\text{acac})_2]^+$, $[\text{Au}^I(\text{acac})]$.

2.5.2. Лигандные кластерные соединения золота. Исследование строения кластеров золота, стабилизированных лигандами, проведено на $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$, $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$ и $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{14}$. Соль оксония $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ (Рисунок 2.6), известная также как катион Несмеянова [152], представляет собой пирамиду, в вершине которой находится атом кислорода, а в основании – правильный треугольник из трех атомов золота с расстоянием Au–Au 3.45 \AA , типичным для ауروفильных взаимодействий ($3.0\div 3.5 \text{ \AA}$) [34–36].

Рассчитанное значение энергии отрыва атома кислорода от кластера, равное 95 ккал/моль, свидетельствует о прочном взаимодействии Au–O. Известно, что катион Несмеянова существует в виде двух фрагментов $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$, координированных по атомам золота. Исследование изомеров $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$ показало, что прямоугольное сопряжение двух фрагментов $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ отвечает наиболее устойчивой структуре [525]. Расстояние между атомами золота, которые принадлежат соседним фрагментам, составляет 3.33 Å и сопоставимо с расстоянием Au–Au внутри $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ (3.30 Å). Рассчитанные межатомные расстояния $[(\text{AuPPh}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$ лучше воспроизводят данные РСА (Рисунок 2.6) по сравнению с результатами [157]: $R(\text{Au–Au})_1=2.88$ Å, $R(\text{Au–O})=2.02$ Å, $R(\text{Au–P})=2.17$ Å, $R(\text{Au–Au})_2=3.00$ Å.

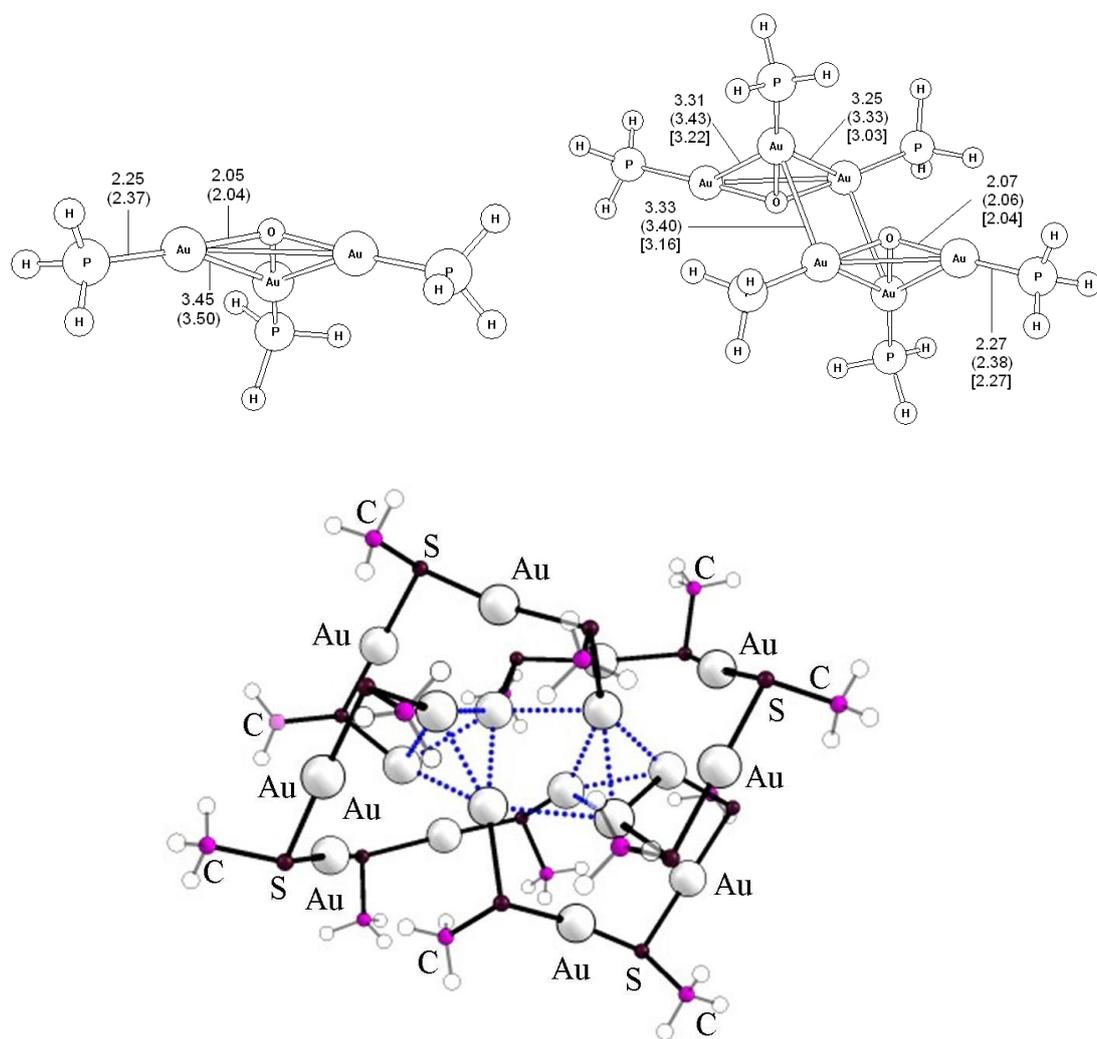


Рисунок 2.6. Оптимизированные структуры $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$, $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$ и $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{14}$. Экспериментальные значения межатомных расстояний для $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$ [152] приведены в квадратных скобках.

Кластер $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{14}$ является представителем целого класса соединений золота, образованных прочными «скрепочными» связями $-\text{S}(\text{R})-(\text{Au}-\text{S}(\text{R}))_x-$ [526]. По данным расчета кластер имеет ядро Au_8 (два соединенных тетраэдра), а оболочка образована двумя димерными $-\text{RS}-(\text{Au}-\text{SR})_2-$ и двумя тримерными фрагментами $-\text{RS}-(\text{Au}-\text{SR})_3-$ (Рисунок 2.6).

2.5.3. Кластеры Au_n ($n=8, 10, 12, 20, 32$). Проведена оптимизация структуры малых кластеров $\text{Au}_8, \text{Au}_{10}, \text{Au}_{12}, \text{Au}_{20}, \text{Au}_{32}$, для каждого из которых рассмотрены плоские (2D) и объемные (3D) изомеры (Рисунок 2.7) [527-530]. Установленное строение $\text{Au}_8, \text{Au}_{10}, \text{Au}_{20}$ и Au_{32} согласуется с данными других работ [160–210]. Анализ стабильности различных изомеров показал, что для Au_8 и Au_{10} характерна плоская структура, в то время как объемная структура высокой симметрии соответствует Au_{20} и Au_{32} . Полученная информация согласуется с известным фактом реализации плоской структуры у малых кластеров золота в силу значительных релятивистских эффектов [34–36].

Как ранее отмечалось, переход от 2D к 3D структурам для Au_n происходит в интервале $n=11\div 14$. Для установления строения и свойств Au_{12} рассчитана энергия 24-рех изомеров Au_{12} (Рисунок 2.8) [492, 531]. Плоские изомеры **1–10** представляют собой тригональные фрагменты поверхности $\text{Au}(111)$ с небольшими структурными деформациями. Объемные изомеры представляют собой полиэдры, фрагментами которых являются тригональные призмы (**11–15, 17, 20, 22–24**) или октаэдры (**16, 18, 19, 21**). Интересно, что объемные изомеры **12** и **17** построены на основе тригональной призмы и имеют плоские участки.

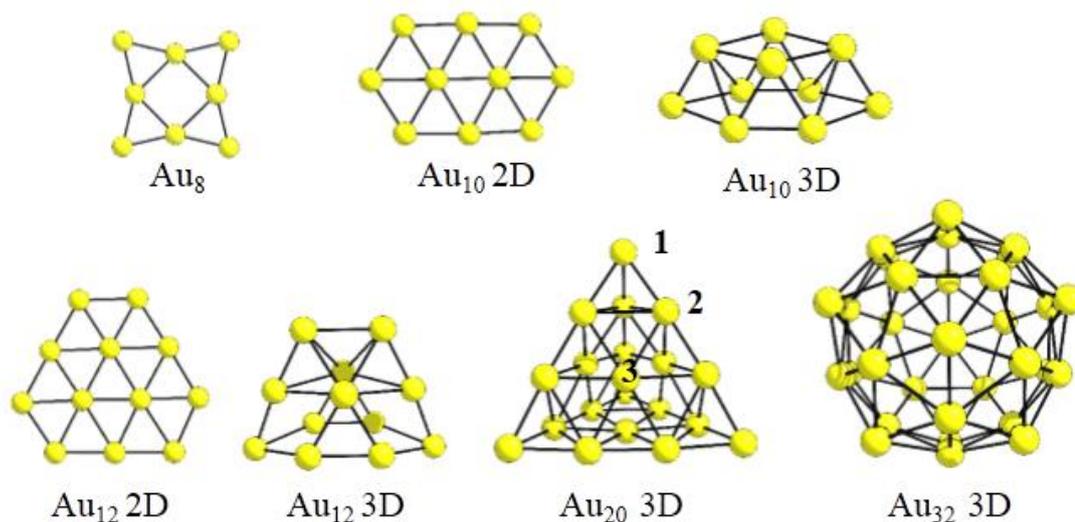


Рисунок 2.7. Оптимизированные структуры Au_n ($n=8, 10, 12, 20, 32$). Для Au_{20} цифрами обозначены неэквивалентные атомы.

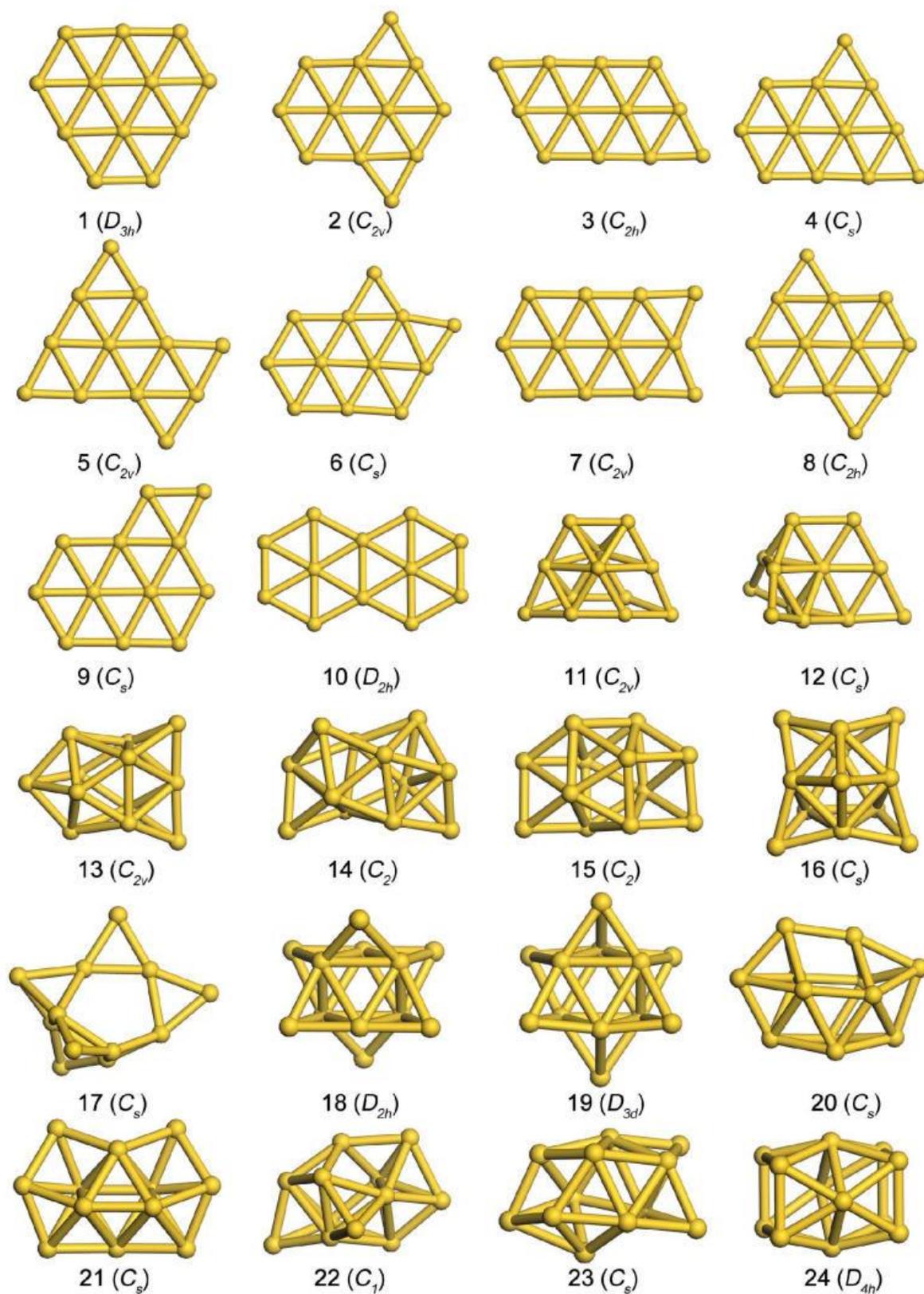


Рисунок 2.8. Оптимизированные структуры изомеров Au₁₂ и их номер, в скобках указан тип симметрии [492].

В таблице 2.7 приведены энергетические и структурные характеристики изомеров Au_{12} , рассчитанные по формулам 2.9, 2.10, 2.12–2.14. Можно отметить, что наиболее стабильным структурам соответствуют меньшие значения относительных энергий (ΔE) и большие значения энергии связи ($E_{св}$). Рассчитанные величины $E_{св}$ для Au_{12} значительно меньше, чем энергии атомизации металлического золота (368 кДж/моль [532]). Это не удивительно, так как во всех изомерах отсутствуют атомы с характерным для металла к.ч., равным 12. Среднее межатомное расстояние Au–Au в Au_{12} значительно меньше, чем в металле (2.880 Å) [532], причем среднее расстояние между атомами золота в 2D изомерах меньше, чем в 3D. Сокращенное межатомное расстояние, характерное для 2D структуру, вероятно обусловлено дополнительными стабилизирующими ауофильными взаимодействиями. Форма подавляющего числа изомеров не является сферической. Для большинства плоских изомеров среднее к.ч. также меньше, чем для объемных изомеров, за исключением 3D **12** и **17**, имеющих широкие плоские участки, образованные атомами с к.ч. равным 4.. Небольшие значения к.ч. и, следовательно, высокая координационная ненасыщенность атомов в Au_{12} указывают на возможную химическую активность кластера [23, 533].

Энергетически наиболее стабильным является плоский изомер **1** с симметрией D_{3h} . Аналогичная структура, соответствующая основному электронному состоянию Au_{12} , была установлена в работах [179, 181, 191]. Наиболее стабильный из 3D-изомеров, **11**, имеющий симметрию C_{2v} обладает энергией на 25 кДж/моль больше, чем структура **1**. Строение изомера **11** для Au_{12} было предсказано в работах [192]. Рассчитанная разница энергии кластера **11** и **1**, по-видимому, зависит от квантово-химического метода [179, 181, 191]. Это различие варьируется от 163 кДж/моль (BLYP/DNP) [179] и 25 кДж/моль (SVWN/SRECP) [191] до 2 кДж/моль (PW91/Lanl2DZ) [181]. Отметим, что в работе [233] найдено, что наименьшей энергией среди Au_{12} обладает 3D изомер **12**, принадлежащий к совсем другому структурному типу, чем **1** и **11**.

Для изомеров Au_{12} были рассчитаны электронные характеристики: разница энергий низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) (E_g), вертикальный потенциал ионизации (ПИ) и вертикальное сродство к электрону (СЭ) (Таблица 2.8) [492]. Значения E_g находятся в широком интервале 17÷117 кДж/моль, для изомеров **1** и **11** эта величина составляет порядка 90 кДж/моль, что говорит о их высокой электронной стабильности.

Таблица 2.7. Энергетические и структурные характеристики изомеров кластера Au₁₂: ΔE – относительная энергия (кДж/моль), $E_{св}$ – средняя энергия связи на атом (кДж/моль), ρ – среднее межатомное расстояние (Å), γ – среднее к.ч., δ – среднее квадратичное отклонение координации атома, ζ – параметр асферичности.

№	ΔE	$E_{св}$	ρ	γ	δ	ζ
1	0	205	2.71	4.00	1.22	0.33
2	28	202	2.69	3.83	1.34	0.33
3	29	202	2.68	3.83	1.21	0.57
4	38	202	2.68	3.83	1.28	0.37
5	63	199	2.66	3.67	1.31	0.35
6	64	199	2.68	3.83	1.34	0.41
7	65	199	2.68	3.83	1.28	0.48
8	83	198	2.68	3.83	1.34	0.35
9	90	197	2.69	3.83	1.28	0.39
10	91	197	2.70	3.83	1.21	0.55
11	25	203	2.72	5.00	1.29	0.17
12	34	202	2.73	4.00	1.78	0.08
13	46	201	2.73	5.00	1.08	0.16
14	49	201	2.73	5.00	1.15	0.22
15	51	200	2.74	4.67	0.94	0.22
16	53	200	2.74	4.67	1.37	0.05
17	55	200	2.73	3.50	1.19	0.06
18	59	200	2.70	4.67	2.05	0.02
19	64	199	2.68	5.00	2.00	0.04
20	66	199	2.75	4.83	0.82	0.16
21	66	199	2.73	5.00	1.41	0.25
22	86	198	2.73	5.00	1.36	0.09
23	89	197	2.73	5.00	1.29	0.15
24	116	195	2.77	4.67	0.94	0.06

Таблица 2.8. Разница энергий НСМО и ВЗМО (ΔE_g , кДж/моль), вертикальный потенциал ионизации (ПИ, кДж/моль), вертикальное сродство к электрону (СЭ, кДж/моль) для изомеров Au₁₂.

№	ΔE_g	СЭ	ПИ
1	92	329	696
2	90	322	688
3	99	274	691
4	73	350	696
5	56	318	680
6	42	357	668
7	54	302	664
8	17	344	661
9	38	359	669
10	69	328	661
11	90	309	690
12	105	311	699
13	117	260	694
14	110	292	692
15	114	290	694
16	110	263	660
17	119	301	696
18	111	288	681
19	113	282	677
20	64	313	673
21	107	304	701
22	63	297	649
23	72	311	677
24	58	319	671

Распределение атомных зарядов в Au_n носит неравномерный характер. В 2D изомере Au₁₂ отрицательный заряд распределен по всей внутренней части кластера. На вершине и ребре Au₂₀ сосредоточен отрицательный заряд, равный $-0.23e$ и $-0.05e$ соответственно, в то время как атомы на грани кластера заряжены положительно ($0.38e$). В Au₃₂ заряды на атомах составили $-0.20e$ и $+0.12e$. Таким образом, отрицательный заряд локализуется на низкокоординированных атомах золота.

Рассчитанные значения E_{3D-2D} , $E_{св}$ и E_g для 2D и 3D кластеров Au_{10} , Au_{12} , Au_{20} сопоставлены в таблице 2.9 [534]. Положительные значения E_{3D-2D} и E_g , полученные для Au_{10} (2D), указывают на его существование в 2D форме, что согласуется с работами [172, 179, 181, 188, 190, 191, 193, 203], которые предсказывают стабильность плоской структуры для Au_n , $n \leq 10$. Структурная нежесткость Au_{12} подтверждается небольшим положительным значением E_{3D-2D} . Кластер Au_{20} обладает 3D структурой, на что указывает как отрицательное значение E_{3D-2D} , так и высокая величина E_g . Следует отметить, что значения $E_{св}$ увеличиваются от Au_{10} к Au_{20} , что является следствием перехода кластеров в более компактную структуру, характеризующуюся большим числом аурофильных взаимодействий [211].

Таким образом, в качестве моделей наночастиц золота целесообразно рассмотреть на Au_8 (2D), Au_{10} (2D и 3D), Au_{12} (2D и 3D) и Au_{20} (3D). Кластер Au_8 является примером плоских кластеров и наименьшей частицей, для которой зафиксирована каталитическая активность в реакциях окисления [28, 29]. 3D изомер Au_{10} моделирует двухслойную частицу, предположительно являющуюся активным центром наночастиц золота в окислении CO [30]. Влияние нежесткой структуры частицы на адсорбцию и химические свойства позволяет изучить Au_{12} . Структурные особенности химической реакции разумно исследовать на тетраэдрическом Au_{20} , рассматривая активацию участников реакции и механизм на атомах золота 1–3, образующих вершину, ребро или грань кластера (Рисунок 2.7). Тетраэдрическая структура Au_{20} предсказана на поверхности углерода и в растворе пиридина [151, 535]. 2D изомеры кластеров могут быть моделями грани большой частицы. Полученные результаты для указанных кластеров в некоторых случаях полезно сравнить с молекулярными системами Au_2 и кластером большего размера Au_{32} .

Таблица 2.9. Относительные энергии (E_{3D-2D} , кДж/моль), энергия связи ($E_{св}$, кДж/моль) и разница энергии ВЗМО–НСМО (E_g , эВ) для 2D и 3D кластеров Au_{10} , Au_{12} , Au_{20} [534].

Энергия	Au ₁₀		Au ₁₂		Au ₂₀	
	2D	3D	2D	3D	2D	3D
E_{3D-2D}	51		25		-207	
$E_{св}$	198	193	205	203	216	453
E_g	1.30	0.87	0.95	0.91	< 0.001	1.73

2.5.4. Биметаллические кластеры Au_nPd_m , Au_nNi_m , Au_nCu , Au_nAg . Как отмечалось ранее, введение в состав кластера золота другого металла часто приводит к изменению формы и свойств Au_n [217–255]. Биметаллические кластеры Au_xM_y можно условно разбить на три группы в зависимости от состава: частицы с высоким содержанием золота, кластеры с высоким содержанием допированного металла M и кластеры, характеризующиеся практически эквивалентным соотношением Au и M . В первых двух случаях структура биметаллической частицы Au_xM_y близка к строению монометаллических частиц Au_{x+y} или M_{x+y} . В третьем случае строение допированного кластера может значительно отличаться от монометаллических аналогов. Следовательно, при установлении строения биметаллического кластера важно использовать правильную методику построения начальной геометрии Au_xM_y , которая зависит от соотношения металлов в кластере.

Как уже отмечалось в разделе 1.2.4, установление строения биметаллического кластера является сложной задачей ввиду необходимости рассмотрения большого количества изомеров Au_xM_y , различающихся расположением атомов Au и M . В работе стартовая геометрия Au_xM_y строилась по следующим методикам. В первом варианте, структура монодопированного кластера с высоким содержанием золота Au_nM ($M=Ni, Pd, Ag$; $n=2\div 7, 19, 31$) была получена заменой одного из атомов золота в кластере Au_{n+1} с последующей оптимизацией [515, 536]. Замена неэквивалентных атомов золота позволила установить вероятные расположения гетероатома M . Во втором варианте предполагаемая структура кластера формировалась добавлением одного или нескольких гетероатомов к биметаллическому кластеру известного строения. Таким способом был получен кластер Au_4Pd_4 .

Кластеры Au_nNi и Au_nPd ($n=2\div 7$), полученные по методике 1 и имеющие минимальную энергию среди изомеров, представлены на рисунке 2.9. В большинстве случаев замена атома золота на атом Ni и Pd не изменяет плоское строение кластера золота. В большинстве случаев атомы Ni и Pd образуют по две связи с атомами золота, за исключением Au_3Ni , Au_3Pd и Au_6Ni , в которых гетероатом M имеет три контакта $M-Au$. Интерес представляет структура Au_6Ni , образованная внедрением атома Ni по связи $Au-Au$. Структуры Au_nNi и Au_nPd качественно согласуются с представленными в работах [218–220, 228]. Основное электронное состояние Au_nPd является синглетным для четных n и дуплетным для нечетных n . Как отмечается во многих работах, только кластеры $Au-Pd$, содержащие более двух атомов палладия, обладают высокой спиновой мультиплетностью [233]. Это отличает рассмотренные Au_nPd от Au_nNi , для которых характерно триплетное электронное состояние при нечетных n .

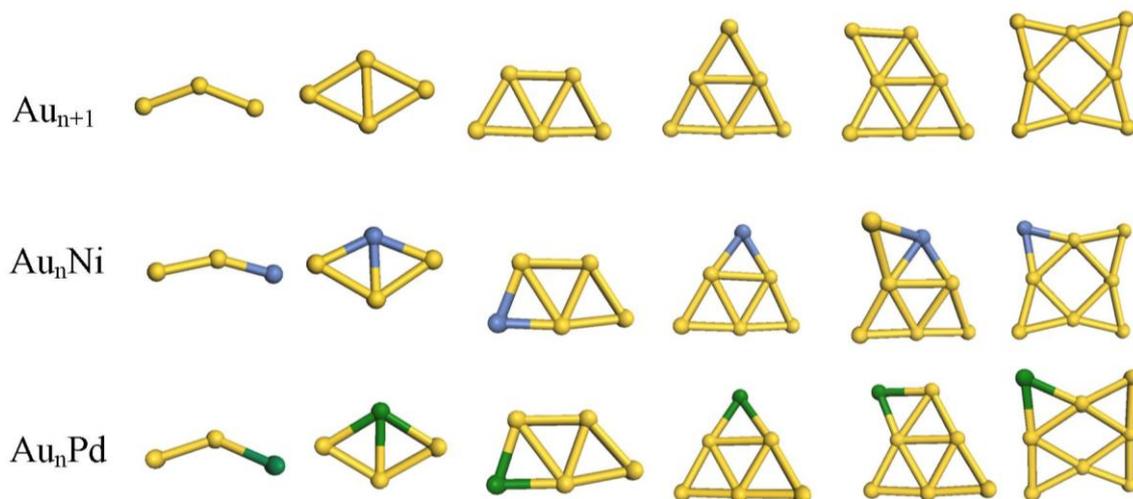


Рисунок 2.9. Оптимизированные структуры Au_{n+1} , Au_nNi , Au_nPd . Голубым цветом показаны атомы никеля, а зеленым – атомы палладия.

Интересно проанализировать, как изменяется среднее межатомное расстояние в биметаллическом кластере по сравнению с кластером золота. Замена атома золота на атом никеля вызвала небольшое увеличение среднего межатомного расстояния Au–Au в Au_nNi по сравнению с Au_{n+1} (Рисунок 2.10А), что является следствием малого атомного радиуса никеля. Зависимость среднего межатомного расстояния в кластере от n имеет сложный характер, максимальное увеличение расстояния Au–Au, равное 0.024 \AA , наблюдается в кластере Au_4Ni . Расстояние Au–Ni в виду различий в величинах атомных радиусов золота и никеля на $0.171 \div 0.195 \text{ \AA}$ меньше, чем расстояние Au–Au в исходном кластере. Подобное структурное изменение в Au_nNi , было обнаружено и на поверхности биметаллических частиц AuNi, иммобилизованных на Al_2O_3 (Рисунок 2.10Б) [458].

Межатомное расстояние Au–Au в Au_nPd изменяется более сложно с увеличением n (Рисунок 2.10В). Так для Au_2Pd и Au_3Pd расстояние увеличивается по сравнению с Au_3 и Au_4 на 0.013 и 0.06 \AA , соответственно. В этих же случаях наблюдается значительное расстояние Au–Pd. Противоположная картина получена для кластера Au_4Pd , в котором увеличение межатомного расстояния во фрагменте Au_n сочетается с коротким расстоянием Au–Pd.

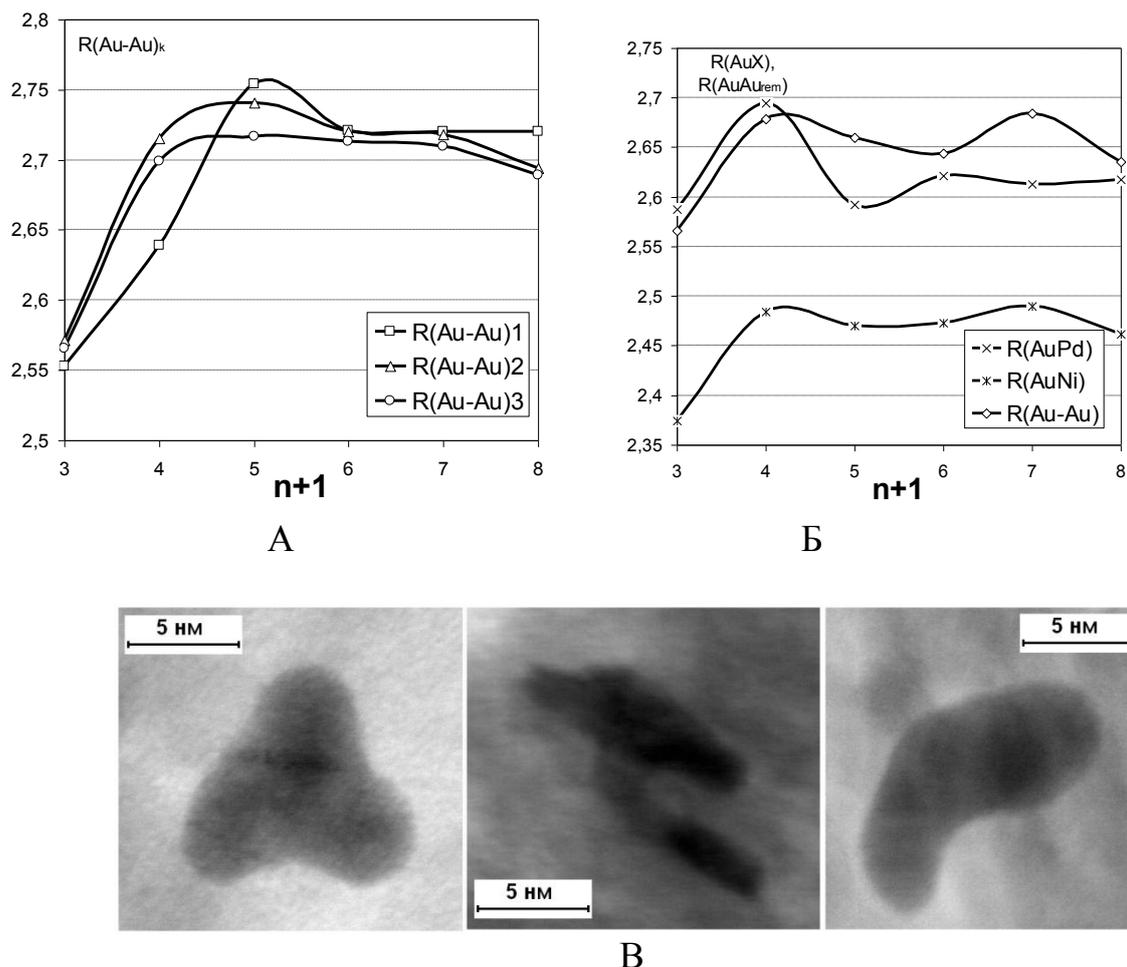


Рис. 2.10. Изменение среднего расстояния Au–Au, Au–X и Au–Au_{rem} Au_nX (X=Ni, Pd, n=2÷7) (А, Б) и микрофотография композита AuNi/Al₂O₃ (В) [458].

Рассчитанные значения энергии связи на атом для Au_nNi, Au_nPd и Au_{n+1} приведены в таблице 2.10 и увеличиваются с увеличением числа атомов в кластере. Эта тенденция, характерная для большинства частиц металлов, является следствием увеличения степени делокализации электронов при увеличении размера частицы [220, 232]. Интересно отметить, что для всех Au_nNi наблюдается увеличение значения $E_{св}$ по сравнению Au_{n+1} на 2÷21 кДж/моль. Следовательно, можно ожидать, что Au_nNi обладают большей стабильностью, чем Au_{n+1}. В случае Au_nPd наблюдается небольшое уменьшение значения $E_{св}$ по сравнению с Au_{n+1}, за исключением Au₃Pd.

Разное влияние атомов Ni и Pd на строение и стабильность кластеров золота является следствием их разницы в электронных свойствах. Известно, что при образовании химической связи в кластерах Au_nPd_m электроны в палладии переходят с 4d– на 5s– орбитали, в то время как 6s– орбитали золота участвуют в образовании аурофильных связей. Электроотрицательность палладия меньше, чем золота, поэтому в исследованных Au_nPd наблюдается образование анионных центров Au^{δ-}.

Таблица 2.10. Рассчитанные значения энергии связи на атом ($E_{св}$, кДж/моль) для Au_{n+1} , Au_nNi и Au_nPd мультиплетности SM.

n	Au_{n+1}		Au_nNi		Au_nPd	
	SM	$E_{св}$	SM	$E_{св}$	SM	$E_{св}$
2	2	116.3	3	128.9	1	111.6
3	1	147.4	2	168.1	2	151.4
4	2	161.2	3	167.3	1	158.6
5	1	184.0	2	186.4	2	173.5
6	2	180.2	3	189.5	1	182.4
7	1	191.8	2	194.3	2	185.7

Таким образом, на примере Au_nNi и Au_nPd показано, что металл, вводимый в состав кластера, может изменять его структуру и создавать заряженные центры.

Кластеры $Au_{19}M$ ($M=Pd, Ag, Cu$) были получены заменой одного атома золота на атом M на вершине ($Au_{19}M_1$), ребре ($Au_{19}M_2$) и грани ($Au_{19}M_3$) кластера Au_{20} (Рисунок 2.11) [515, 536]. После оптимизации во всех кластерах из-за близости атомных радиусов M и золота сохраняется исходная тетраэдрическая структура. Относительная энергия изомеров $Au_{19}Pd$, $Au_{19}Ag$, $Au_{19}Cu$ приведена в таблице 2.11. Стабильность $Au_{19}M$ определяется координационным окружением M : наиболее устойчивые изомеры образуются при расположении атома M на грани кластера. Стоит отметить, что для $Au_{19}Pd$ возможно образование изомеров, содержащих атом палладия в вершине кластера, а для $Au_{19}Ag$ и $Au_{19}Cu$ – изомеров, содержащих атомы серебра и меди на ребре кластера.

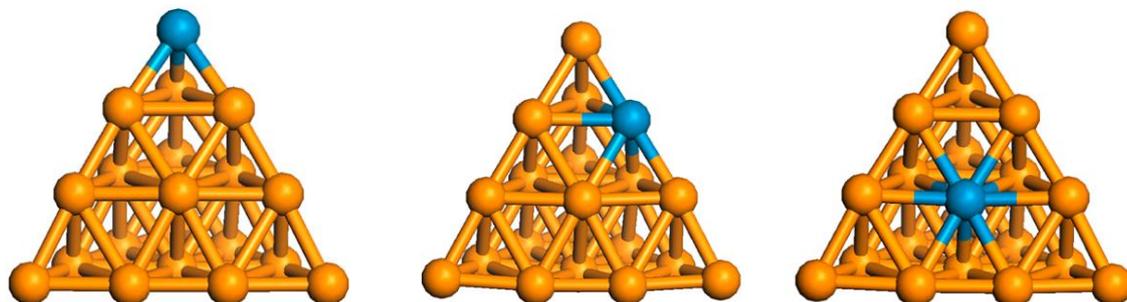


Рисунок 2.11. Оптимизированные структуры $Au_{19}M$ ($M=Pd, Ag, Cu$), содержащий атом M на вершине ($Au_{19}M_1$), на ребре ($Au_{19}M_2$) и на грани ($Au_{19}M_3$) тетраэдрического кластера.

Таблица 2.11. Относительные энергии изомеров $Au_{19}M$ ($M=Pd, Ag, Cu$) (кДж/моль) при различном координационном окружении M (1 – вершина, 2 – ребро, 3 – грань).

M	$Au_{19}M_1$	$Au_{19}M_2$	$Au_{19}M_3$
Pd	13	48	0
Ag	42	24	0
Cu	75	26	0

Для оценки локальной активности поверхности был проведен анализ ширины d -зоны на примере Au_{20} и $Au_{19}Pd$ [515]. Близость d -центра к уровню Ферми и узкое распределение электронной плотности свидетельствуют о высокой химической активности [417]. На рисунок 2.12 представлены плотности d -состояний атомов палладия в кластерах $Au_{19}Pd_1$, $Au_{19}Pd_2$ и $Au_{19}Pd_3$ и атомов золота на вершине, ребре и грани кластера Au_{20} . Видно, что d -центр плотности на атоме палладия в $Au_{19}Pd_1$, $Au_{19}Pd_2$ и $Au_{19}Pd_3$ расположен ближе к уровню Ферми, по сравнению с атомом на вершине, ребре и грани кластера Au_{20} , соответственно. Чем ниже к.ч. атома палладия, тем ближе d -центр расположен к уровню Ферми. Делокализация d -электронов палладия увеличивается от $Au_{19}Pd_1$ к $Au_{19}Pd_3$. Таким образом, замена атома золота на атом палладия в Au_{20} вероятно приведет к увеличению активности кластера.

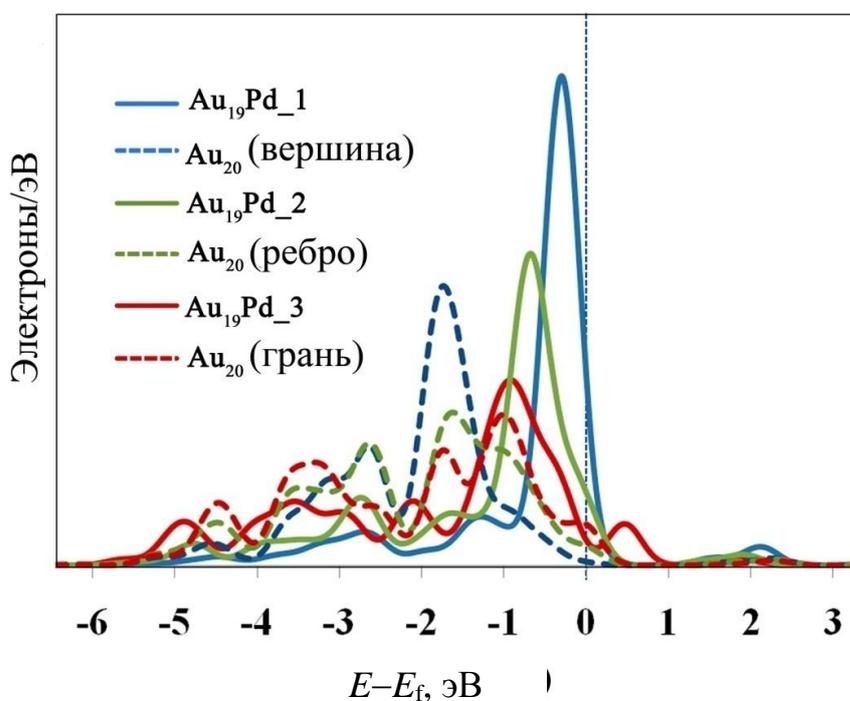


Рисунок 2.12. Плотность d -состояний атомов палладия в $Au_{19}Pd_1$ (сплошная голубая линия), $Au_{19}Pd_2$ (сплошная зеленая линия), $Au_{19}Pd_3$ (сплошная красная линия) и соответствующих атомов золота в Au_{20}

По данным расчета, атомы палладия заряжены отрицательно в $\text{Au}_{19}\text{Pd}_1$ ($-0.34e$) и $\text{Au}_{19}\text{Pd}_2$ ($-0.16e$) и положительно заряжены на грани кластера $\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$ ($0.32e$). Известно, что отрицательный заряд способствует активации электрофильных молекул, например O_2 , однако такое распределение заряда не означает, что на грани кластера $\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$ невозможна активация кислорода. Анализ распределения спиновой плотности также является способом установления центра активации молекулы. Для всех изомеров Au_{19}Pd максимальная спиновая плотность сосредоточена на атомах палладия. Рассчитанные значения спиновой плотности на атомах палладия в $\text{Au}_{19}\text{Pd}_1$, $\text{Au}_{19}\text{Pd}_2$ и $\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$ – 0.15, 0.38 и 0.45. Таким образом, координация электрофильных молекул, таких как кислород, на Au_{n-1}Pd вероятно будет осуществляться по атому палладия, где максимальна локализация спиновой плотности.

Кластер $\text{Au}_{16}\text{Pd}_4$ является моделью биметаллической частицы типа ядро–оболочка. Его структура была получена заменой атома золота на атом палладия на каждой из граней тетраэдрического кластера Au_{20} . Оптимизированная структура $\text{Au}_{16}\text{Pd}_4$ в триплетном основном электронном состоянии представлена на рисунок 2.13. Четыре атома палладия на разных гранях образуют тетраэдр, характерный для изолированного Pd_4 . На атомах палладия локализован положительный заряд. Суммарный заряд фрагмента Pd_4 в $\text{Au}_{16}\text{Pd}_4$ составил $+1.24e$. Как и в случае Au_{19}Pd , спиновая плотность локализуется на атомах палладия.

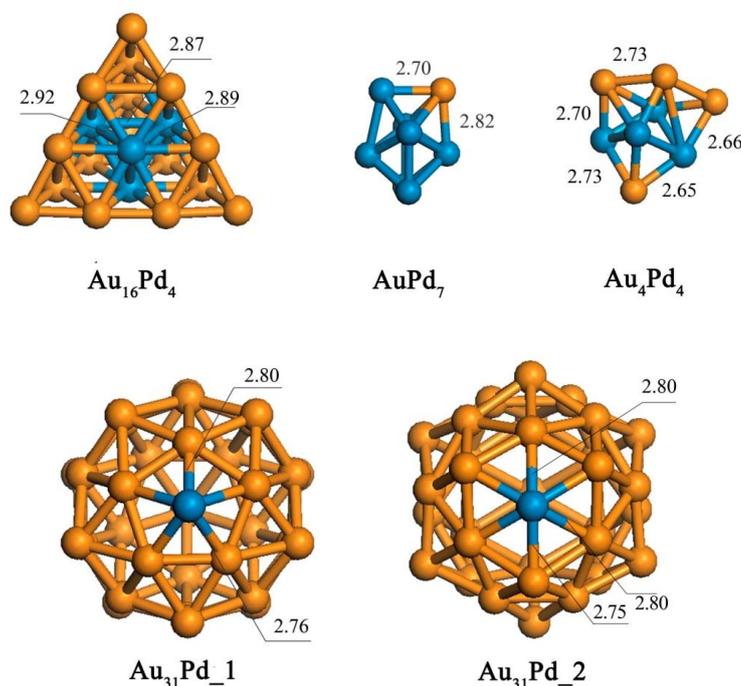


Рисунок 2.13. Оптимизированные структуры биметаллических кластеров $\text{Au}_{16}\text{Pd}_4$, Au_4Pd_4 , AuPd_7 , $\text{Au}_{31}\text{Pd}_1$ и $\text{Au}_{31}\text{Pd}_2$. Обозначения: ● – Au, ● – Pd. Межатомные расстояния приведены в Å.

Моделью биметаллического кластера, обогащенного палладием, является AuPd₇ рис. 2.13. Структура была получена в результате замены одного атома палладия в Pd₈ на атом золота и оптимизирована в дублетном электронном состоянии. При этом значительного изменения строения по сравнению с Pd₈ не зафиксировано.

По второму способу была исследовано строение Au₄Pd₄ (Рисунок 2.13). Первоначальная структура кластера была получена добавлением двух атомов золота к бипирамиде Au₂Pd₄, в вершинах которой находятся атомы золота, а в основании – атомы палладия. Два дополнительных атома золота были ориентированы по различным положениям. Оптимизация геометрии полученных таким способом изомеров в основном триплетном электронном состоянии привела к структурам Au₄Pd₄, мало отличающихся по энергии. Для всех изомеров отмечено искажение фрагмента Pd₄. В Au₄Pd₄ происходит смещение электронной плотности с атомов палладия на атомы золота, однако, максимальная спиновая плотность сосредоточена на атомах палладия.

Кластер Au₃₁Pd (Рисунок 2.13) был получен заменой одного из атомов золота в Au₃₂ на атом палладия. Полная энергия кластера Au₃₁Pd, содержащего атом палладия в окружении шести атомов золота, на 12 кДж/моль выше энергии изомера, содержащего атом палладия в окружении пяти атомов золота.

2.5.5. Нанесенные частицы Au/MgO, Au₂/MgO, Au₁₂/MgO. Изучение влияния носителя на строение и свойства кластера золота проведено на примере регулярной и дефектной поверхности MgO(100). Регулярная поверхность оксида магния позволяет воспроизвести области терасс идеального строения. Моделирование дефектов проводили на поверхности MgO(100), имеющей кислородные вакансии, концентрация которых составила $7 \cdot 10^{13}$ центров/см². Данное значение воспроизводит величину концентрации кислородных вакансий на необработанной поверхности MgO, полученную из ЭПР данных [296]. Для MgO применялась модель в виде периодически повторяющегося пласта.

Адсорбционные центры регулярной поверхности MgO были изучены в системе Au₂/MgO(100), что позволило исследовать природу взаимодействия Au–O²⁻_(s) и оценить перераспределение электронной плотности в Au₂. На примере простой системы Au₂/MgO(100) были изучены возможные адсорбционные центры MgO и изменение расстояния $R(\text{Au}-\text{Au})$ в Au₂ [492]. Рассматривались 9-ть различных координаций Au₂: атом золота (A) или связь Au–Au (B) напротив одного из центров Mg²⁺_(s), O²⁻_(s) или над межатомным пространством (H) перпендикулярно (i) или параллельно (ii) поверхности носителя (табл. 2.12).

Таблица 2.12. Начальная координация Au₂ на MgO(100) по центрам Mg²⁺_(s), O²⁻_(s) и межатомному пространству поверхности (Н) при перпендикулярной (*i*) или параллельной (*ii*) ориентации атома (А) или связи Au–Au (В), результат оптимизации и энергия адсорбции на атом ($E_{\text{адс/атом}}$, кДж/моль) в Au₂/MgO(100).

Начальная координация	Оптимизированная геометрия	$E_{\text{адс/атом}}$
(A – H) _i		
(A – Mg ²⁺ _(s)) _i		
(A – H) _{ii}	(A – O ²⁻ _(s)), φ=74°	154
(A – Mg ²⁺ _(s)) _{ii}		
(A – O ²⁻ _(s) , A – Mg ²⁺ _(s)) _{ii}		
(B – O ²⁻ _(s)) _{ii}		
(A – O ²⁻ _(s)) _i	(A – O ²⁻ _(s)), φ=90°	122
(A – O ²⁻ _(s)) _{ii}	(A – O ²⁻ _(s)), φ=0°	94
(B – Mg ²⁺ _(s)) _{ii}	(B – Mg ²⁺) _{ii}	106

В результате оптимизации геометрии комплексов осталось только 6-ть структур Au₂/MgO(100) (Таблица 2.12). В наиболее стабильном комплексе димер золота располагается под углом к поверхности ($\varphi=74^\circ$) и связан с кислородными центрами поверхности одним атомом. В Au₂/MgO(100), в котором два атома золота координированны по O²⁻_(s), расстояние Au–Au увеличивается до 3.00 Å по сравнению с 2.55 Å для изолированного Au₂. Таким образом, адсорбция Au₂ осуществляется на кислородных центрах MgO(100) при расположении молекулы под некоторым углом к поверхности.

Была рассчитана разница электронной плотности для наиболее стабильного комплекса Au₂/MgO(100) (Рисунок 2.14) [492], позволяющая определить изменение в электронной плотности Au₂ после взаимодействия с MgO(100). В поле ионного соединения электронные оболочки золота поляризуются, приводя к незначительному смещению электронной плотности от кислородных центров на атомы золота, однако образование ионов золота не происходит. Отсутствие заряженных атомов золота на поверхности оксида магния подтверждают данные метода ЭПР [306]. Из анализа плотности электронных состояний в Au₂/MgO(100) следует, что связь Au–O²⁻_(s) образуется за счет взаимодействия между *p*-орбиталями кислорода и *d*- орбиталями золота (Рисунок 2.15).

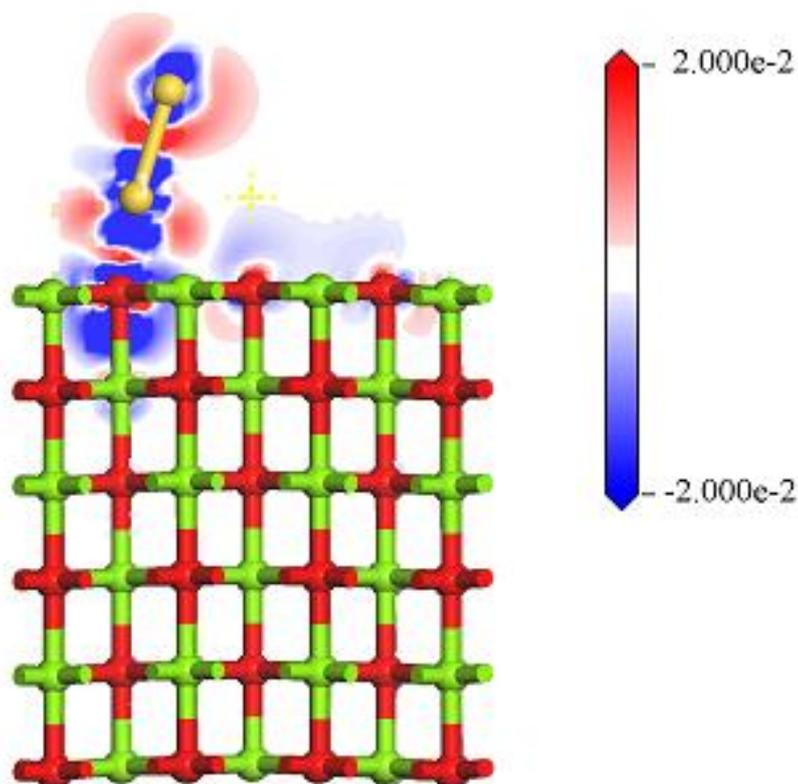


Рисунок 2.14. Разница электронной плотности для $\text{Au}_2/\text{MgO}(100)$ ($E_{\text{адс/атом}} = 154$ кДж/моль).

Таким образом, кислородные центры регулярной поверхности $\text{MgO}(100)$ являются центрами адсорбции золота, что согласуется с литературными данными [287, 288, 291, 306].

Влияние носителя на строение и электронные свойства кластера было изучено на примере адсорбции 2D и 3D изомеров Au_{12} на $\text{MgO}(100)$ [492]. Рассматривалось вертикальное расположение 2D изомера напротив кислородных центров с различным числом атомов золота в области контакта кластер–носитель: один (Au^{1a}), два ($\text{Au}^{1a}\text{--Au}^{2a}$) или три атома ($\text{Au}^{2a}\text{--Au}^{3a}\text{--Au}^{4a}$). Полученные в результате оптимизации структуры $\text{Au}_{12}(2\text{D})/\text{MgO}$ представлены на рисунке 2.16 (структуры А, В, С). Также был рассмотрен случай, при котором Au_{12} располагается параллельно поверхности $\text{MgO}(100)$ (структура D). В таблице 2.13 приведены значения энергии адсорбции на атом, энергия деформации кластера после адсорбции, среднее межатомное расстояние $\text{Au}\text{--Au}$ и среднее координационное число атомов золота в нанесенных кластерах.

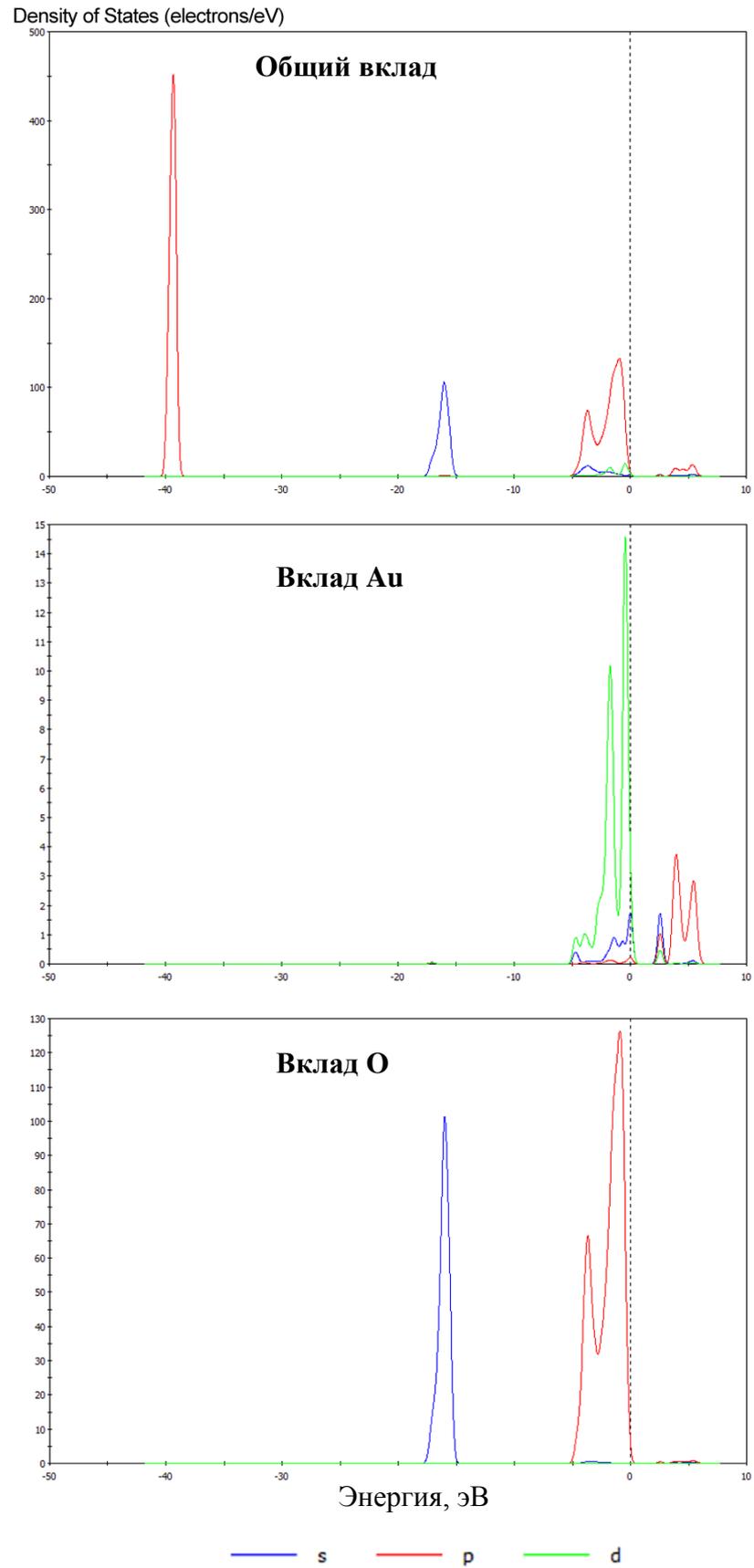


Рисунок 2.15. Плотность электронных состояний для $\text{Au}_2/\text{MgO}(100)$.

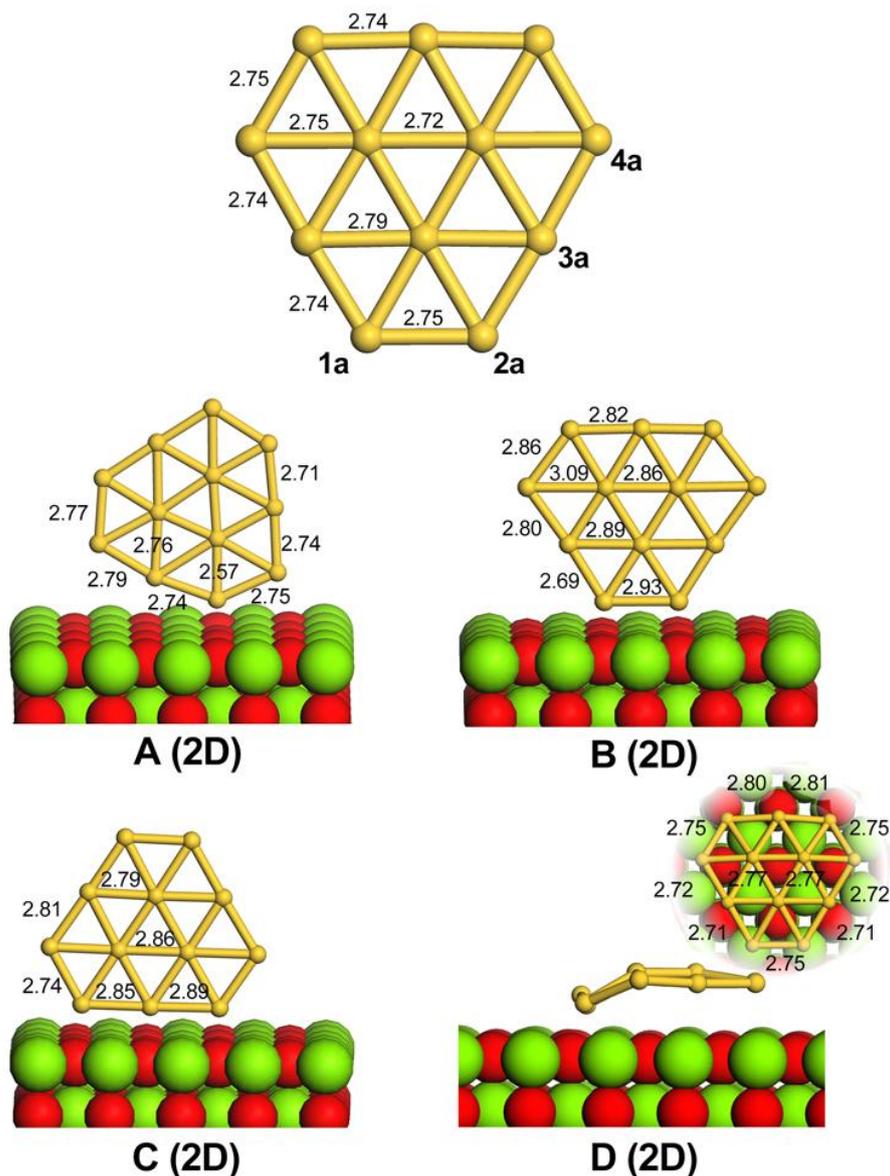


Рисунок 2.16. Оптимизированная структура Au_{12} (2D) и $\text{Au}_{12}(2\text{D})/\text{MgO}(100)$. Межатомные расстояния в Au_{12} приведены в ангстремах [492].

Наибольшее значение энергии адсорбции 2D кластера на $\text{MgO}(100)$ получено для комплексов B, C и D. В первых двух случаях кластер располагается перпендикулярно поверхности при двух и трех контактах Au–O. Подобное расположение считается наиболее распространенным для плоских Au_n ($n < 10$) и является следствием более сильного взаимодействия адсорбат–адсорбат (Au–Au), чем адсорбат–сорбат (Au–MgO) [287, 300]. В то же время в комплексе D, в котором кластер располагается параллельно поверхности носителя, энергия адсорбции на 5 кДж/моль больше, чем при вертикальном расположении кластера. Это согласуется со строением наноразмерных кластеров золота на MgO [302] и расположением Au_{16} на $\text{MgO}(100)$ [294].

Таблица 2.13. Энергия адсорбции кластера на атом ($E_{\text{адс/атом}}$, кДж/моль), энергия деформации кластера после адсорбции ($E_{\text{деф}}$, кДж/моль), среднее межатомное расстояние Au–Au (ρ , Å) и среднее координационное число атомов золота (γ) в 2D¹ и 3D² Au₁₂, нанесенных на регулярную и дефектную поверхность MgO(100).

Au ₁₂	MgO	Тип координации	$E_{\text{адс/атом}}$	$E_{\text{деф}}$	ρ	γ
2D	MgO(100)	A	19	22	2.70	4.00
		B	24	9	2.74	4.00
		C	25	25	2.74	4.00
		D	30	33	2.74	4.00
3D	MgO(100)	A	22	3	2.74	5.00
		B	18	23	2.73	4.67
		C	24	18	2.75	5.00
		D	13	4	2.74	5.00
		E	22	115	2.76	4.50
		F	16	22	2.76	5.00
3D	MgO(100) _{деф}	G	36	45	2.86	4.5
		H	32	32	2.84	4.5

¹для 2D Au₁₂ $\rho = 2.71$, $\gamma = 4.00$; ²для 3D Au₁₂ $\rho = 2.72$, $\gamma = 5.00$

По сравнению с изолированным кластером Au₁₂(2D), рассчитанные расстояния Au–Au в Au₁₂/MgO(100) увеличиваются вдоль поверхности носителя, а расстояния Au–Au под углом к поверхности сокращаются (Рисунок 2.16). Подобное изменение формы частицы золота на MgO было зафиксировано методом ПЭМ [303, 304]. В целом среднее значение межатомных расстояний Au–Au в комплексах B, C и D увеличивается по сравнению с Au₁₂ (2D) (Таблица 2.13), а кластер теряет свою плоскую структуру.

Рассчитанные величины энергии деформации кластера в Au₁₂(2D)/MgO(100) приведены в таблице 2.13 и увеличиваются для комплексов в следующем порядке:

$$B(2D) < A(2D) < C(2D) < D(2D).$$

Несмотря на то, что $E_{\text{деф}}$ в комплексе D (2D) является наибольшей (33 кДж/моль), значение $E_{\text{адс}}$ сравнимо со значениями, рассчитанными для других комплексов. Следовательно, энергия взаимодействия кластера с MgO(100) ($E_{\text{взаим}}$) при образовании комплекса D будет наибольшей:

$$E_{\text{взаим}} = E_{\text{адс}} + E_{\text{деф}}. \quad (2.21)$$

Стабильность комплекса D не удивительна, так как во взаимодействии участвуют все атомы кластера. Таким образом, 2D изомер Au₁₂ стабилизируется на регулярной поверхности MgO(100) параллельно. Рассмотренный кластер имеет особое строение, для изменения его плоской структуры достаточно небольшого значения $E_{\text{деф}}$. Можно предположить, что в случае близких значений $E_{\text{взаим}}$ и $E_{\text{деф}}$, характерных для кластеров с более прочными Au–Au связями, будет наблюдаться вертикальная координация на MgO(100) [287, 300].

Изучена адсорбция 3D изомера Au₁₂ на регулярной поверхности MgO(100). Было рассмотрено шесть случаев расположения кластера напротив центров O_(s)²⁻: одним (Au^{2b}) или (Au^{4b}), двумя (Au^{1b}–Au^{2b}), тремя (Au^{2b}–Au^{3b}–Au^{4b}), четырьмя (Au^{4b}–Au^{5b}–Au^{6b}–Au^{10b}) и в положении “на боку” (структуры A, B, C, D, E, F на рисунке 2.17). Наименьшее значение энергии адсорбции характерно для комплекса D, имеющего три атома в зоне контакта (Таблица 2.13). Наибольшее значение $E_{\text{адс/атом}}$ наблюдается для комплексов A, C и E. Стабильность комплекса E обусловлена взаимодействием кислородных центров с 6-тью атомами золота. Этот же комплекс характеризуется наибольшим изменением структуры кластера по сравнению с изолированным Au₁₂ (3D) (Таблица 2.13). Во всех найденных комплексах расстояния Au–Au увеличены вдоль поверхности и сжаты под углом к поверхности. Значение ρ увеличилось до 2.76 Å.

Рассмотрено взаимодействие 3D изомера Au₁₂ с дефектной поверхностью MgO(100). Основываясь на ранее полученных результатах, рассмотрены комплексы, в которых кластер координирован двумя атомами напротив центров F_s и O_(s)²⁻ и одним атомом напротив F_s [492]. Рассчитанные значения $E_{\text{адс/атом}}$ на MgO(100)_{деф} приведены в таблице 2.13. Наиболее стабильный комплекс образуется при координации двух атомов золота напротив кислородной вакансии и O_(s)²⁻, причем $E_{\text{адс/атом}}$ возрастает от 24 до 36 кДж/моль по сравнению с величиной $E_{\text{адс/атом}}$, рассчитанной для Au₁₂ (3D) на регулярной поверхности. В наиболее стабильном комплексе G расстояние Au–F_s составляет 2.28 Å, а расстояние Au–O_(s)²⁻ – 3.50 Å, что свидетельствует о более сильном взаимодействии атомов золота с кислородной вакансией, чем с анионами O_(s)²⁻. Межатомные расстояния Au–Au в Au₁₂(3D)/MgO(100)_{деф} увеличиваются вдоль поверхности носителя и уменьшаются под углом к поверхности. Рассчитанные значения ρ в G и H больше, как по сравнению с изолированным Au₁₂ (3D), так и с комплексами A–F.

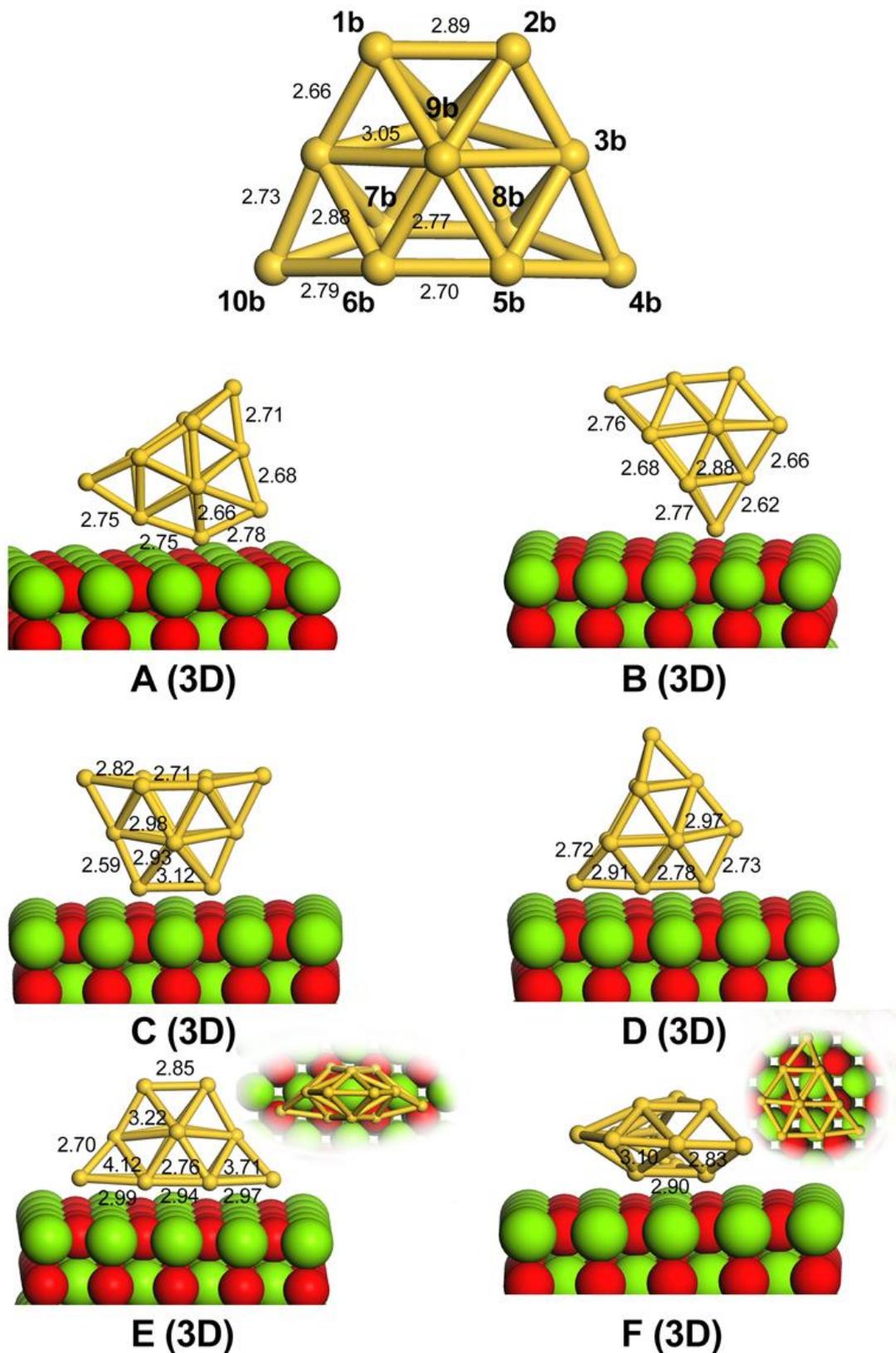
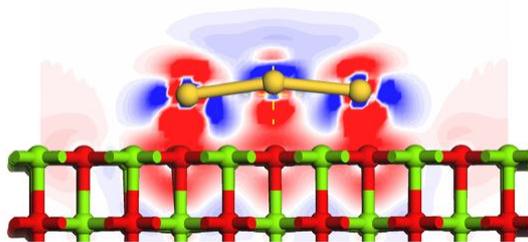
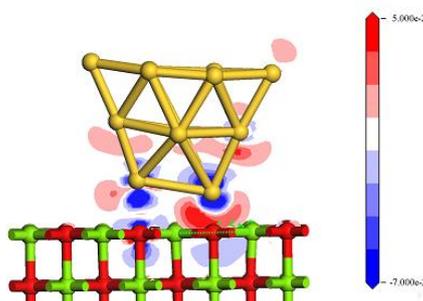


Рисунок 2.17. Оптимизированная структура Au_{12} (3D) и $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}(100)$. Межатомные расстояния в Au_{12} приведены в ангстремах.

Следовательно, при стабилизации кластера золота на поверхности MgO(100), содержащей кислородные вакансии форма кластера может измениться. Подобное изменение строения существенно влияет на адсорбцию молекул реагента, и в конечном итоге, на каталитические свойства. Так, известно, что увеличение расстояний Au–Au способствует адсорбции O₂ и CO и усиливает каталитические свойства частиц золота в окислении CO [537]. В нанесенных частицах возможно появление заряженных центров, играющих также важную роль при адсорбции и активации молекул реагента [347–351]. Изучение разности электронной плотности для Au₁₂(2D)/MgO(100) (комплекс D(2D)) и Au₁₂(3D)/MgO(100)_{деф} (комплекс G(3D)) показало, что на регулярной поверхности взаимодействие между атомами золота и O_(s)²⁻ осуществляется за счет поляризации электронных оболочек золота (Рисунок 2.18). В комплексе D(2D) атомы золота, близкие к кислородным центрам, частично отрицательно заряжены, в то время как электронные оболочки остальных атомов в кластере лишь поляризованы. Наличие дефекта в виде кислородной вакансии на поверхности MgO(100) приводит к перераспределению электронной плотности и образованию частично отрицательно заряженных атомов золота вдали от границы кластер – носитель (Рисунок 2.18), что согласуется с данными ЭПР [296] и результатами теоретических работ [29].



D (2D)



G (3D)

Рисунок 2.18. Разность электронной плотности для Au₁₂(2D)/MgO(100) (комплекс D (2D)) и Au₁₂(3D)/MgO(100)_{деф} – G (3D).

Как отмечалось ранее, регулярная поверхность MgO слабо удерживает атомы золота, в результате легкой миграции атомов золота между соседними центрами $O_{(s)}^{2-}$ будет наблюдаться укрупнение частицы и, возможно, уменьшение каталитической активности [14]. Миграция атомов золота на регулярной поверхности MgO(100) была исследована в системе Au/MgO(100). В переходном состоянии атом золота расположен над межатомным пространством между двумя кислородными центрами с одинаковым расстоянием $Au-O_{(s)}^{2-}$ (2.86 Å) (Рисунок 2.19А). Энергия активации миграции атома золота между центрами $O_{(s)}^{2-}$ составляет 15 кДж/моль. Данное значение согласуется с экспериментально определенной энергией активацией, равной 11.6 кДж/моль [301]. Низкие активационные барьеры миграции атома золота приводят к низкой стабилизации кластеров золота на MgO(100), что отмечено в работах [301, 303]. Проведенное моделирование миграции атома золота между F_s и $O_{(s)}^{2-}$, позволило определить энергию активации этого процесса, равную 114 кДж/моль, что существенно больше, чем в случае регулярной поверхности. Найденное переходное состояние представлено на рисунке 2.19Б. Таким образом, при стабилизации атомов золота на кислородной вакансии F_s их миграция будет проходить существенно медленнее, чем на регулярной поверхности MgO(100).

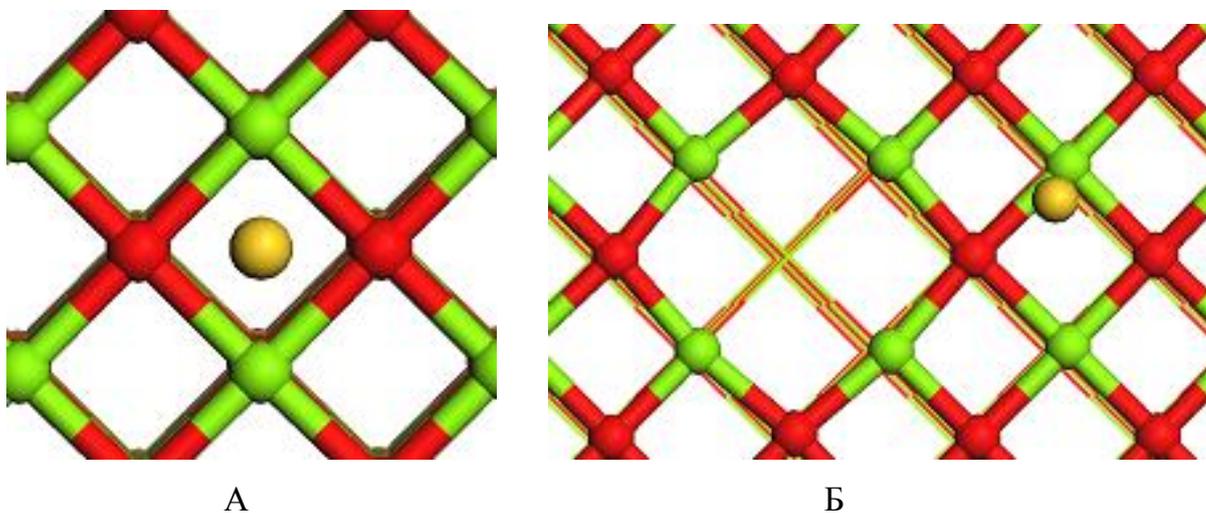


Рисунок 2.19. Расположение атомов в переходном состоянии миграции атома золота на MgO(100) (А) и MgO(100)_{деф} (Б).

2.6. Общее заключение к главе 2

Для решения поставленной в работе задачи предложена методика, позволяющая исследовать механизм реакции, включающей стадии адсорбции реагента, превращения его в конечный продукт через промежуточные соединения и десорбции продукта, на кластере золота определенного состава, строения и заряда. Термодинамические и кинетические параметры стадий определяются на основе значений полной энергии участников реакции, рассчитанных методом ТФП/РВЕ с использованием гамильтониана Дирака–Кулона–Брейта, модифицированного Дьяллом и специально параметризованных для скалярно-релятивистских расчетов полноэлектронных Λ -базисов.

Метод выбран на основе проведенного тестирования, включающего сравнение рассчитанных значений энергии диссоциации, равновесного межатомного расстояния, гармонических частот колебаний, сродства к электрону соединений золота с экспериментальными данными и результатами других квантово-химических методов. При тестировании рассматривался широкий набор объектов: Au, двухатомные молекулы AuX (X=H, O, S, Au, Ag, Ni, Pd), кластеры Au₈, Au₁₀, Au₁₂, Au₂₀, молекулы O₂, H₂, C₂H₂, C₂H₄, C₆H₅–CH₂–CH=CH₂, CH₃SH. Не смотря на то, что метод РВЕ не позволяет со спектроскопической точностью описать молекулярные постоянные исследованных золотосодержащих двухатомных молекул выбранный метод дает возможность провести тестовые расчеты, при которых точность рассчитанного значения межатомного расстояния составляет 0.01 Å и энергии диссоциации 0.1 эВ. Отметим, что выбранный метод воспроизводит также энергию активации внутреннего барьера вращения в аллилбензоле и присоединения H* к этилену.

Проведен расчет структуры комплексов золота (III) и (I): [AuCl₄]⁻, [AuBr₄]⁻, [AuI₄]⁻, [Au₂Cl₆], [AuH₄]⁻, [Au(CN)₄]⁻, [Au(NH₂)₄]⁻, [Au(OH)₄]⁻, [Au(OCH₃)₄]⁻, [Au(O(CO)₂O)₂]⁻, [Au(*acac*)₂]⁺, [Au(O₂C–H)₂]⁺, [Au(S(CH₂)₂S)₂]⁻, [Au(SH)₄]⁻, [Au(S₂C–NH₂)₂]⁺, а также [Au(H₂O)Cl₃], [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺, [Au(CN)₂]⁻ и [Au^I(*acac*)]. Структура большинства комплексов рассчитана впервые. Перспективными объектами для исследования являются кластерные соединения золота, стабилизированные фосфинсодержащими и серосодержащими лигандами. В качестве примера соединений этого класса рассмотрены кластеры [(AuPH₃)₃O]⁺ (катион Несмеянова), [(AuPH₃)₆O₂]²⁺ и Au₁₈(SCH₃)₁₄. Химические и каталитические свойства данных кластеров являются малоисследованными.

Проведен расчет структуры малых кластеров Au_8 , Au_{10} , Au_{12} , Au_{20} , Au_{32} , для каждого из которых рассмотрены плоские (2D) и объемные (3D) изомеры. Для Au_8 и Au_{10} характерна плоская структура, в то время как Au_{20} и Au_{32} соответствует объемная структура высокой симметрии. Проведено систематическое исследование строения Au_{12} , включающее расчет энергий 24 изомеров. Наименьшим значением полной энергии обладает плоский изомер с симметрией D_{3h} . Самый стабильный 3D изомер имеет симметрию C_{2v} и лежит на 25 кДж/моль выше по энергии, чем изомер 2D.

Исследование строения и свойств (энергия связи, разница энергии ВЗМО–НСМО) изолированных кластеров Au_8 , Au_{10} , Au_{12} , Au_{20} , Au_{32} показало, что все они могут представлять активный центр катализатора или сорбента в зависимости от задачи моделирования. Например, 2D изомеры являются моделями грани большой частицы, а в качестве двухслойной частицы можно рассмотреть 3D Au_{10} . Влияние нежесткой структуры частицы на адсорбцию и химические свойства позволяет проследить Au_{12} . Рассматривая активацию участников реакции и механизм процесса на атомах золота, образующих вершину, ребро или грань тетраэдрического Au_{20} можно установить структурные особенности реакции. Полученные результаты для указанных кластеров в некоторых случаях полезно сравнить с молекулярными системами Au_2 и кластером большего размера, например Au_{32} .

На примере биметаллических систем Au_xM_y ($M=Ni, Pd, Ag, Cu$) показано, что введение в состав кластера золота другого металла приводит к изменению строения Au_n и распределению заряда в кластере. Предложены и опробованы несколько методик построения биметаллических кластеров. В первом варианте, структура соединения с высоким содержанием золота Au_nM ($M=Ni, Pd, Ag; n=2\div 7, 19, 31$), содержащая один гетероатом, была получена заменой одного из атомов золота в кластере Au_{n+1} с последующей оптимизацией геометрии. Во втором варианте структура кластера образована при добавлении одного или нескольких гетероатомов к биметаллическому кластеру известного строения. На примере Au_nNi и Au_nPd показано, что вводимый металл может изменять как структуру кластера золота, так и создавать заряженные центры. Исследовано строение и электронные свойства биметаллических тетраэдрических $Au_{19}M$ ($M=Pd, Ag, Cu$). Стабильность $Au_{19}M$ определяется координационным окружением M : наиболее устойчивые кластеры образуются при расположении атомов M на грани кластера.

Взаимодействие атома, Au_2 и Au_{12} с $MgO(100)$ было исследовано в периодических граничных условиях функционалом PBE в базисе из плоских волн с использованием ультрамягких псевдопотенциалов. Показано, что в $Au_2/MgO(100)$ димер золота располагается напротив кислородных центров $O^{2-}_{(s)}$, связь в комплексе осуществляется при взаимодействии

p–орбиталей кислорода и d–орбиталей золота. В поле ионного соединения электронная оболочка золота поляризуется, но появление заряженных центров не происходит. Изучение миграции атома золота на MgO(100) показало, что процесс идет быстро с энергией активации, равной 15 кДж/моль. Центрами стабилизации атомов золота на MgO(100)_{деф} являются кислородные вакансии (F_s). Рассчитанное значение энергии активации, соответствующее миграции атома золота между F_s и $O^{2-}_{(s)}$ центрами на MgO(100)_{деф}, составило 114 кДж/моль. Полученные данные свидетельствуют о повышении стабильности атомов золота на поверхности MgO(100)_{деф} по сравнению с регулярной поверхностью.

Изомер Au₁₂ 2D стабилизируется на MgO(100), располагаясь параллельно поверхности, что соответствует максимальному количеству атомов золота в области контакта частица–носитель. По сравнению с изолированным кластером Au₁₂(2D), рассчитанные расстояния Au–Au в Au₁₂(2D)/MgO(100) увеличиваются вдоль поверхности носителя, а расстояния Au–Au под углом к поверхности сокращаются, что согласуется с данными метода ПЭМ о строении наночастиц золота, нанесенных на MgO(100) [303, 304]. Для 3D изомера высокие значения $E_{\text{адс/атом}}$ характерны для трех комплексов Au₁₂(3D)/MgO(100), в одном из которых кластер ориентирован к поверхности широким фрагментом из 6-ти атомов.

Наиболее стабильный комплекс Au₁₂(3D)/MgO(100)_{деф} образуется при координации двух атомов золота на F_s и $O^{2-}_{(s)}$ центрах, причем значение энергии адсорбции, приходящейся на один атом золота, возрастает по сравнению с регулярной поверхностью. При стабилизации на MgO(100)_{деф} структура Au₁₂ (3D) изменяется. Согласно анализу разности электронной плотности в Au₁₂(3D)/MgO(100)_{деф} имеет место перераспределение электронной плотности и образование отрицательно заряженных атомов золота вдали от границы кластер – носитель.

Таким образом, проведенное в главе теоретическое исследование показало, что в первом приближении, влияние допированного металла или носителя на строение и электронные свойства частицы золота можно учесть рассмотрением Au_n, имеющих 3D строение или заряд, отличный от нуля. Это позволит избежать сложных расчетов в периодических условиях, необходимых для исследования кластеров, стабилизированных на поверхности носителя.

Глава 3. Моделирование адсорбционных процессов

3.1. Влияние состава и заряда кластера золота на активацию молекулярного водорода

3.1.1. Цель и постановка задачи. Активация H_2 и образование атомарного водорода $H_{(s)}$ на поверхности золотосодержащего катализатора является важной стадией реакций гидрирования. Но до сих пор не сформировалось единого мнения о факторах, способствующих диссоциативной адсорбции водорода, и строении центров этого процесса. В данном разделе исследовано взаимодействие H_2 с Au_8^q (2D), Au_{12}^q (2D), Au_{12}^q (3D), Au_{20} (3D) ($q=\pm 1, 0$), включающее последовательное образование комплексов Au_nH_2 (молекулярная адсорбция) и HAu_nH (диссоциативная адсорбция):



Конкретная цель заключалась в установлении зависимости изменения энергий стадий (ΔE_1 , ΔE_2) и энергии активации диссоциации H_2 (E_a) от строения, состава и заряда кластера. Известно, что основное электронное состояние Au_nH_2 при четных n является синглетным [538]. Это позволило проводить расчет энергии комплексов Au_nH_2 ($n=8, 12, 20$) для синглетного электронного состояния.

3.1.2. Образование и строение комплексов Au_8H_2 и HAu_8H . Проведен расчет структуры и энергий изомеров Au_8H_2 , различающихся ориентацией H_2 относительно неэквивалентных атомов золота. Установлено, что молекула водорода наиболее прочно связывается с атомом золота, обладающим наиболее низким к.ч. (Рисунок 3.1, $Au_8H_2_1$). В $Au_8H_2_1$ сохраняется плоская структура, а фрагмент Н–Н расположен перпендикулярно к этой плоскости, подобное строение предсказано также для Au_6H_2 [334]. Межатомное расстояние Н–Н в $Au_8H_2_1$ на 9.4 % увеличено по сравнению с H_2 , что свидетельствует о слабой активации молекулы в комплексе. Рассчитанное значение $\Delta E_1(Au_8H_2)$ (–23 кДж/моль) хорошо согласуется с данными, предсказанными в работах: –29 кДж/моль [334] и –25 кДж/моль [331]. Анализ атомных зарядов в $Au_8H_2_1$ выявил смещение электронной плотности от водорода на кластер: суммарный заряд на атомах водорода составил $+0.05e$. Из $Au_8H_2_1$ возможно образование комплекса $Au_8H_2_2$, содержащего атомарный водород (Рисунок 3.1). Изменение энергии при образовании $Au_8H_2_2$ из Au_8 и H_2 составляет (–62 кДж/моль), что согласуется со значением –66 кДж/моль [331].

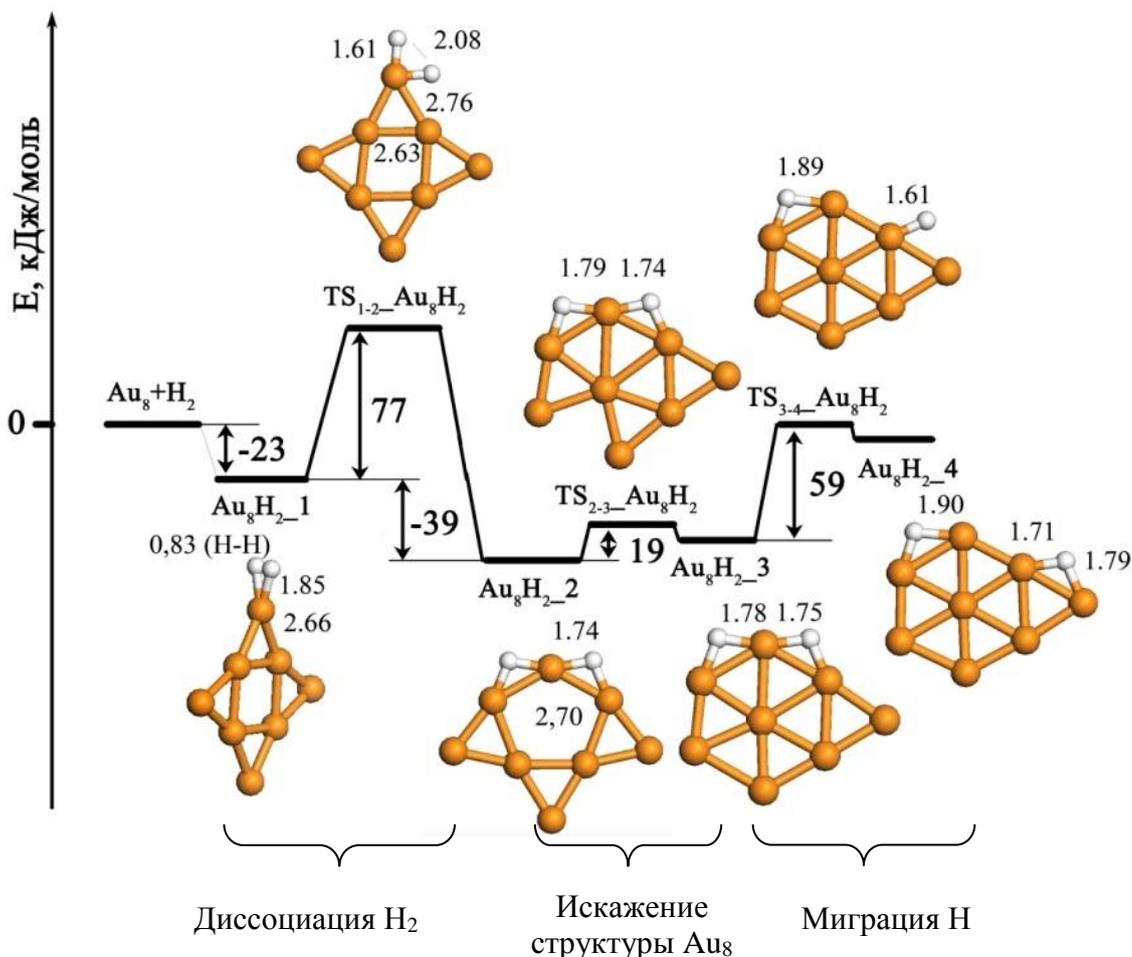


Рисунок 3.1. Энергетическая диаграмма взаимодействия H_2 с Au_8 . Обозначения: \bullet – Au, \circ – H. Межатомные расстояния приведены в Å.

Значительная энергия переходного состояния $\text{TS}_{1-2}\text{-Au}_8\text{H}_2$ (Рисунок 3.1), соответствующего превращению $\text{Au}_8\text{H}_{2_1}$ в $\text{Au}_8\text{H}_{2_2}$, свидетельствует о медленном протекании диссоциации H_2 на Au_8 . По-видимому, высокий энергетический барьер обусловлен изменением характера взаимодействия при переходе от $\text{Au}_8\text{H}_{2_1}$ к $\text{Au}_8\text{H}_{2_2}$: образование связи в комплексе $\text{Au}_8\text{H}_{2_1}$ осуществляется за счет смещения электронной плотности с молекулы водорода на кластер, а в $\text{Au}_8\text{H}_{2_2}$ – за счет обратного смещения.

Стадия $\text{Au}_8\text{H}_{2_2} \rightarrow \text{Au}_8\text{H}_{2_3}$ описывает перемещение $\text{H}_{(s)}$ на соседний атом золота в Au_8 и сопровождается изменением структуры кластера (Рисунок 3.1). Энергетический барьер данной стадии незначительный, но процесс проходит с поглощением энергии. Последующая миграция водорода также происходит с поглощением энергии ($\text{Au}_8\text{H}_{2_4}$), и к тому же, имеет высокий энергетический барьер. Таким образом, миграция $\text{H}_{(s)}$ на кластере Au_8 будет проходить медленно и обратимо.

Проведено исследование влияния второй молекулы водорода на энергию связи H_2 с Au_8 и энергетический барьер диссоциации. Энергетическая диаграмма, показывающая изменение энергии в этом процессе относительно суммарной энергии кластера Au_8 и двух молекул H_2 , а также структуры соответствующих интермедиатов и переходных состояний представлены на рисунке 3.2. Показано, что наличие водорода, связанного с кластером в молекулярной форме, слабо влияет на закономерности связывания и диссоциации второй молекулы. Так, изменение энергии ΔE_1 при взаимодействии H_2 с Au_8H_{2-1} составляет -24 кДж/моль, что совпадает с ΔE_1 в случае взаимодействия H_2 с Au_8 . Вследствие близкого строения переходных состояний $TS_{1-2_Au_8H_2}$ (Рисунок 3.1) и $TS_{1-2_Au_8H_4}$ (Рисунок 3.2) барьер диссоциации второй молекулы остается высоким.

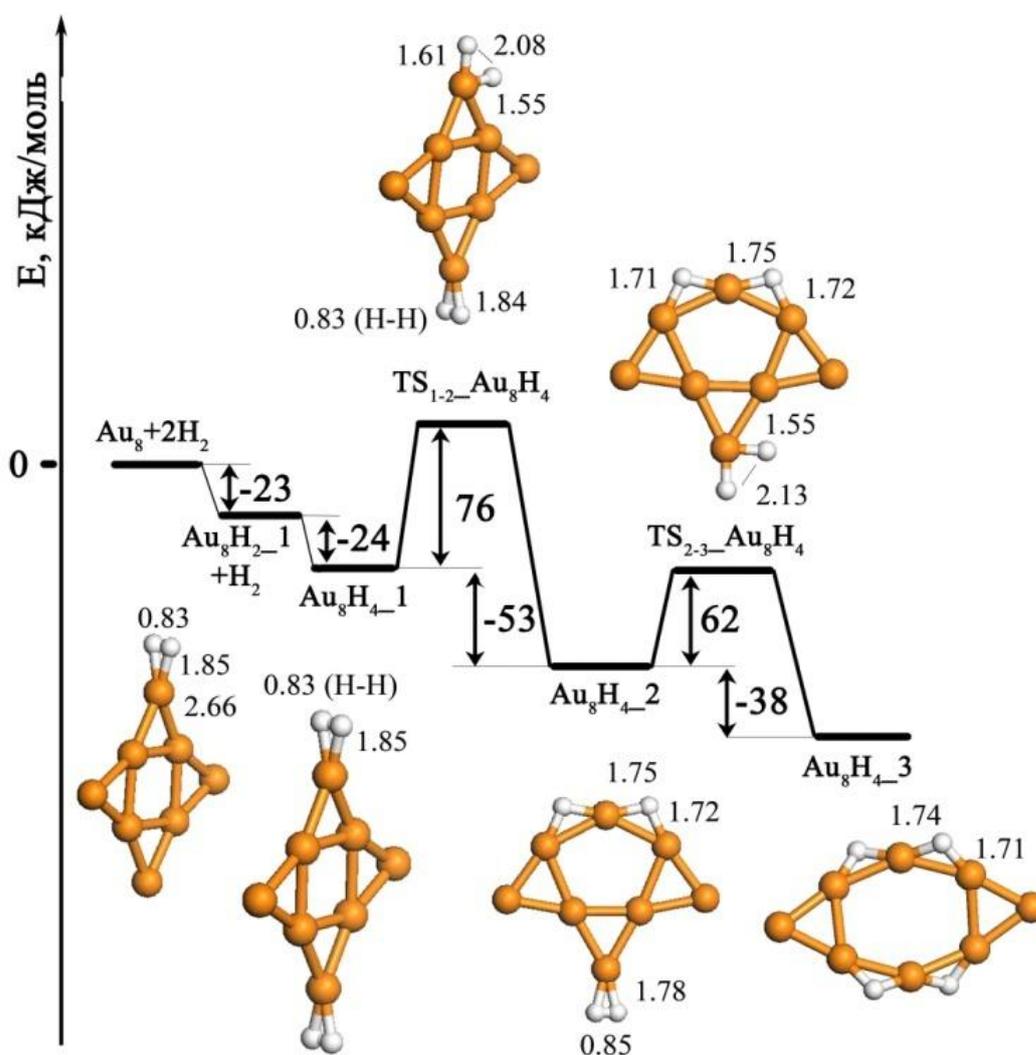


Рисунок 3.2. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии при взаимодействии двух молекул водорода с Au_8 . Обозначения: \bullet – Au, \circ – H. Межатомные расстояния приведены в Å.

В комплексе Au_8H_4_2 происходит значительное изменение структуры кластера и перераспределение электронной плотности в отличие от комплексов Au_8H_2_1 и Au_8H_4_1 , образованных при молекулярном связывании H_2 . Атомы водорода, образующиеся в результате диссоциации, влияют на расположение второй молекулы водорода (Au_8H_4_2): осевая линия связи Н–Н расположена в плоскости кластера, в отличие от Au_8H_2_1 и Au_8H_4_1 . Наличие предварительно адсорбированных атомов водорода приводит к увеличению энергии адсорбции следующей молекулы. Процесс диссоциации H_2 на Au_8H_2_2 является экзотермическим и происходит с выделением энергии. При диссоциации второй молекулы H_2 структура кластера Au_8 подвергается еще большим изменениям, чем при диссоциации первой молекулы. Об увеличении искажения структуры кластера золота при увеличении количества адсорбированных атомов водорода сообщается также в работе [538].

Таким образом, наличие атомов водорода на поверхности кластера золота способствует диссоциации других молекул водорода. Первоначальная активация и диссоциация H_2 на особом активном центре, например, расположенном на границе частица–носитель, будет инициировать образование $\text{H}_{(s)}$ на кластере золота. Снижение энергии активации, по-видимому, связано с образованием на стадии инициирования катионных центров.

3.1.3. Взаимодействие H_2 с 2D и 3D изомерами Au_{12} . Основываясь на полученных закономерностях для реакции водорода с Au_8 и данных [326, 330], координация H_2 на 2D и 3D кластера Au_{12} рассматривалась только на низко–координированных атомах [539]. В оптимизированном комплексе $\text{Au}_{12}\text{H}_2(2\text{D})$ молекула водорода располагается симметрично относительно атома золота, и под некоторым углом к периметру кластера в $\text{Au}_{12}\text{H}_2(3\text{D})$ (рис. 3.3). Рассчитанные значения ΔE_1 для изомеров имеют небольшие значения, что косвенно свидетельствует о слабой активации H_2 . Разрыв связи Н–Н в $\text{Au}_{12}\text{H}_2(2\text{D})$ осуществляется в две стадии (Рисунок 3.3). Первое ПС является симметричным и характеризуется коротким расстоянием Н–Н, а второе ПС имеет симметричное строение. Двухбарьерный тип энергетического пути для диссоциации водорода на $\text{Au}_{12}(2\text{D})$ согласуется с профилем диссоциации H_2 на Au_3 , определенным методом CCSD(T) [333].

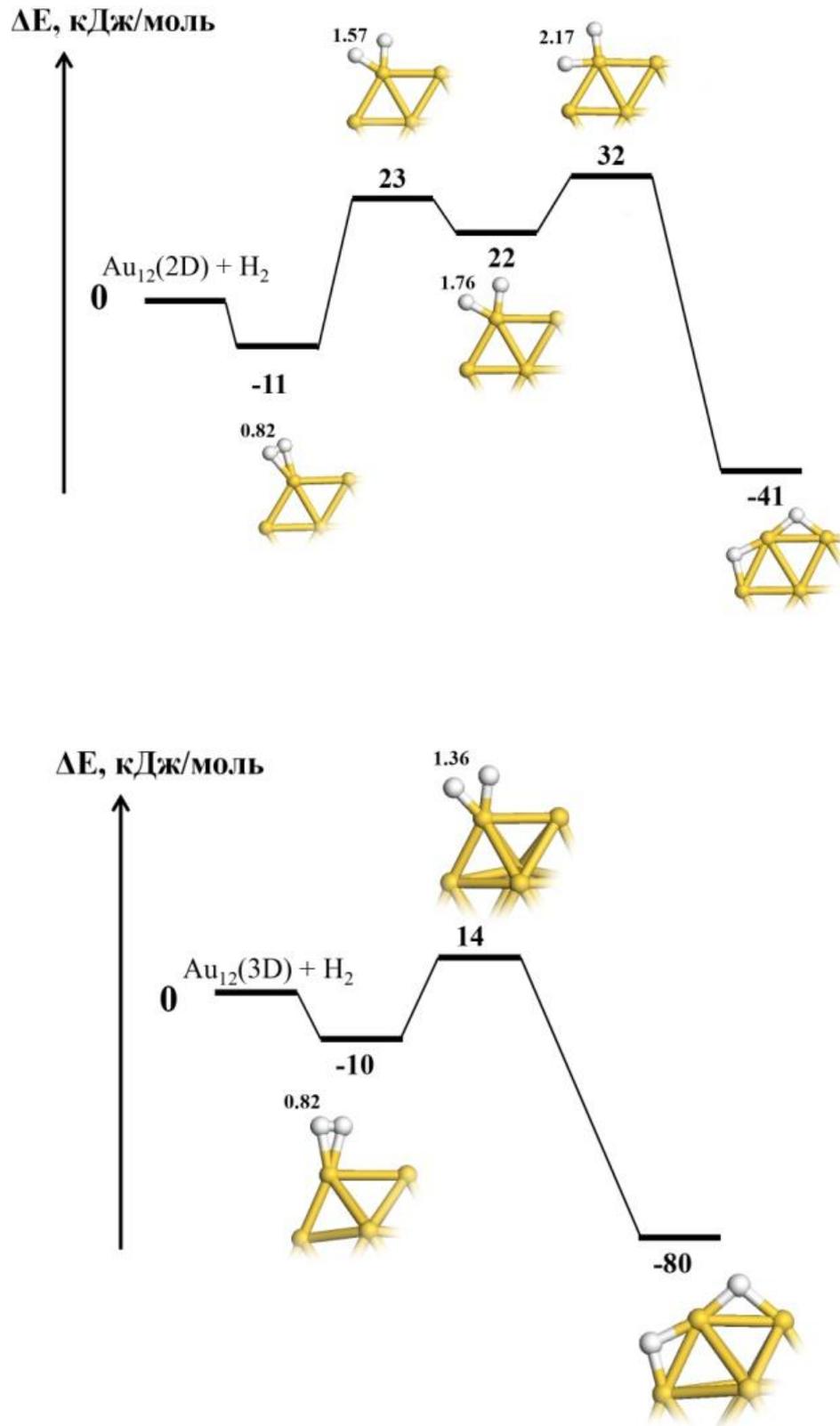


Рисунок 3.3. Энергетические диаграммы диссоциации H₂ на кластерах Au₁₂ (2D) и Au₁₂ (3D). Энергии приведены относительно полной энергии кластера и молекулы H₂ с учетом энергии нулевых колебаний. Обозначения: ● – Au, ○ – H.

Разрыв связи Н–Н в $\text{Au}_{12}\text{H}_2(3\text{D})$ осуществляется через одно симметричное ПС через невысокую энергию активации и выгоден по энергии (Рисунок 3.3). Стабильность комплекса $\text{HAu}_{12}\text{H}(3\text{D})$ обусловлена цепочечным фрагментом Au–H–Au–H , в котором атомы водорода связаны с общим атомом золота, имеющим начальное к.ч.=4. Устойчивость подобных фрагментов на кластерах золота отмечена в работе [330]. Таким образом, стабильность HAu_nH зависит от координационного числа атома золота, с которым связаны $\text{H}_{(s)}$. Высокое значение ΔE_2 в сочетании с небольшой величиной E_a реакции (3.2) на $\text{Au}_{12}(3\text{D})$ указывает на активность в отношении диссоциации H_2 частиц, имеющих структурные центры подобного строения. Другими словами, образованию атомарного водорода способствует 3D структура кластера.

3.1.4. Взаимодействие H_2 с тетраэдрическим кластером Au_{20} . Для установления зависимости энергии активации разрыва связи Н–Н в Au_nH_2 и стабильности образующихся HAu_nH от координационного числа атома золота, участвующего в этом процессе, исследовано взаимодействие H_2 и последующая диссоциация на атомах золота кластера Au_{20} , имеющих разное координационное число. В качестве возможных активных центров рассмотрен атом золота на вершине $\text{Au}^{(1)}$, ребре $\text{Au}^{(2)}$ и грани кластера $\text{Au}^{(3)}$. Изменение энергии при взаимодействии H_2 с атомами $\text{Au}^{(1)}$, $\text{Au}^{(2)}$, $\text{Au}^{(3)}$ при образовании $\text{Au}_{20}\text{H}_2_i$ и $\text{HAu}_{20}\text{H}_i$ через переходные состояния ПС $_i$ ($i = 1, 2, 3$) проиллюстрировано на диаграмме (Рисунок 3.4).

При образовании $\text{Au}_{20}\text{H}_2_1$, в котором водород координирован по вершине кластера, ΔE_1 составляет небольшую отрицательную величину. Но энергия активации разрыва связи Н–Н в этом комплексе значительная, вероятно вследствие искажения структуры кластера в переходном состоянии. Известно, что тетраэдрический Au_{20} характеризуется прочными связями Au–Au и закрытой электронной оболочкой [185, 213, 350], поэтому его низкая реакционная способность по отношению к водороду не удивительна. Образование $\text{H}_{(s)}$ на вершинах Au_{20} возможно при нагревании. С другой стороны, в силу малого значения ΔE_2 при нагревании возможна рекомбинация водорода $\text{HAu}_{20}\text{H}_1 \rightarrow \text{Au}_{20}\text{H}_2_1$. Небольшие значения энергии связи H_2 с Au_{20} будут приводить к обратимой адсорбции водорода. Известно, что сорбция водорода на поверхности золота носит обратимый характер [323], так энергия адсорбции H_2 на $\text{Au}(111)$ и $\text{Au}(100)$ составляет менее 2 кДж/моль [324]. Отметим, что два других комплекса $\text{Au}_{20}\text{H}_2_2$ и $\text{Au}_{20}\text{H}_2_3$ характеризуются положительным значением ΔE_1 , что свидетельствует о десорбции H_2 с атомов, образующих ребра и грани частицы.

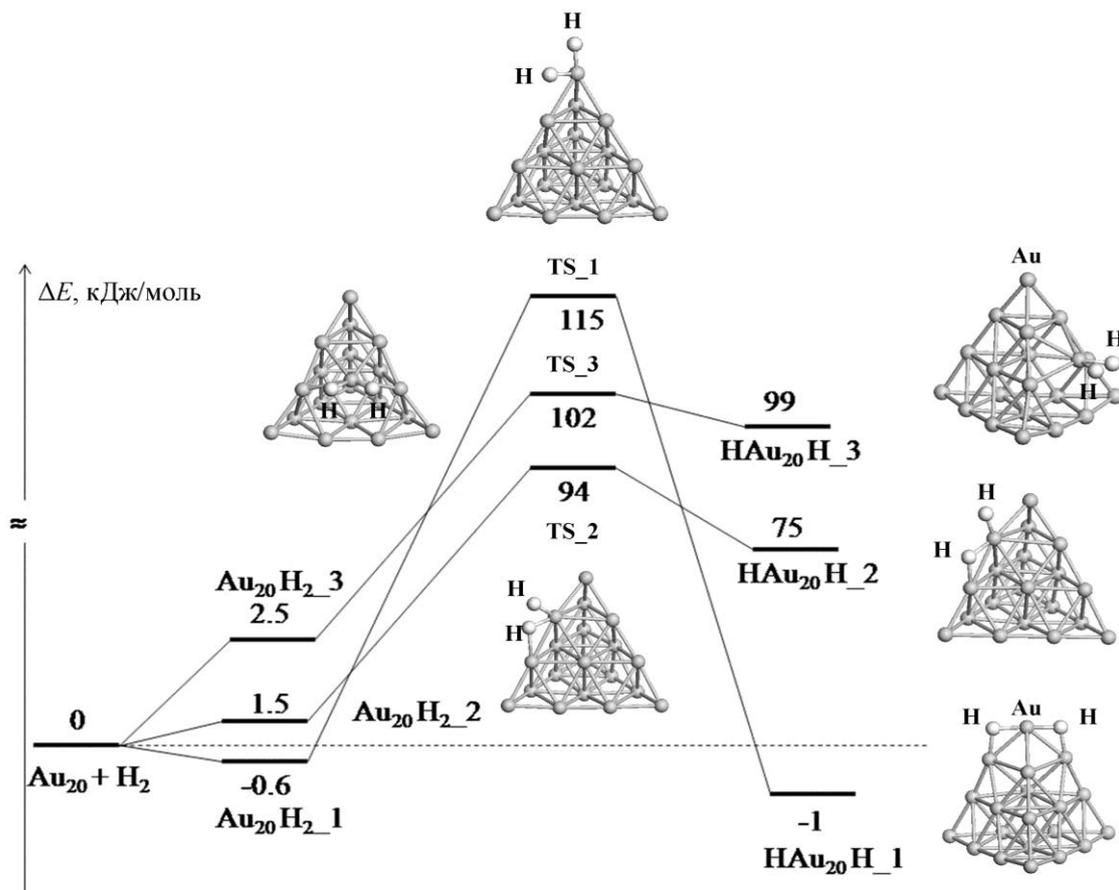


Рисунок 3.4. Изменение энергии при взаимодействии H_2 с Au_{20} при координации водорода по атомам золота в вершине (1), на ребре (2) и на грани (3) кластера.

3.1.5. Структурные и зарядовые эффекты кластеров золота при адсорбции водорода. Интересно сопоставить рассчитанные значения ΔE_1 , ΔE_2 и E_a реакций 3.1 и 3.2 для разных кластеров золота (Таблица 3.1). Среди рассмотренных нейтральных Au_8 , Au_{12} и Au_{20} максимальное значение энергии адсорбции, при которой сохраняется связь $\text{H}-\text{H}$, наблюдается для Au_8 . С увеличением размера кластера до Au_{20} значение по модулю ΔE_1 уменьшается до 1 кДж/моль. Аналогичная тенденция уменьшения энергии молекулярной адсорбции H_2 на Au_n при увеличении n обсуждалась в первой главе при сопоставлении данных работ [324, 330–336] (Таблица 1.7). Видимо, небольшие значения теплоты адсорбции водорода являются причиной того, что не удастся получить изотерму адсорбции водорода на наночастицах золота [326].

Таблица 3.1. Рассчитанные значения изменения энергии в стадиях (3.1) и (3.2) (ΔE_1 , ΔE_2 , кДж/моль) и энергии активации в стадии (3.1) (E_a , кДж/моль) для Au_n^q ($n=8, 12, 20$; $q=\pm 1, 0$).

n	2D/3D	q	ΔE_1	ΔE_2	E_a
8	2D	0	-23	-62	77
		-1	7	-42	34
		+1	-42	-69	74
12	2D	0	-11	-25	34
		-1	5	-7	29
		+1	-37	-64	30
	3D	0	-10	-80	25
		-1	-1	-44	32
		+1	-25	-75	26
20	3D вершина	0	-1	-1	116
	3D ребро	0	1	75	93
	3D грань	0	3	99	100

Максимальное значение энергии диссоциативной адсорбции получено для 3D изомера Au_{12} , имеющего наименьшую величину E_a в образовании $H_{(s)}$. Значения энергии активации диссоциации H_2 , рассчитанные на Au_{12} (2D) и Au_{12} (3D), согласуются с энергией активации (36.4 ± 0.2 кДж/моль), определенной по уравнению Аррениуса на основании измеренных скоростей реакции обмена в газовой смеси H_2 - D_2 в системе $Au/TiO_2(110)$ при температуре $350 \div 450$ К [339]. Рассчитанные E_a также согласуются с величиной, рассчитанной для $Au_{\text{стержень}}/TiO_2$ методом PW91/PAW, 36 кДж/моль [541]. Причина быстрого образования $H_{(s)}$ на 3D изомера Au_{12} обусловлена участием атомов золота, имеющих координационное число четыре, в образовании цепочечных фрагментов $-H-Au-H-Au-$ в продукте. Кроме того, среди рассмотренных кластеров, Au_{12} (3D) обладает наименьшим значением ВЗМО-НСМО (0.91 эВ) и динамической структурой. Нежесткая структура кластеров золота способствует диссоциации водорода; так на кластере Au_{32} , имеющим аморфную структуру, водород адсорбируется со значительной энергией адсорбции, равной 94.5 кДж/моль [199, 540]. Таким образом, наличие атомов золота с координационным числом четыре и нежесткая структура кластера способствуют разрыву связи $H-H$ в Au_nH_2 .

Заряд кластера также влияет на величины ΔE_1 , ΔE_2 и E_a (Таблица 3.1). С анионными кластерами Au_8^- и Au_{12}^- (2D) водород не образует устойчивого комплекса ($\Delta E_1 > 0$), что связано с высоким значением сродства к электрону Au_n^- . Хотя в анионных кластерах происходит снижение E_a по сравнению с нейтральными аналогами. Наибольшая активация водорода, следующая из значительных величин ΔE_1 , ΔE_2 и малых E_a , характерна для катионных кластеров, а именно Au_{12}^+ (3D). Данный вывод подтверждается рассчитанными значениями ΔE_1 , ΔE_2 и E_a для других кластеров золота (Таблица 1.7) [332, 334]. Кроме того, в работах [542, 543] рассматривали ионы Au^{3+} как возможные активные центры образования $H_{(s)}$ на поверхности золотосодержащего катализатора.

На примере взаимодействия H_2 с Au_8O_2 показано, что адсорбированный кислород слабо влияет на соадсорбцию водорода. Происходит снижение энергии связи H_2 с Au_8O_2 по сравнению с Au_8 на 7 кДж/моль и возрастание энергии активации разрыва связи H–H на 5 кДж/моль.

Интерес представляет реакция водорода с биметаллическими кластерами, так как в Au_nX_m появляются дополнительные центры $X_{н.к.ч.}$, $Au_{н.к.ч.}$, $X^{\delta-}$, $X^{\delta+}$, $Au^{\delta+}$, $Au^{\delta-}$, способствующие адсорбции водорода. Задача рассматривалась на примере взаимодействия H_2 с кластером Au_7Pd . Рассматривалась координация молекулы водорода по двум неэквивалентным атомам золота и атому палладия (Рисунок 3.5). В наиболее стабильном комплексе $Au_7PdH_2_1$ водород связывается с атомом палладия. При взаимодействии H_2 с атомом золота, расположенном в вершине Au_7Pd , образуется комплекс $Au_7PdH_2_2$, имеющий энергию на 43 кДж/моль больше, чем $Au_7PdH_2_1$. При координации H_2 вблизи атому золота, ближайшего к атому палладия, в результате оптимизации молекула перешла на палладий. Таким образом, первичная активация водорода на Au_7Pd осуществляется на атомах палладия.

Разрыв связи H–H в $Au_7PdH_2_1$ происходит в одну стадию (Рисунок 3.5) с низким активационным барьером 19 кДж/моль. Особое строение ПС, значительная первоначальная активация H_2 в $Au_7PdH_2_1$ и слабое изменение структуры кластера в переходном состоянии приводит к снижению энергии активации на Au_7Pd по сравнению с Au_8 . Миграция $H_{(s)}$, в отличие от Au_8 , происходит с общим сохранением структуры кластера. Рассмотрены две последовательные стадии этого процесса: переход первого $H_{(s)}$ с центра Pd–Au на центр Au–Au и переход второго $H_{(s)}$ через треугольный фрагмент AuPdAu на противоположную сторону кластера (Рисунок 3.5). Можно отметить, что миграция $H_{(s)}$ в Au_7Pd будет проходить быстро по основному направлению от атомов Au к атому Pd.

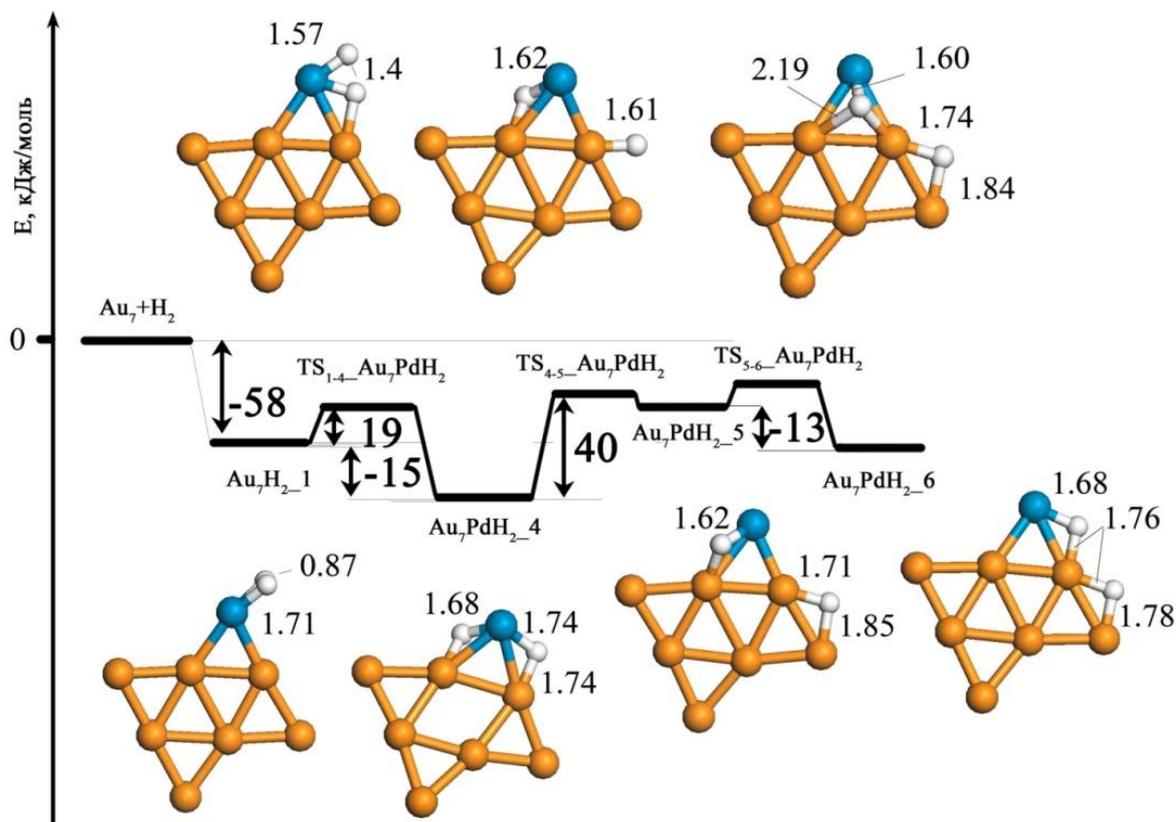


Рисунок 3.5. Изменение энергии при взаимодействии H_2 с Au_7Pd . ● – Au, ● – Pd, ● – H. Межатомные расстояния приведены в Å

3.2. Взаимодействие O_2 с кластерами золота

3.2.1. Цель и постановка задачи. Проведено моделирование реакции O_2 с кластерами Au_8 , $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x=1, 4, 7, 8$), Au_{20} , Au_{19}Ag . Как отмечалось ранее, взаимодействие кислорода с кластером металла может проходить посредством молекулярной адсорбции с сохранением связи O–O (супероксидный или пероксидный комплекс) или диссоциативной адсорбции с образованием $\text{O}_{(s)}$ [14, 342, 344]. Форма адсорбированного кислорода ($\text{O}_{2(s)}$ или $\text{O}_{(s)}$) на поверхности катализатора определяет механизм реакции и в конечном итоге активность и селективность процесса [345]. Цели исследования, представленного в данном разделе, включали: определение состояния связанного кислорода в окисленных комплексах Me_nO_2 , установление возможности разрыва связи O–O в Me_nO_2 и образования активного $\text{O}_{(s)}$ на основе значений изменения энергии и величины энергии активации. Ввиду того, что основное состояние кислорода является триплетным, расчет энергии комплексов Me_nO_2 проводился в триплетных и синглетных электронных состояниях.

При моделировании взаимодействия O_2 с кластерами рассматривались различные способы координации O_2 относительно неэквивалентных атомов золота. В работе [345] показано, что значение заряда, локализованного на молекуле кислорода, а также значения межатомного расстояния и частоты колебания в O_2 , определяющие степень активации кислорода на Au(100), не зависят от давления кислорода. Поэтому было изучено взаимодействие одной молекулы кислорода с кластером. Для исследованных кластеров проведен расчет изменений энергии (ΔE_1 , ΔE_2) и энергия активации (E_a) в стадиях:



3.2.2. Образование и строение комплексов Au_8O_2 и $O Au_8O$. Комплекс Au_8O_2 _1 образуется в результате оптимизации структуры, в которой молекула O_2 расположена над центральным фрагментом Au_4 (Рисунок 3.6). Частота колебания $\nu(O-O)$ в данном комплексе составила 1443 см^{-1} , а энергия связи молекулы O_2 с Au_8 – всего 12 кДж/моль. Высокое значение частоты колебания, низкое значение ΔE_1 , значительное расстояние Au–O (3.15 \AA) свидетельствует о слабой активации кислорода в Au_8O_2 _1, вызванной отсутствием избыточной электронной плотности вблизи фрагмента Au_4 . Следовательно, при расположении кислорода над центральным фрагментом кластера активации не происходит.

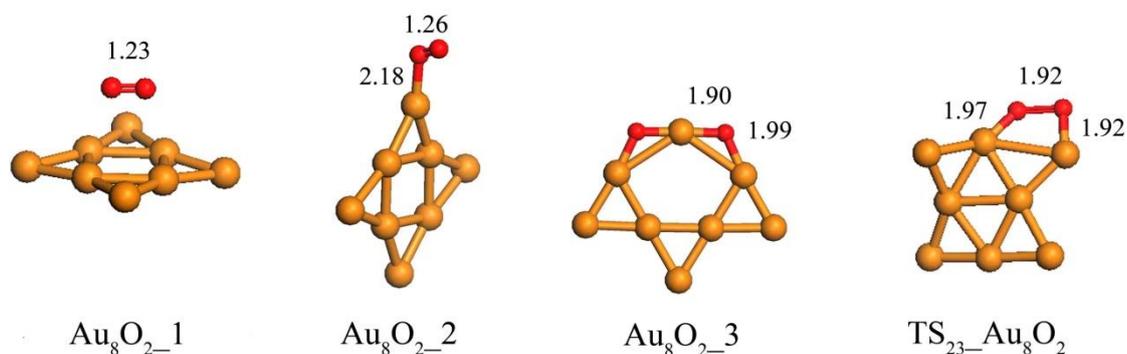


Рисунок 3.6. Оптимизированные структуры комплексов Au_8O_2 и переходного состояния $TS_{23_Au_8O_2}$, соответствующего разрыву связи O–O в Au_8O_2 _2 и образованию Au_8O_2 _3. Обозначения: \bullet – Au, \bullet – O, \bullet – H. Рассчитанные значения межатомных расстояний приведены в \AA .

Альтернативными центрами связывания O_2 являются атомы золота, образующие углы кластера. При таком расположении образуется комплекс $Au_8O_2_2$ (Рисунок 3.6). Основное электронное состояние для $Au_8O_2_2$ является триплетным, синглетное состояние расположено выше по энергии на 71 кДж/моль. Величина ΔE_1 составляет -38 кДж/моль и несколько больше по модулю значения -25 кДж/моль, рассчитанного для Au_8O_2 методом GGA/NLNCPP [342]. Предпочтительная координация кислорода по координационно-ненасыщенным атомам золота в Au_8 объясняется особым электронным строением этих фрагментов – их d-электроны наиболее близко расположены к уровню Ферми [342], что способствует образованию связи между кластером золота и кислородом. Но, рассчитанные значения расстояния O–O, частоты колебания O–O (1266 см^{-1}) и ΔE_1 свидетельствуют о слабой активации O_2 на Au_8 . Высокое значение частоты колебания O–O в $Au_8O_2_2$ позволяет предположить наличие значительной энергии активации разрыва связи O–O в данном комплексе.

Образование $Au_8O_2_3$ при разрыве связи O–O в $Au_8O_2_2$ сопровождается понижением энергии на 45 кДж/моль. При этом наблюдается небольшое искажение структуры кластера (Рисунок 3.6), заключающееся в сжатии центрального фрагмента Au_4 . Энергия связи кислорода с кластером в $Au_8O_2_3$ составляет 83 кДж/моль, что несколько больше значения 55 кДж/моль, рассчитанного для аналогичного по строению комплекса Au_8O_2 [342]. Основное электронное состояние $Au_8O_2_3$ также триплетное, синглетное электронное состояние расположено выше по энергии на 24 кДж/моль. Не смотря на то, что образование $Au_8O_2_3$ выгодно по энергии, энергия активации в этом случае высокая. В соответствующем переходном состоянии $TS_{23_Au_8O_2}$ (Рисунок 3.6) кислород находится в пероксидном состоянии. Таким образом, при обычных условиях активация O_2 на Au_8 по диссоциативному механизму невозможна, поэтому кислород образует на кластере супероксид.

3.2.3. Взаимодействие O_2 с $Au_{8-x}Pd_x$ ($x=1, 4, 7$). Для анализа влияния содержания палладия в биметаллической частице на ее химические свойства по отношению к O_2 проведено моделирование реакций (3.3) и (3.4) на кластерах, различающихся содержанием палладия: Au_7Pd , Au_4Pd_4 , $AuPd_7$, Pd_8 [544]. На первой модели, Au_7Pd , возможно исследовать вопрос, как наличие одного атома палладия в биметаллическом кластере изменяет термодинамические и кинетические закономерности реакции его окисления молекулярным кислородом. Рассматривалось два варианта координации O_2 : по атому палладия ($Au_7PdO_2_1$) и по атому золота ($Au_7PdO_2_2$). Проведенный расчет энергии соответствующих изомеров в дуплетном электронном состоянии показал, что в наиболее стабильном комплексе $Au_7PdO_2_1$ кислород связывается с атомом палладия (Рисунок 3.7), $\Delta E_1 = -109$ кДж/моль. Примечательно, что при ориентации кислорода по атому золота изменение энергии в стадии 3.3 составило -48

кДж/моль, что на 10 кДж/моль больше, чем для Au_8 . Таким образом, атомы палладия в Au_7Pd не только являются главными центрами активации кислорода, но и оказывают влияние на другие атомы золота в кластере, увеличивая энергию связи кислорода с кластером даже при координации O_2 по атомам золота. Более высокое значение ΔE , $r(\text{O}-\text{O})$, а также более низкое значение $\nu(\text{O}-\text{O})$ в Au_7PdO_2 по сравнению с Au_8O_2 свидетельствуют о значительной активации кислорода в Au_7PdO_2 . Тем не менее, рассчитанная энергия активации разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в Au_7PdO_2 при образовании Au_7PdO_2 оказалась высокой и составила 155 кДж/моль. Соответствующее ПС, представленное на рис. 3.7, имеет структуру «пероксо-типа».

В качестве модели частицы $\text{Au}(50\%)\text{Pd}(50\%)$ рассматривался кластер Au_4Pd_4 . В нем можно выделить несколько реакционных центров, строение которых и состав определяет строение образующихся $\text{Au}_4\text{Pd}_4\text{O}_2$ (Рисунок 3.8). Изомеры $\text{Au}_4\text{Pd}_4\text{O}_2$ различаются центром координации кислорода и его состоянием: молекулярно адсорбированный кислород $\text{Pd}-\text{O}=\text{O}$ и $\text{Au}-\text{O}=\text{O}$ (тип I); пероксидные комплексы $\text{Pd}-\text{O}-\text{O}-\text{Pd}$, $\text{Au}-\text{O}-\text{O}-\text{Au}$, $\text{Pd}-\text{O}-\text{O}-\text{Au}$ (тип II); комплексы $\text{Pd}-\text{O}-\text{Pd}-\text{O}-\text{Au}$ ($\text{Me}=\text{Au}, \text{Pd}$) (тип III).

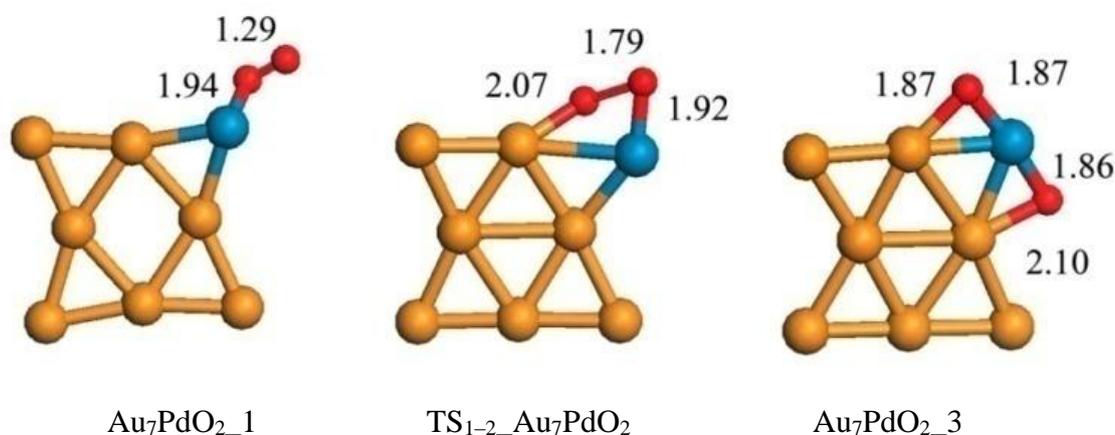


Рисунок 3.7. Оптимизированные структуры комплексов Au_7PdO_2 и переходного состояния $\text{TS}_{1-2}\text{-Au}_7\text{PdO}_2$, соответствующего разрыву связи $\text{O}-\text{O}$ в Au_7PdO_2 и образованию Au_7PdO_2 . Обозначения атомов: \bullet – Au, \bullet – Pd, \bullet – O. Межатомные расстояния приведены в Å.

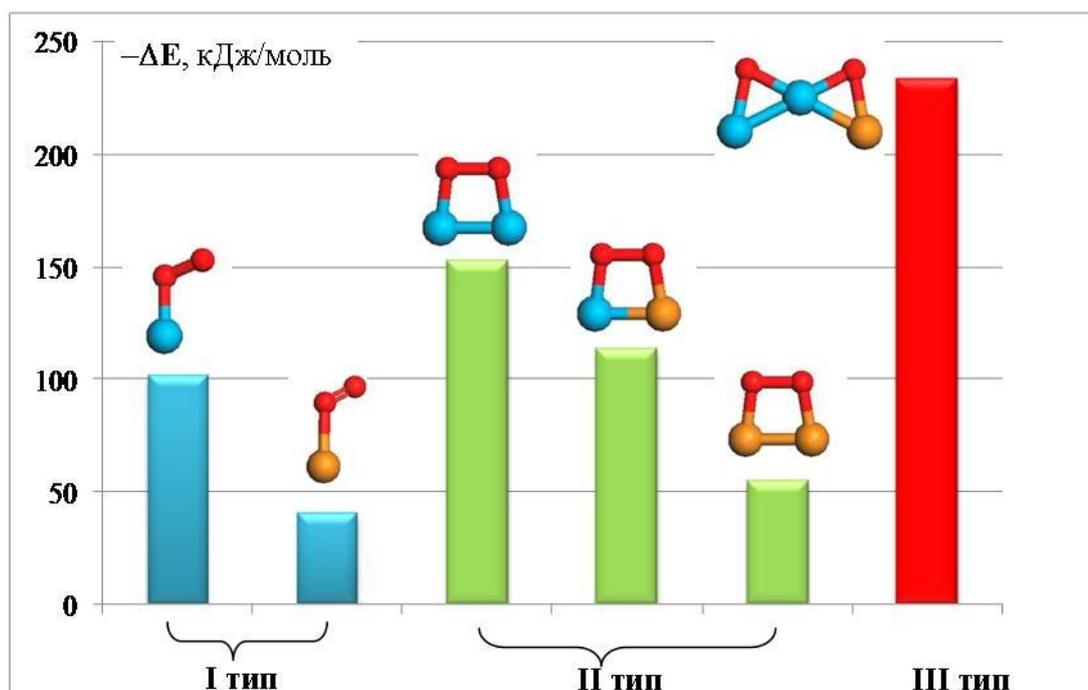


Рисунок 3.8. Зависимость изменения энергии при адсорбции O_2 на Au_4Pd_4 от координации и типа связывания кислорода. ● – Au, ● – Pd, ● – O.

Наименьшее значение энергии связи кислорода наблюдается в супероксидных комплексах $Au_4Pd_4O_2$ (тип I) при координации кислорода по атому золота (Рисунок 3.8). Большой стабильностью обладают пероксидные комплексы $Au_4Pd_4O_2$ вследствие образования двух связей $M-O$ ($M=Pd, Au$). Для типов I и II наблюдается увеличение энергии связи O_2 с кластером при координации кислорода по атомам палладия ($Au_4Pd_4O_2_{-1}$). Разрыв связи $O-O$ в наиболее стабильном комплексе $Au_4Pd_4O_2_{-1}$, содержащем фрагмент $Pd-O-O-Pd$, сопровождается небольшим понижением энергии на 6 кДж/моль и имеет активационный барьер 128 кДж/моль. Структура соответствующего переходного состояния и продукта $Au_4Pd_4O_2_{-2}$ показана на рисунке 3.9. Снижение энергии активации для $Au_4Pd_4O_2$ по сравнению с Au_8O_2 и Au_7PdO_2 связано с дополнительной активацией кислорода в пероксо-комплексе $Au_4Pd_4O_2_{-1}$. В Au_8O_2 и Au_7PdO_2 диссоциация кислорода осуществлялась в супероксо-комплексах. При слабой активации кислорода и координации только по одному атому палладия (как показано на $AuPd_7O_2_{-1}$, Рисунок 3.9) энергия активации диссоциации O_2 также значительна. Кроме того, $TS_{1-2_Au_4Pd_4O_2}$ имеет особое строение, позволяющее на треугольном фрагменте Pd_2Au стабилизировать атомы кислорода. Отсутствие указанного взаимодействия в $TS_{1-2_Pd_8O_2}$ при превращении $Pd_8O_2_{-1}$ в $Pd_8O_2_{-2}$ приводит к увеличению энергии активации по сравнению с Au_4Pd_4 до 181 кДж/моль.

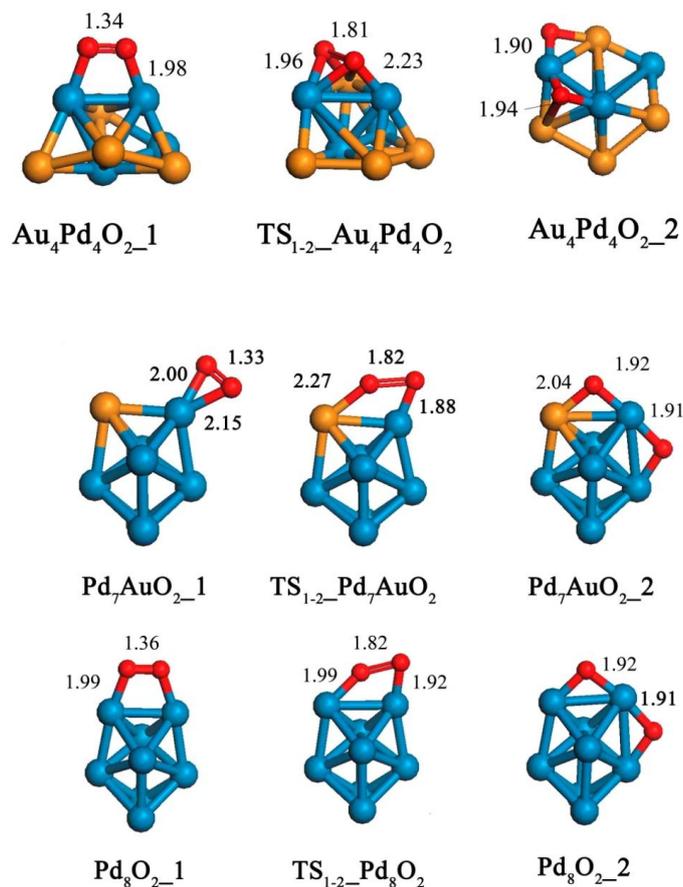


Рисунок 3.9. Оптимизированные структуры комплексов $\text{Au}_4\text{Pd}_4\text{O}_2$, AuPd_7O_2 , Pd_8 и переходных состояний TS_{1-2} , соответствующих разрыву связи $\text{O}-\text{O}$ в $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ и образованию $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ ($x=4, 7, 8$). Обозначения атомов: \bullet – Au, \bullet – Pd, \bullet – O. Межатомные расстояния приведены в Å.

На рисунке 3.10 приведено изменение энергии в стадиях (3.3) и (3.4) и энергии активации стадии (3.4) для исследованных моно- и биметаллических $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($0, 1, 4, 7, 8$). Можно отметить, что для всех биметаллических кластеров характерна большая (по модулю) величина ΔE_1 , чем для Au_8 . Следовательно, добавление палладия приводит к росту стабильности комплексов $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$. Разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ в $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ происходит из комплексов разного строения в зависимости от состава кластеров: супероксо- для Au_8 , Au_7Pd , AuPd_7 или пероксокомплексов для Au_4Pd_4 , Pd_8 . Во всех случаях этот процесс является выгодным, $\Delta E_2 < 0$. Энергия активации образования $\text{O}_{(s)}$ уменьшается при переходе от Au_8O_2 к Au_7PdO_2 и имеет минимальное значение для $\text{Au}_4\text{Pd}_4\text{O}_2$ вследствие особого строения ПС. Таким образом, наличие палладия в кластере способствует активации кислорода и при определенном соотношении Au и Pd снижению барьера диссоциации кислорода и образованию $\text{O}_{(s)}$.

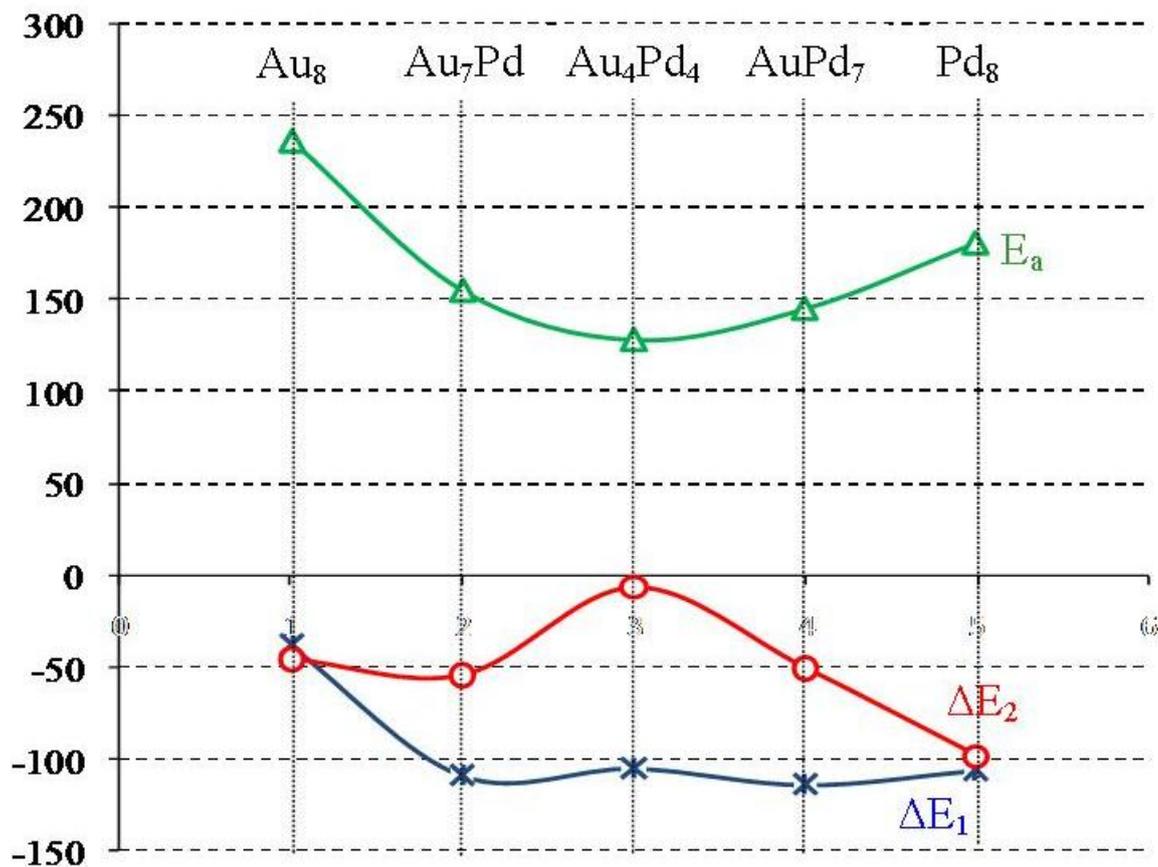


Рисунок 3.10. Изменение энергии в реакции $O_2 + Au_{8-x}Pd_x \rightarrow Au_{8-x}Pd_xO_2$ (ΔE_1 , кДж/моль) и $Au_{8-x}Pd_xO_2 \rightarrow O Au_{8-x}Pd_xO$ (ΔE_2 , кДж/моль) и энергия активации разрыва связи O–O в $Au_{8-x}Pd_xO_2$ (E_a , кДж/моль), $x = 0, 1, 4, 7, 8$.

3.2.4. Структурный эффект в адсорбции O_2 на кластерах золота (на примере Au_{20}). Как было показано для Au_8 , центрами связывания кислорода являются координационно-ненасыщенные атомы золота. Детальное изучение влияния к.ч. атома металла на энергию связи кислорода с кластером проводилось на примере тетраэдрического Au_{20} . На начальном этапе рассмотрено взаимодействие Au_{20} с атомом O:



В зависимости от координации кислорода продуктами реакции являются четыре изомера: $Au_{20}O_1$, $Au_{20}O_2$, $Au_{20}O_3$ и $Au_{20}O_4$ (Рисунок 3.7) [545]. В изомере $Au_{20}O_1$ связывание кислорода осуществляется с участием атома золота, расположенного в вершине кластера, $\Delta E = -34$ ккал/моль. Бидентатная координация кислорода по ребру кластера характерна для двух комплексов: $Au_{20}O_2$ и $Au_{20}O_3$. Причем комплекс с несимметричной координацией по ребру, $Au_{20}O_2$, является менее стабильным, соответствующие значения ΔE равны -47 и -63 ккал/моль для $Au_{20}O_2$ и $Au_{20}O_3$. Наименее слабо атом кислорода

связывается с атомом золота, расположенным на грани кластера, Au_{20}O_4 ($\Delta E = -16$ ккал/моль) (Рисунок 3.11). Различить данные изомеры возможно по частотам колебаний. Так, в колебательном спектре Au_{20}_1 присутствует один пик высокой интенсивности в районе 724 см^{-1} , в Au_{20}_2 и Au_{20}_3 – по два интенсивных пика в районе $475\text{--}520 \text{ см}^{-1}$, в Au_{20}O_4 – один пик при 600 см^{-1} [527].

Локализация переходных состояний, соответствующих переходу из Au_{20}_1 в Au_{20}O_3 через Au_{20}O_2 , показала, что энергия активация первой стадии имеет небольшое значение, равное 3 ккал/моль (Рисунок 3.11). Вторая стадия имеет более высокий барьер (22 ккал/моль), но при определенных условиях этот процесс возможен. Таким образом, если первичная адсорбция O произошла на атомах золота с низким значением координационного числа, то частица $\text{O}_{(s)}$ может перемещаться по кластеру и координируется симметрично по ребру, Au_{20}O_3 .

В то же время наличие определенных структурных фрагментов в кластере будет способствовать адсорбции атома O. Как показано на примере реакции атомарного кислорода с изомером Au_{20} , в котором структурный дефект создан перемещением одного атома золота, расположенного в вершине кластера, на противоположную грань кластера, тридентантная координация $\text{O}_{(s)}$ на структурном элементе Au_3 способствует увеличению энергии связи атома кислорода с кластером до 71 ккал/моль (Рисунок 3.11).

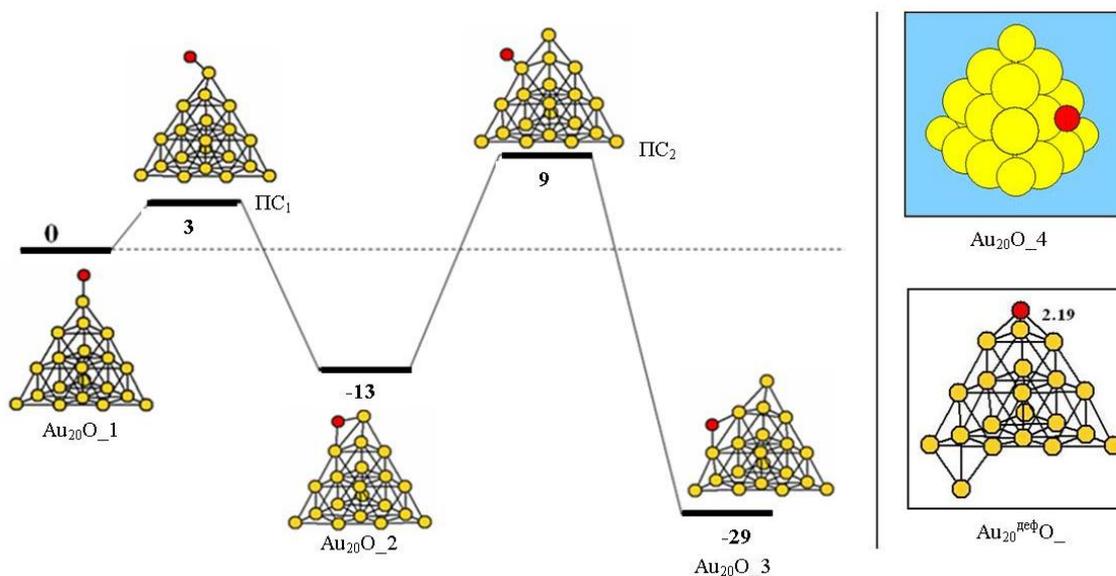


Рисунок 3.11. Изменение энергии (ккал/моль) при переходе между изомерами Au_{20}_1 , Au_{20}O_2 и Au_{20}O_3 . Оптимизированные структуры Au_{20}_1 , Au_{20}O_2 , Au_{20}O_3 , Au_{20}O_4 и $\text{Au}_{20}^{\text{def}}\text{O}$.

Присоединение молекулярного кислорода к Au_{20} проходит последовательно через образование комплексов $Au_{20}-O-O$, $Au_{19}-O-O-Au$, $OAu_{20}O$ [536]:



Первая стадия соответствует образованию супероксокомплекса, в котором только один из атомов кислорода связан с кластером. В дальнейшем из $Au_{20}-O-O$ возможно образование гапероксокомплексов $Au_{19}-O-O-Au$ и при разрыве связи $O-O$ их превращение в $OAu_{20}O$. Стадии реакции 3.6 могут проходить на атомах золота, имеющих разное координационное число. Кроме того, для комплексов $Au_{20}-O-O$, $Au_{19}-O-O-Au$, $OAu_{20}O$ разумно рассмотреть синглетные и триплетные электронные состояния.

Полученные в результате оптимизации структуры комплексов $Au_{20}-O-O$, $Au_{19}-O-O-Au$, $OAu_{20}O$ и соответствующие значения ΔE при образовании комплекса относительно изолированных O_2 и Au_{20} , представлены на рис. 3.12. Для всех комплексов основное электронное состояние является триплетным.

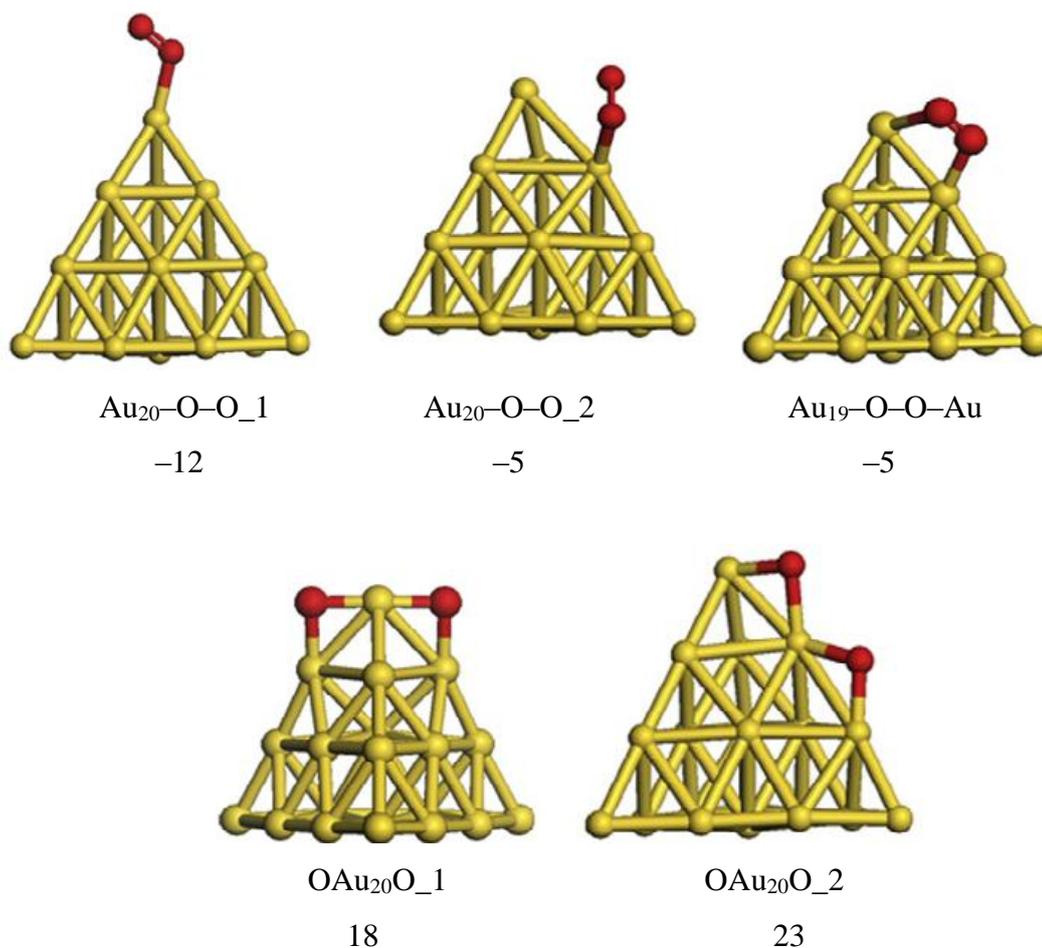


Рисунок 3.12. Оптимизированные структуры комплексов $Au_{20}-O-O$, $Au_{19}-O-O-Au$, $OAu_{20}O$ и изменение энергии (кДж/моль) при образовании комплекса из кластера и O_2 .

Образование комплекса $\text{Au}_{20}\text{-O-O}_1$, в котором кислород координирован по атому золота, расположенному в вершине кластера, более выгодно с точки зрения энергии, чем $\text{Au}_{20}\text{-O-O}_2$, где во взаимодействии участвует реберный атом металла. Стадия образования гапопероксокомплекса $\text{Au}_{19}\text{-O-O-Au}$ имеет нулевой выигрыш по энергии. Разрыв связи O-O в $\text{Au}_{19}\text{-O-O-Au}$ не выгоден по энергии: соответствующие значения изменения энергии в заключительной стадии реакции 3.6 являются положительными и равны 23 и 28 кДж/моль при протекании процесса на вершине и ребре кластера, соответственно. Для разрыва связи O-O в стадии $\text{Au}_{19}\text{-O-O-Au} \rightarrow \text{OAu}_{20}\text{O}_1$ необходима высокая энергия активации, 192 кДж/моль. Соответствующее ПС по структуре схоже с ПС разрыва связи O-O в Au_{13}O_2 , соответствующему также высокой энергии активации 139 кДж/моль [546].

Таким образом, кластер Au_{20} будет слабо взаимодействовать с O_2 с образованием супероксокомплексов, в которых кислород координируется по атомам металла, образующим вершины кластера, и пероксокомплексов с участием реберных атомов золота. Образование $\text{O}_{(s)}$ на Au_{20} не возможно в следствие высокого активационного барьера и нестабильности комплексов OAu_{20}O . Химическая инертность Au_{20} по отношению к O_2 обусловлена значительной структурной и электронной стабильностью кластера. Увеличения реакционной способности кластера золота можно добиться созданием центров избыточной электронной плотности, например допированием другими металлами.

3.2.5. Взаимодействие кислорода с Au_{19}Ag . Влияние гетероатома на реакционную способность кластера по отношению к кислороду было исследовано на примере Au_{19}Ag , который содержит атом серебра на грани кластера. Как отмечалось в главе 2, изомер подобного строения является наиболее стабильным среди всех тетраэдрических Au_{19}Ag [536]. Полученные комплексы $\text{Au}_{19}\text{AgO}_2$ и рассчитанные значения ΔE , соответствующие изменению энергии при образовании комплекса из кластера и O_2 , приведены на рисунке 3.13.

Можно отметить, что энергия связи O_2 с Au_{19}Ag возрастает по сравнению с Au_{20} . При образовании супероксо-комплексов $\text{Au}_{19}\text{Ag-O-O}$ координация кислорода по атому золота в вершине кластера наиболее предпочтительна. Пероксокомплекс $\text{Au}_{18}\text{Ag-O-O-Au}$ имеет высокую относительную энергию вследствие искажения структуры кластера. В отличие от Au_{20} , комплексы $\text{OAu}_{19}\text{AgO}$ являются достаточно стабильными особенно при координации одного из $\text{O}_{(s)}$ по атому серебра в $\text{OAu}_{19}\text{AgO}_2$ (Рисунок 3.13). Энергия активации разрыва связи O-O в $\text{Au}_{19}\text{AgO}_2$ невысокая и составляет 95 кДж/моль. Таким образом, в присутствии серебра увеличивается активация кислорода и снижается энергия активации образования $\text{O}_{(s)}$.

Полученный вывод находит подтверждение в известном факте каталитической активности нанопористого золота в реакциях окисления CO, первичных спиртов и аминов [547–552]. По мнению авторов работ [547–552] активация кислорода и образование $O_{(s)}$ является необходимым условием протекания вышеупомянутых каталитических процессов. Важная роль в активации кислорода отводится серебру, которое в небольшом количестве находится на поверхности нанопористого золота. Однако строение активных центров диссоциации O_2 нанопористого золота (соотношение золота и серебра в активном центре, координационное число металлов) точно не установлено.

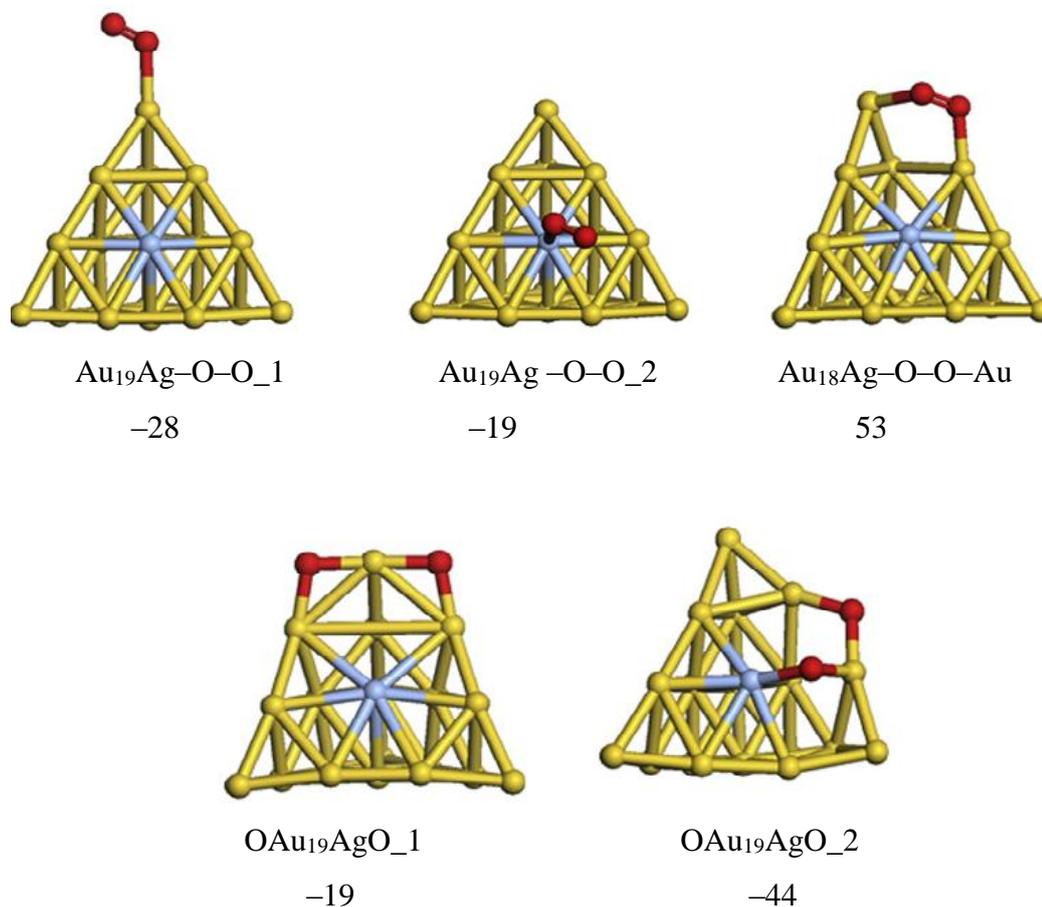


Рисунок 3.13. Оптимизированные структуры комплексов $Au_{19}Ag-O-O$, $Au_{18}Ag-O-O-Au$, $OAu_{19}AgO$ и изменение энергии (кДж/моль) при образовании комплекса из кластера и O_2 .

Рассчитанные значения энергии активации диссоциации O_2 на Au_{20} и $Au_{19}Ag$ были сопоставлены со значениями, полученными в других теоретических работах для модельных кластеров [345, 546, 553] и поверхностей [554] (Рисунок 3.14). Общая тенденция заключается в увеличении E_a диссоциации при увеличении размера кластера до значения 78 кДж/моль, соответствующего энергии активации диссоциации кислорода на нанотрубке золота [555]. Энергия активации сильно зависит от морфологии кластера и его электронных свойств. Например, рассчитанные значения E_a , равные 17 и 139 кДж/моль, значительно отличаются для двух изомеров Au_{13} , имеющих разную структуру [345, 546]. Высокий барьер диссоциации O_2 на одном из изомеров Au_{13} вызван разрывом связи Au–Au во фрагменте кластера при образовании $OAu_{13}O$. Таким образом, нежесткая структура кластера будет способствовать диссоциации кислорода.

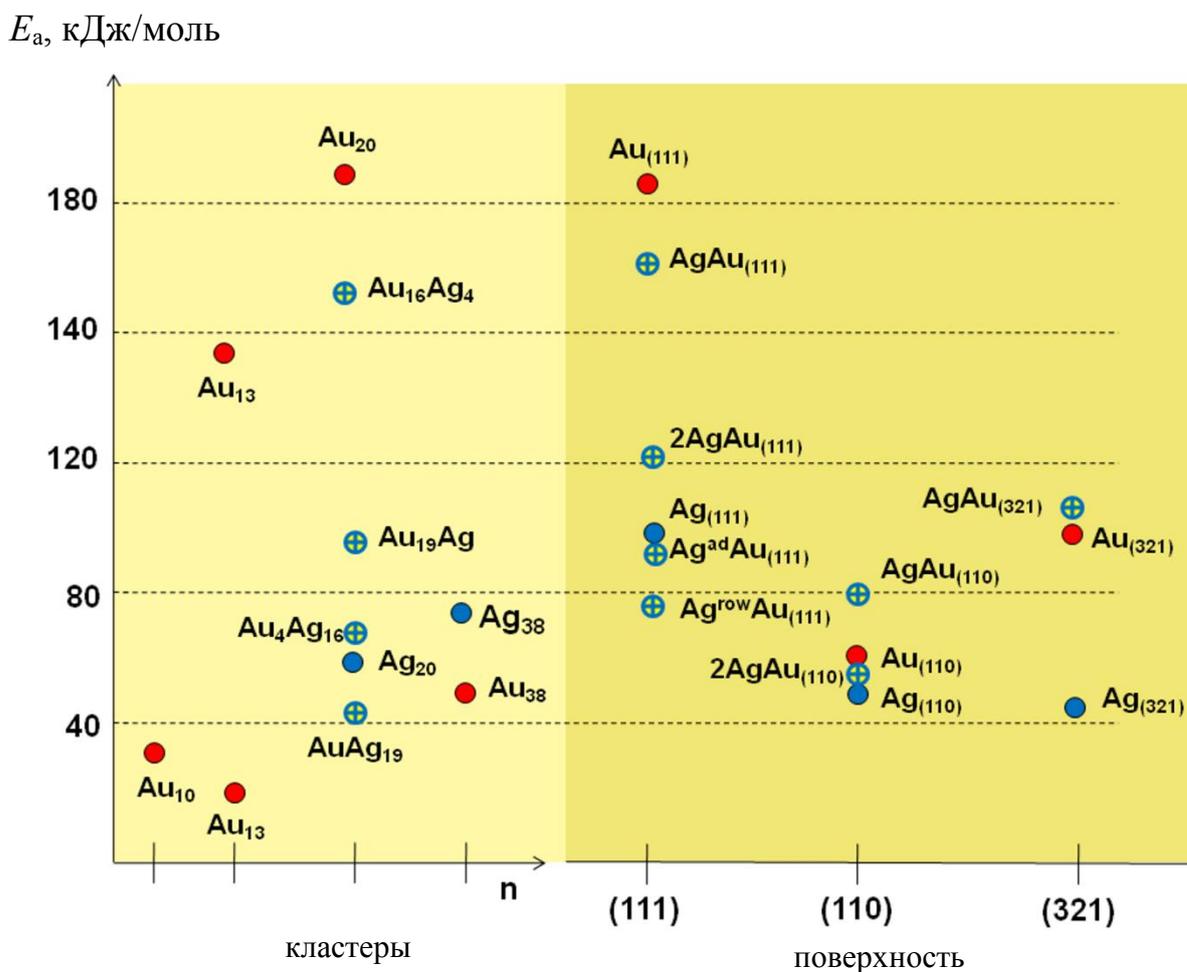


Рисунок 3.14. Сравнение рассчитанных значений энергий активации диссоциации кислорода на кластерах Au_n , Ag_n , Au_nAg_m и модельных поверхностях [345, 546, 553, 554].

Влияние строения кластера на диссоциацию O_2 демонстрируют два типа переходных состояний, найденных для тетраэдрических кластеров Au_{20} и $Au_{19}Ag$ (Рисунок 3.15). В обоих случаях активным центром является треугольный фрагмент Au_3 . Подобный структурный фрагмент недавно предсказан как активный центр в реакции окисления CO на кластерах Au_n ($n=7\div 10, 12\div 14, 16, 19, 27\div 28, 32\div 35, 55$) [556]. Фрагмент первого типа в Au_{20} и $Au_{19}Ag$ образован одним вершинным атомом M_1 и двумя реберными атомами (M_2, M_3). Во втором случае в диссоциации O_2 участвуют атомы M_2, M_4, M_5 . Снижение энергии активации диссоциации O_2 на втором типе центра достигается за счет дополнительной координации атома кислорода по трем атомам металла.

Таким образом, фрагменты на поверхности нанопористого золота, содержащие центр $Au(\text{ребро})-Au(\text{ребро})-Ag(\text{грань})$, будут активны в образовании $O_{(s)}$ из O_2 . Данный вывод согласуется с теоретическими исследованиями диссоциации O_2 на модельных поверхностях (Рисунок 3.16) [554]. Диссоциация O_2 на поверхности серебра и золота определяется строением поверхности (Рисунок 3.14). Поверхность $Au(110)$ наиболее активна в диссоциации кислорода среди всех недопированных поверхностей золота. При допировании поверхности $Au(110)$ серебром барьер диссоциации увеличивается. Синергетический эффект, заключающийся в уменьшении E_a до 79 кДж/моль по сравнению с $Au(111)$ и $Ag(111)$, наблюдался для модели $Ag(\text{стержни})/Au(111)$ [554], имеющей центры $Au(\text{ребро})-Au(\text{ребро})-Ag(\text{грань})$.

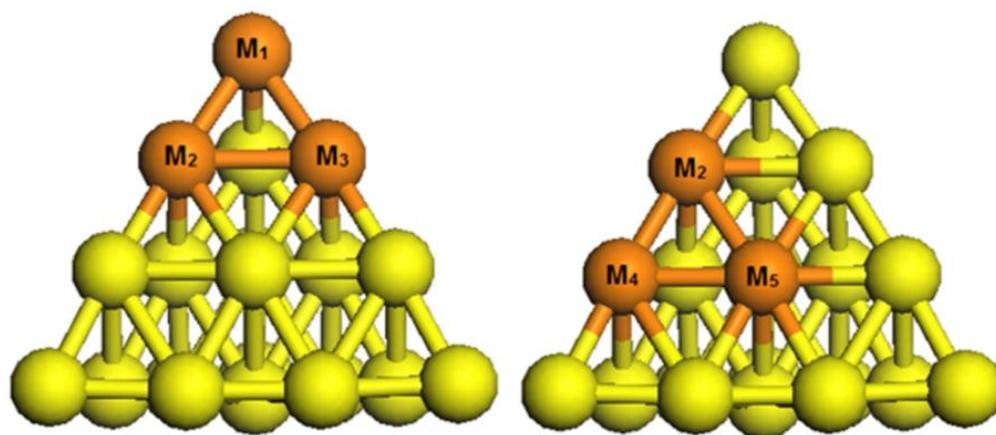


Рисунок 3.15. Активные центры «вершина-ребро» ($M_1-M_2-M_3$) и «ребро-грань» ($M_2-M_4-M_5$) тетраэдрического кластера M_{20} .

3.3. Влияние состава и заряда кластера золота на активацию углеводов

3.3.1. Цель и постановка задачи. Адсорбция углеводов на поверхности золотосодержащего катализатора является важной стадией реакций гидрирования, окисления и изомеризации. Для определения строения адсорбционных центров золотосодержащих катализаторов исследовано взаимодействие углеводов (C_xH_y) с Au_n^q ($n=8, 10, 12, 20$; $q=\pm 1, 0$), имеющих 2D и 3D структуру. По аналогии с разделами 3.3.1. и 3.3.2 рассмотрено образование комплексов $Au_nC_xH_y$ (молекулярная адсорбция) и $HAu_nC_xH_{y-1}$ (диссоциативная адсорбция с разрывом связи C–H):



Конкретная цель заключалась в установлении зависимости изменения энергий стадий (ΔE_1 , ΔE_2) и энергии активации стадии 3.7 (E_a) от строения, состава и заряда кластера.

3.3.2. Взаимодействие кластеров золота с предельными углеводородами C_nH_{2n+2} ($n=1 \div 8$). Взаимодействие метана с рассмотренными кластерами осуществляется при координации двумя связями C–H с атомом золота. Расстояние Au–H в $C_nH_{2n+2}Au_n$ заметно меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Au и H, а структура кластера практически не меняется. Изменение энергии в стадии 3.6 зависит от числа атомов в кластере (Рисунок 3.16) [558]. Наибольшее значение ΔE_1 (по модулю) соответствует образованию Au_3CH_4 . При увеличении числа атомов в кластере происходит уменьшение ΔE_1 до 2 кДж/моль для Au_5 . С кластером Au_{20} метан образует слабо связанный комплекс с энергией связи 3 кДж/моль. Данный комплекс соответствует координации CH_4 по атому золота, образующему вершину кластера. Разрыв связи C–H в $Au_{20}CH_4$ и образование $HAu_{20}CH_3$ не выгодно с точки зрения энергии ($\Delta E_2=58$ кДж/моль) и имеет высокую энергию активации (161 кДж/моль). Таким образом, на кластерах золота диссоциативная адсорбция алканов не протекает.

Для гомологов метана рассмотрена только стадия 3.6. В случае C_2H_6 и C_3H_8 значения ΔE_1 возрастают по сравнению с CH_4 (Рисунок 3.16), а общая тенденция, полученная для CH_4 , сохраняется. На кластере Au_{20} координация углеводов происходит на атоме, образующем вершину кластера, различными способами (Рисунок 3.17). В наименее стабильном комплексе $Au_{20}-C_3H_8_1$ имеется одна связь Au–H, где атом H принадлежит первичному атому углерода. Если образуется связь с атомом H метиленовой группы, $Au_{20}-C_3H_8_2$, то образование комплекса чуть более выгодно. Наиболее стабильным является симметричный комплекс $Au_{20}-C_3H_8_3$, в котором координация пропана осуществляется посредством двух контактов Au–H (Рисунок 3.17).

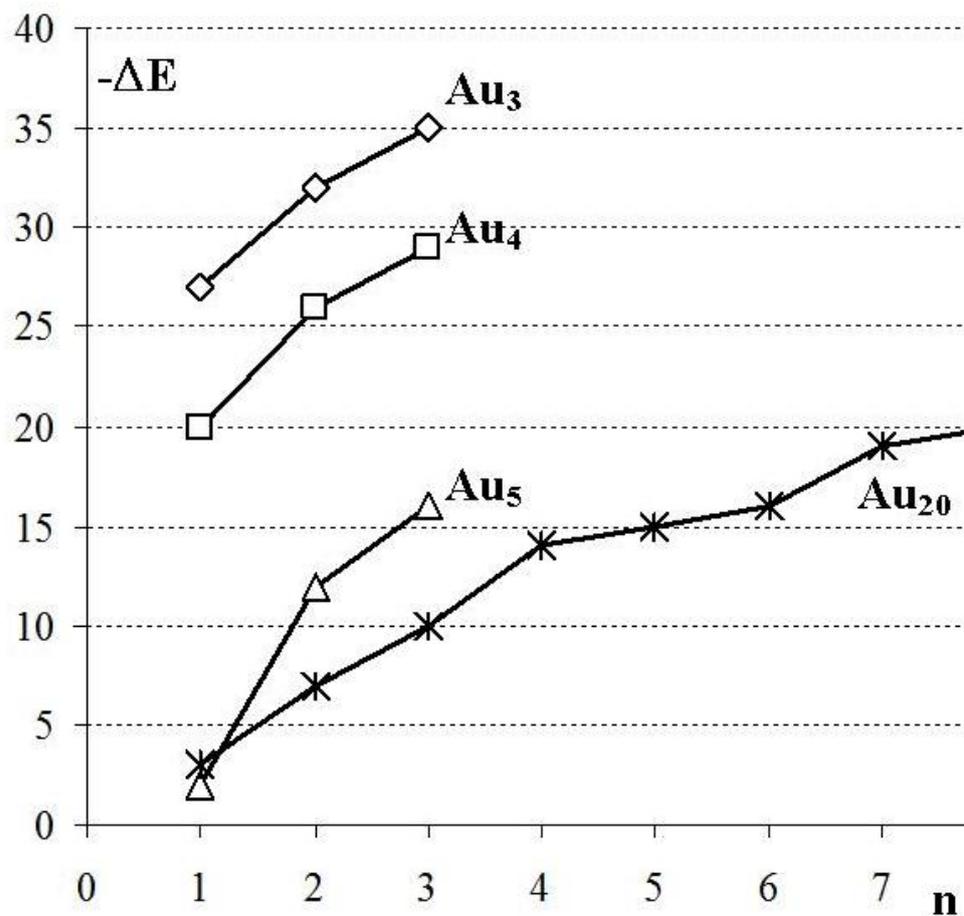


Рисунок 3.16. Рассчитанная энергия адсорбции алканов C_nH_{2n+2} ($-\Delta E_1$, кДж/моль) на кластерах Au_n .

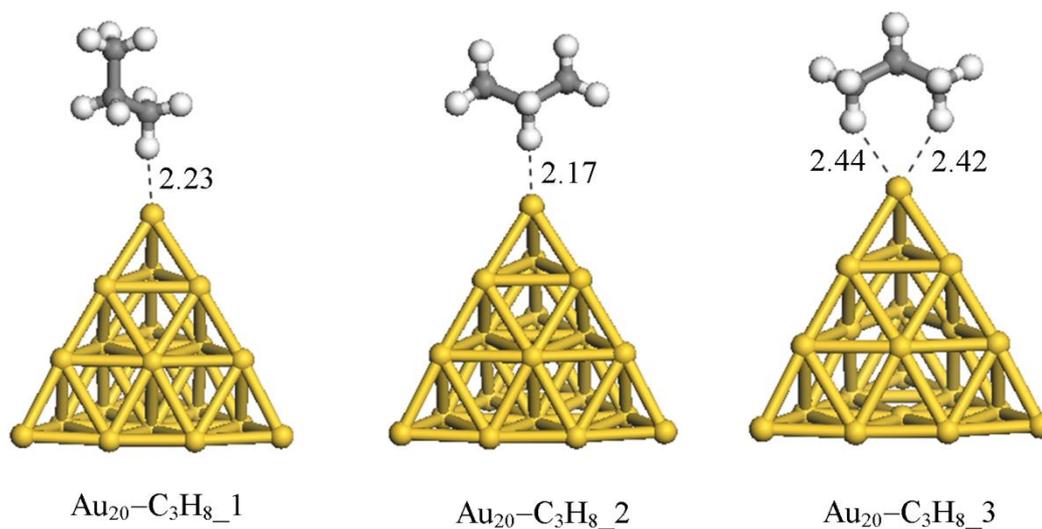


Рисунок 3.17. Оптимизированные структуры комплексов $Au_{20}C_3H_8$. Расстояния Au–H приведены в Å.

При переходе к следующему гомологу, C_4H_{10} , значение ΔE_1 на Au_{20} увеличивается по сравнению с C_3H_8 (Рисунок 3.16) [558]. Так, в наименее стабильном комплексе $Au_{20}-C_4H_{10_1}$ с координацией C–H связи углеводорода вдоль оси симметрии C_3 кластера расстояние Au–H составляет величину 2.22 Å, типичную для $Au_{20}-C_2H_6$ и $Au_{20}-C_3H_8_1$. Комплексы $Au_{20}-C_4H_{10_2}$ и $Au_{20}-C_4H_{10_3}$, в которых при координации углеводорода образуются две связи Au–H, имеют ниже энергию, чем $Au_{20}-C_3H_8_1$. Для пентана наиболее вероятно образование комплексов, в котором углеводород симметрично связан с атомом в вершине тетраэдра $Au_{20}-C_5H_{12_2}$ и $Au_{20}-C_5H_{12_3}$. Первая структура образована в результате взаимодействия Au–HC(2), во втором же случае координация осуществляется с участием трех атомов водорода H при нечетных атомах углерода. Вертикальное расположение первичной C–H связи пентана, как в случае более легких алканов, приводит к образованию наименее прочного комплекса $Au_{20}-C_5H_{12_1}$.

Для C_6H_{14} на Au_{20} возможно образование комплексов, различающихся расположением углеводорода относительно вершинного атома в кластере [558]. Вертикальное расположение наблюдается в $Au_{20}-C_6H_{14}$ при трех слабых контактах Au–H. Подобная конфигурация более стабильна, чем изомер с одной связью Au–H. Обнаружен комплекс с «наклоненным» слабосвязанным углеводородом и удлинненными расстояниями Au–H 2.38 и 3.06 Å. Но наиболее стабильным является комплекс $Au_{20}-C_6H_{14}$, в котором углеводород координирован симметрично по вершине кластера с двумя связями Au–H. Монодентатная координация остается невыгодной по сравнению с бидентатной для C_7H_{16} и C_8H_{18} . В этом случае стабильны комплексы, в которых алкан расположен симметрично относительно вершины кластера Au_{20} при двух контактах Au–H. Интересно оценить степень влияния строения углеводорода на сорбцию. Расчет энергии комплексов $i-C_8H_{18}$ ($CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$) с кластером Au_{20} показал, что ΔE_1 на 6 кДж/моль меньше, чем для неразветвленного октана. Данный результат согласуется с данными хроматографических исследований, согласно которым теплоты адсорбции разветвленных алканов на нанокompозите, содержащим наночастицы золота, меньше, чем для неразветвленных [557].

Таким образом, атом золота в вершине Au_{20} показал умеренную активность по отношению к связыванию углеводородов. Во всех случаях координация алканов осуществляется без участия углерода через одну или несколько слабых связей Au–H. В полученных комплексах расстояния C–C соответствуют аналогичным расстояниям в молекулах алканов. При увеличении количества атомов в углеродной цепи наблюдается рост энергии их связи в комплексах $Au_{20}-C_nH_{2n+2}$, диапазон рассчитанных энергий связи составляет от 3 кДж/моль для метана до 20 кДж/моль для октана.

Ребро кластера представляет собой альтернативный центр для координации углеводорода. На примере трех углеводородов C_5H_{12} , C_7H_{16} , C_8H_{18} проведено сравнение ΔE_1 , рассчитанное при их координации по ребру со значением, полученным при их координации по вершине кластера. Для C_5H_{12} возможно образование комплексов $Au_{20}-C_5H_{12_4}$ и $Au_{20}-C_5H_{12_5}$, в которых углеводород расположен вдоль ребра кластера. Несмотря на три контакта Au–H, эти комплексы менее стабильны по энергии, чем $Au_{20}-C_5H_{12_3}$ (координация по вершине). Координация C_5H_{12} по грани кластера энергетически еще менее выгодна. С ростом количества углерода в цепи происходит увеличение значений ΔE_1 . Так в $Au_{20}-C_7H_{16}$ (ребро) это значение достигает 18 кДж/моль и незначительно падает до 16 кДж/моль для $Au_{20}-C_8H_{18}$ (ребро). Полученные результаты указывают на важную роль в адсорбции алканов атомов золота, расположенных на вершинах и ребрах кластера.

Формирование наночастиц происходит под влиянием многих факторов, приводящих к отклонению от идеальной структуры и образованию дополнительных атомов с низким к.ч.. Этот случай был рассмотрен на примере кластера Au_{22} , который был образован из Au_{20} путем добавления двух атомов золота над вершинными треугольными фрагментами [558]. Полученная в результате оптимизации структура содержит два атома золота с координационным числом три, расположенных на одной грани кластера при коротком расстоянии Au(вершина) – Au(вершина). В наиболее стабильном комплексе $Au_{22}-C_5H_{12_3}$ пентан расположен между двумя вершинами, соединяя их (Рисунок 3.18). При этом $\Delta E_1=23$ кДж/моль, что несколько больше, чем для $Au_{20}-C_5H_{12}$.

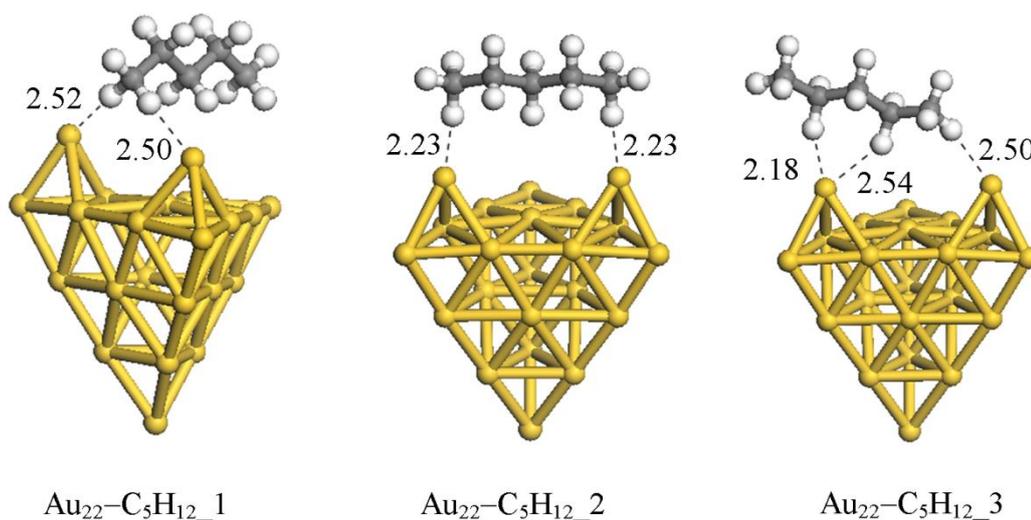


Рисунок 3.18. Оптимизированные структуры комплексов $Au_{22}C_5H_{12}$. Расстояния Au–H даны в Å.

Влияния строения и заряда кластера на его адсорбционную способность по отношению к алканам проведено на примере 2D и 3D изомеров Au_{10}^q ($q=0, +1$) [559]. В качестве тестовых углеводородов рассмотрены C_2H_6 и C_6H_{14} . Плоские кластеры Au_{10} и Au_{10}^+ , имитирующие поверхность $\text{Au}(111)$, образованы атомами четырех типов, различающихся к.ч. Оптимизация структуры комплекса $\text{Au}_{10}\text{-C}_6\text{H}_{14}$, в котором взаимодействие осуществляется с учетом трех контактов Au-H , показала, что ΔE_1 на Au_{10} (2D) увеличивается (по модулю) до 26 кДж/моль (Рисунок 3.19). При переходе к Au_{10}^+ (2D) значение ΔE_1 по модулю возрастает почти в 3 раза. Примечательно, что объемные кластеры Au_{10} (3D) показали меньшую активность в связывании C_6H_{14} , чем плоские изомеры. Это, по-видимому, связано с уменьшением количества контактов Au-H до двух в $\text{Au}_{10}\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (3D). Обнаруженные для C_6H_{14} тенденции выполняются и для более короткого изомера C_2H_6 (Рисунок 3.19).

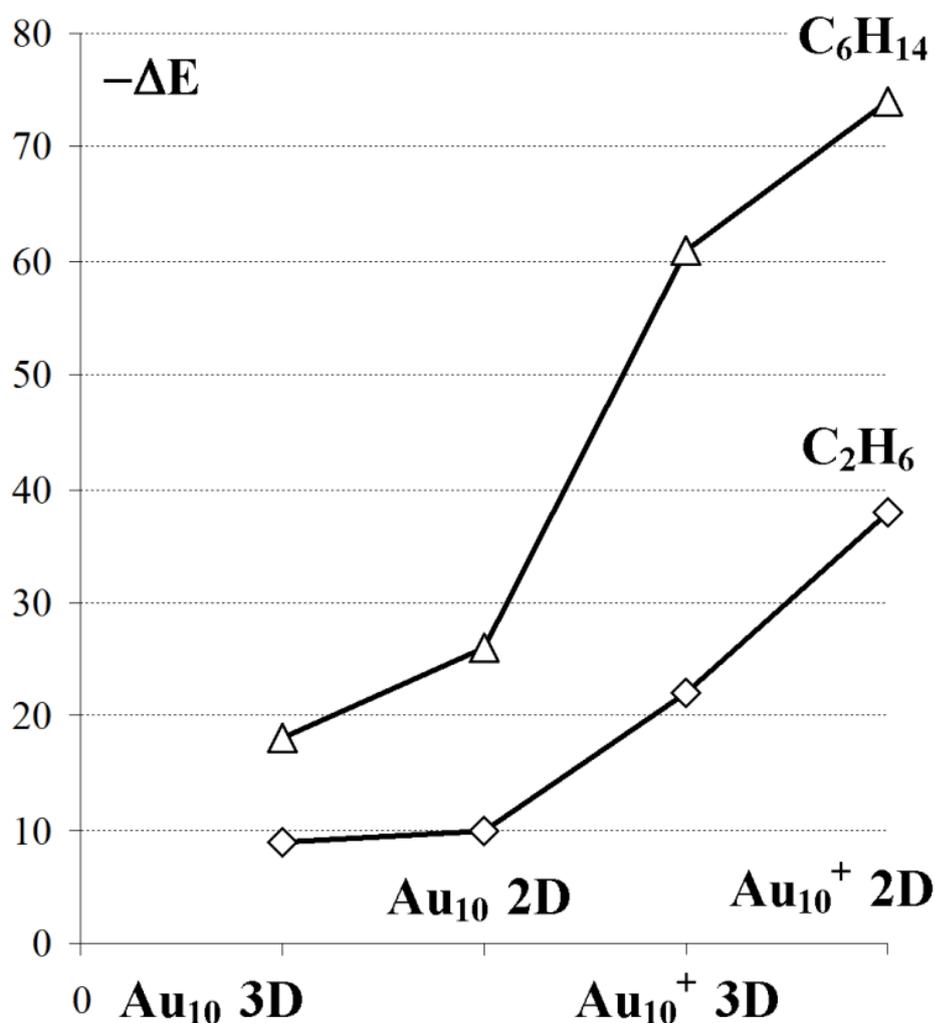


Рисунок 3.19. Зависимость изменения энергии в стадии 3.6 для C_2H_6 и C_6H_{14} (кДж/моль) от строения и заряда Au_{10} .

Таким образом, наличие на поверхности катализатора или сорбента центров $\text{Au}^{\delta+}$ или атомов с низким к.ч. будет способствовать активации предельных углеводородов. Появление таких центров можно ожидать в биметаллических частицах, например в Au_nNi_m [560, 561]. В качестве простейших моделей наночастиц Au_nNi_m рассмотрены биметаллические кластеры, в которых один из атомов золота замещен на атом никеля: Au_2Ni , Au_3Ni , Au_4Ni (см. главу 2). Энергия связи CH_4 с Au_2Ni , Au_3Ni , Au_4Ni больше, чем с Au_n , при этом координация углеводорода происходит по атомам никеля (Таблица 3.2). Полученный результат согласуется с эффектом синергизма, известным для наноразмерных частиц Au-Ni , активность которых в ряде реакций с участием углеводородов существенно выше, чем активность нанокластеров золота и никеля такого же размера [560, 561]. Стоит отметить значительное изменение энергии при образовании катионных комплексов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{Au}_m^+$, сопоставимое с $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{Au}_{m-1}\text{Ni}$. Примечательно, что с окисленным кластером Au_3O все рассмотренные углеводороды взаимодействует сильнее, чем с нейтральными кластерами золота, но слабее, чем с катионными кластерами золота и с исследованными биметаллическими.

Таблица 3.2. Рассчитанные значения ΔE_1 (кДж/моль) при образовании комплексов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{Au}_{m-1}\text{Ni}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{Au}_m^+$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{Au}_m\text{O}$ ($n=1, 2, 3$; $m=3,4,5$). В скобках указана мультиплетность основного электронного состояния.

Модель	Координация	CH_4	C_2H_6	C_3H_8^*
Au_2Ni (3)	Ni	-77	-108	-98
	Au	-14	-17	-17
Au_3^+ (1)	Au	-70	-81	-88
Au_3O (2)	Au	-34	-40	-42
Au_3Ni (2)	Ni	-53	-50	-62
	Au	-21	-27	-30
Au_4Ni (3)	Ni	-52	-55	-55
	Au	-11	-15	-18
Au_5^+ (1)	Au	-54	-64	-72

*Приведены данные, соответствующие наиболее стабильной конфигурации C_3H_8 .

3.3.3. Взаимодействие кластеров золота с алкенами R-CH=CH₂ (R= -H, -C₄H₉, -C₆H₅). Исследована зависимость энергии адсорбции C₂H₄, C₆H₁₂, C₆H₅-CH=CH₂ от состава, строения и заряда кластера Au_n^q (n=10, 12, 20; q=±1, 0). На первом этапе проведено моделирование взаимодействия C₂H₄ с нейтральными кластерами Au₁₀, Au₁₂, Au₂₀, имеющими 2D и 3D строение. Цель заключалась в установлении строения и степени активации углеводорода в адсорбированном комплексе (π или 2σ) в зависимости от строения и свойств кластера [534]. Согласно полученным данным (Таблица 3.3) этилен может образовывать комплексы π-типа со всеми тремя кластерами и 2σ-типа с Au₁₀ и Au₁₂. Комплексы π-C₂H₄Au_n и 2σ-C₂H₄Au_n образуются с участием атомов металла, имеющих разное к.ч., в π-комплексе C₂H₄ координируется по одному атому золота, образующему вершину кластера, а для ди-σ-комплекса центром адсорбции является фрагмент “Au(вершина)-Au(ребро)”. Изменение расстояния C-C в π- и 2σ-комплексах по сравнению с расстоянием C-C в C₂H₄ свидетельствует о более значительной активации этилена в ди-σ-комплексах ($\Delta R = 0.11 \pm 0.03 \text{ \AA}$), чем в π-комплексах ($\Delta R = 0.05 \pm 0.01 \text{ \AA}$).

Сравнение значений $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ для π-C₂H₄Au_n и 2σ-C₂H₄Au_n показывает, что не зависимо от строения и состава кластера для этилена наиболее выгодно образование π-комплекса (Таблица 3.3). Аналогичный вывод был сделан при квантово-химическом моделировании адсорбции этилена на малых кластерах Au_n (n=1÷10) [360] и при исследовании строения комплексов этилена, адсорбированных на поверхности золотых электродов [562].

Таблица 3.3. Изменение стандартной энергии Гиббса при 298 К ($\Delta G^\circ_{\text{адс}}$, кДж/моль) и энергия искажения кластера ($E_{\text{иск}}$, кДж/моль) при взаимодействии C₂H₄ с 2D и 3D кластерами Au₁₀, Au₁₂, Au₂₀. Изменение C-C связи углеводорода при образовании комплекса C₂H₄Au_n (ΔR , Å).

Кластер		π-тип			ди-σ-тип		
		$\Delta G^\circ_{\text{адс}}$	$E_{\text{иск}}$	ΔR	$\Delta G^\circ_{\text{адс}}$	$E_{\text{иск}}$	ΔR
Au ₁₀	2D	-34	5	0.05	-10	6	0.10
	3D	-35	11	0.06	-6	33	0.13
Au ₁₂	2D	-32	5	0.05	-9	12	0.08
	3D	-34	9	0.06	-26	9	0.09
Au ₂₀	2D	-41	5	0.05	-14	15	0.14
	3D	-18	5	0.04	-	-	-

Сопоставим рассчитанные значения $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ при образовании $\pi\text{-C}_2\text{H}_4\text{Au}_n$ с особенностями структуры и электронного строения кластера. При переходе от Au_{10} к Au_{20} величина $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ для 2D изомеров увеличивается (по модулю) от 34 до 41 кДж/моль, и уменьшается для 3D изомеров от 35 до 18 кДж/моль. Взаимодействие этилена с кластерами Au_{10} (2D и 3D), Au_{12} (2D и 3D), имеющим значения E_g в районе 1эВ (Таблица 2.9), сопровождается практически одинаковым $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$. В противоположность, 3D изомер Au_{20} с высоким значением E_g наименее активен в образовании π -комплекса, в то время как его 2D изомер с низким значением E_g проявляет наибольшую активность. Найденная взаимосвязь между $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ и E_g обусловлена механизмом образования π -комплекса на поверхности переходных металлов. Известно, что взаимодействие $\text{C}=\text{C}$ связи олефина с атомом золота осуществляется по донорно-акцепторному механизму [360]. При этом в ходе перекрывания связывающих орбиталей золота и олефина осуществляется понижение энергии π -комплекса, и тем самым увеличивается энергия адсорбции. Структура кластера слабо изменяется при образовании $\pi\text{-C}_2\text{H}_4\text{Au}_n$. Рассчитанные $E_{\text{иск}}$ отвечают малым значениям (5÷11 кДж/моль). В отличие от комплекса $\pi\text{-C}_2\text{H}_4\text{Au}_n$ возможность образования $2\sigma\text{-C}_2\text{H}_4\text{Au}_n$ более сильно зависит от энергии искажения кластера. «Структурно-жесткий» Au_{10} (3D) с высоким значением $E_{\text{иск}}$ обладает наименьшим значением $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ (–6 кДж/моль). Напротив, «динамичный» Au_{12} (3D) проявляет высокую активность при формировании ди- σ -комплекса ($\Delta G^\circ_{\text{адс}} = -26$ кДж/моль).

На примере Au_{10} показано, что строение углеводорода $\text{R-CH}=\text{CH}_2$ практически не влияет на ΔE_1 (Таблица 3.4). Как и этилен, гексен–1 и фенилэтилен образуют π -комплексы с Au_{10} (2D). Для Au_{10} 3D наблюдается небольшое увеличение ΔE_1 (по модулю). Теплота адсорбции $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH}_2$ на композите $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$, измеренная газохроматографически (74 кДж/моль) [559], хорошо согласуется с рассчитанной $E_{\text{адс}}$ на Au_{10} , что позволило предположить значительный вклад подобных фрагментов в адсорбционные свойства композита $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$.

Взаимодействию $\text{R-CH}=\text{CH}_2$ с кластером золота способствует положительный заряд: рассчитанное значение ΔE_1 на Au_{10}^+ (2D) увеличивается в два раза по сравнению с нейтральным кластером. В противоположность, на анионных кластерах (показано на примере Au_{12}^-) рассчитанное значение ΔE_1 уменьшается. Следовательно, катионные центры $\text{Au}^{\delta+}$ на поверхности катализатора или сорбента способствуют активации и адсорбции алкенов, а анионные центры $\text{Au}^{\delta-}$ – их десорбции.

Таблица 3.4. Рассчитанные значения ΔE_1 (кДж/моль) при взаимодействии непредельных углеводородов R–CH=CH₂ с кластерами Au_n^q (q=0, +1) плоского (2D) и объемного строения (3D).

R	Au ₁₀		Au ₁₀ ⁺	
	2D	3D	2D	3D
H–	–79	–89	–135	–127
C ₄ H ₉ –	–79	–85	–155	–144
C ₆ H ₅ –	–78	–80	–151	–

3.3.4. Взаимодействие кластеров золота с алкинами R–C≡CH (R= –H, –C₄H₉, –C₆H₅). Исследована зависимость энергии адсорбции C₂H₂, C₆H₁₀, C₆H₅–C≡CH от состава, строения и заряда кластера Au_n^q (n=10, 12, 20; q=±1, 0). На первом этапе проведено моделирование взаимодействия C₂H₂ с нейтральными кластерами Au₁₀, Au₁₂, Au₂₀, имеющими 2D и 3D строение. Цель заключалась в установлении строения адсорбированного углерода (π–, 2σ– или μ–координация) и степени его активации на разных кластерах золота.

Ацетилен образует комплексы π–типа со всеми кластерами, комплексы 2σ–типа с Au₁₀ и Au₁₂ и комплексы μ–типа с Au₁₀ (3D) и Au₁₂ (3D) (таблица 3.5). Как и в случае этилена, комплексы π–C₂H₂Au_n образуются при координации углеводорода на атоме золота, образующего вершину кластера. Для 2σ–C₂H₂Au_n центром адсорбции является фрагмент “Au(вершина)–Au(ребро)”. Образование μ–C₂H₂Au_n требует наличия особых структурных фрагментов Au₃, которыми обладают Au₁₀ (3D) и Au₁₂ (3D).

Комплексы π–C₂H₂Au_n, 2σ–C₂H₂Au_n и μ–C₂H₂Au_n отличаются степенью активации ацетилена – максимальное растяжение C–C связи наблюдается в μ–C₂H₂Au_n (3D). Значения $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ при образовании μ–C₂H₂Au_n значительные и составляют –37 и –78 кДж/моль для Au₁₀ (3D) и Au₁₂ (3D), соответственно. Стабильность μ–комплексов можно объяснить исходя из степени обратного смещения электронной плотности от углеводорода на свободные орбитали золота, которое определяет прочность связи углеводорода с золотом в адсорбированных комплексах. Так, в 2σ–комплексе обратное смещение составляет всего 20%, совсем незначительное – в π–комплексе, и примерно 50% – в μ–комплексе [566].

Таблица 3.5. Изменение стандартной энергии Гиббса при 298 К ($\Delta G^\circ_{\text{адс}}$, кДж/моль) и энергия искажения кластера ($E_{\text{иск}}$, кДж/моль) при взаимодействии C_2H_2 с 2D и 3D кластерами Au_{10} , Au_{12} , Au_{20} . Изменение C–C связи углеводорода при образовании комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ (ΔR , Å).

Кластер		π -			2σ -		
		$\Delta G^\circ_{\text{адс}}$	$E_{\text{иск}}$	ΔR	$\Delta G^\circ_{\text{адс}}$	$E_{\text{иск}}$	ΔR
Au_{10}	2D	-32	5	0.02	-36	6	0.09
	3D*	-38	11	0.04	-28	33	0.15
Au_{12}	2D	-31	5	0.04	-13	12	0.08
	3D**	-32	9	0.04	-51	9	0.09
Au_{20}	2D	-68	2	0.03	-51	9	0.10
	3D	-18	5	0.03	+24	12	0.08

* образование μ -комплекса: $\Delta G^\circ_{\text{адс}} = -37$ кДж/моль, $E_{\text{иск}} = 88$ кДж/моль, $\Delta R = 0.16$ Å

** образование μ -комплекса: $\Delta G^\circ_{\text{адс}} = -78$ кДж/моль, $E_{\text{иск}} = 69$ кДж/моль, $\Delta R = 0.17$ Å

Сопоставим рассчитанные значения $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ при образовании комплексов π -, 2σ - и μ - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ с особенностями структуры и электронного строения кластера. Для связывания ацетилена по π - и ди- σ -типу выявлены закономерности, полученные для этилена: значения $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ для π - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ (2D) изомеров увеличиваются (по модулю) от 32 до 68 кДж/моль при переходе от Au_{10} к Au_{20} , и уменьшаются для 3D изомеров от 38 до 18 кДж/моль. Так же наблюдается обратная зависимость между $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ для π - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ и E_g кластера. Как и в случае этилена, значения $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ для 2σ - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Au}_n$ связаны с энергией искажения кластера. Стабильный кластер Au_{20} (3D) ввиду положительного значения $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ (24 кДж/моль) не способен образовывать с ацетиленом ди- σ -комплексы. Напротив, кластер Au_{12} (3D) проявляет высокую активность при координации ацетилена по ди- σ -типу. Образованию μ -комплекса способствует динамичная структура кластера Au_{12} (3D) и наличие особых структурных фрагментов Au_3 в Au_{10} (3D) и Au_{12} (3D).

Уникальная μ -координация обнаружена только для C_2H_2 , для алкинов более сложного строения $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_6\text{H}_5$) на Au_{10} (2D и 3D) получены только π -комплексы с близкими значениями ΔE_1 (Таблица 3.6). Теплота адсорбции $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ на композите $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, измеренная методом газовой хроматографии (78 кДж/моль), хорошо согласуется с

рассчитанной ΔE_1 на Au_{10} 2D [559], что позволило предположить значительный вклад подобных фрагментов в адсорбционные свойства композита $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Как в случае алкенов, более значительному взаимодействию $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ с кластерами золота способствует положительный заряд. Так, рассчитанное значение ΔE_1 для реакции $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ с Au_{10}^+ (2D) значительно возрастает по сравнению с нейтральным кластером. В отличие от алкенов, анионные центры кластера также способствуют адсорбции алкинов. На примере взаимодействия Au_{12}^- (2D) с C_2H_2 показано, что значение ΔE_1 увеличивается (по модулю) по сравнению с нейтральным кластером. В то же время ΔE_1 при образовании μ - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Au}_{12}^-$ (3D) уменьшается. Следовательно, наличие катионных и анионных центров на поверхности катализатора или сорбента будет способствовать активации и адсорбции алкинов, наибольшая активация достигается при образовании μ -комплекса (для C_2H_2) на особых фрагментах Au_3 кластера.

Таблица 3.6 Рассчитанные значения ΔE_1 (кДж/моль) для реакции непредельных углеводородов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ с кластерами Au_n^q ($q=0, +1$) плоского (2D) и объемного строения (3D). В скобках указан тип координации углеводорода ($\pi, 2\sigma, \mu$).

R	Au_{10}		Au_{10}^+	
	2D	3D	2D	3D
H-	-86 (2 σ) -75 (π)	-88 (μ) -79 (2 σ) -77 (π)	-119 (π)	-118 (π)
C_4H_9 -	-76 (π)	-86 (π)	-150 (π)	-146 (π)
C_6H_5 -	-76 (π)	-78 (π)	-149 (π)	-

3.4. Взаимодействие кластеров золота с органическими тиолами

3.4.1. Цель и постановка задачи. Адсорбция RSH на частицах золота является важной стадией, определяющей состав образующихся кластеров $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ [6, 13] и свойства сорбентов на основе наночастиц золота, стабилизированными RSH [571]. В данном разделе рассматривается механизм взаимодействия органических тиолов RSH ($\text{R} = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, производные фенилтерпиридина и пиридин-имидазола) с Au_n ($n=1\div 5, 8, 10, 20$):



Детально исследован процесс разрыва S–H связи в RSH–Au_n:



Так как в образовании COM тиолов на поверхности золота участвуют несколько молекул RSH проведено моделирование адсорбции и диссоциации двух молекул RSH на одном активном центре:



которая сопровождается образованием «скрепочных» фрагментов –Au–(SR–Au)_x–.

Стадии (3.8–3.11) детально исследованы на примере CH₃SH. В качестве моделей частиц золота рассмотрены как простейшие системы Au, Au₂, так и кластеры Au_n, n=3÷10, 20. Один атом золота представляет собой модель атома металла (*kink atom*), адсорбированного на поверхности Au(111). Предположительно, подобные фрагменты Au/Au(111) являются активными центрами разрыва связи S–H в метилтиоле [390]. И хотя полученные на примере атома золота данные о механизме его взаимодействия с CH₃SH нельзя распространять на поверхность, данная информация может служить основой для исследований поведения CH₃SH на кластерах и поверхностях золота. Оптимизация геометрии и расчет энергии комплексов CH₃SH–Au_n (n=3÷10) позволил установить зависимость значений ΔE₁ от состава и строения кластера. Роль координационного числа атома на связывание тиола показана на примере Au₂₀.

3.4.2. Взаимодействие RSH с Au_n (n=1÷5, 8, 20) без разрыва связи S–H. Координация тиола в CH₃SH–Au_n осуществляется по связи Au–S. Изменение энергии при взаимодействии молекулы с атомом золота (реакция 3.8) составляет –62 кДж/моль (Таблица 3.7). При переходе к Au₂ и Au₃ значение ΔE₁ значительно увеличивается (модулю) и далее с увеличением количества атомов золота в кластере изменяется немонотонно. В целом можно заключить, что CH₃SH хорошо взаимодействует с рассмотренными кластерами золота; соответствующее изменение энергии зависит от состава кластера.

В отличие от малых кластеров, Au₂₀ является более сложным объектом исследования, так как содержит несколько неэквивалентных атомов золота, имеющих разное к.ч., по которым возможна координация CH₃SH. Известно, что химическая связь в комплексах CH₃SH–Au_n реализуется по донорно-акцепторному механизму с участием ВЗМО тиола и НСМО золота [567]. Визуализация соответствующих молекулярных орбиталей кластера и CH₃SH позволила определить наиболее вероятные центры адсорбции (Рисунок 3.20) [563]. Ввиду тетраэдрического строения Au₂₀ имеет три вырожденные НСМО, одна из которых

представлена на рисунке 3.20. Внешний вид орбитали соответствует НСМО Au_{20} , опубликованной в [568] (метод PW91/LANL2DZ). Видно, что электронная плотность НСМО Au_{20} сконцентрирована на атомах, расположенных в вершине кластера. Следовательно, данный тип атомов будет являться вероятным адсорбционным центром для CH_3SH .

Сделанный вывод был подтвержден расчетом значений ΔE_1 , соответствующих образованию комплексов $Au_{20}-CH_3SH$, в которых тиол координирован по вершине, ребру и грани кластера. Как и ожидалось, значения ΔE_1 уменьшаются (по модулю) при увеличении координационного числа атома золота, участвующего во взаимодействии с CH_3SH , от 67 кДж/моль (вершина) до 38 кДж/моль (ребро) и 29 кДж/моль (грань) [563]. Рассчитанное значение энергии связи CH_3SH с $Au(111)$, равная 36 кДж/моль [388], попадает в найденный интервал для Au_{20} .

Таблица 3.7. Рассчитанные значения ΔE_1 (кДж/моль) при взаимодействии метилтиола и 1-(3-пропилтиол)-2-(2-пиридил)бензимидазола (RSH) с Au_n ($n=1\div 5, 8, 10, 20$).

n	1	2	3	4	5	8	10	20
CH₃SH	-62	-122	-134	-61	-90	-98	-82	-67
RSH	-75	-71	-79	-8	-29	-	-	-

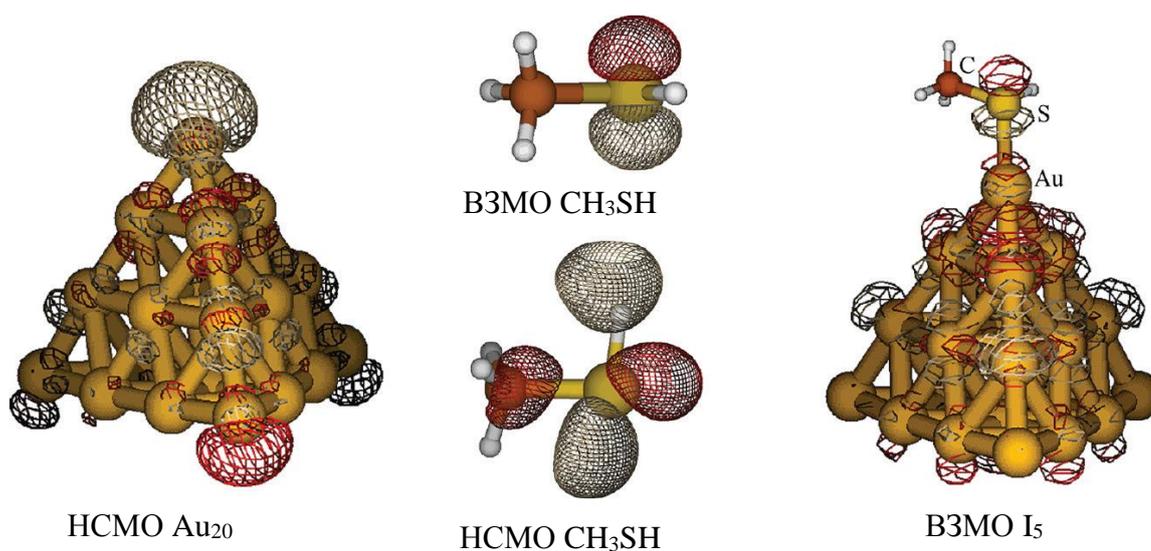


Рисунок 3.20 Визуализация молекулярных орбиталей для Au_{20} , CH_3SH , комплекса $Au_{20}-CH_3SH$ (I_5).

Для тиолов более сложного строения, например 1-(3-пропилтиол)-2-(2-пиридил)бензимидазол, значения ΔE_1 на исследованных Au_n , кроме атома, уменьшаются по сравнению с метилтиолом (Таблица 3.7). Координация лиганда осуществляется по связи Au-S. По данным расчета увеличение количества фрагментов CH_2 в алкильном заместителе тиола от 1 до 6 изменяет значение ΔE_1 на небольшую величину, находящуюся в интервале $2 \div 5$ кДж/моль, что сопоставимо с погрешностью расчета. Это дает возможность проводить сопоставление теоретических данных, полученных для RCH_2SH , с экспериментальными результатами по исследованию адсорбции тиолов $R(CH_2)_nSH$, содержащих длинный алкильный заместитель. Расчет структуры димерного комплекса золота с 1-(3-пропилтиол)-2-(2-пиридил)бензимидазолом, в котором координация осуществляется ионом Cu^{2+} , показал его стабильность (Рисунок 3.21). Проведенный синтез данного соединения в лаборатории биологически активных органических соединений кафедры органической химии Химического факультета МГУ показал высокий потенциал использования данного соединения в качестве строительных блоков для получения наноматериалов с заданными свойствами и значимость методов координационной химии для синтеза подобных наноматериалов [564].

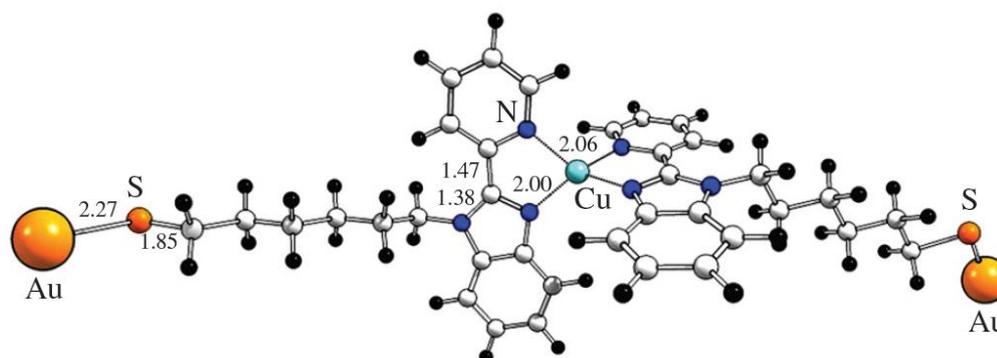


Рисунок 3.21. Оптимизированная структура димерного комплекса $2[Au(1-(3-пропилтиол)-2-(2-пиридил)бензимидазол)]Cu^{2+}$.

Наличие в составе тиольного лиганда функциональных групп приводит к дополнительному взаимодействию и другому способу координации тиола на кластерах золота. Так, при исследовании взаимодействия Au_{20} с серосодержащим производным фенилтерпиридина (TerPy) показано, что значение ΔE_1 при координации тиола терпиридиновым фрагментом (TerPyAu₂₀_1) больше, чем при участии SR-группы (TerPyAu₂₀_2) [570]. Стабилизация комплекса TerPyAu₂₀ происходит вследствие образования по донорно-акцепторному механизму трех связей Au–N (Рисунок 3.22). Рассчитанные значения ΔE_1 составляют 146 и 135 кДж/моль для комплексов TerPyAu₂₀_1 и TerPyAu₂₀_2 соответственно. Таким образом, с термодинамической точки зрения на кластере золоте более выгодна сорбция серосодержащего производного фенилтерпиридина при участии терпиридинового фрагмента, а не атома серы. Данный вывод подтверждается исследованием адсорбционного поведения серосодержащих производных терпиридина (TerPy) на поверхности золота методом циклической вольтамперометрии. В спектре ЦВА пика восстановления фрагмента не наблюдалось [570].

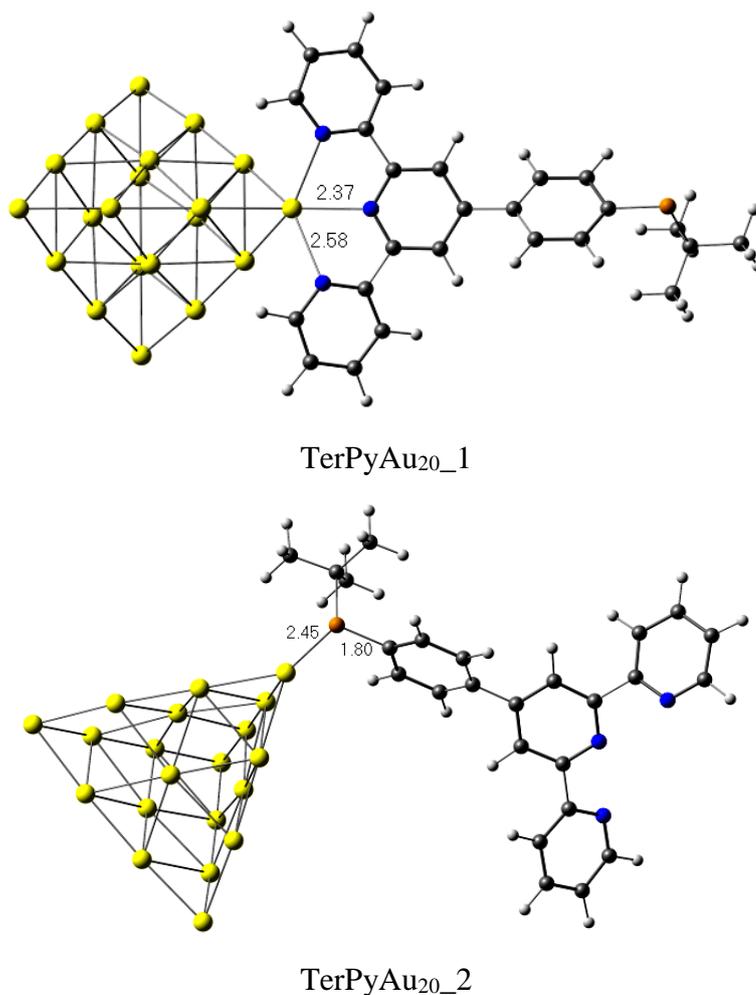
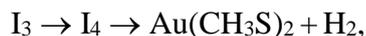


Рисунок 3.22. Оптимизированные структуры комплексов Au_{20} с серосодержащим производным терпиридина (TerPy) .

3.4.3. Механизмы разрыва связи S–H в комплексах RSH–Au_n (R=CH₃, n=1, 20).

Стадия разрыва связи S–H в комплексе CH₃SH–Au (I₁) имеет ΔE_2 , равное –29 кДж/моль, и высокое значение энергии активации, 75 кДж/моль (TS₁). Это противоречит с известным фактом относительно быстрого образования тиолятов CH₃S_(s) из CH₃SH_(r) на поверхности золота [393].

При взаимодействии следующей молекулы CH₃SH с I₁ координация тиола происходит по связи H–Au (I₂, Рисунок 3.23). Комплекс Au(CH₃SH)₂, в котором обе молекулы метилтиола, координированы по связи Au–S имеет энергию на 12 кДж/моль больше, чем I₂. В I₂ с невысокой энергией активации возможен разрыв связи S–H во втором фрагменте CH₃SH, который был координирован по связи H–Au. Для образования Au(CH₃S)₂ из I₃ было найдено два пути (Рисунок 3.23). Первый путь осуществляется через две стадии и два переходных состояния:



и представляет собой последовательное перемещение атомов водорода (TS₃) и их соединение на атоме золота (TS₄). Второй путь реализуется через одно переходное состояние (TS₅):



Второй путь образования Au(CH₃S)₂ является более предпочтительным, так как имеет меньшие энергии активации, а все его стадии, в отличие от первого пути, сопровождаются понижением энергии. Стоит отметить, что участием второй молекулы CH₃SH в разрыве связи S–H снижает энергию активации самой медленной стадии этого процесса на 31 кДж/моль.

По аналогии с проведенным исследованием взаимодействия CH₃SH с атомом золота, для Au₂₀ сначала рассмотрены реакции (3.8) и (3.9), то есть с участием одной молекулы метилтиола. Структуры соответствующих участников реакций (I₁, TS₆, P₁) приведены на рисунке 3.24. Реакция (3.9) на Au₂₀ имеет высокую энергию активации, порядка 100 кДж/моль, что свидетельствует о медленном образовании CH₃S–Au–H.

Продуктом реакции (3.11) при соадсорбции двух молекул метилтиола на центре вершина-ребро является комплекс Au(SCH₃)₂ (P₂). Комплекс P₂ в своем составе имеет короткий «скрепочный» фрагмент Au–SCH₃–Au–SCH₃–Au (Рисунок 3.24). При этом атом золота, образующий центральную часть фрагмента, уходит из состава кластера в результате взаимодействия с двумя молекулами CH₃SH.

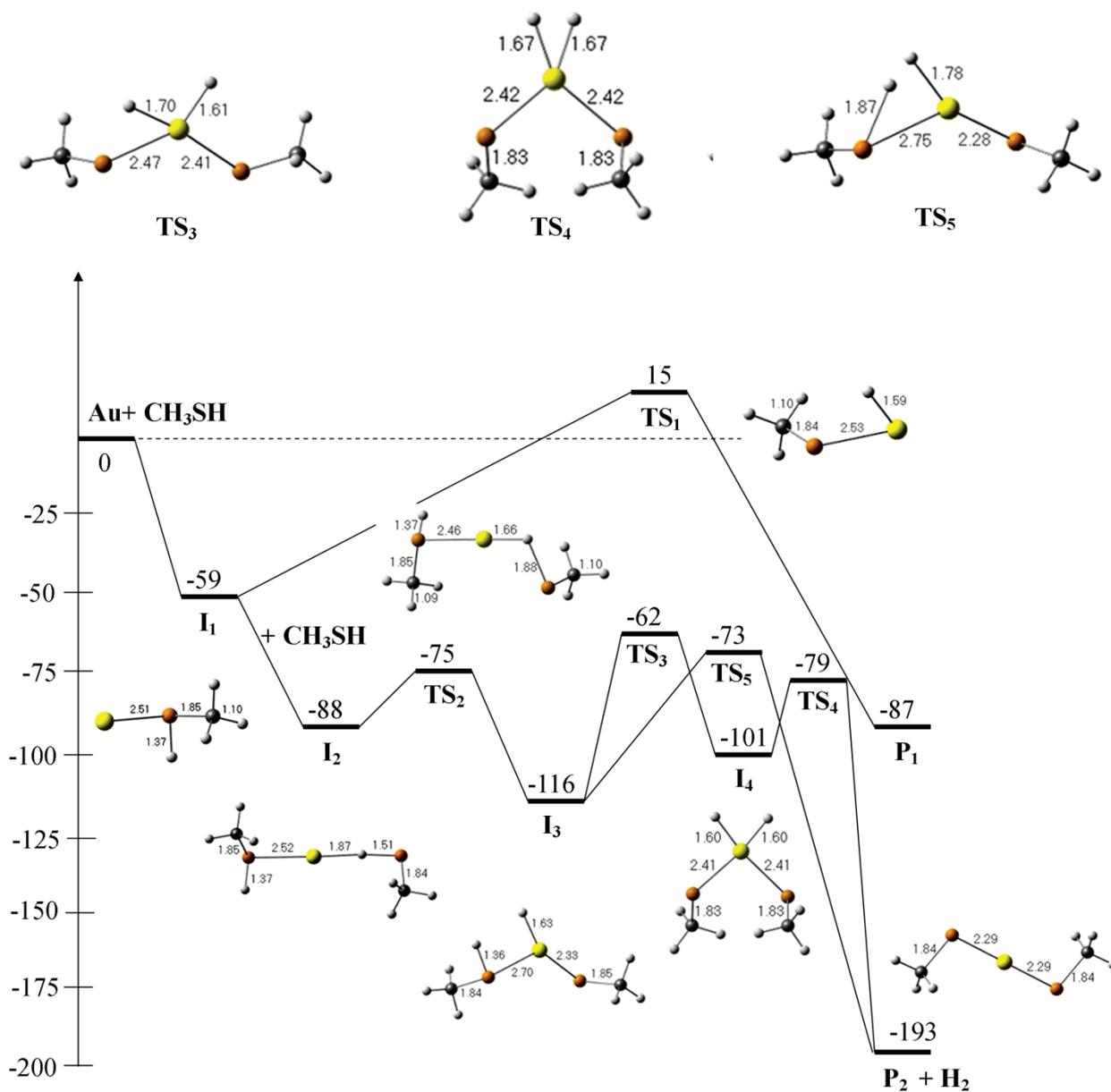


Рисунок 3.23. Изменение энергии (кДж/моль) при взаимодействии одной молекулы CH₃SH (пунктирная линия) и двух молекул CH₃SH (сплошная линия) с атомом золота. Наверху приведены оптимизированные структуры участников реакций с равновесными межатомными расстояниями.

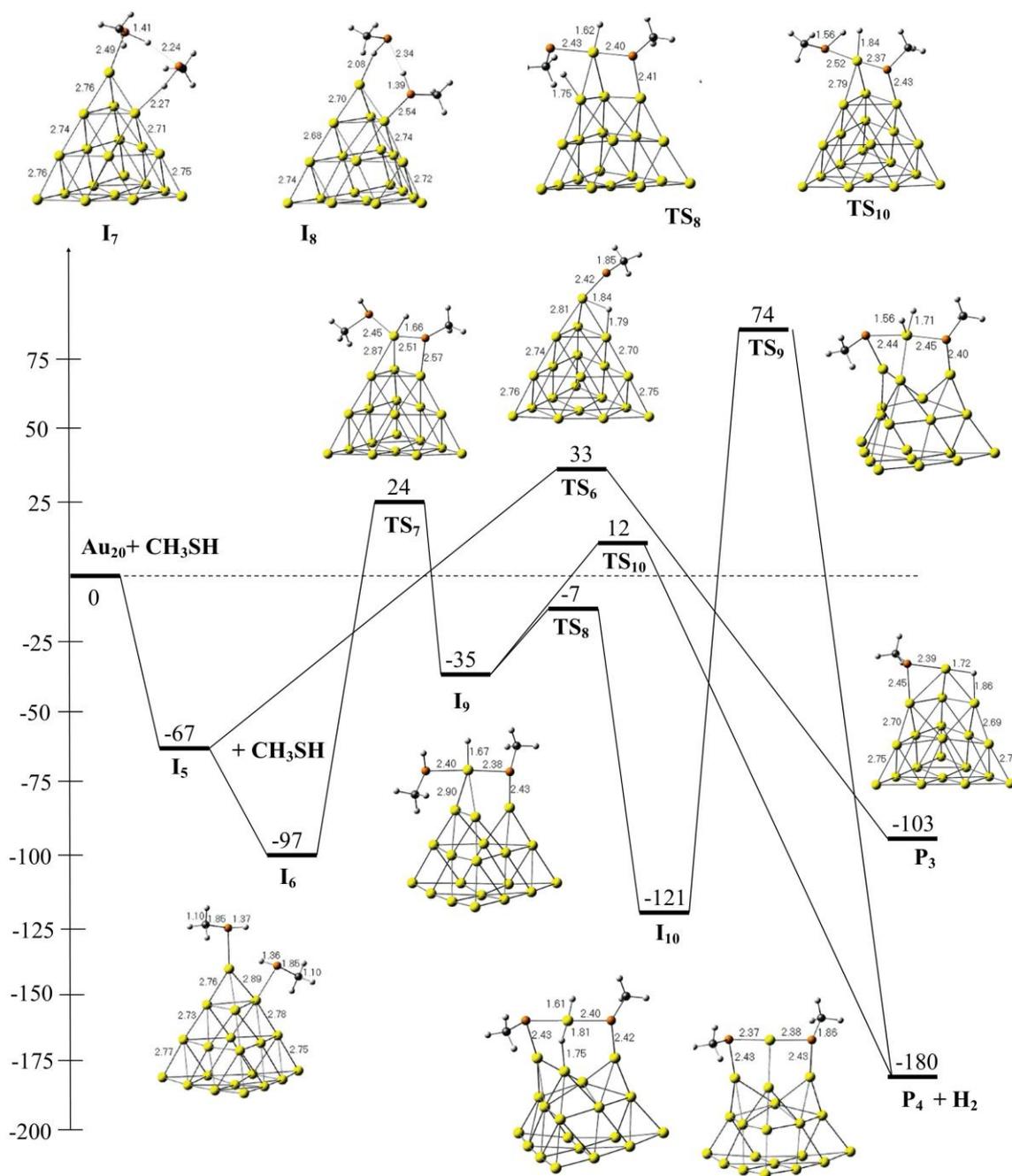


Рисунок 3.24. Изменение энергии (кДж/моль) при взаимодействии одной молекулы CH_3SH (пунктирная линия) и двух молекул CH_3SH (сплошная линия) с Au_{20} . Наверху приведены оптимизированные структуры участников реакций с равновесными межатомными расстояниями.

Было найдено несколько реакционных путей для реализации образования P_2 на Au_{20} (Рисунок 3.24). Первая общая стадия ($I_6 \rightarrow I_9$) соответствует разрыву S–H связи в одном из координированных CH_3SH . Искажение структуры Au_{20} в I_9 , заключающееся в отрыве вершинного атома золота от одного из соседних атомов кластера, приводит к значительной энергии активации, равной 120 кДж/моль. Далее образование P_2 из I_9 возможно как в две стадии через интермедиат I_{10} , так и в одну стадию (TS_{10}) с более низкой энергией активации. Однако, значительная энергия активации общей стадии $I_6 \rightarrow I_9$ препятствует быстрому образованию $Au(SCH_3)_2$.

Для реакции (3.11) на Au_{20} был найден «эстафетный» механизм диссоциации S–H связи в CH_3SH , заключающийся в перемещении $H_{(1)}$ от одной координированной молекулы CH_3SH на атом серы ($S_{(2)}$) второй молекулы CH_3SH без образования связи Au–H. Механизм реализуется через TS_{12} с невысокой энергией активации, равной 79 кДж/моль. Такое же значение энергии активации предсказано для эстафетного механизма диссоциации S–H связи CH_3SH в водном растворе методом молекулярной динамики [569]. Значение энергии активации при эстафетном механизме может быть уменьшено до 50 кДж/моль для комплекса I_8 (Рисунок 3.24), в котором короткое расстояние $S_{(2)}-H_{(1)}$. Таким образом, эстафетный механизм позволяет быстро образовывать $Au(SCH_3)_2$, содержащие «скрепочный» фрагмент Au–SCH₃–Au–SCH₃–Au. Возможно, именно таким способом происходит образование оболочки кластеров $Au_n(SR)_m$ [6, 131, 143–145, 149, 153, 154].

3.4.4. Моделирование взаимодействия комплексов L–цистеин– Au_{10} с замещенными пиридинами. Последующая адсорбция стабилизированных серосодержащими органическими лигандами наночастиц на силикагель или сверхсшитый полистирол открывает путь к созданию новых сорбентов, в том числе и для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [571]. Совместо на кафедре аналитической химии и органической химии Химического факультета МГУ проведен синтез и изучение хроматографических свойств сорбентов на основе силикагеля и наночастиц золота, стабилизированных L–цистеином и метиловым эфиром L–цистеина [40, 565]. В качестве модельных соединений для изучения механизма удерживания сорбатов на модифицированном силикагеле в режиме НФ ВЭЖХ были выбраны аминопиридины (2–аминопиридин, 3–аминопиридин, 4–аминопиридин, 2–амино–5–хлорпиридин, 2–амино–5–бромпиридин, 2–амино–5–метилпиридин, 2–амино–4–метилпиридин), обладающие заметным удерживанием на исследуемых неподвижных фазах.

Для объяснения полученных результатов по разделению замещенных пиридинов было проведено квантово-химическое моделирование адсорбции цистеина и его эфира на поверхности частицы золота и последующей адсорбции замещенных пиридинов на

модифицированной частице [40]. Для выявления роли золото-содержащих центров рассматривалась координация адсорбатов только по частице золота, поверхность силикагеля на данном этапе во внимание не принималась. В качестве модели частицы был рассмотрен кластер Au_{10} . По данным расчета, взаимодействие кислоты и эфира с кластером происходит путем образования связей Au-S и Au-NH_2 с наиболее координационно-ненасыщенными атомами золота, расположенными на ребре кластера, при этом наблюдается значительное искажение исходной симметрии (Рисунок 3.25). Конформация L-цистеина на наночастицах золота при контактах групп $-\text{SR}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}$ с атомами золота установлена спектроскопией гигантского комбинационного рассеяния. [572]. Важная роль координационно-ненасыщенных атомов золота в адсорбции цистеина показана методом ТФП на примере кластера Au_{20} [215].

Далее изучалось взаимодействие замещенных пиридинов (2-аминопиридина, 3-аминопиридина, 2-амино-4-метилпиридина, 2-амино-5-метилпиридина, 2-амино-5-бромпиридина) с комплексами $\text{Au}_{10}\text{Lcys}$ и $\text{Au}_{10}\text{LcysOCH}_3$. Данное взаимодействие может осуществляться двумя способами: связыванием пиридина с функциональными группами цистеина или с атомами золота частицы. Для выявления предположительных центров сорбции замещенных пиридинов на модифицированном кластере провели оптимизацию комплексов $\text{Au}_{10}(\text{LcysPy})$ и $(\text{PyAu}_{10})\text{Lcys}$. В последнем случае рассматривали координацию пиридина по трем различным центрам: атому золота $\text{Au}(1)$, связанному с NH_2 -группой цистеина, соседним с ним атому $\text{Au}(2)$ или по $\text{Au}(3)$, связанному с S-группой.

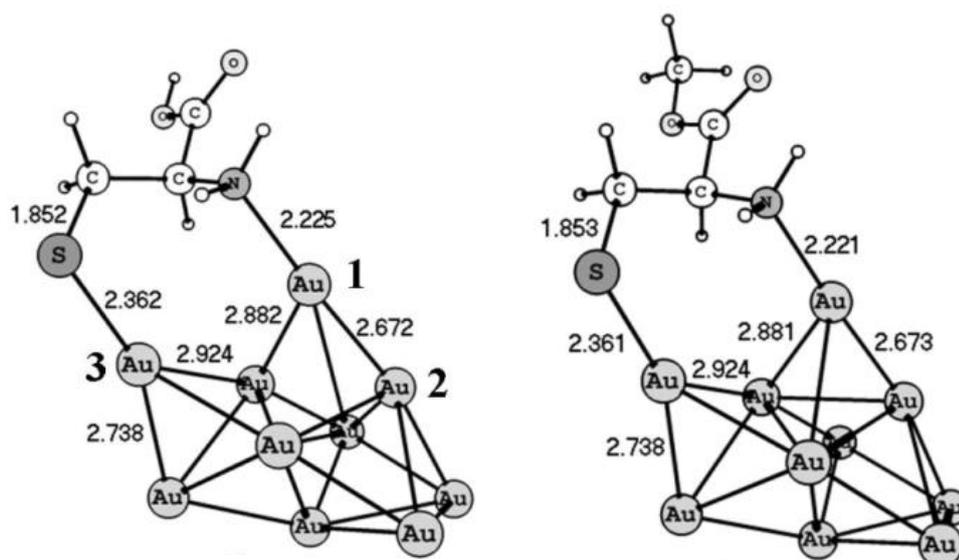
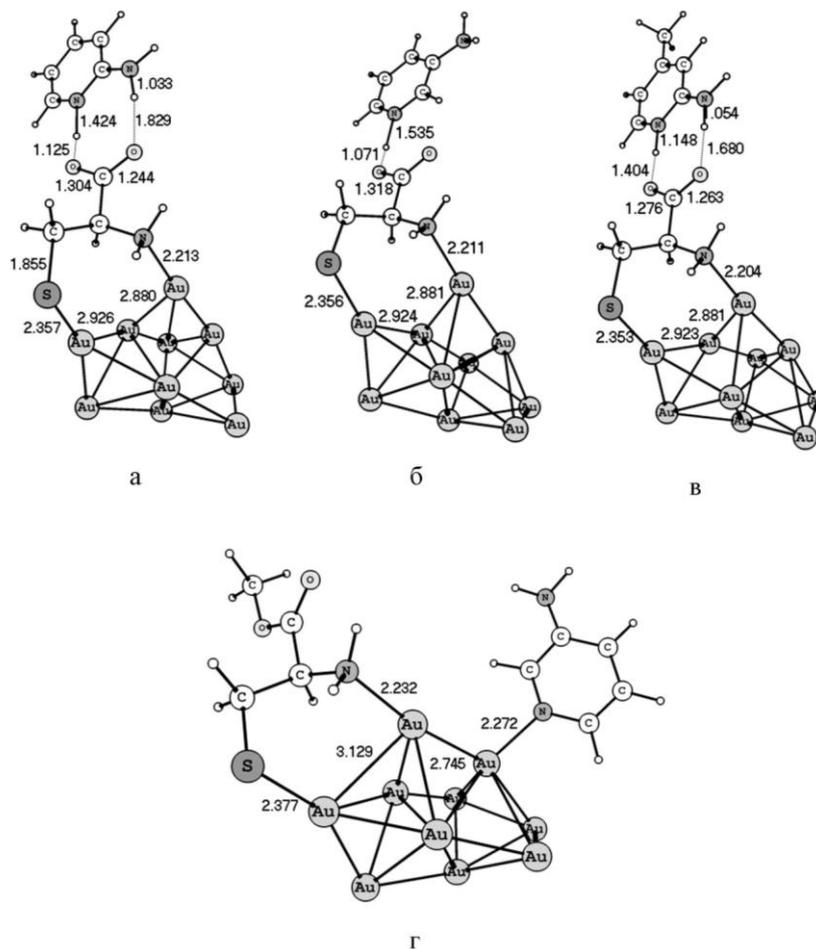


Рисунок 3.25. Оптимизированные структуры комплексов Au_{10} -L-цистеин ($\text{Au}_{10}\text{Lcys}$) и Au_{10} метиловый эфир L-цистеина ($\text{Au}_{10}\text{LcysOCH}_3$).

Рассчитанные энтальпии сорбции пиридинов на $\text{Au}_{10}\text{Lcys}$ и $\text{Au}_{10}\text{LcysOCH}_3$ приведены в таблице 3.8. Видно, что в случае $\text{Au}_{10}\text{Lcys}$ связывание замещенных пиридинов с большей вероятностью осуществляется по молекуле цистеина (Рисунок 3.26), при этом возможен перенос протона карбоксильной группы цистеина на азот молекулы пиридина. В случае замещенных 2-аминопиридинов также имеет место дополнительное взаимодействие водорода NH_2 -группы пиридина с карбонильным атомом кислорода цистеина. В случае 3-аминопиридина подобное взаимодействие стерически затруднено, поэтому он обладает наименьшим значением энтальпии сорбции (-71 кДж/моль). При адсорбции пиридинов на комплексе $\text{Au}_{10}\text{LcysOCH}_3$ их связывание более выгодно на атомах золота, причем наименьшая энергия связи получена при координации азота по $\text{Au}(2)$. Оптимизированная структура, полученная для этого случая, приведена на рисунке 3.26.

Таблица 3.8. Рассчитанные энтальпии сорбции (ΔH , кДж/моль) замещенных пиридинов на комплексах цистеин- Au_{10} и метиловый эфир цистеина – Au_{10} (значения приведены в скобках) при температуре 298 К, соответствующие координации сорбата по цистеину и атомам золота $\text{Au}(1)$, $\text{Au}(2)$, $\text{Au}(3)$.

Сорбат	Координация по цистеину	Координация по золоту		
		Au(1)	Au(2)	Au(3)
3-аминопиридин	-71 (-25)	-38 (-39)	-46 (-49)	-21 (-21)
2-амино-5-бромпиридин	-75 (-27)	-36 –	-46 (-48)	-46 (-46)
2-аминопиридин	-88 (-19)	-42 (-44)	-54 (-55)	-27 (-27)
2-амино-5-метилпиридин	-92 (-26)	-46 (-44)	-54 (-54)	-54 –
2-амино-4-метилпиридин	-92 (-19)	-46 (-44)	-54 (-55)	-29 (-29)



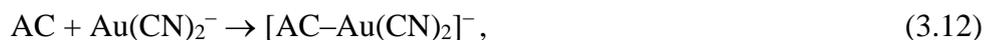
Рисунке 3.26. Оптимизированные структуры комплексов $Au_{10}(LcysPy)$, где $Py = 2$ -аминопиридин (а), 3-аминопиридин (б), 2-амино-4-метилпиридин (в), $(Au_{10}Py)LcysOCH_3$ ($Py = 3$ -аминопиридин) (г).

Показано, что основной вклад в удерживание молекул аминопиридинов на силикагеле с наночастицами золота, стабилизированными L-цистеином, вносят дисперсионные взаимодействия и образование водородной связи между пиридиновым атомом азота сорбатов и водородом карбонильной группы цистеина. В случае замещенных 2-аминопиридинов происходит дополнительное связывание карбонильного кислорода цистеина с NH_2 -группой сорбатов, что приводит к увеличению их удерживания. При стабилизации наночастиц золота на поверхности силикагеля метиловым эфиром L-цистеина координация аминопиридинов по молекуле модификатора невозможна, что приводит к их связыванию по золоту. В этом случае наблюдается увеличение времен удерживания аминопиридинов вследствие образования прочной связи между пиридиновым атомом азота и золотом.

3.5. Механизм связывания аниона $[Au(CN)_2]^-$ с карбенами

Активированные угли (АС) активно используются в промышленности в качестве основных адсорбентов для выделения золота(I) из цианидных растворов и пульп [573]. Причина избирательной сорбции цианидного комплекса золота(I) на угольных адсорбентах в настоящее время не выяснена, что мешает совершенствованию технологии добычи и аффинажа. В первую очередь необходимо определить механизм связывания комплексов золота с активированными углями, а также разработать способ улучшения кинетических и емкостных свойств углеродных сорбентов для повышения их селективности.

В зависимости от природы центрального атома и его лигандного окружения, а также от состава раствора и условий, в которых контактируют комплексы переходных металлов с углеродными сорбентами, при адсорбции может происходить частичное или полное восстановление металлического центра, и/или хемосорбция, не сопровождающаяся изменением его степени окисления [574]. Для стадии первичной сорбции возможно присоединение аниона к центру АС с сохранением связей Au–CN (I) или с разрывом одной связи Au–CN (II) [43]:



На образующихся частицах $[AC-Au(CN)_2]^-$ или $[AC-AuCN]$ возможна сорбция других анионов $Au(CN)_2^-$ с образованием цепочных структур [575]. Цель квантово-химического моделирования заключалась в проверке данной гипотезы и выяснения, какой из вариантов первичной сорбции (3.12) или (3.13) реализуется.

Активированный уголь (АС) представляет собой сложный объект для изучения, его поверхность состоит из сопряженных шестичленных графеновых циклов и может содержать ненасыщенные карбеновые центры, а также функциональные группы (карбонильные, карбоксильные и др.) [576, 577]. Исследование проводилось в предположении, что в сорбции аниона $[Au(CN)_2]^-$ участвуют фрагменты поверхности, содержащие карбеновые центры. В качестве модели подобного центра рассмотрено антраценовое производное АС (Рисунок 3.27).

Основное электронное состояние углеводорода является триплетным, разница синглет-триплетного расщепления составила 44 кДж/моль. В продукте реакции (3.12), $AC-Au(CN)_2^-$ координация аниона осуществляется по карбеновому атому углерода при коротком расстоянии Au–C. В результате взаимодействия комплекса и углеводорода угол C–Au–C в комплексе уменьшается до 165° . Реакция I проходит по триплетному пути и сопровождается понижением энергии на 75 кДж/моль. Координация второго аниона $Au(CN)_2^-$ по AC–

$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ осуществляется за счет ауофильного взаимодействия с характерным для подобного взаимодействия расстоянием Au–Au, равным 2.88 Å. Образование димерного комплекса $\text{AC–Au}(\text{CN})_2^- \text{–Au}(\text{CN})_2^-$ невыгодно.

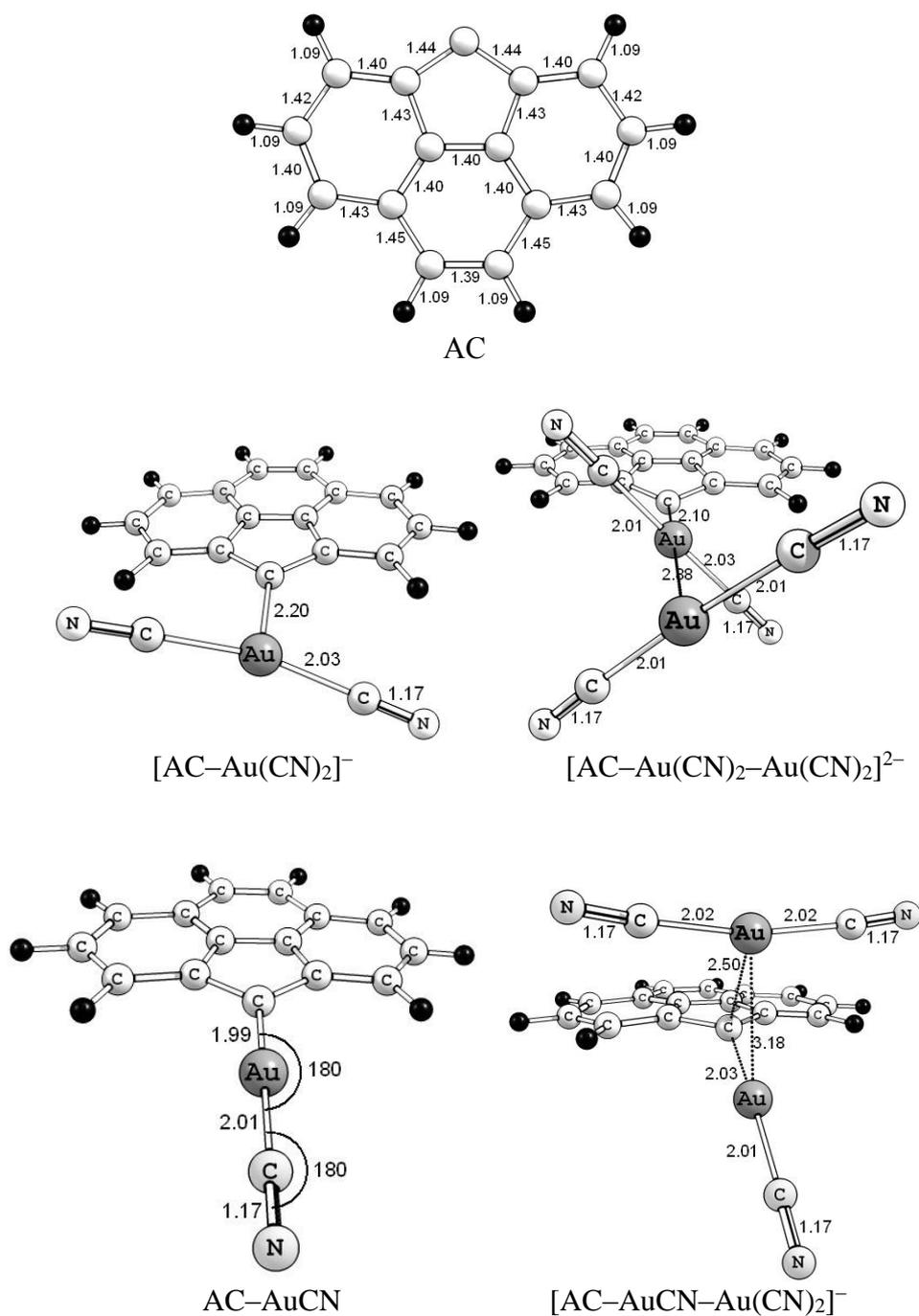


Рисунок 3.27. Оптимизированные структуры участников реакций (3.12) и (3.13).

Реакция 3.13 сопровождается отрывом от комплекса одного из лигандов CN^- и образование нейтрального комплекса AC-AuCN и аниона CN^- . Основное электронное состояние AC-AuCN является триплетным. Несмотря на прочное связывание AuCN с углеводородом реакция 3.13 требует дополнительной энергии в 113 кДж/моль. Энергию можно компенсировать энергией сольватации аниона CN^- или его взаимодействием с катионами, присутствующими в растворе (Na^+ , Ca^{2+}). Так известно, что при увеличении концентрации Ca^{2+} в растворе, сорбция $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ на активированном угле увеличивается [578]. Второй комплекс координируется с AC-AuCN по атомам золота и углерода (Рисунок 3.27). Изменение энергии на этой стадии составляет -42 кДж/моль.

Таким образом, проведенный предварительный расчет показал возможность образования цепочек $(-\text{Au}(\text{CN})-\text{Au}(\text{CN})-)_n$ на модели активированного угля, содержащей карбеновый центр. На первичной стадии адсорбции анион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ прочно адсорбируется на ненасыщенных атомах углерода. В случае компенсации энергии разрыва связи Au-CN возможно образование на поверхности углерода фрагментов $(\text{Au-CN})_s$, которые могут служить центрами дальнейшей сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из раствора. Полученные результаты способствовали совершенствованию технологии добычи и аффинажа металлов платиновой группы и золота.

3.6. *Общее заключение к главе 3*

В главе рассмотрено взаимодействие кластеров золота различного строения и заряда с простейшими молекулами H_2 , O_2 , C_xH_y , RSH . Расчет изменения энергии при образовании Au_nH_2 и HAu_nH ($n=8, 12, 20$) из кластера и *молекулярного водорода* показал, что максимальное значение энергии связи в комплексе Au_nH_2 наблюдается для Au_8 . По данным расчета, миграция водорода на кластере Au_8 между атомами металла будет проходить медленно и обратимо. В этой связи, количество активных центров диссоциации водорода определяет доступность водорода для реакций гидрирования. Поэтому для эффективного образования H_2O_2 необходима активация водорода в непосредственной близости с адсорбированным кислородом.

С увеличением размера кластера до Au_{20} стабильность Au_nH_2 уменьшается. Максимальное значение изменения энергии при образовании HAu_nH и минимальное значение энергии активации разрыва связи $H-H$ получено для 3D изомера Au_{12} . Высокая активность Au_{12} (3D) в образовании $H_{(s)}$ обусловлена наличием в гидридном кластере цепочечных фрагментов $-H-Au-H-Au-$, которые образуют атомы золота, имеющие координационное число четыре. Кластер Au_{12} (3D) заметно отличается от рассмотренных моделей Au_8 и Au_{20} , так как обладает наименьшим значением ВЗМО–НСМО, динамической структурой и имеет в своем составе низко-координированные атомы. Вероятно всего, что все эти факторы приводят к снижению энергии активации диссоциации H_2 и быстрому образованию $H_{(s)}$ на Au_{12} . Наибольшая активация водорода характерна для Au_{12}^+ (3D). Таким образом, для быстрой диссоциации водорода на кластерах золота должны выполняться следующие условия: в состав активного центры должны входить атомы металла с координационным числом четыре, а кластер должен обладать нежесткой структурой и иметь положительный заряд.

В биметаллических кластерах Au_nX_m ($X=Ni, Pd$) появляются дополнительные центры ($X_{н.к.ч.}$, $Au_{н.к.ч.}$, $X^{\delta-}$, $X^{\delta+}$, $Au^{\delta+}$, $Au^{\delta-}$) активации водорода. Для установления влияния атома X на активацию водорода в биметаллических системах проведено моделирование взаимодействия H_2 с кластером Au_7Pd . Показано, что первичная активация водорода на Au_7Pd осуществляется на атомах палладия. Значительная активация H_2 приводит к снижению энергии активации диссоциации водорода на Au_7Pd по сравнению с Au_8 . По данным расчета, миграция $H_{(s)}$ от атомов Au к атому Pd по периметру биметаллического кластера Au_7Pd будет проходить быстро.

Проведено моделирование реакции *молекулярного кислорода* с Au_8 , $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($x=1, 4, 7, 8$), Au_{20} , Au_{19}Ag , включающей стадии образования супероксо- и пероксокомплексов, а также атомарного кислорода, связанного с кластером. Центрами связывания O_2 в Au_8 являются координационно-ненасыщенные атомы, образующие вершины, что объясняется близким расположением d-электронов к уровню Ферми, способствующим прочной связи кластера и кислорода. Диссоциация кислорода в Au_8O_2 имеет высокий активационный барьер, следовательно, образование $\text{O}_{(s)}$ в присутствии этого кластера происходить не будет.

Для анализа влияния содержания палладия в биметаллическом кластере на его способность взаимодействовать с кислородом проведено моделирование реакции O_2 с кластерами Au_7Pd , Au_4Pd_4 , AuPd_7 , Pd_8 . В биметаллических кластерах происходит увеличение стабильности комплексов $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$. Показано, что атомы Pd в Au_7Pd не только являются главными центрами активации кислорода, но и оказывают влияние на другие атомы золота, увеличивая энергию связи кислорода с кластером даже при координации O_2 по атомам золота. Разрыв связи O–O в $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ может реализоваться из супероксокомплексов (Au_8 , Au_7Pd , AuPd_7) или пероксокомплексов (Au_4Pd_4 , Pd_8). Энергия активации образования $\text{O}_{(s)}$ уменьшается при переходе к Au_7PdO_2 и имеет минимальное значение для $\text{Au}_4\text{Pd}_4\text{O}_2$ вследствие особого строения переходного состояния. Таким образом, наличие палладия в кластере способствует активации кислорода и при определенном соотношении Au и Pd снижению энергии активации образования $\text{O}_{(s)}$.

По данным расчета, кластер Au_{20} реагирует с O_2 с образованием супероксокомплексов с участием вершинных атомов металла и пероксокомплексов с участием реберных атомов золота. Образование $\text{O}_{(s)}$ на Au_{20} не возможно в следствие высокой энергии активации и нестабильности комплексов OAu_{20}O . Увеличения реакционной способности кластера по отношению к кислороду можно добиться введением в его состав гетероатома, например Ag. Так, для Au_{19}Ag увеличивается активация кислорода и снижается энергия активации образования $\text{O}_{(s)}$. Рассчитанные значения энергии активации диссоциации O_2 на кластерах золота были сопоставлены со значениями, полученными в других теоретических работах для модельных кластеров [345, 546, 553] и поверхностей [554]. В результате обобщения показано, что нежесткая структура кластера способствует диссоциации кислорода. Фрагменты $\text{Au}(\text{ребро})\text{--Au}(\text{ребро})\text{--Ag}(\text{грань})$ способствуют образованию $\text{O}_{(s)}$ из O_2 .

Проведено моделирование взаимодействия *углеводородов* (C_xH_y) различного строения с Au_n^q ($n=8, 10, 12, 20$; $q=\pm 1, 0$). Метан слабо взаимодействует с нейтральными кластерами (Au_3 , Au_4 , Au_5 , Au_{20}) без разрыва связи C–H. При увеличении количества атомов в углеродной цепи наблюдается рост энергии их связи в комплексах $\text{Au}_{20}\text{--C}_n\text{H}_{2n+2}$, диапазон рассчитанных энергий связи составляет от 3 кДж/моль для метана до 20 кДж/моль для

октана. На примере 2D и 3D изомеров Au_{10}^q ($q=0, +1$) показано, что положительный заряд способствует активации предельных углеводородов. Энергия связи биметаллических кластеров Au_nNi с алканами увеличивается в три раза по сравнению с кластерами золота. Полученный вывод согласуется с обнаруженным эффектом синергизма в каталитических свойствах наноразмерными частицами $AuNi$ в реакциях с участием углеводородов [560, 561].

Установлено строение комплексов *алкенов и алкинов* ($R-CH=CH_2$, $R-C\equiv CH$; $R = -H$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$) с Au_n^q ($n=10, 12, 20$; $q=\pm 1, 0$). Показано, что этилен преимущественно образует π -комплексы со всеми исследованными моделями. Теплота адсорбции $C_6H_5-CH=CH_2$ на композите Au/Al_2O_3 , измеренная газохроматографически (74 кДж/моль), хорошо согласуется с рассчитанной $E_{адс}$ на Au_{10} , что позволило предположить значительный вклад подобных фрагментов в адсорбционные свойства композита Au/Al_2O_3 . Катионные кластеры сильнее активируют алкены, чем анионные. Ацетилен с рассмотренными моделям может образовывать комплексы π -, 2σ - или μ -типа. Максимальная степень активации углеводорода наблюдается в μ -комплексах. Образование $\mu-C_2H_2Au_n$ происходит на структурных фрагментах Au_3 , которыми обладают Au_{10} (3D) и Au_{12} (3D). Как в случае алкенов, более значительному взаимодействию $R-C\equiv CH$ с кластерами золота способствует положительный заряд. Но в отличие от алкенов, анионные центры кластера также способствуют адсорбции алкинов.

Рассмотрен механизм взаимодействия *органических тиолов* RSH ($R = -C_nH_{2n+1}$, $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, производные фенилтерпиридина и пиридин-имидазола) с Au_n ($n=1\div 5, 8, 10, 20$). Метилтиол образует прочную связь с кластерами золота. Вероятными адсорбционными центрами кластера для CH_3SH являются координационно-ненасыщенные атомы металла. Наличие в составе тиольного лиганда функциональных групп (терпиридинового фрагмента) приводит к дополнительному взаимодействию и способу координации тиола на кластерах золота посредством взаимодействия $Au-N$.

Энергия активации разрыва связи $S-H$ в метилтиоле на изолированном атоме и Au_{20} имеет высокое значение, что противоречит известному факту быстрого образования тиолятов $CH_3S_{(s)}$ из $CH_3SH_{(r)}$ на поверхности золота [393]. Показано, что при участии двух молекул CH_3SH в этом процессе, энергия активации снижается. Впервые предсказан эстафетный механизм образования «скрепочно-го фрагмента» $Au-S(R) - Au-S(R) - Au$, заключающийся в передаче H от одной молекулы CH_3SH на другую без значительной стабилизации $H_{(s)}$. Приведен пример применения квантово-химического моделирования для объяснения результатов хроматографического разделения замещенных пиридинов 2 на сорбентах на основе силикагеля и наночастиц золота, стабилизированных L-цистеином и

метиловым эфиром L-цистеина. На примере комплекса L-цистеин–Au₁₀ (3D) показано, что взаимодействие L-цистеина с кластером происходит путем образования связей Au–SR и Au–COOH с наиболее координационно-ненасыщенными атомами золота. Моделирование взаимодействия L-цистеин–Au₁₀ с замещенными пиридинами показало, что дополнительное связывание карбонильного кислорода цистеина с NH₂-группой сорбатов увеличивает время удерживания. Полученная теоретическая информация о механизме взаимодействия кластеров золота с серосодержащими лигандами способствовала разработке новой методологии получения наночастиц методами координационной химии.

Механизм связывания комплексов золота с активированными углями исследован на примере взаимодействия Au(CN)₂⁻ с производным антрацена, являющимся моделью карбенового центра, для разработки способов повышения селективности углеродных сорбентов в отношении выделения золота из раствора и пульпы. Показано, что первичная сорбция реализуется через присоединение аниона к центру AC с сохранением связей Au–CN (I) или с разрывом одной связи Au–CN. Образующиеся фрагменты (Au–CN)_s могут служить центрами дальнейшей сорбции анионов посредством ауофильного взаимодействия.

Глава 4. Моделирование каталитических реакций с участием кластеров золота

4.1. Синтез H_2O_2 из водорода и кислорода

4.1.1. Постановка задачи. Как отмечалось ранее, строение активных центров наночастиц золота и биметаллических частиц на основе золота и палладия в реакции образования пероксида водорода из водорода и кислорода точно не установлено. Особое внимание заслуживает проблема селективности в данной реакции, связанная с образованием воды.

В работе рассмотрена схема получения H_2O_2 , включающая образование $H_{2(s)}$ (стадия **1**) и $H_{(s)}$ (стадия **2**), $O_{2(s)}$ (стадия **3**), $OOH_{(s)}$ (стадия **5**), $H_2O_{2(s)}$ (стадия **6**), десорбцию H_2O_2 (стадия **7**), а также стадии, снижающие селективность реакции за счет образования H_2O вследствие разрыва связи O–O (стадии **4, 8-10**) (Рисунок 4.1). Исследование проведено в кластерном подходе, в качестве моделей рассмотрены кластеры Au_n , $Au_{n-1}Pd$ ($n=8, 20, 32$), Au_7Pd , Au_4Pd_4 , $AuPd_7$. Результат моделирования стадий **1-4** на кластерах Au_n и Au_nPd_m детально рассмотрен в разделах 3.1. и 3.2. В предлагаемом подходе оценка активности катализатора проводится на основе рассчитанного изменения энергии и энергии активации в основной стадии **6** образования продукта MeH_2O_2 и энергии десорбции, анализ селективности процесса производится на базе рассчитанного значения изменения энергии и энергии активации стадии **10**.

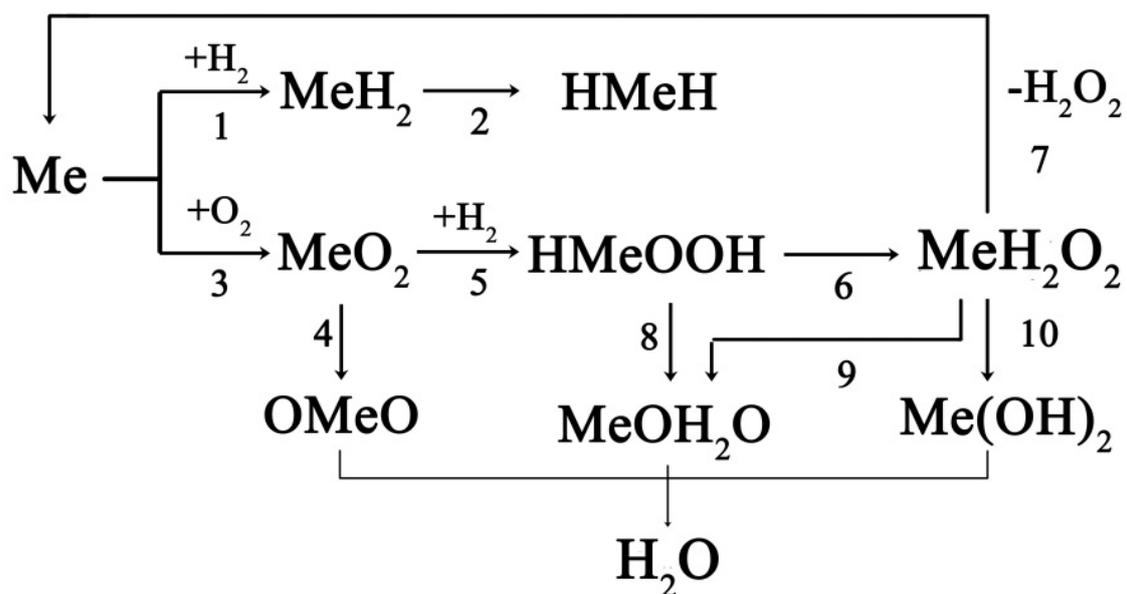


Рис. 4.1. Стадии образования H_2O_2 и H_2O из водорода и кислорода на кластере Me.

4.1.2. Образование H_2O_2 и H_2O на Au_n ($n=8, 20, 32$). Как было показано в разделе 4.1, диссоциация H_2 на Au_8 происходит медленно вследствие высокой энергии активации. Миграция необходимых для гидрирования активных частиц $\text{H}_{(s)}$ между соседними атомами золота на Au_8 происходит также медленно и обратимо. Поэтому для эффективного протекания рассматриваемой реакции необходимо, чтобы адсорбция водорода происходила в непосредственной близости от адсорбированного кислорода, который по данным расчета находится на Au_8 в состоянии молекулярного комплекса. В этом случае, как было ранее показано, возможно, снижение энергии активации образования $\text{H}_{(s)}$. Далее в несколько этапов происходит образование Au_8OON . Этот интермедиат является главным промежуточным соединением в синтезе H_2O_2 , о чем свидетельствуют результаты исследования поверхности Au/TiO_2 методом неупругого рассеяния электронов [416]. Согласно мнению многих авторов стадия **6** является лимитирующей стадией всего процесса [351, 413-415].

Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии при образовании H_2O_2 и возможных побочных продуктов H_2O , H_2O_2 на Au_8 , приведена на рисунке 4.2. Несмотря на значительную энергию активации стадии **6**, процесс образования $\text{H}_2\text{O}_{2(s)}$ является энергетически выгодным. Высокий энергетический барьер этой стадии предсказывался для Au_3 и Au_5 [414]. Рассчитанное значение $E_{\text{дес}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ в комплексе $\text{Au}_8\text{H}_2\text{O}_2$ составляет 53 кДж/моль, что несколько больше, чем в Au_3 (19 кДж/моль) [414] и Au_{12} (20 кДж/моль) [421]. Для комплекса $\text{Au}_8\text{H}_2\text{O}_2$ найдено два пути, снижающих селективность за счет образования $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ и $\text{OH}_{(s)}$ (стадии **9**, **10**) (рисунок 4.2). Стадия **10** имеет меньшую энергию активации и больший выигрыш по энергии, чем стадия **9**, следовательно, образование $\text{OH}_{(s)}$ на Au_8 будет более вероятно, чем $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Принимая во внимание, что энергия активации стадий **9** и **10** меньше, чем энергия десорбции H_2O_2 можно заключить, что образование H_2O_2 на Au_8 будет проходить медленно и не селективно.

Далее проведено исследование влияния размера кластера и структуры адсорбционного центра на энергию активации и изменение энергии основных стадиях образования H_2O_2 (стадии **6**, **7**, **10**). Изучение взаимодействия H_2O_2 и OON с Au_n ($n=20, 32$) показало, что центром адсорбции являются атомы, обладающие низким координационным числом. Полученная информация позволила предположить структуру интермедиатов NAu_nOON . Атом водорода был добавлен к наиболее стабильным комплексам Au_nOON с последующей полной оптимизацией. Установлено, что $\text{H}_{(s)}$ в NAu_nOON занимает мостиковое положение между двумя атомами металла.

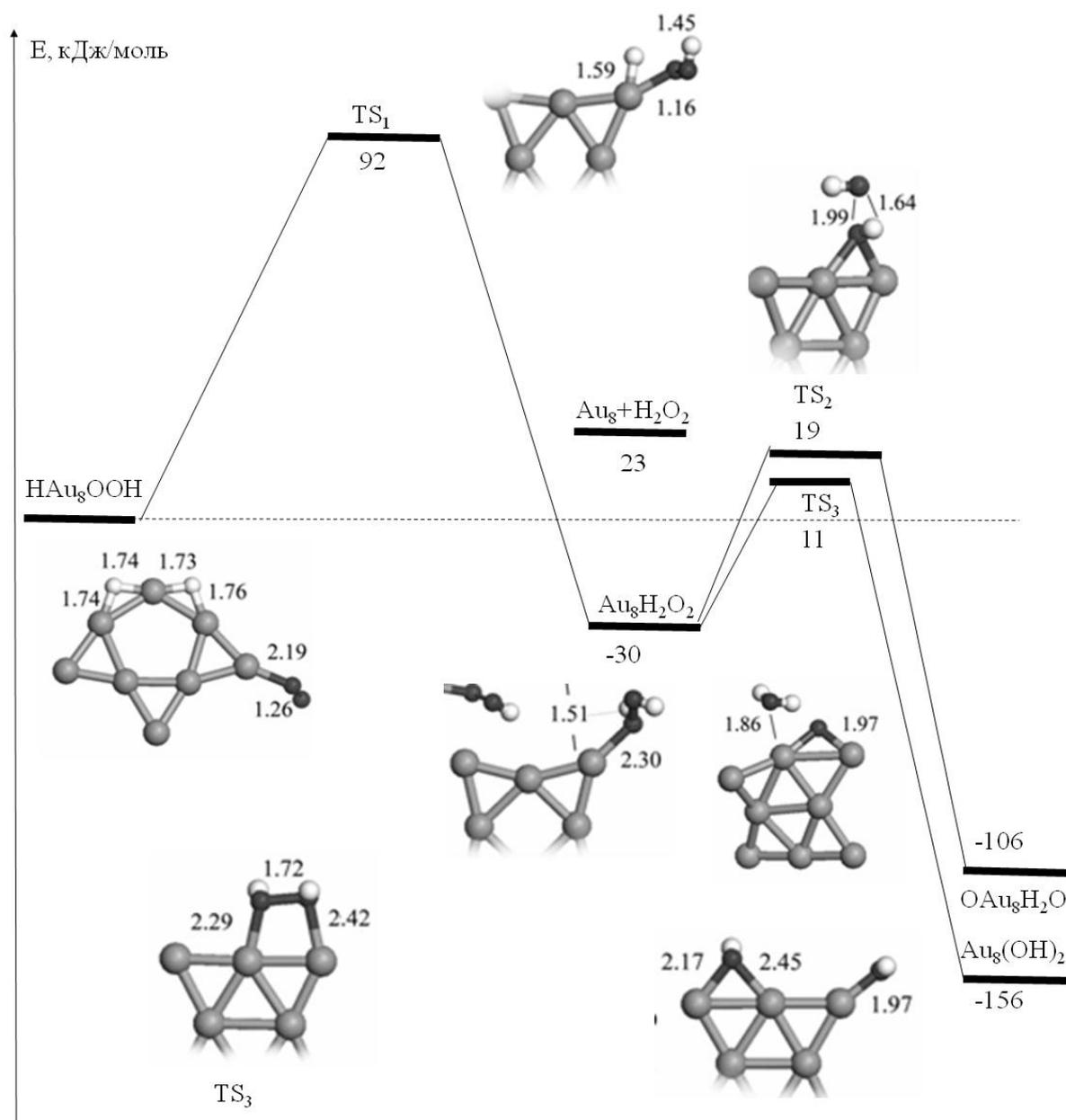


Рисунок 4.2. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии участников реакции образования H_2O_2 из H_2 и O_2 на Au_8 .

Рассчитанные значения ΔE , соответствующие образованию HAu_nOOH из водорода, кислорода и изолированного кластера, приведены в таблице 4.1. С увеличением размера кластера происходит уменьшение (по модулю) значения ΔE . Стабильность HAu_nOOH определяется структурой адсорбционного центра, так наиболее стабильные комплексы реализуются при ориентации OOH по вершине кластеров Au_{20} . Это объясняется тем, что d-центр атомов в вершинах кластеров наиболее близко расположены к уровню Ферми [342].

Таблица 4.1. Изменение энергии (ΔE кДж/моль) и стандартной энергии Гиббса при 298К (ΔG° , кДж/моль) в основных стадиях образования H_2O_2 на Au_n ($n=8,20,32$).

$\Delta E, \Delta G^\circ$	Au_8	Au_{20}			Au_{32}
		вершина	ребро	грань	
$H_2 + O_2 + Au_n \rightarrow HAu_nOOH$					
ΔE	-128	-105	-32	-3	-14
ΔG°	-56	-37	31	64	51
$HAu_nOOH \rightarrow Au_nH_2O_2$					
ΔG^\ddagger	95	106	37	19	26
ΔG°	-36	-47	-109	-119	-131
$Au_nH_2O_2 \rightarrow Au_n + H_2O_2$					
ΔG°	9	3	-10	-6	1
$Au_nH_2O_2 \rightarrow Au_n(OH)_2$					
ΔG^\ddagger	53	36	39	79	29
ΔG°	-115	-75	-113	-119	-57

Энергетические диаграммы, иллюстрирующие изменение энергии в стадиях **6, 7, 10** на Au_n ($n=20, 32$), а также структуры соответствующих интермедиатов и переходных состояний представлены на рисунке 4.3 [515]. Стадия **6** на Au_{20} выгодна с термодинамической точки зрения, но имеет высокий энергетический барьер, вероятно связанный с удаленностью атома водорода от $OOH_{(s)}$ в структуре ПС. Для диссоциации образовавшегося продукта необходимо изменение координации H_2O_2 и формирование бидентантой связи, реализующееся в TS_2 . Через небольшой энергетический барьер происходит диссоциация H_2O_2 с образованием двух $OH_{(s)}$, расположенных на соседних атомах золота. Наличие короткого контакта $H-O-H$ очевидно способствует дальнейшему образованию H_2O , что снижает селективность и выход реакции. Кроме того, энергия десорбции H_2O_2 (38 кДж/моль) больше, чем энергия активации распада H_2O_2 на два OH . Однако учет энтропийного фактора (Таблица 4.1) показал, что при 298 К возможна легкая десорбция H_2O_2 ($\Delta G^\circ=3$ кДж/моль). Таким образом, атомы золота, образующие вершины кластера Au_{20} , проявляют низкую активность в образовании H_2O_2 , но при определенной температуре образовавшийся H_2O_2 будет легко десорбироваться, что способствует увеличению селективности реакции.

Несмотря на низкое значение E_a для стадии образования H_2O_2 на Au_{32} , этот кластер обладает низкой активностью в образовании H_2O_2 вследствие нестабильности комплекса $HAu_{32}OOH$ (Рисунок 4.3). Барьер диссоциации H_2O_2 сопоставим с энергией десорбции. Учет энтропийного фактора показал, что ΔG^\ddagger больше ΔG° десорбции. Таким образом, десорбция H_2O_2 с Au_{32} будет преобладать над диссоциацией.

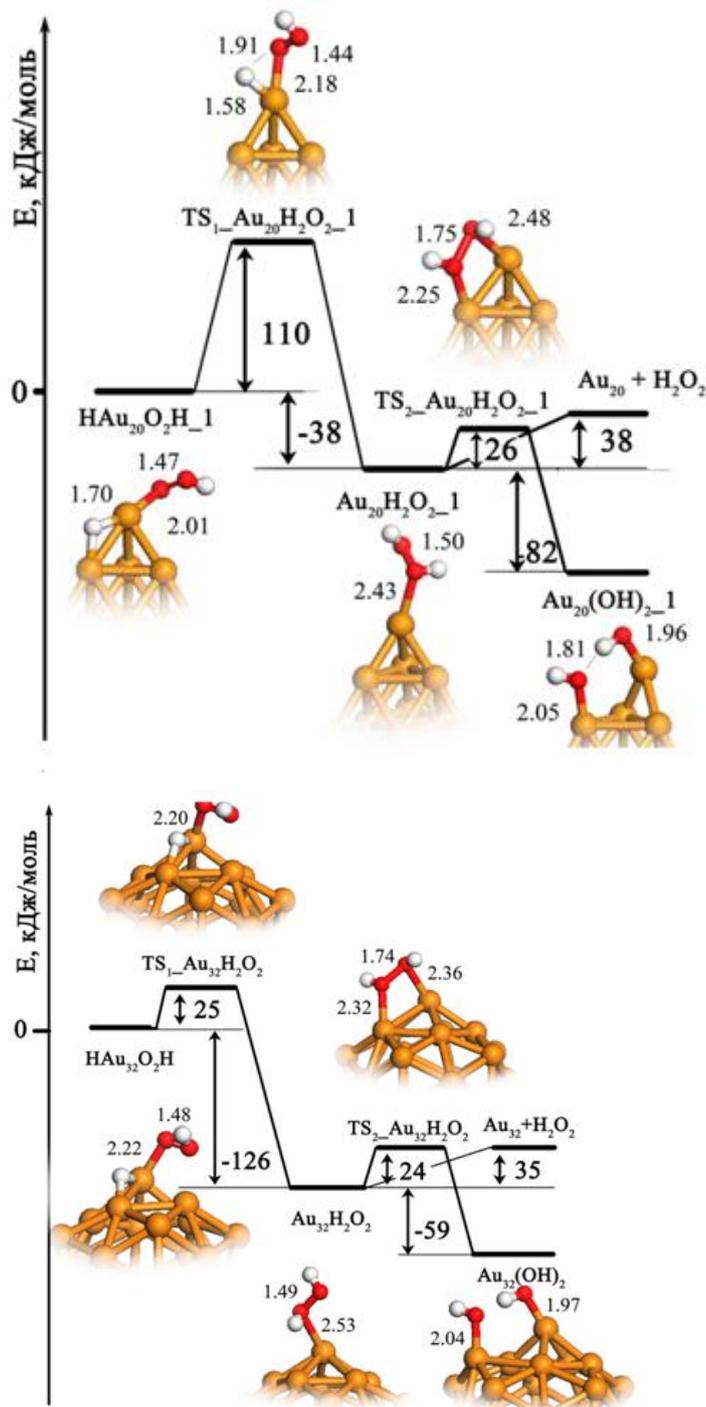


Рисунок 4.3. Энергетические диаграммы образования и диссоциации H_2O_2 на вершине кластеров Au_{20} (верхнее изображение) [515] и Au_{32} (нижнее изображение). \bullet – Au, \bullet – O, \bullet – H. Межатомные расстояния приведены в Å.

Подводя промежуточный итог можно заключить, что энергия активации стадии **6** увеличивается при переходе от Au_8 к Au_{20} , а затем для Au_{32} снижается до 25 кДж/моль. В тоже время с увеличением размера кластера происходит уменьшение энергетического барьера диссоциации H_2O_2 . Учет энтропийного фактора мало изменил значения энергетических барьеров стадий **6** и **10** в отличие от значений изменения энергии при образовании HAu_nOON и десорбции H_2O_2 (Таблица 4.1). Для всех рассмотренных Au_n характерна низкая активность образования H_2O_2 ввиду двух причин: высокого значения энергетического барьера стадии **6** или нестабильности предшествующего комплекса HAu_nOON . Положительной составляющей образования H_2O_2 на Au_n является преобладание десорбции H_2O_2 над диссоциацией (с учетом энтропийного фактора). Таким образом, Au_n в реакции образования H_2O_2 будет обладать низкой активностью и высокой селективностью.

4.1.3. Образование H_2O_2 и H_2O на Au_{n-1}Pd ($n=8, 20, 32$) и Au_4Pd_4 , AuPd_8 . Напомним, что перспективными катализаторами в реакции синтеза H_2O_2 из H_2 и O_2 являются биметаллические частицы золота и палладия, нанесенные на углеродный носитель [408]. Для исследования влияния палладия на изменение энергии и энергию активации основных стадий образования H_2O_2 рассмотрены кластеры Au_7Pd , Au_4Pd_4 , AuPd_8 , Au_{19}Pd , Au_{31}Pd .

Кластеры Au_7Pd , Au_4Pd_4 , AuPd_8 характеризуются разным соотношением металлов и позволяют выявить состав, оптимальный для протекания стадий **6**, **7**, **10**. Исходным интермедиатом является комплекс HAu_7PdOON (Рисунок 4.4). Координация OON в комплексе аналогична положению молекулы кислорода в Au_7PdO_2 , то есть, связь $\text{O}-\text{O}$ расположена параллельно плоскости кластера на некотором расстоянии от нее. Образование HAu_7PdOON на 62 кДж/моль более выгодно по сравнению с соответствующим комплексом в случае Au_8 . На рисунке 4.4 представлена энергетическая диаграмма миграции H к OON , приводящая к образованию H_2O_2 , и распаду H_2O_2 по стадии **10**. Активность атомов палладия приводит к снижению энергий активации как основной стадии **6**, так и побочной стадии **10**. Энергетический барьер диссоциации пероксида водорода меньше энергии, необходимой для его десорбции. Учет энтропийного фактора (Таблица 4.2) не изменил данное соотношение, следовательно, при взаимодействии H_2 и O_2 в присутствии Au_7Pd быстро будет образовываться $\text{H}_2\text{O}_{2(s)}$ и распадаться в $\text{OH}_{(s)}$.

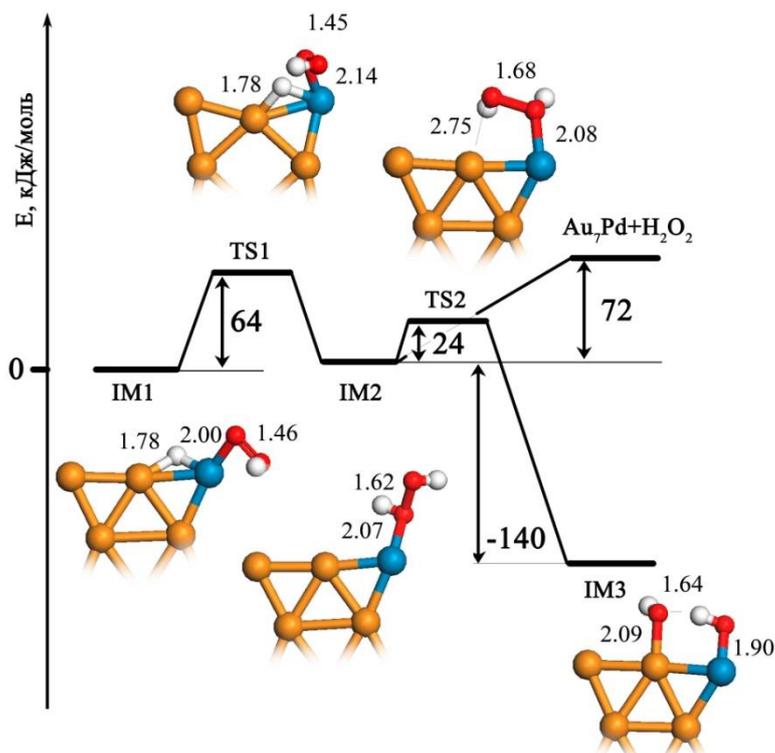


Рисунок 4.4. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии при образовании и диссоциации H_2O_2 на Au_7Pd . ● – Au, ● – Pd, ● – O, ● – H. Межатомные расстояния приведены в Å.

Таблица 4.2. Изменение энергии (ΔE кДж/моль) и стандартной энергии Гиббса при 298К (ΔG° , кДж/моль) в основных стадиях образования H_2O_2 на Au_{n-1}Pd ($n=8,20,32$).

$\Delta E, \Delta G^\circ$	Au_7Pd	Au_{19}Pd			Au_{31}Pd
		вершина	ребро	грань	
$\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Au}_{n-1}\text{Pd} \rightarrow \text{HAu}_{n-1}\text{PdOOH}$					
ΔE	-190	-179	-134	-103	-126
ΔG°	-123	-110	-65	-32	-55
$\text{HAu}_{n-1}\text{PdOOH} \rightarrow \text{Au}_{n-1}\text{PdH}_2\text{O}_2$					
ΔG^\ddagger	63	54	21	26	28
ΔG°	9	-2	-43	-59	-50
$\text{Au}_{n-1}\text{PdH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_{n-1}\text{Pd} + \text{H}_2\text{O}_2$					
ΔG°	33	31	27	10	24
$\text{Au}_{n-1}\text{PdH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_{n-1}\text{Pd}(\text{OH})_2$					
ΔG^\ddagger	27	22	15	25	22
ΔG°	-131	-121	-100	-72	-118

Зависимость рассчитанных значений E_a для стадий **6** и **10** от состава кластера приведена на рисунке 4.5. Видно, что при наличии атома палладия в кластере происходит снижение E_a образования H_2O_2 по сравнению с Au_8 . При этом с увеличением содержания палладия в биметаллическом кластере происходит рост энергетического барьера данной стадии. В случае кластера Pd_8 стадия взаимодействия атома водорода с OOH приводит к образованию воды, а не H_2O_2 . Энергетический барьер распада H_2O_2 уменьшается с увеличением содержания палладия. В случае Au_4Pd_4 диссоциация H_2O_2 происходит быстро ($E_a=4$ кДж/моль).

Наличие палладия приводит к увеличению активности кластера, так как палладий способствует диссоциации водорода и адсорбции кислорода в молекулярной форме, а также образованию H_2O_2 . Однако, для Au_nPd отмечена низкая селективность вследствие легкого образования воды. Увеличение содержания палладия приводит к уменьшению селективности при образовании H_2O_2 , а в случае высокого содержания палладия, как в случае $AuPd_7$ и к уменьшению активности. Таким образом, наиболее перспективными системами являются кластеры с низким содержанием палладия.

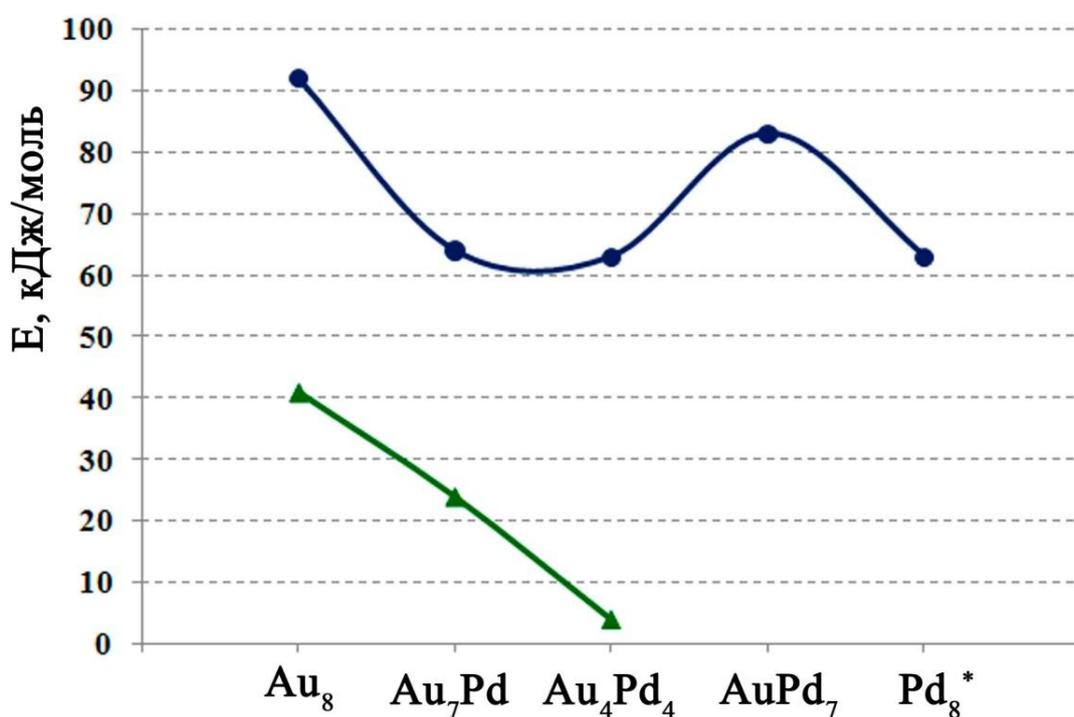


Рисунок 4.5. Зависимость энергии активации стадии **6** (—●—) и стадии **10** (—▲—) от состава кластера биметаллического. *В случае кластера Pd_8 реализуется стадия $H + OOH \rightarrow H_2O + O$.

В качестве моделей биметаллических кластеров с низким содержанием палладия рассмотрены кластеры Au_{19}Pd и Au_{31}Pd . Для Au_{19}Pd возможно три изомера, различающиеся расположением гетероатома в вершине ($\text{Au}_{19}\text{Pd}_1$), на ребре ($\text{Au}_{19}\text{Pd}_2$) или грани кластера ($\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$). В смешанных кластерах Au_{n-1}Pd координация ООН наиболее выгодна на атоме палладия. Взаимодействие ООН с кластерами Au_{n-1}Pd преимущественно осуществляется монодентантно, за счет образования связи $\text{Pd}-\text{O}$, за исключением $\text{Au}_{19}\text{Pd}_1$ и $\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$, в которых реализуется бидентантная координация ООН. Стоит отметить, что активность атомов золота в Au_{n-1}Pd по отношению к ООН возрастает (Таблица 4.2). Так, энергия связи ООН с ребром $\text{Au}_{19}\text{Pd}_1$ и $\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$ увеличивается на 90 и 36 кДж/моль по сравнению с Au_{20} .

Замещение низкокоординированного атома золота в Au_{20} атомом палладия способствует стадии образования H_2O_2 , так как энергия активации присоединения H к ООН в присутствии $\text{Au}_{19}\text{Pd}_1$ почти в два раза меньше, чем в случае Au_{20} (Рисунок 4.6) [515]. Снижение E_a обусловлено особой структурой переходного состояния с близким расположением $\text{H}_{(s)}$ и $\text{OON}_{(s)}$. Энергетический барьер стадии **10** значительно меньше энергии десорбции H_2O_2 (70 кДж/моль). Учет энтропийного фактора показал, что вследствие низкой энергии Гиббса активации диссоциации H_2O_2 (22 кДж/моль) и значительной энергии Гиббса десорбции H_2O_2 (31 кДж/моль) (Таблица 4.2) на вершине Au_{19}Pd будет происходить диссоциация H_2O_2 .

Кластер Au_{31}Pd в отличие от Au_{32} проявляет высокую активность в реакции $\text{H}+\text{OON}\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2$ вследствие образования устойчивого комплекса $\text{HAu}_{31}\text{PdOON}$ и низкой энергии активации (Рисунок 4.6). Энергетический барьер диссоциации пероксида водорода на Au_{31}Pd составил 21 кДж/моль, что значительно ниже энергии десорбции H_2O_2 . Однако, учитывая энтропийный фактор, можно сделать вывод, что в случае Au_{31}Pd процессы десорбции и диссоциации пероксида водорода являются конкурирующими, так как ΔG^\ddagger диссоциации H_2O_2 и ΔG^0 десорбции H_2O_2 практически совпадают.

Таким образом, для биметаллических кластеров Au_{n-1}Pd наблюдается уменьшение энергии активации стадии **6** от Au_7Pd к Au_{31}Pd , а также отсутствует зависимость энергии активации диссоциации H_2O_2 от размера кластера. Образованию H_2O_2 на биметаллических кластерах Au_{n-1}Pd способствует образование устойчивого интермедиата $\text{HAu}_{n-1}\text{PdOON}$, а также низкие значения энергии активации стадии **6**. Но малое отличие в ΔG^0 десорбции и ΔG^\ddagger диссоциации H_2O_2 является одной из причин низкой селективности рассмотренных Au_{n-1}Pd . Таким образом, замена атома золота на атом палладия приводит к увеличению активности кластера как в стадии **6**, так и в стадии **10**.

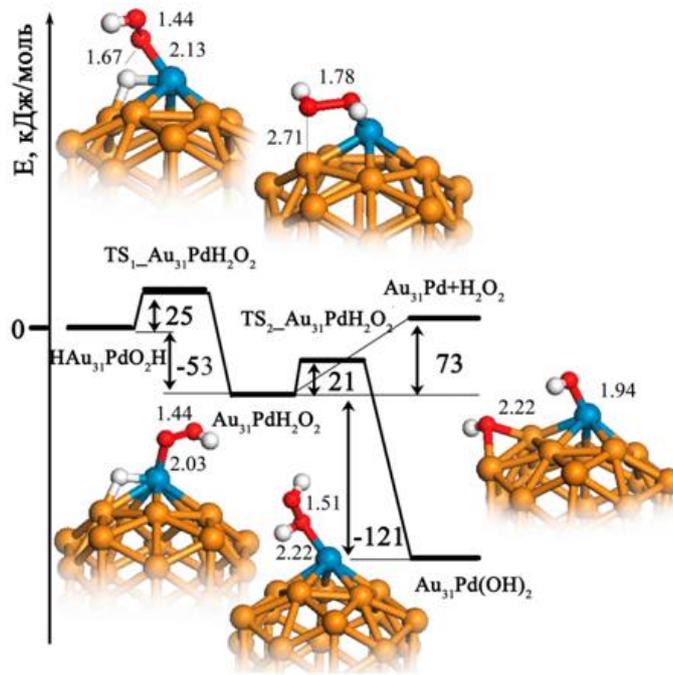
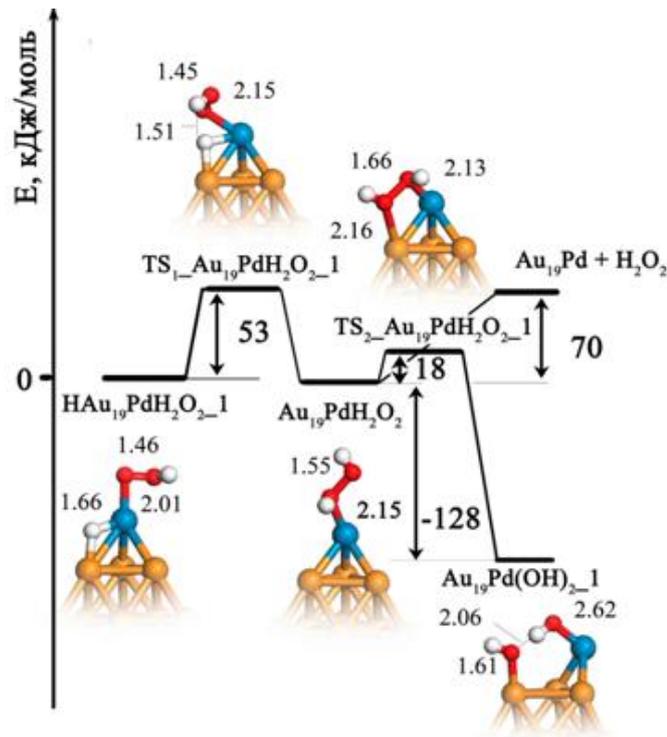


Рисунок 4.6. Энергетическая диаграмма образования и диссоциации H_2O_2 на вершине Au_{19}Pd и Au_{31}Pd . \bullet – Au, \bullet – Pd, \bullet – O, \bullet – H. Межатомные расстояния приведены в Å [515].

4.1.4. Анализ влияния строения активного центра кластеров золота и смешанных кластеров золота и палладия на стадии образования и диссоциации H_2O_2 . В предыдущей части рассматривалось протекание ключевых стадий образования H_2O_2 на атомах металла, образующих вершину кластера. Необходимо уточнить, как строение активного центра, а именно координационное окружение, влияет на протекание данных стадий реакции. В качестве моделей активного центра рассмотрены атомы золота, образующие ребра и грани Au_{20} и атомы палладия кластеров $\text{Au}_{19}\text{Pd}_2$, $\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$, в которых атомы палладия расположены на ребре и грани кластера [515].

Энергетические диаграммы, иллюстрирующие изменение энергии при образовании и диссоциации H_2O_2 на ребре и грани кластеров Au_{20} и Au_{19}Pd , а также структуры соответствующих интермедиатов и переходных состояний представлены на рисунках 4.7–4.9. В таблице 4.2 приведены значения энергии Гиббса активации и изменения энергии в стадиях **6** и **10**.

Миграция атома водорода к $\text{OOH}_{(s)}$, связанного с ребром кластера Au_{20} , имеет невысокий энергетический барьер (Рисунок 4.7). В переходном состоянии $\text{OOH}_{(s)}$ располагается по связи Au–Au параллельно ребру кластера, при этом каждый из атомов кислорода связан с атомами золота. Процесс диссоциации образовавшегося H_2O_2 , сопровождается искажением структуры кластера и разрывом связи Au–Au. Основываясь на расчете ΔG° десорбции H_2O_2 и ΔG^\ddagger его диссоциации (Таблица 4.2), можно сделать вывод, что десорбция более предпочтительна, чем диссоциация H_2O_2 .

В случае протекания реакции на грани кластера Au_{20} , миграция атома водорода осуществляется с преодолением низкого энергетического барьера (Рисунок 4.8). Найденное переходное состояние, соответствующее диссоциации H_2O_2 на H_2O и O , отвечает высокому значению энергии активации, 79 кДж/моль. На грани кластера Au_{20} десорбция H_2O_2 более предпочтительна, чем его диссоциация. Можно сделать вывод, что атомы золота, обладающие низким координационным числом, проявляют низкую активность в стадии **6** ввиду высокого значения E_a . Ключевой интермедиат характеризуется низкой стабильностью как с точки зрения ΔE , так и ΔG° . Низкие значения ΔG^0 десорбции H_2O_2 с различных центров кластера Au_{20} способствуют десорбции образовавшегося пероксида водорода. Это предположение согласуется с недавними экспериментальными данными [408], согласно которым наночастицы золота, нанесенные на углерод, обладают низкой активностью как в реакции образования H_2O_2 , так и H_2O .

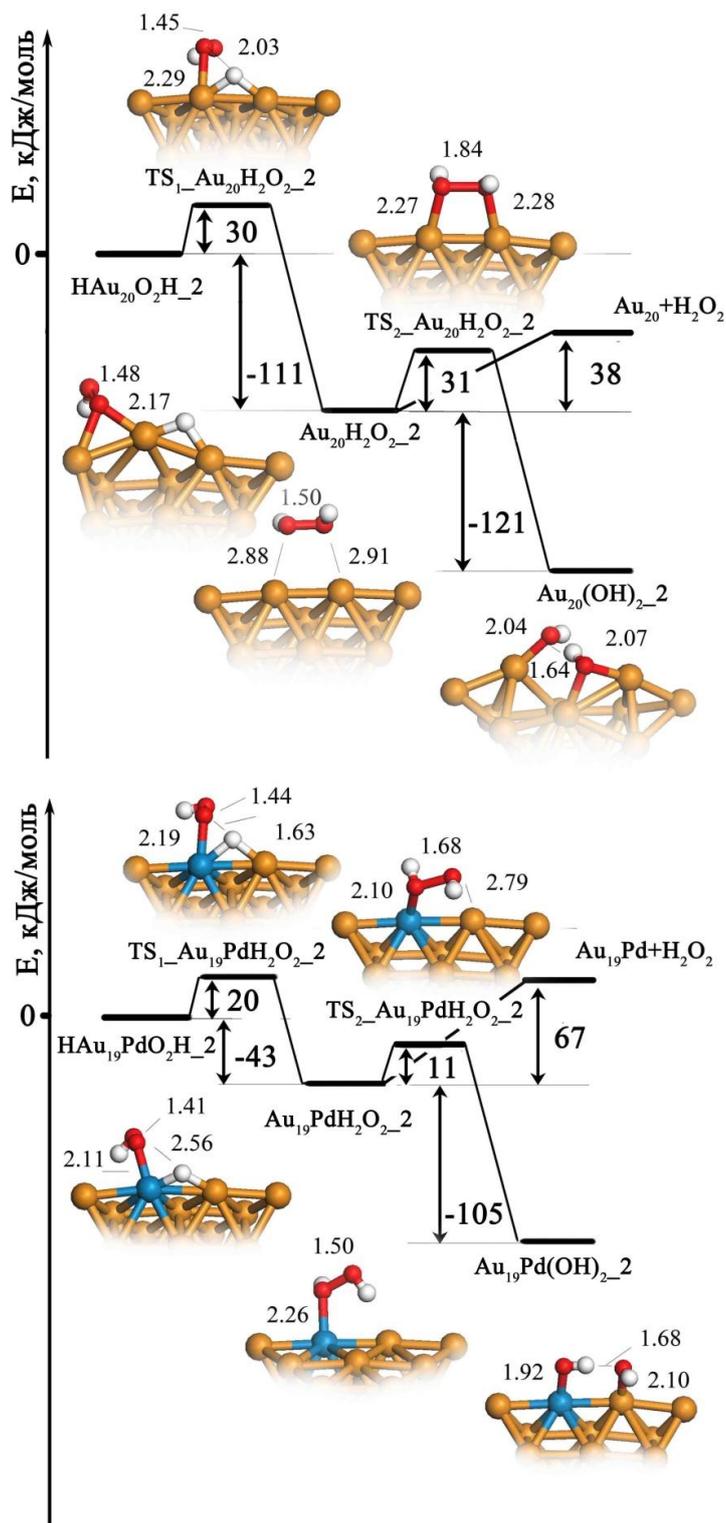


Рисунок 4.7. Энергетические диаграммы образования и диссоциации пероксида водорода на ребре кластера Au₂₀ и Au₁₉Pd₂. ● – Au, ● – Pd, ● – O, ● – H. Межатомные расстояния приведены в Å.

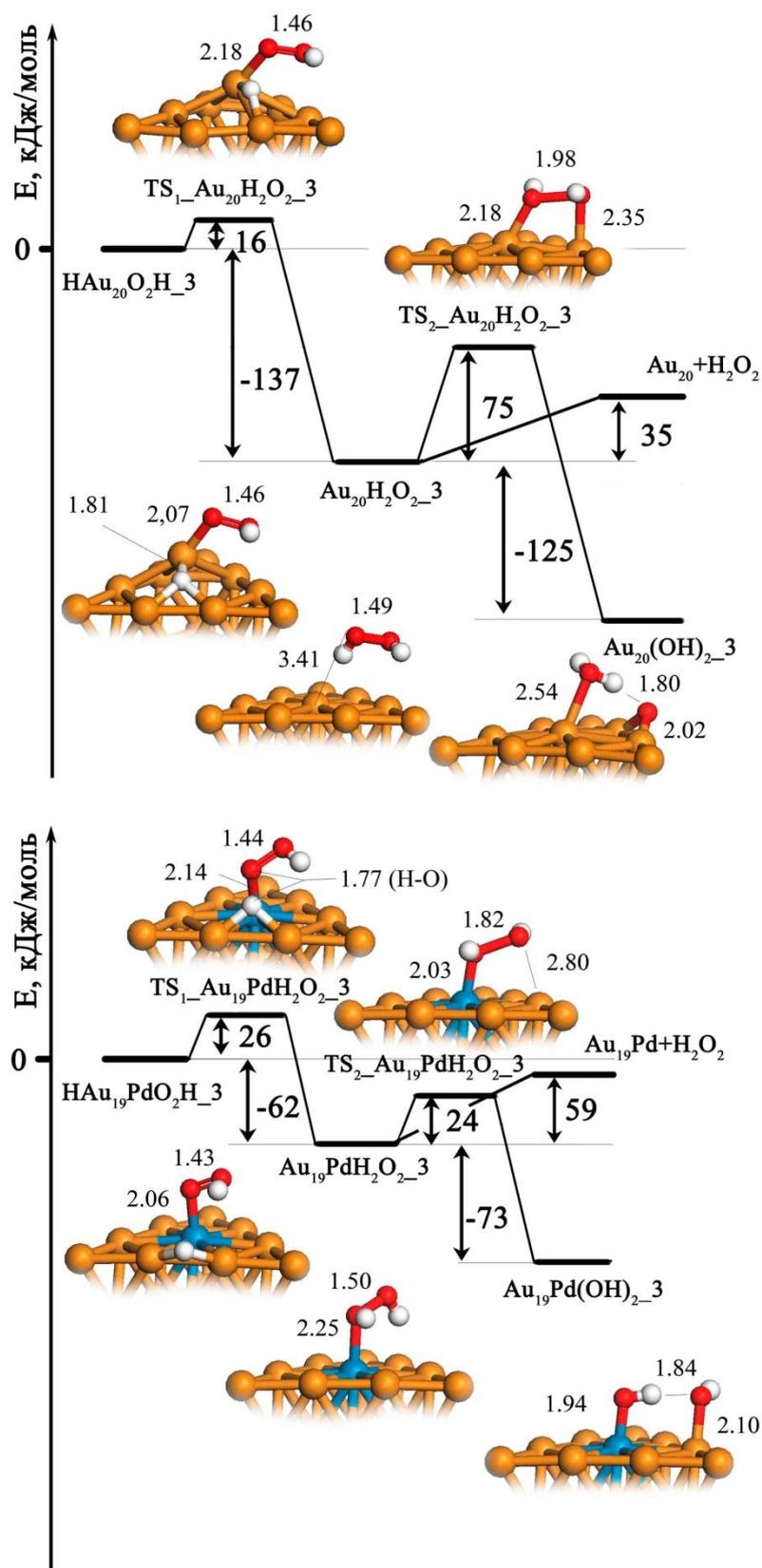


Рисунок 4.8. Энергетические диаграммы образования и диссоциации пероксида водорода на грани кластеров Au₂₀ и Au₁₉Pd₃. ● – Au, ● – Pd, ● – O, ● – H. Межатомные расстояния приведены в Å.

Рассмотрим стадии **6**, **7**, **10**, проходящие на ребре и грани Au₁₉Pd₁ и Au₁₉Pd₂. Энергия активации стадии **6** на Au₁₉Pd₂ на 10 кДж/моль ниже, чем на ребре кластера Au₂₀, и более, чем в два раза ниже, чем на вершине кластера Au₁₉Pd₁. Как и в случае рассмотренных ранее Au_{n-1}Pd, на Au₁₉Pd₂ энергетический барьер диссоциации H₂O₂ значительно ниже энергии, требуемой для десорбции H₂O₂. Расчет значений энергии Гиббса активации стадии **10** и энергии Гиббса десорбции подтверждают данный вывод.

В реакции на атоме Pd, расположенного на грани Au₁₉Pd₃, структура кластера в HАu₁₉PdO₂H₃ сохраняется. Энергетический барьер стадии **6** в случае Au₁₉Pd₃ на 10 кДж/моль выше, чем на грани Au₂₀. Кроме того, в отличие от HАu₂₀OOH₃, HАu₁₉PdO₂H₃ характеризуется высокой стабильностью. Атом палладия способствует снижению энергетического барьера диссоциации H₂O₂. Однако, учитывая влияние энтропийного фактора на рассмотренном центре Au₁₉Pd₃, реакция характеризуется высокой селективностью, так как ΔG^\ddagger диссоциации H₂O₂ превышает ΔG° десорбции H₂O₂.

Таким образом, замена атома золота на атом палладия в Au_n приводит к значительному изменению термодинамических и кинетических характеристик стадий образования и диссоциации H₂O₂ (Таблицы 4.1 и 4.2). Интермедиаты HАu₁₉PdOOH, в отличие от HАu₂₀OOH, характеризуются высокой стабильностью. Данный факт, а также низкое значение энергии активации миграции атома водорода к OOH способствуют активности Au₁₉Pd. С другой стороны, для некоторых Au_{n-1}Pd характерна активность в диссоциации H₂O₂, снижающей селективность вследствие дальнейшего образования H₂O. Только на атоме палладия, принадлежащем фрагменту (111) и обладающим максимальным координационным числом, процесс проходит активно и селективно. Следует отметить, что атом палладия в Au₁₉Pd₃, в отличие от Au₁₉Pd₁ и Au₁₉Pd₂ заряжен положительно. Это согласуется с экспериментальными данными, согласно которым положительно заряженные атомы палладия способствуют селективному образованию H₂O₂.

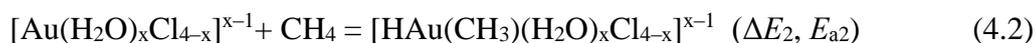
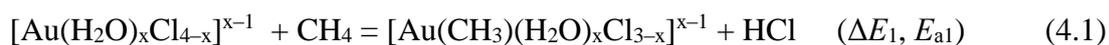
Полученные в разделе результаты подтверждают гипотезу о том, что центры, отвечающие за образование H₂O₂ и стадии снижения селективности, имеют различное строение и состав. При использовании смешанных золото-палладиевых частиц, содержащих фрагменты (111), можно замедлять стадию H₂O₂ → OH + OH.

4.2. Активация и функционализация метана соединениями золота

4.2.1. Постановка задачи. Как отмечалось в разделе 1.4, поиск каталитических систем функционализации алканов, в частности метана, представляет актуальную задачу. Большинство известных катализаторов, активирующих С–Н связь в метане, имеют те или иные недостатки [429, 430]. Экспериментально известные факты функционализации метана природными (комплекс Au–белок из бактерии *Micrococcus Luteus*) и химическими золотосодержащими соединениями золота (комплекс AuRut) до сих пор не получили удовлетворительного объяснения.

Настоящий раздел посвящен поиску соединения золота, способного активировать С–Н связь в молекуле метана. Среди возможных кандидатов рассмотрены экспериментально существующие комплексы золота (III), (I) или их аналоги, а также кластерные соединения.

4.2.2. Первая стадия взаимодействия метана с аквахлоридными комплексами $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Cl}_{4-x}]^{x-1}$ ($x=0, 1, 2$). На примере взаимодействия CH_4 с $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ проанализирована первая стадия активации метана, которая может проходить как электрофильное замещение или окислительное присоединение:



Для определения возможности взаимодействия метана с комплексами $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Cl}_{4-x}]^{x-1}$ рассчитаны изменения энергии и энергии активации в стадиях (4.1) и (4.2) на основе энергий исходных веществ, продуктов и переходных состояний [522].

Результаты квантово-химического моделирования стадий 4.1 и 4.2 на комплексе $[\text{AuCl}_4]^-$ приведены на энергетической диаграмме (Рисунок 4.9). На начальной стадии образуется слабосвязанный комплекс $[\text{AuCl}_4]^- - \text{CH}_4$. Продукт стадии 4.1, $[\text{AuCH}_3\text{Cl}_3]^-$, имеет плоскую структуру. Расстояние между атомом Au и атомом Cl в *транс*-положении по отношению к CH_3 -группе больше на 0.13 Å, чем длина двух других эквивалентных связей Au–Cl вследствие *транс*-влияния CH_3 -группы. Переходное состояние стадии 4.1 (TS_1) можно классифицировать как раннее, так как расстояние между углеродом и уходящим водородом незначительно увеличено по сравнению с длиной связи С–Н в метане (1.10 Å). Значительное взаимодействие Au–Н, следующее из достаточно короткого межатомного расстояния, указывает на существенную роль центрального атома в реализации переноса протона от CH_3 - на Cl -. После завершения образования молекулы HCl, она ориентируется Н-атомом к оставшемуся в составе комплекса Cl-лиганду за счет водородной связи, понижая энергию комплекса $[\text{AuCH}_3\text{Cl}_3]^- - \text{CH}_4$ на 59 кДж/моль.

При окислительном присоединении метана к $[\text{AuCl}_4]^-$ образуется комплекс $[\text{HAu}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3]^-$ с несимметричным расположением атомов Cl (Рисунок 4.9). Переходное состояние стадии 4.2 (TS_2) имеет схожее строение с продуктом и является поздним. Незначительная энергия активации обратной стадии свидетельствует о неустойчивости соединения $[\text{AuH}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4]^-$. Сравнивая два возможных механизма можно отметить, что электрофильное замещение имеет меньшую энергию активации, чем окислительное присоединение. Однако, реакция $[\text{AuCl}_4]^-$ с метаном не возможна в мягких условиях из-за высокой энергии активации. Отметим, что из соединений платины комплекс $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ является наименее активным катализатором H–D обмена алканов с растворителем [581].

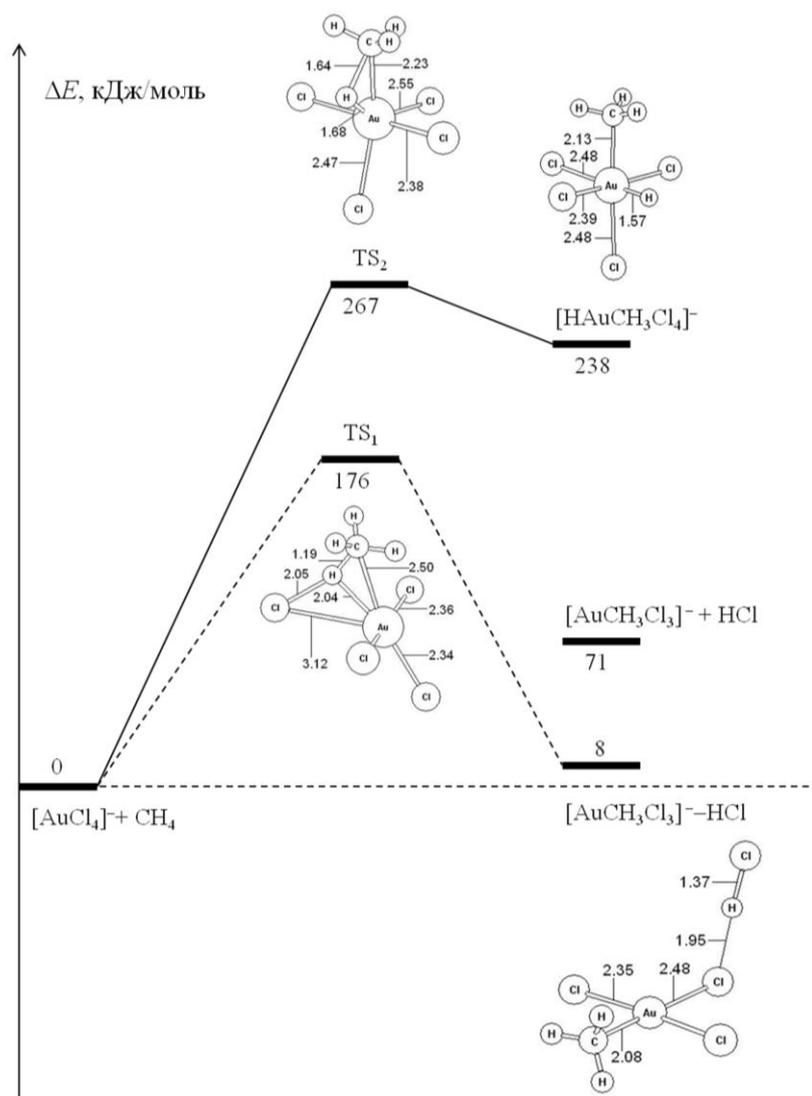


Рисунок 4.9. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии в стадиях 4.1 и 4.2 на $[\text{AuCl}_4]^-$, и структуры участников реакций.

Реакция метана с $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ имеет особенности, обусловленные несимметричной структурой исходного комплекса по сравнению с анионом $[\text{AuCl}_4]^-$. В зависимости от пространственного расположения метана относительно аква-лиганда возможно: *транс*-замещение или присоединение (пути 1А, 2А) или *цис*- замещение или присоединение (пути 1В, 2В). Результат сопоставления всех исследуемых путей реакции метана с $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ приведен на рисунке 4.10. Переходное состояние TS_3 имеет структуру аналогичную TS_1 . Путь реакции через TS_3 приводит к образованию стабильного $t\text{-AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$, в котором молекула HCl координирована двумя водородными связями с комплексом. При присоединении метана к $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ в *транс*-положение относительно H_2O -лиганда (путь 2А) образуется $t\text{-HAuCH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$, имеющий схожую с $[\text{AuH}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4]^-$ структуру. Величины межатомных расстояний в соответствующем переходном состоянии TS_4 указывает, что оно является поздним. Не смотря на то, что энергия активации взаимодействия метана с $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ по *транс*-пути для окислительного присоединения меньше, чем для электрофильного замещения, оба эти значения высокие, следовательно, атака метана в *транс*-позицию исследуемого комплекса относительно H_2O -лиганда не реализуется.

Структуры продуктов реакции путей 1В и 2В приведены на рисунке 4.10. Комплекс $c\text{-AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ комплекс имеет большую энергию, чем $t\text{-AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$. Переходное состояние пути 1В (TS_5) заметно отличается по своему строению от предыдущих TS – в нем уходящий атом хлора расположен между атомом водорода метанового лиганда и аква-лигандом. Релаксация TS_5 по координате реакции в направлении его образования выявила наличие промежуточного метанового комплекса $[\text{AuCl}_2(\text{OH})(\text{CH}_4)](\text{HCl})$, который по энергии менее стабилен, чем реагенты. Комплекс образуется путем вытеснения Cl лиганда во внешнюю сферу с одновременным переносом на него протона от аква-лиганда. Структура переходного состояния пути 2В аналогична TS_2 и TS_4 . Путь 2В на $\text{AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ имеет высокую энергию активации.

В целом можно отметить, что несмотря на меньшую стабильность продукта $c\text{-AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ *цис*-замещение CH_3 -группы на Cl -лиганд в комплексе $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ более выгодно, чем в анионе $[\text{AuCl}_4]^-$. Снижение энергии активации происходит благодаря образованию промежуточного комплекса. При изомеризации $c\text{-AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ в $t\text{-AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ реакция 4.1, реализуемая на $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, станет выгодной с точки зрения энергии.

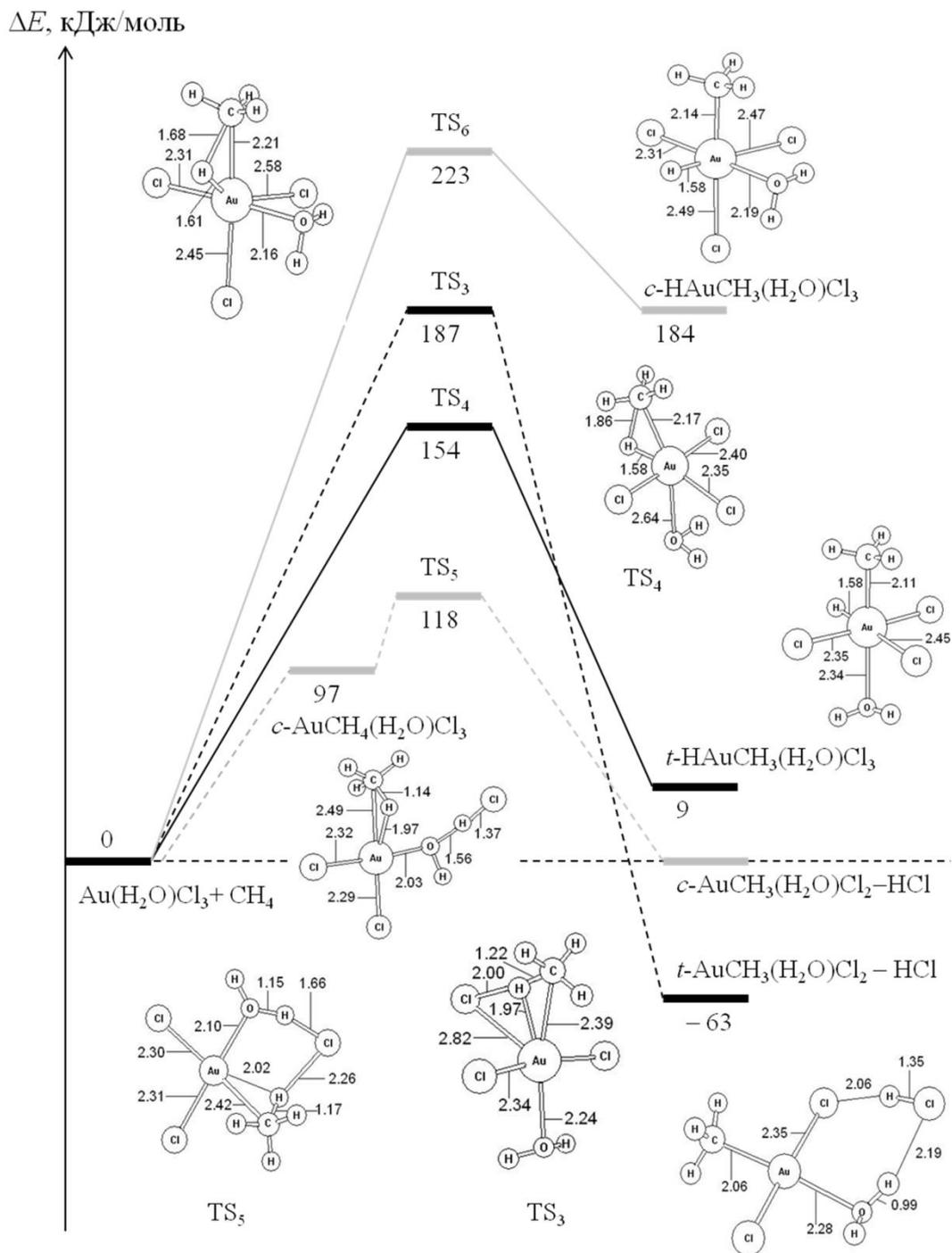


Рисунок 4.10. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии в стадии 4.1 путей *транс*- (---) и *цис*- (---) и стадии 4.2 путей *транс*- (-) и *цис*- (-) на $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, и структуры участников реакций.

Для диаквадихлоридного катионного комплекса $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ рассмотрено два изомера, различающиеся расположением H_2O : $t\text{-}[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ (H_2O напротив) и $c\text{-}[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ (H_2O рядом), последний из которых более стабильный. Так как в рассмотренных комплексах $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ электрофильное замещение Cl -лиганда на CH_3 -группу оказалось более предпочтительным, чем окислительное присоединение к золоту CH_3 - и H - лигандов, для реакции CH_4 с $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ рассмотрена только стадия 4.1. Изменение энергии при образовании $t\text{-}[\text{AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ и $c\text{-}[\text{AuCH}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ относительно энергии $t\text{-}[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ проиллюстрировано на рисунке 4.11.

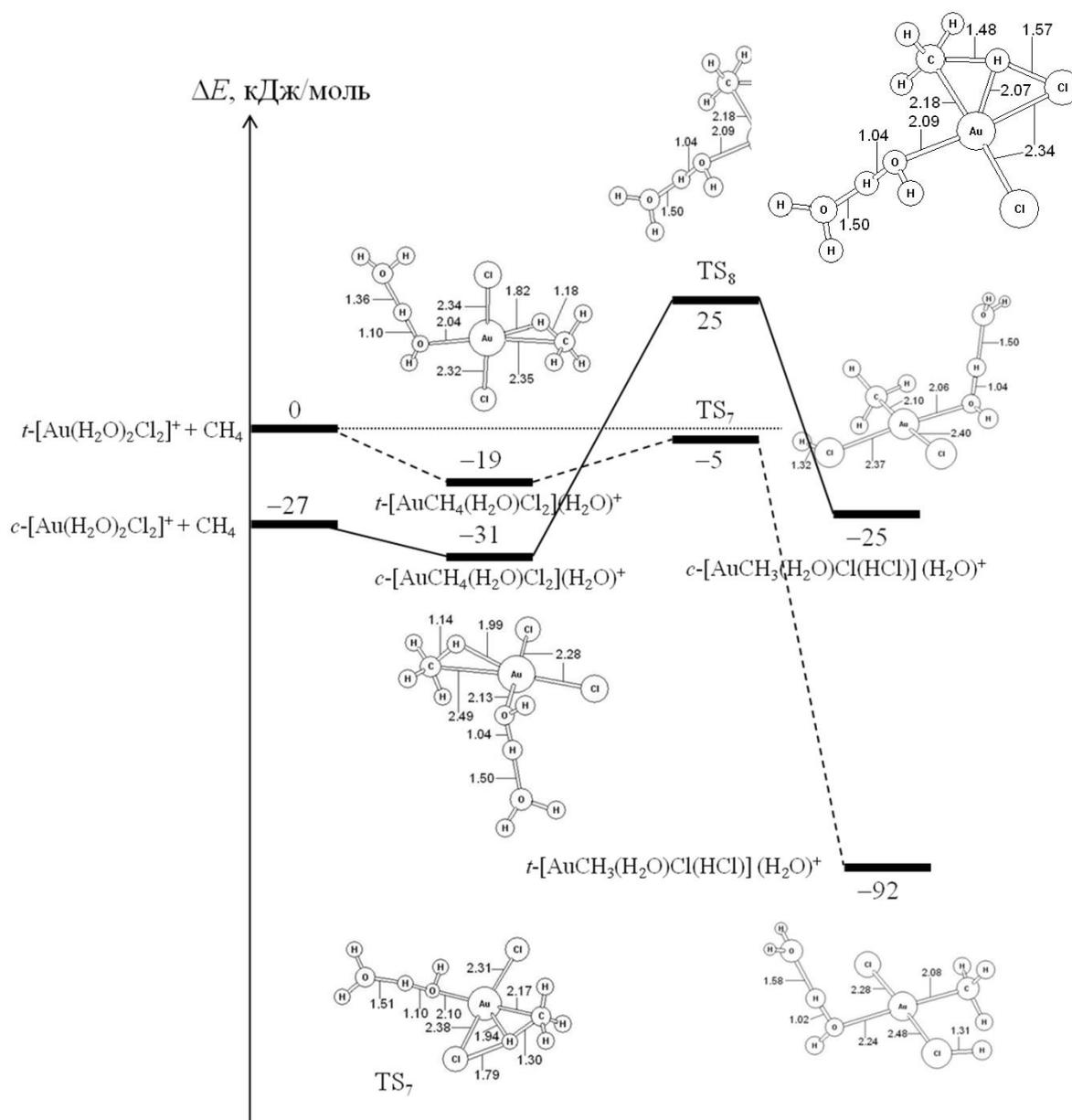


Рисунок 4.11. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии в стадии 4.1 для комплексов $t\text{-}[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ (---) и $c\text{-}[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ (—), а также структуры участников реакций.

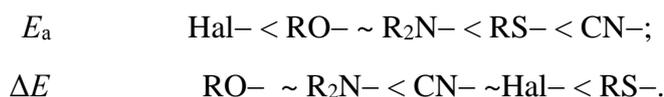
Переходные состояния стадии 4.1 (TS₇, TS₈) для t -[Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ и c -[Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ обладают строением в целом схожим с TS₁, TS₃, TS₅ с тем лишь отличием, что во внешнюю координационную сферу уходит H₂O, а не Cl–лиганда. В результате проведенной релаксации TS₇ и TS₈ по координате реакции в сторону исходных веществ найдены два метановых комплекса, в которых внешнесферная молекула воды координируется водородной связью с H₂O-лигандом в комплексе. Образование двух метановых комплексов [Au(CH₄)(H₂O)Cl₂](H₂O)⁺ из [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ и CH₄ выгодно с точки зрения энергии, но для изомера c -[Au(CH₄)(H₂O)Cl₂](H₂O)⁺ этот выигрыш минимален вследствие более длинного расстояния C–Au (Рисунок 4.11).

Следует отметить, что продукт стадии 4.1 t -[AuCH₃(H₂O)Cl(HCl)](H₂O)⁺ более стабилен по энергии, чем изомер *цис*- строения, хотя соотношение энергий исходных комплексов t -[Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ и c -[Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ было обратным. Это, по-видимому, возникает из-за замены Cl– на HCl–лиганд вследствие вытеснения молекулы воды во внешнюю сферу при образовании метанового комплекса, при котором протон акцептирует хлоридный лиганд. Таким образом, для [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ найден механизм, отличный от описанных выше случаев для [Au(H₂O)Cl₃] и [AuCl₄][–]. Невысокие значения энергии активации стадии 4.1 для t -[Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ и c -[Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ свидетельствуют о возможности реакции метана и [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ в мягких условиях. В отличие от [Au(H₂O)Cl₃] и [AuCl₄][–], более гладкий энергетический профиль для [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺ обусловлен термодинамической выгодностью образования метанового комплекса. Этому, очевидно, способствует увеличение электрофильных свойств центра, поскольку в ряду комплексов [AuCH₄Cl₃], c -[AuCH₄(OH)Cl₂](HCl), t -[AuCH₄(H₂O)Cl₂](H₂O)⁺, c -[AuCH₄(H₂O)Cl₂](H₂O)⁺ энергия связи Au–CH₄ закономерно растет и составляет 23 кДж/моль, 24 кДж/моль, 49 кДж/моль, 68 кДж/моль соответственно. В случае [AuCH₄(H₂O)Cl₃] во вторую координационную сферу вытесняется более прочно связанный Cl–лиганд, что и приводит к уменьшению устойчивости метанового комплекса.

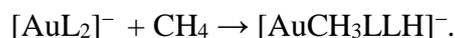
Таким образом, моделирование реакции метана с комплексами [Au(H₂O)_xCl_{4-x}]^{x-1} (x=0, 1, 2) показало, что для реализации этого процесса необходима предварительная активация C–H связи, реализуемая в промежуточных метановых комплексах [522]. Образованию метановых комплексов способствует положительный заряд комплекса и лиганды, слабо связанные с атомом комплексообразователя.

4.2.3. Влияние лиганда и заряда комплекса Au(III) на кинетические и термодинамические параметры его реакции с метаном. Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния лиганда на энергию активации и термодинамику стадии 4.1. Рассматривался ряд экспериментально существующих гомолептических комплексов золота (III) или их аналогов, которые условно можно разбить на три группы в зависимости от заряда: анионные, катионные и нейтральные [523, 579].

Для анионных комплексов $[\text{AuL}_4]^-$ строение переходных состояний и продуктов стадии 4.1 схоже с TS_1 и $[\text{AuCH}_3\text{Cl}_3]^-$. Рассчитанные значения E_a и ΔE для реакции метана с исследуемыми комплексами приведены в таблице 4.5. Как видно из таблицы, анионные комплексы золота (III) обладают значительной энергией активации независимо от лиганда. Для галоидных комплексов $[\text{AuX}_4]^-$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) характерны наименьшие E_a , но положительные значения ΔE . Слабая реакционная способность $[\text{AuH}_4]^-$ по отношению к метану связана с уменьшением электрофильных свойств комплексообразователя, окруженного четырьмя донорными лигандами. Цианидный комплекс также плохо реагирует с CH_4 , так как для образования продукта необходимо разрушить прочную π -электронную систему, расположенную перпендикулярно плоскости комплекса. Комплексы, содержащие монодентантные кислородсодержащие лиганды (OH^- , CH_3O^-), имеют отрицательные значения ΔE из-за дополнительной стабилизации продуктов водородными связями. На основе полученных данных значений для $[\text{AuL}_4]^-$ можно расположить лиганды в порядке увеличения энергии активации и изменения энергии в стадии 4.1:



Анионные комплексы золота (III) с хелатными лигандами ($\text{O}(\text{CO})_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)\text{S}$) взаимодействуют с метаном с разрывом одного из лигандов:



Рассчитанные энергии активации для анионных комплексов золота с бидентантными лигандами не сильно отличаются от значений, полученных для комплексов с монодентантными лигандами. Продукт $[\text{AuCH}_3\text{LLH}]^-$ не стабилизирован дополнительными водородными связями, следовательно ΔE для $[\text{AuL}_2]^-$ увеличиваются по сравнению с $[\text{AuL}_4]^-$. Таким образом, рассмотренные анионные комплексы золота не способны активировать C–H связь метана в мягких условиях.

Таблица 4.5. Рассчитанные значения энергии активации (E_a) и изменения энергии (ΔE) (кДж/моль) в стадии 4.1 для комплексов и соединений золота.

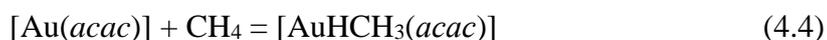
комплекс	E_a	ΔE
$[\text{AuCl}_4]^-$	177	68
$[\text{AuBr}_4]^-$	170	43
$[\text{AuI}_4]^-$	164	100
$[\text{AuH}_4]^-$	248	70
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	272	31
$[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$	185	-47
$[\text{Au}(\text{OCH}_3)_4]^-$	168	-49
$[\text{Au}(\text{O}(\text{CO})_2\text{O})_2]^-$	185	34
$[\text{Au}(\text{NH}_2)_4]^-$	189	-20
$[\text{Au}(\text{SH})_4]^-$	211	70
$[\text{Au}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2]^-$	210	101
$[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$	185	-16
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$	195	-56
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}-\text{NH}_2)_2]^+$	178	89
$[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$	54	-128
$[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$	44	-3

Реакция активации метана нейтральными комплексами золота рассматривалась на примере Au_2Cl_6 . Высокое значение энергии активации стадии 4.1 согласуется с известным фактом растворения Au_2Cl_6 в алканах без каких-либо химических превращений. Одним из рассмотренных катионных соединений золота (III) является 1,2-дителиольный комплекс $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}-\text{NH}_2)_2]^+$. Реакция его с метаном характеризуется меньшим (на 6 ккал/моль) по сравнению с анионными серосодержащими комплексами энергетическим барьером, но все-таки достаточно высоким для возможности протекания реакции в обычных условиях. Диформиатный комплекс золота(III) ($[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$) реагирует с метаном с низким энергетическим барьером и значительным выигрышем в энергии. Предположительно, реакция метана с комплексом $[\text{Au}(\text{O}_2\text{C}-\text{H})_2]^+$ идет через стадию образования метанового комплекса, который не удалось локализовать из-за пологой поверхности потенциальной энергии.

4.2.4. Взаимодействие метана с Au^I(*acac*), Au^{III}(*acac*)²⁺ и Au–рутин. Напомним, окисление метана до метанола наблюдалось в присутствии протеинового комплекса золота из бактерии *Micrococcus luteus* [444]. Известна и химическая система функционализации метана на основе комплекса Au–рутин (AuRut) [41, 580]. Для установления механизма взаимодействия метана с комплексом AuRut проведено квантово-химическое моделирование этой реакции. На начальном этапе комплекс AuRut моделировали ацетилацетонатным комплексом золота (I) (Au(*acac*)), содержащий схожий с AuRut фрагмент –O–Au–O– [524]. Для Au(*acac*) возможно присоединение CH₄ с сохранением координации металла



или окислительное присоединение с увеличением координации золота до четырех:



Образование продукта реакции 4.3 (P₁) (Рисунок 4.12) термодинамически выгодно. Высокая стабильность соединения обусловлена с одной стороны взаимодействием гидроксильного водорода с кислородом и ауофильным Au–H взаимодействием с другой стороны. Переходное состояние, соответствующее данной реакции, можно классифицировать как раннее; его энергия соответствует низкой энергии активации. Продукт реакции 4.4, P₂, образуется присоединением CH₃– и H– групп к центральному иону. Отсутствие дополнительного O–H взаимодействия в P₂ является причиной его меньшей стабильности по сравнению с P₁. Переходное состояние, отвечающее реакции 4.4, в отличие от TS₁ является поздним. Релаксация TS₁ и TS₂ в сторону исходных веществ показала, что во всех исследуемых случаях реакция взаимодействия метана с [Au(*acac*)] идет через стадию образования метанового комплекса. С учетом образования метановых комплексов, энергии активации реакций 4.3 и 4.4 составляют 56 и 42 кДж/моль соответственно. Таким образом, с термодинамической точки зрения наиболее выгодной является реакция с сохранением координации золота, данная реакция имеет и невысокую энергию активации. Полученный вывод сохраняется для комплексов [AuH₂O(*acac*)] и [Au(H₂O)₂(*acac*)], которые также взаимодействуют с CH₄ по механизму 4.3 с вытеснением H₂O во вторую координационную сферу. Моделирование реакции взаимодействия CH₄ с [Au(*acac*)]₂⁺ показало, что реакция имеет положительное значение ΔE (22 кДж/моль) и высокую энергию активации, равную 164 кДж/моль. Следовательно, [Au(*acac*)]₂⁺ будет обладать низкой реакционной способностью по отношению к CH₄.

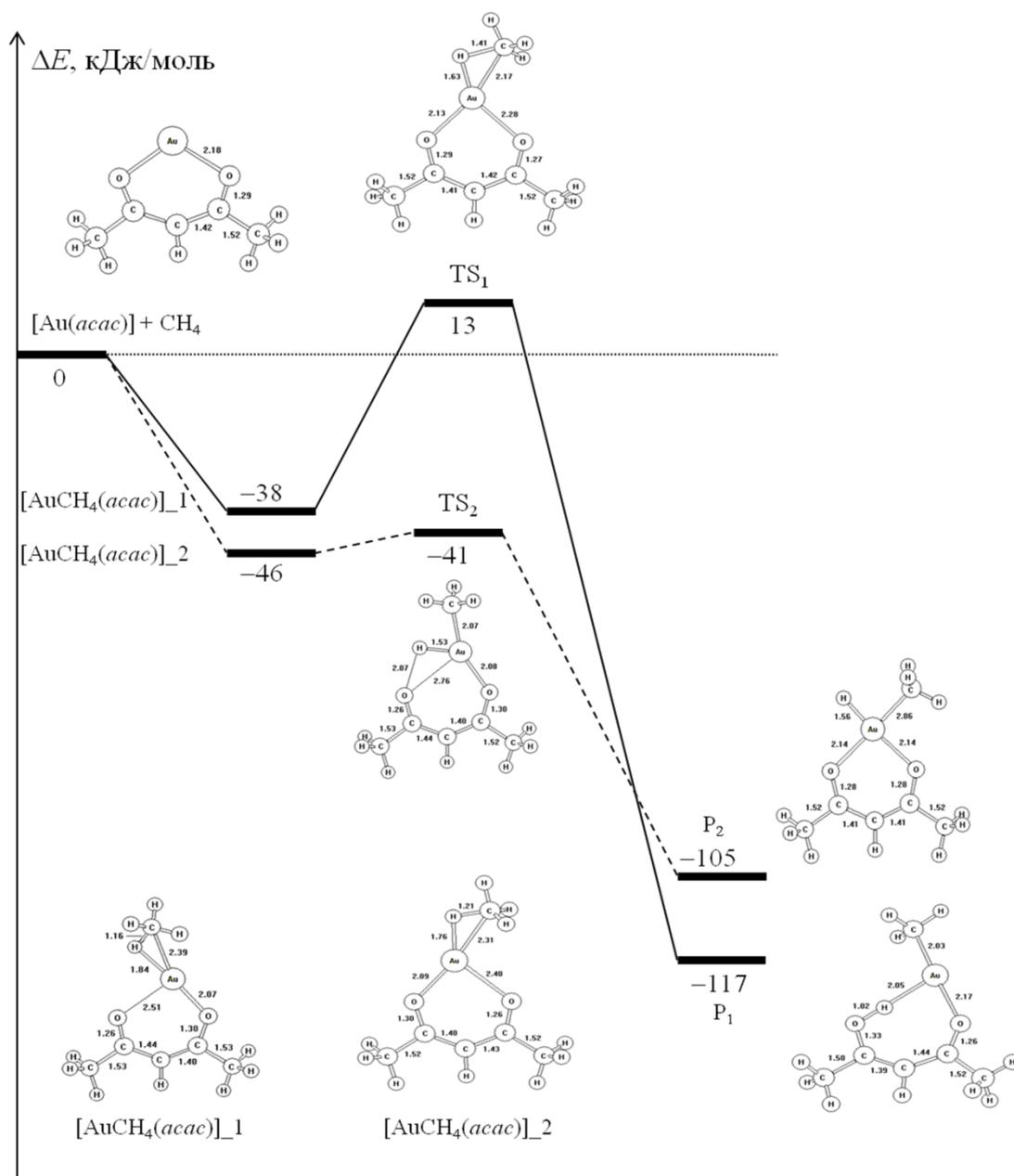
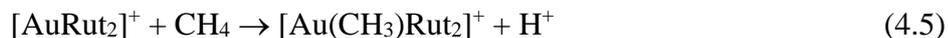


Рисунок 4.12. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии в стадиях 4.3(–) и 4.4(–) для $\text{Au}(\text{acac})$, а также структуры участников реакций.

Золото образует комплексы с рутином, состав и строение которых точно не установлено; предположительно комплекс образуется с участием трехвалентного золота [445]. Проведено моделирование реакции метана с комплексом Au^{III}–Rut, структура которого представлена на рисунке 4.13. Основываясь на полученных в разделах 4.2.2 и 4.2.3 данных о механизме взаимодействия комплексов золота (III) с метаном, для [AuRut₂]⁺ рассмотрена реакция:



По данным расчета, реакция 4.5 сопровождается уменьшением энергии на 48 кДж/моль, и можно ожидать невысокую энергию активации. Но переходные состояния в подобных многоэлектронных системах трудно локализовать. На основе полученных данных для Au(*acac*) и [AuRut₂]⁺ можно предложить, что при сопряженном окислении метана до метанола в присутствии комплекса Au–рутин первая стадия активации CH₄ реализуется по реакции 4.3.

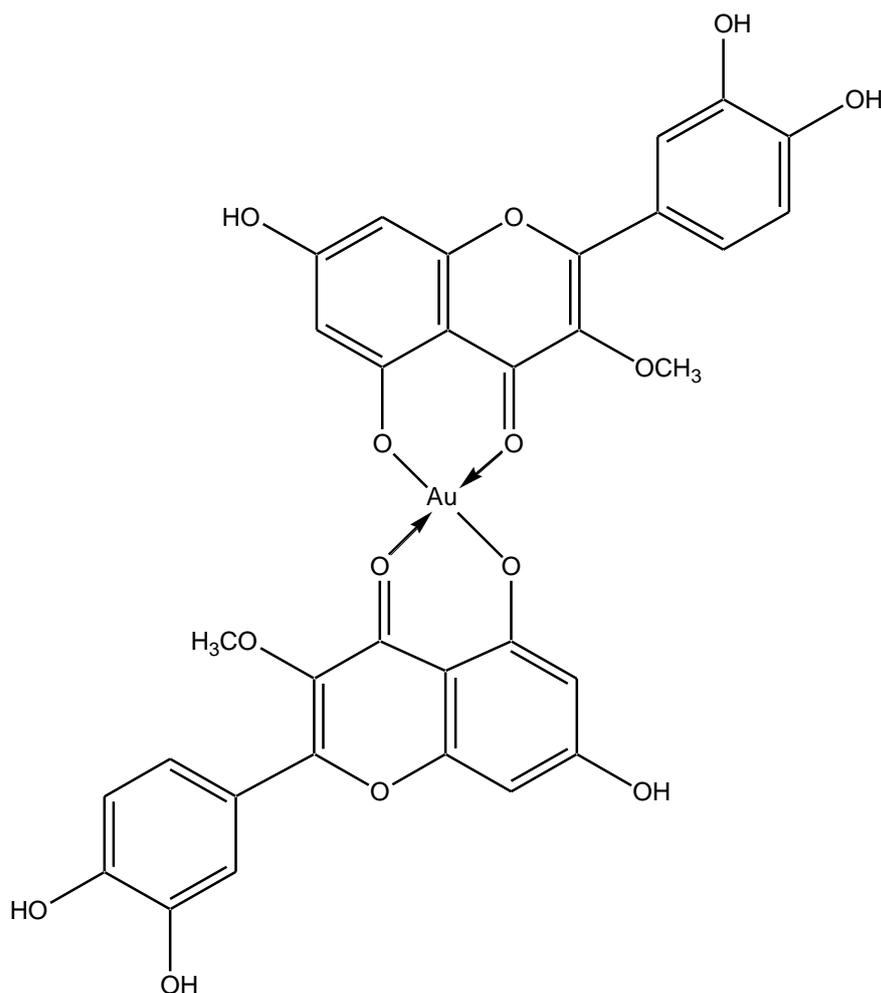
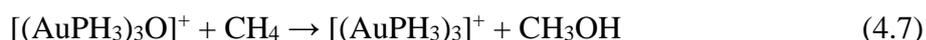


Рисунок 4.13. Структура комплекса [AuRut₂]⁺.

4.2.5. Взаимодействие метана с кластерными соединениями золота на примере $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{20}$, $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ и Au_{20} . К настоящему времени известно большое количество кластерных соединений золота [6, 17, 25, 34-36, 130, 160, 161]. Обширный класс соединений представлен кластерами, стабилизированными лигандами $\text{Au}_n(\text{SR})_m$. Взаимодействие CH_4 с подобными кластерами было рассмотрено на примере $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{20}$. Кластер имеет ядро Au_8 (два соединенных тетраэдра), а оболочка образована двумя димерными $-\text{RS}-(\text{Au}-\text{SR})_2-$ и двумя тримерными фрагментами $-\text{RS}-(\text{Au}-\text{SR})_3-$. Присоединение к нему CH_4 с разрывом прочного «скрепочного» фрагмента $\text{Au}-\text{S}$ требует дополнительно энергии 70 кДж/моль, что не удивительно, так как $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ характеризуются прочной связью металл-лиганд.

Менее прочное взаимодействие между лигандом и ядром кластера характерно для фосфин-содержащих кластеров $[\text{Au}_n(\text{PR}_3)_m\text{X}_y]$ ($\text{X}=\text{CNR}, \text{SR}, \text{Cl}$) [133]. Примером такого соединения является золотосодержащая соль оксония $[(\text{AuL}_3)_3\text{O}]^+$ ($\text{L}=\text{PR}_3$), катион Несмеянова [152]. Для взаимодействия метана с катионом Несмеянова $[(\text{AuPR}_3)_3\text{O}]^+$ рассмотрены следующие случаи:



Реакция 4.6, соответствующая образованию карбенового комплекса, не выгодна по энергии на 31 кДж/моль. Одностадийное окисление CH_4 до CH_3OH по реакции 4.7 термодинамически выгодно ($\Delta E = -22$ кДж/моль) вследствие уменьшения общей энергии продуктов в результате их взаимодействия. Однако, рассчитанная энергия активации реакции 4.7 достаточно высокая, 271 кДж/моль. Таким образом, $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$ будет реагировать с CH_4 крайне медленно.

С тетраэдрическим кластером Au_{20} , метан образует слабосвязанный комплекс $\text{Au}_{20}\text{CH}_4$ (раздел 3.3.2). Разрыв $\text{C}-\text{H}$ связи на атоме золота, образующего вершину кластера, требует дополнительной энергии и преодоления высокого энергетического барьера. Но ситуация изменяется в присутствии адсорбированного на кластере кислорода (Рисунок 4.14). При координации CH_4 на вершине или ребре Au_{20}O образуется метановый комплекс, затем через невысокие энергетические барьеры кислород встраивается по связи $\text{C}-\text{H}$, образуя основной продукт CH_3OH . Возможно, подобный механизм реализуется при сопряженном окислении метана в биомимической системе $\text{Au}(\text{рутин})/\text{CH}_4/\text{NADH}/\text{O}_2/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ [445].

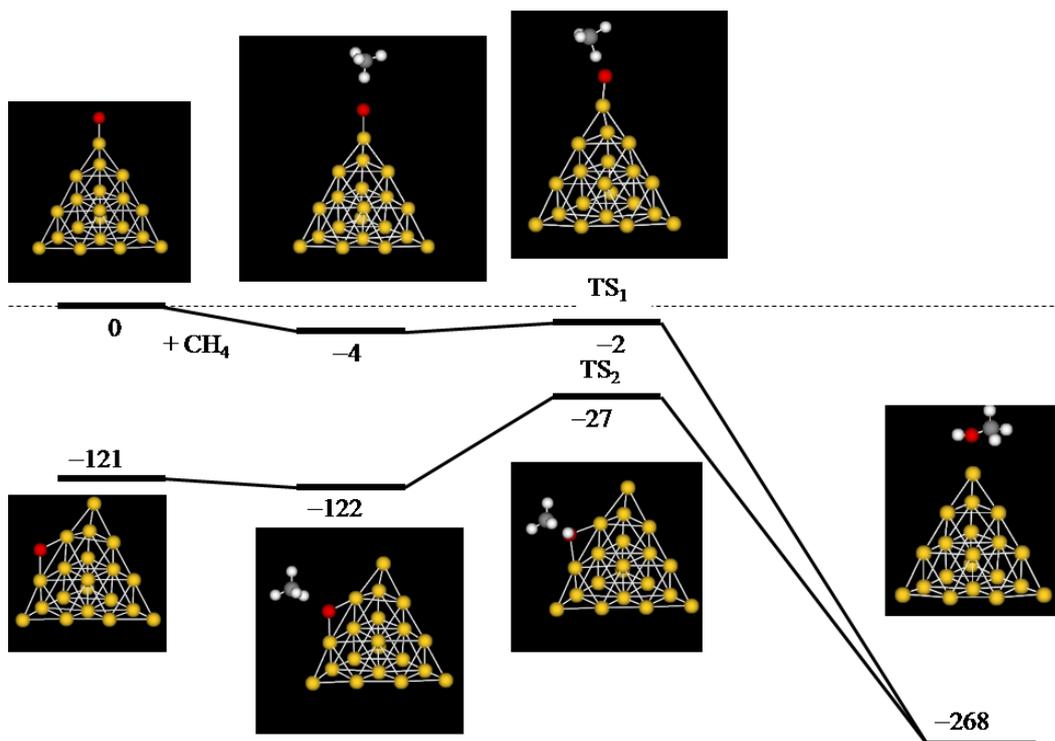
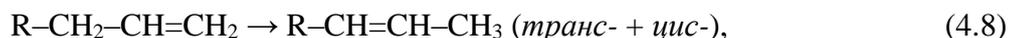


Рисунок 4.14. Энергетическая диаграмма окисления CH_4 на Au_{20}O .

4.3. Золото как катализатор миграции двойной связи в алкенах

4.3.1. Постановка задачи. В данном разделе проведено моделирование изомеризации бутена и аллилбензола ($\text{Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) на различных моделях частиц золота. Миграция водорода в непредельном углеводороде,



согласно классификации Вудворда – Гофмана, представляет собой [1,3]–сигматропный сдвиг [451]. Самопроизвольно реакция не проходит ввиду высоких энергетических барьеров. В присутствии $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется изомеризация аллилбензола в β -метилстирол [457], причем количество образующегося транс- изомера зависит от размера частиц золота. Для установления механизма изомеризации двойной связи в алкенах проведено моделирование данной реакции на примере образования бутена-2 из бутена-1 [583] и β -метилстирола из аллилбензола [508, 585]. В качестве простейшего активного центра катализатора рассмотрен предельный случай – атом золота, обладающий наибольшей координационной ненасыщенностью. На примере изомеризации аллилбензола рассмотрено влияние заряда атома золота на кинетические и термодинамические величины процесса. Конкретная цель раздела заключалась в установлении причины, приводящей к избыточному образованию транс-изомера, а также природы активных центров золотосодержащих катализаторов в изомеризации алкенов.

4.3.2. Изомеризация бутена-1 в присутствии атома золота. Бутен является простейшим линейным углеводородом, способным к изомеризации. В то же время изомеризация $n\text{-C}_4\text{H}_8$ представляет практический интерес, поскольку эта реакция используется в промышленности при получении мономеров для синтетических каучуков – бутадиена и изопрена [582]. На первом шаге исследования были рассчитаны структуры возможных конформеров бутена-1 [583]. Гош-конформация, R_1 , отвечает минимальному значению энергии. Оптимизация продуктов изомеризации транс- и цис- бутена-2 (P_1 и P_2) показала, что P_1 на 5 кДж/моль стабильнее, чем P_2 . Рассчитанная стандартная энергия Гиббса превращения бутена-1 в цис-бутен-2, равна -12 кДж/моль, что с учетом ошибки метода согласуется с экспериментальным значением, равным -6 кДж/моль [584].

В переходных состояниях TS_1 и TS_2 , соответствующих превращениям $R_1 \rightarrow P_1$ и $R_2 \rightarrow P_2$ атом Н одновременно связан со всеми атомами аллильной системы (рис. 4.15). Они имеют бирадикальный характер, так как переносимый атом водорода образует прочную связь с «расположенным на пути» атомом С.

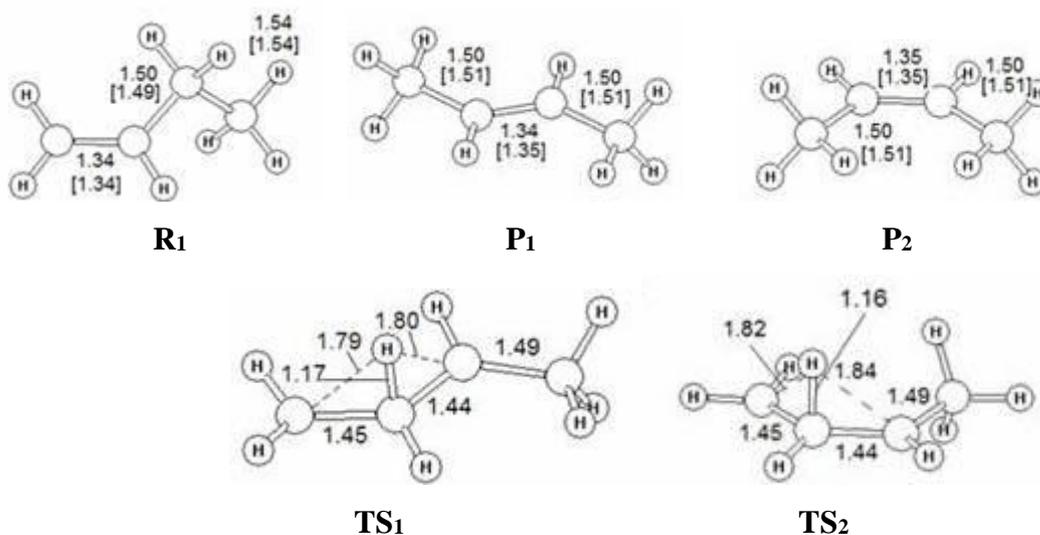


Рисунок 4.15. Оптимизированные структуры бутена-1 (R_1), транс- (P_1) и цис-бутена-2 (P_2), переходные состояния $R_1 \rightarrow P_1$ (TS_1), $R_2 \rightarrow P_2$ (TS_2). Экспериментальные данные [584] даны в квадратных скобках.

Рассчитанные значения энергий активации превращения бутена-1 в бутен-2 имеют высокие значения (276 и 266 для P_1 и P_2 , соответственно), что согласуется с известным фактом взаимного превращения бутена-1 и бутена-2 без катализатора только при температурах порядка 600 °С [586].

Далее проведено моделирование изомеризации бутена в присутствии атома золота. Атом золота с C_4H_8 образует комплексы различного строения (I_4 – I_{11} , Рисунок 4.16), среди которых наиболее стабильным является несимметричный π -комплекс I_4 . Линейные σ -комплексы (I_6 , I_7) являются слабосвязанными, несмотря на короткое расстояние Au–H. Примечательно, что симметричный π -комплекс образуется только в случае бутена-2 (I_9 , I_{10}), тогда как для бутена-1 симметричной структуры не реализуется. Подобный результат известен для комплексов атома золота с этиленом и пропиленом [363]: симметричные π -комплексы по концевой связи алкенов образуют только димеры золота.

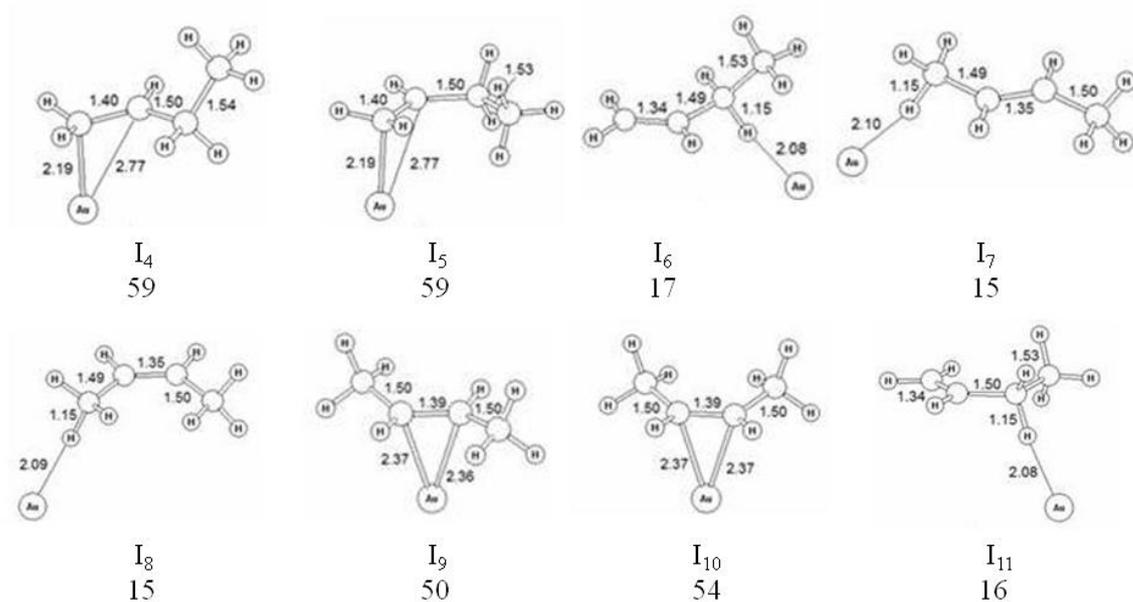


Рисунок 4.16. Структуры комплексов атома золота с C_4H_8 -1 и C_4H_8 -2 и значение энергии связи Au– C_4H_8 , кДж/моль. Геометрические параметры приведены в ангстремах.

Рассмотрим изомеризацию бутена из комплекса I_4 . Через переходное состояние TS_3 (Рисунок 4.17) комплекс I_4 переходит в углерод-центрированный радикал I_{12} , в котором водород координируется по второму атому углерода. Данный процесс соответствует высокой энергии активации. Следующая стадия представляет собой миграцию водорода на атом C_1 с образованием двойной связи C_2-C_3 и комплекса $Au-CH_3-CH=CH-CH_3$ (*транс*) (I_7). При изучении изомеризации бутена-1 в *цис*-бутен-2 принципиальных отличий от *транс*-аналога не нашлось. Энергии промежуточных радикалов I_{13} и переходных состояний (TS_5 , TS_6) близки к энергии *транс*-аналогов (значения на рисунке 4.17 указаны в скобках).

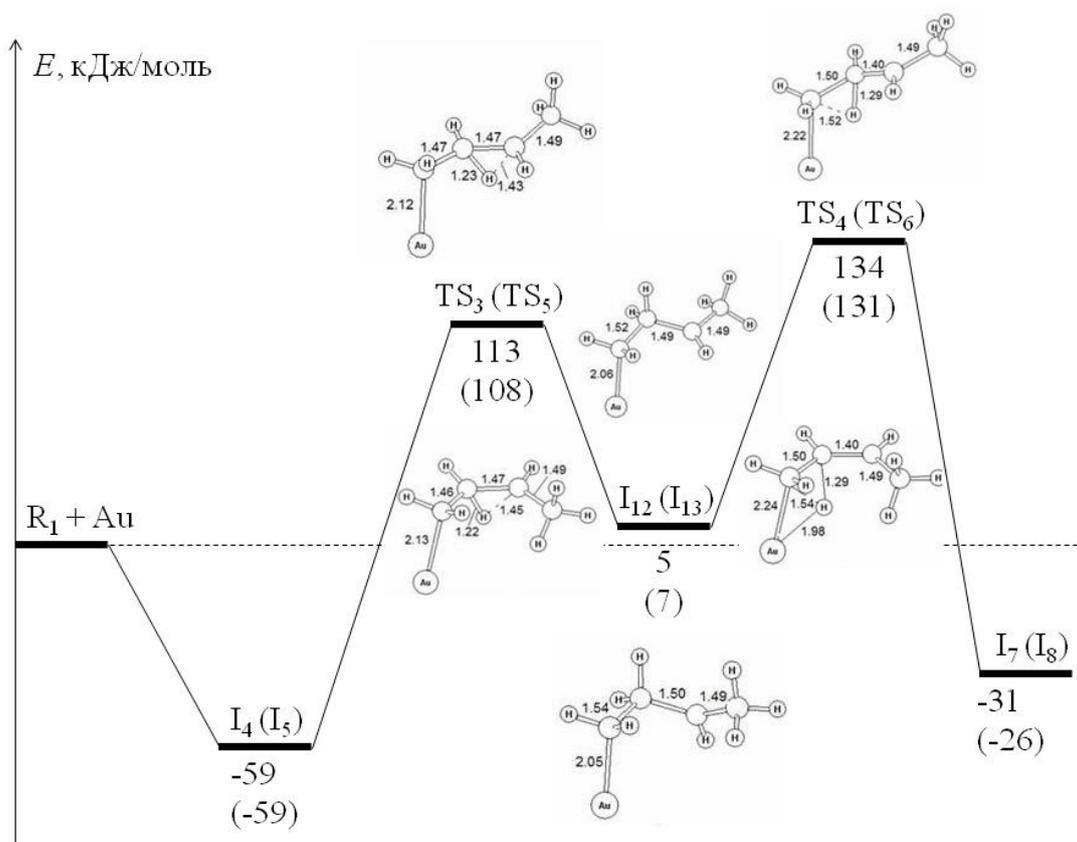


Рисунок 4.17. Энергетическая диаграмма и структуры переходных состояний и интермедиатов изомеризации C_4H_8-1 в присутствии атома Au (негидридный путь). Относительные значения энергии для *транс*-бутена-2 приведены жирным шрифтом, для *цис*-бутена-2 значения энергии указаны в скобках.

Таким образом, механизм изомеризации бутена в присутствии атома золота без образования Au–H является неблагоприятным. Промежуточные радикальные интермедиаты образуются и превращаются в продукты с высокими энергиями активации для целевых реакций, и поэтому будут обладать большими временами существования. С учетом бимолекулярных процессов за счет легкости присоединения радикалов по кратным связям это приведет к образованию разнообразных побочных продуктов, в целом процесс будет характеризоваться низкой селективностью.

Был рассмотрен альтернативный механизм изомеризация бутена–1 с участием атома золота с образованием золотогидридного комплекса на промежуточной стадии (гидридный путь). Комплекс I₄ через переходное состояние TS₇ переходит в π–золотогидридный комплекс I₁₄, в котором фрагмент AuH связан с терминальной двойной связью (Рисунок 4.18). В этом случае энергия активации имеет высокое значение. Был найден другой путь образования I₁₄ через TS₁₃ с существенно меньшей энергией активации. Дальнейшая изомеризация I₁₄ в симметричный I₁₅ сопровождается небольшим выигрышем в энергии и осуществляется с низкой энергией активации. Дальнейший разрыв связи Au–H в I₁₅ и образование I₉ (*транс*–продукта) происходит через TS₉, соответствующее значительной энергии активации. Было найдено TS₁₄, соответствующее стадии I₁₅ → *транс*–бутен–2. Этот путь характеризуется существенно меньшей энергией активации. Аналогично проходит изомеризация бутена–1 в *цис*–бутен–2 через образование промежуточного золотогидридного комплекса. Для образования *цис*–изомера также были найдены низколежащие переходные состояния TS₁₅ и TS₁₆. Данные переходные состояния (TS₁₃, TS₁₄, TS₁₅ и TS₁₆) характеризуются низкой мнимой частотой колебания, малой кривизной поверхности вблизи седловой точки и слабой связью фрагмента AuH с радикалом C₄H₈*.

Таким образом, на основе проведенных расчетов можно предположить, что золото будет эффективным катализатором изомеризации бутена–1 в бутен–2, протекающей в несколько стадий через образование золотогидридных комплексов. Значительных отличий в термодинамических и кинетических характеристиках стадий, приводящих к образованию *цис*– и *транс*–бутена–2 не найдено.

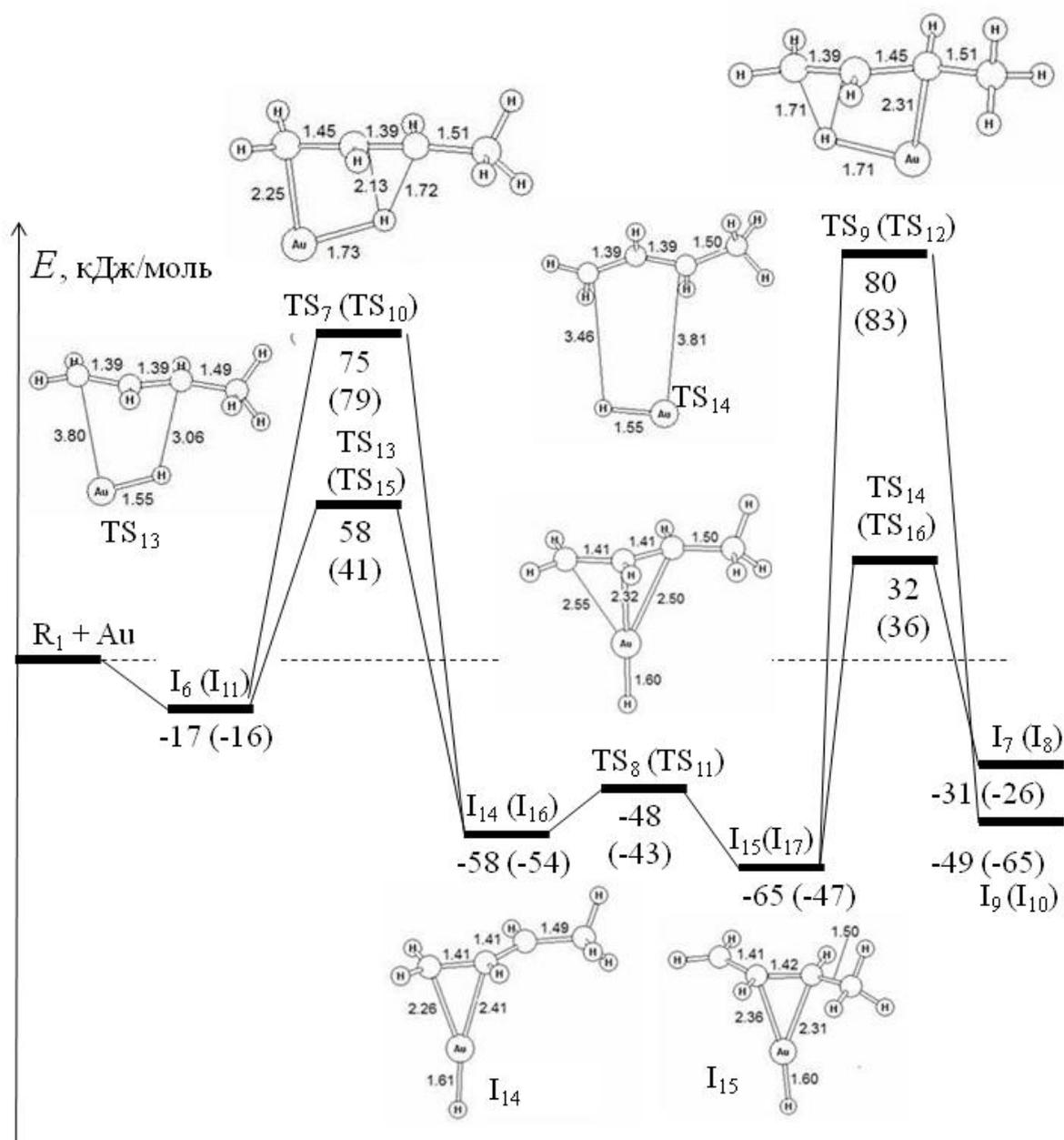
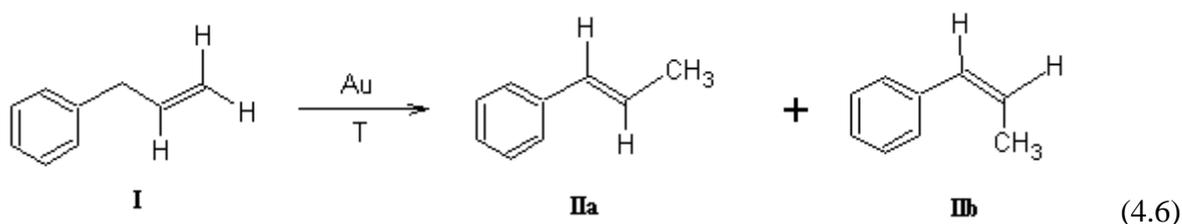


Рисунок 4.18. Энергетическая диаграмма и структуры переходных состояний и интермедиатов изомеризации C_4H_8-1 в присутствии атома Au (гидридный путь). Относительные значения энергии для *транс*-бутена-2 приведены жирным шрифтом, для *цис*-бутена-2 значения энергии указаны в скобках.

4.3.3. Аллильная изомеризация аллилбензола в присутствии Au и Au_n.

Иммобилизованные наночастицы золота являются эффективными катализаторами миграции двойной связи (аллильной изомеризации) в аллилбензоле [457, 560]:



I – аллилбензол, **IIa** – *транс*-β-метилстирол, **IIb** – *цис*-β-метилстирол

Для установления механизма аллильной изомеризации аллилбензола на наночастицах золота проведено моделирование этой реакции на примере системы: Ph-CH₂-CH=CH₂ + Au [508, 585]. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая образование *транс*-изомера в системе (I+Au) в 4 стадии, приведена на рисунке 4.19. На первой стадии аллилбензол образует с атомом золота предреакционный комплекс I₁. Рассчитанное значение энергии связи Au-I в I₁ равно 59 кДж/моль, что превышает экспериментально измеренные теплоты адсорбции аллилбензола на НЧ золота. Так, значение теплоты адсорбции аллилбензола на частицах золота размером 3 нм равно 20 кДж/моль [457]. Расхождение вызвано тем, что одиночный атом золота является более координационно-ненасыщенным, чем поверхностные атомы наночастицы. Промежуточный комплекс I₁ через переходное состояние (TS₁) превращается в золотогидридный комплекс I₂.

Последующий перенос водорода с атома золота на терминальный атом углерода аллильной системы (C₁) приводит к образованию *транс*-β-метилстирола, связанного с атомом золота (I₃). После разрыва металлорганической связи в I₃ образуется *транс*-β-метилстирол (IIa) и исходный Au, который дальше может вступать в реакцию со следующей молекулой I. В целом, стадии образования *цис*-β-метилстирола в системе (I+Au) аналогичны стадиям, описанным выше для *транс*-β-метилстирола. Имеется небольшое отличие в относительных энергиях I₄ (аналог I₁) и TS₃ (аналог TS₁). Так энергия активации стадии I₄ → I₅ на 15 кДж/моль больше, чем I₁ → I₂. Следовательно, образование *транс*-изомера при изомеризации аллилбензола будет происходить быстрее, чем *цис*-изомера.

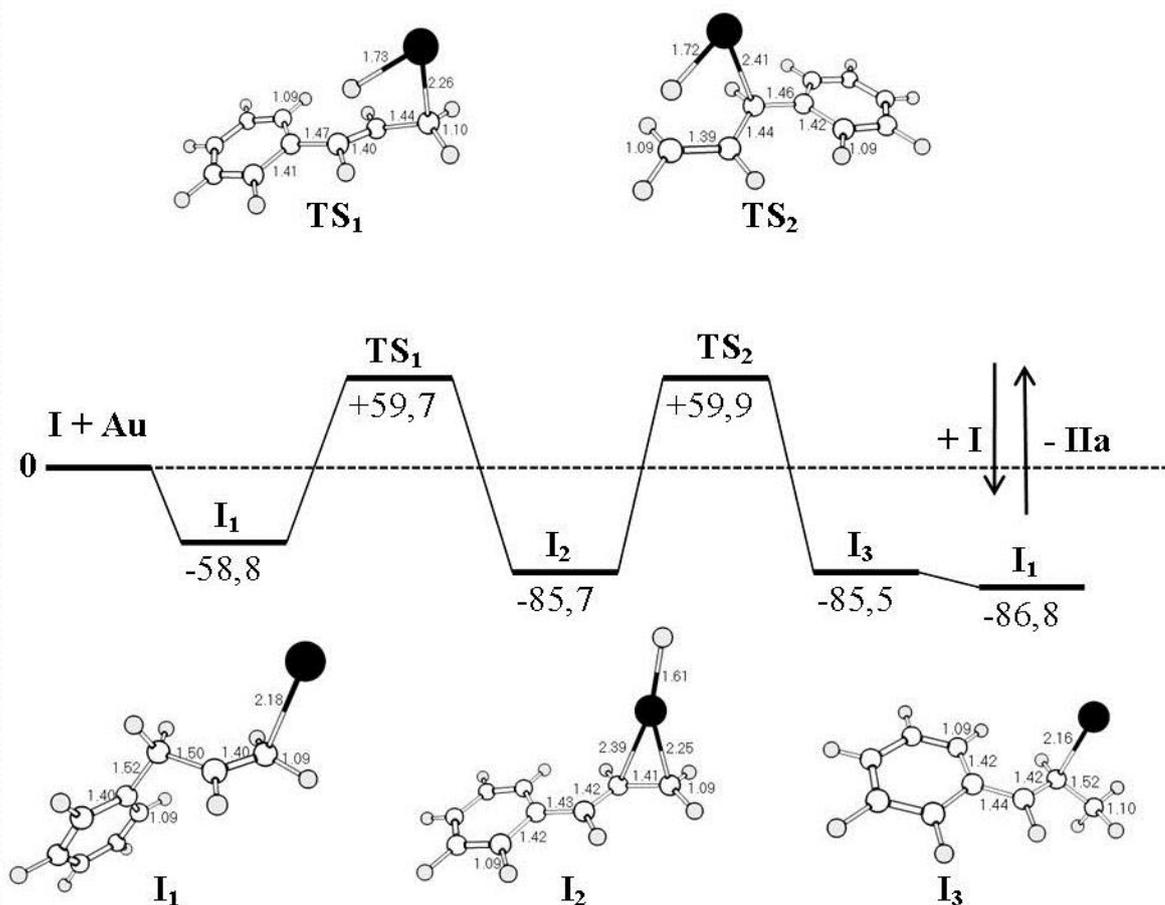


Рисунок 4.19. Энергетическая диаграмма образования *транс*-β-метилстирола в системе аллилбензол + Au. Энергии в кДж/моль всех участников реакции приведены относительно суммарной энергии аллилбензола и Au с учетом энергии нулевых колебаний, длины связей приведены в ангстремах.

С целью оценить влияние состава кластера на механизм реакции и величины энергий активации рассмотрена изомеризация аллилбензола в присутствии Au₄ на примере образования *цис*-β-метилстирола. Как и для (I + Au), на первой стадии происходит образование предреакционного комплекса со значительным выигрышем в энергии в 138 кДж/моль, что намного превышает аналогичное значение для системы (I + Au). Кластер Au₄ известен высокой реакционной способностью [332]. В комплексе Au₄-I достигается значительная активация олефина, так как связь C=C увеличивается до 1.40 Å. Далее происходит миграция H[†] на золото с формированием гидридного интермедиата, имеющего строения типа I₂. Энергия активации данной стадии составляет 136 кДж/моль, что не сильно отличается от значения энергии активации первой стадии в системе (I + Au⁰) (E_a = 134 кДж/моль). Также совпадает и энергия активации заключительной стадии образования *цис*-

β -метилстирола на Au_4 со значением, полученным для Au . Таким образом, при увеличении числа атомов золота в кластере механизм аллильной изомеризации и энергии активации стадий сохраняются по сравнению с атомом золота.

Таким образом, нейтральные системы Au и Au_4 показали умеренную активность в изомеризации аллилбензола, так как энергии активации имеют высокие значения. Соответствующие переходные состояния схожи по строению с TS_7 , TS_9 , TS_{10} , TS_{12} , найденными для изомеризации бутена-1 в присутствии атома золота. Переходные состояния, позволяющие снизить энергию активации, как в случае бутена-1 для аллилбензола локализовать не удалось.

4.3.4. Аллильная изомеризация аллилбензола в присутствии Au^- и Au^+ . Как отмечалось в разделе 1.2.5 на поверхности нанесенных наночастиц золота возможно появление заряженных центров, которые будут являться активными центрами как в адсорбционных, так и в каталитических процессах [322]. Изучение влияния зарядового эффекта на механизм миграции двойной связи проводили в системах $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2 - Au^q$ ($q = -1, +1$) [585].

Изомеризация аллилбензола в присутствии аниона золота может проходить по трем направлениям (Рисунок 4.20). Путь 1 описывается гидридным механизмом. На первой стадии происходит взаимодействие I с Au^- с образованием комплекса I_1 ($\Delta E = -48$ кДж/моль). В комплексе атом золота находится на значительном расстоянии от углеводорода, и связь $C=C$ слабо активирована. Далее происходит миграция H^+ от углерода (C3) к атому золоту с образованием золото-гидридного комплекса I_2 . Через два интермедиата (I_2 и I_3), преодолев потенциальные барьеры в 88, 66 и 123 кДж/моль, образуется комплекс (*транс*- β -метилстирол - Au^-). Стадия образования золото-гидридного комплекса для *цис*- β -метилстирола проходит с большей энергии активации, равной 97 кДж/моль.

Согласно второму возможному механизму протон не смещается на золото, а остается в аллильной системе и переходит на соседний атом углерода (Рисунок 4.20). *Транс*-продукт образуется через два переходных состояния (TS_4 и TS_5) с энергиями активации большими, чем в механизме и равными 191 и 106 кДж/моль. В этом случае интермедиатом является комплекс I_5 , в котором мигрирующий водород координирован по атому углерода C2 аллильной системы. Как и в случае изомеризации бутена-1 данный механизм менее предпочтителен, чем гидридный механизм.

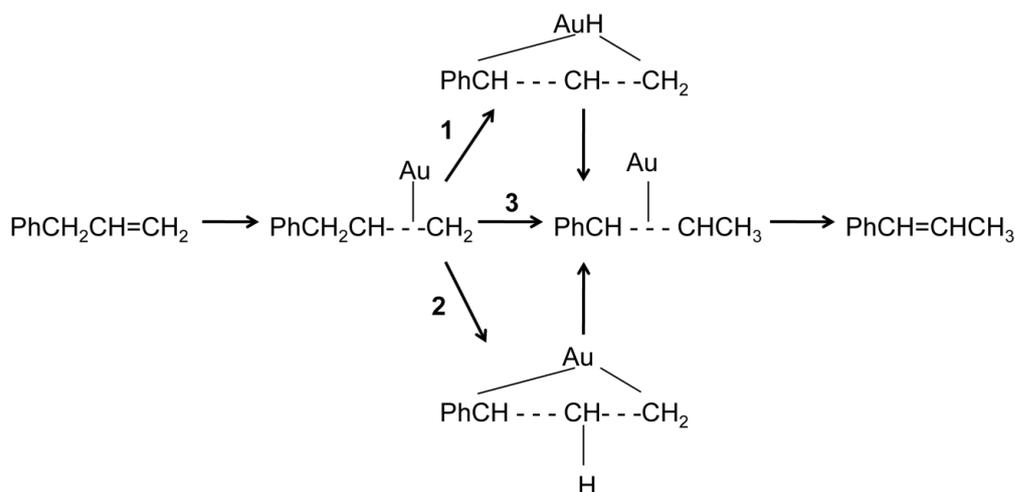


Рисунок 4.20. Схема миграции двойной связи в аллилбензоле в присутствии Au^- .

Третий механизм реализуется без образования золото-гидридного интермедиата, связь $\text{Au}-\text{H}$ образуется только в переходном состоянии (Рисунок 4.20). Предреакционный комплекс превращается в комплекс (*транс*- β -метилстирол – Au^-) в одну стадию с энергией активации 109 кДж/моль. Следовательно, среди трех механизмов одностадийная изомеризация в присутствии Au^- является наиболее предпочтительной.

При гидридном механизме изомеризации *транс*- β -метилстирол образуется в присутствии Au^+ через два золото-гидридных интермедиата I_{10} и I_{11} , отличающихся координацией золота в аллильной системе (Рисунок 4.21). Координация углеводорода с золотом в I_{10} осуществляется с участием атомов углерода бензольного кольца (C_4 и C_3), а в случае I_{11} связывание золота проходит по терминальным атомам углерода (C_1 и C_2). Возможно превращение I_{10} в *транс*- β -метилстирол- Au^+ (I_{13}) в одну стадию или последовательно $\text{I}_{10} \rightarrow \text{I}_{11} \rightarrow \text{I}_{12} \rightarrow \text{I}_{13}$. Второй путь образования *транс*- β -метилстирола имеет меньшие значения энергий активации и является более предпочтительным.

Для реакции образования *цис*- β -метилстирола был найден более сложный путь, проходящий через три золото-гидридных комплексов (I_{15} , I_{16} и I_{17}), отличающихся положением фрагмента $\text{Au}-\text{H}$ в аллильной системе (Рисунок 4.22). Стоит отметить, что возможен альтернативный путь комплекса I_{15} не в I_{16} и далее в *цис*-изомер, а через потенциальный барьер в 100 кДж/моль в комплекс (*транс*- β -метилстирол – Au^+) (I_{13}).

Сравнивая значения энергий активации двух путей можно предположить, что оба направления являются равновероятными. Таким образом, существует дополнительный путь образования *транс*- β -метилстирола. Найденные дополнительные маршруты образования *транс*-продукта указывают на его преимущественное накопление по сравнению с *цис*-изомером, что и наблюдалось в работах [457, 560].

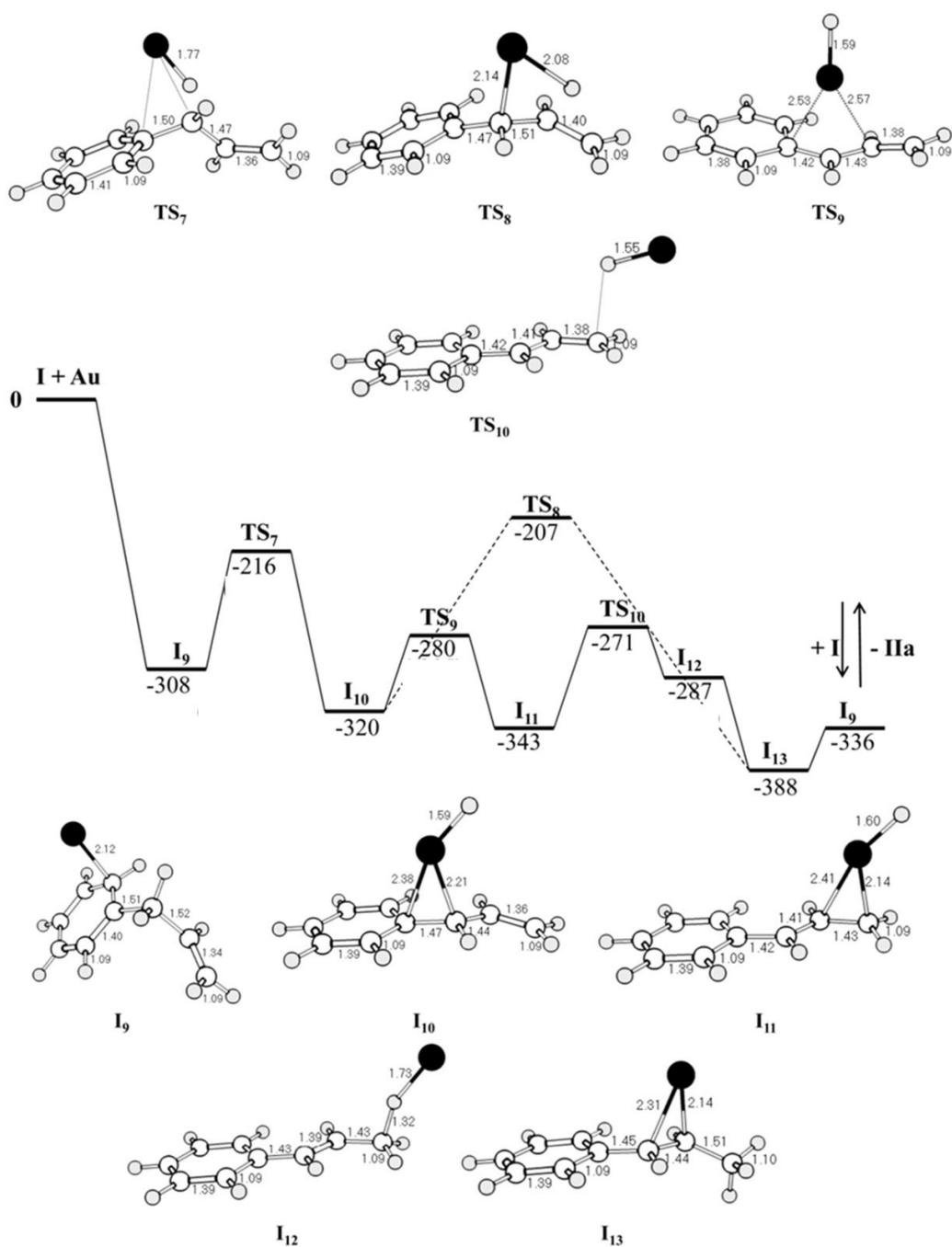


Рисунок 4.21. Энергетическая диаграмма образования *транс*- β -метилстирола в системе (I + Au⁺) по гидриднему механизму. Энергии участников стадий приведены в кДж/моль относительно суммарной энергии аллилбензола и Au⁺, межатомные расстояния приведены в Å.

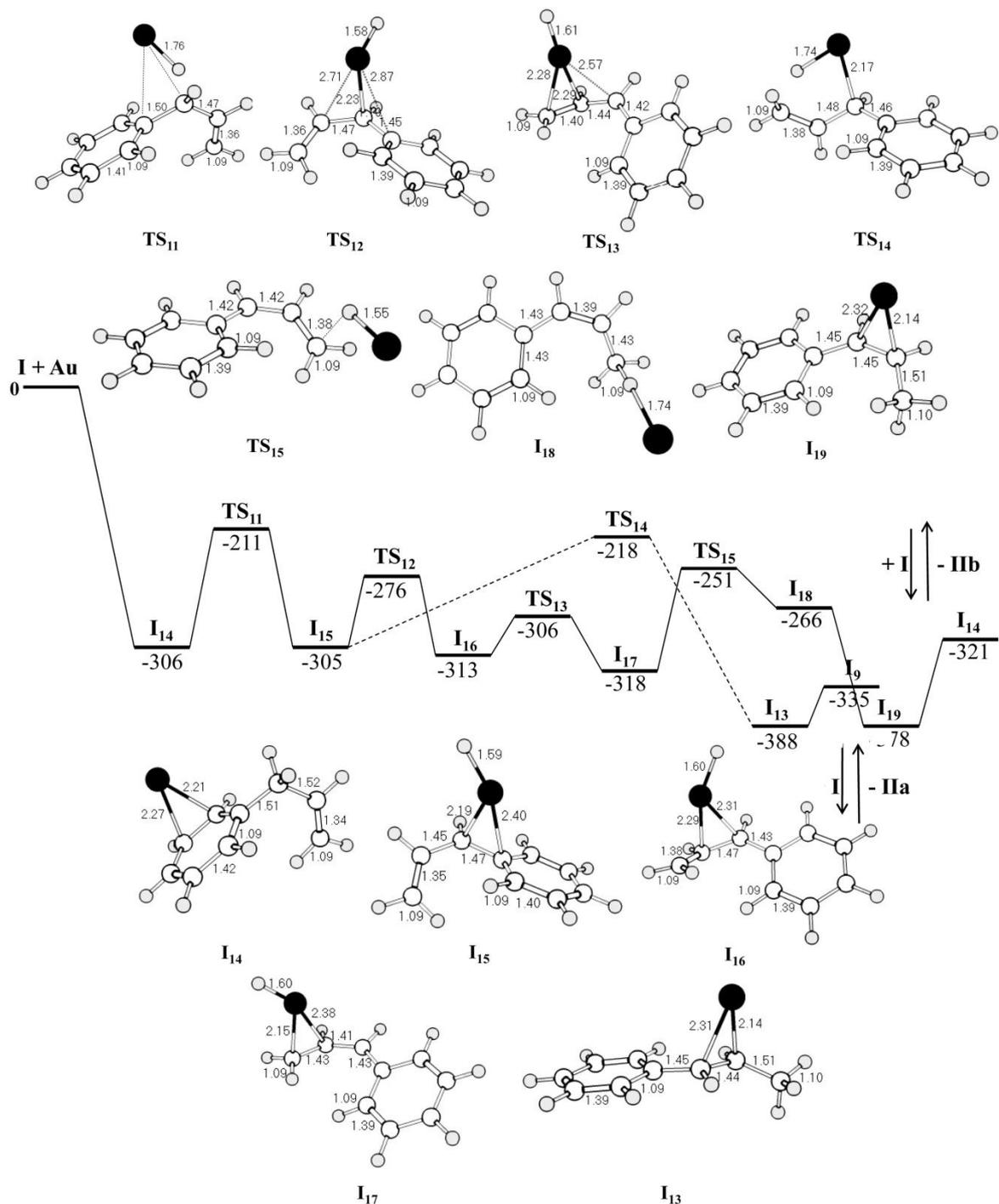


Рисунок 4.22. Энергетическая диаграмма образования *цис*- β -метилстирола в системе ($I + Au^+$) по гидридному механизму. Энергии участников стадий приведены в кДж/моль относительно суммарной энергии аллилбензола и Au^+ , межатомные расстояния приведены в Å.

Таким образом, миграция двойной связи в алкенах в присутствии золота может проходить по разным механизмам в зависимости от заряда активного центра. Для Au^+ предпочтительным является гидридный механизм, а Au^- образование продукта возможно в одну стадию. Энергия связи аллилбензола с золотом увеличивается в ряду:



а энергия активации лимитирующей стадии образования *транс*-изомера увеличивается при переходе от заряженного атома к нейтральному:



Следовательно, $\text{Au}^{\delta+}$ будут являться активными центрами в изомеризации аллилбензола.

Некоторые физико-химические и каталитические свойства наночастиц золота и никеля в аллильной изомеризации при 170°C , полученные в работе [560], приведены в таблице 4.6. Из сопоставления энергий связи электронов $\text{Ni } 2p_{3/2}$ в полученных системах с энергиями связи в соединениях никеля различной валентности следует, что никель в изученных образцах находится преимущественно в форме NiO . Именно этим обуславливается его нулевая активность в изомеризации аллилбензола. С другой стороны, каталитическая активность кластеров золота коррелирует с энергией связывания остовных электронов $\text{Au } 4f_{7/2}$. Принимая во внимание, что величина $E_b(4f_{7/2}) = 84.7 \text{ эВ}$ соответствует кластерам $(\text{Au}_n)^{\delta+}$, можно сделать вывод: каталитическая активность нанокластеров золота возрастает с ростом положительного заряда.

Таблица 4.6. Физико-химические свойства наноконкомпозитов M/X (M=Au, Ni, Au-Ni, X=SiO₂, C) и активность M/X в изомеризации аллилбензола (по данным [560]).

Параметр наноконкомпозита	Au–Ni	Au–Ni	Ni	Au	Au
Носитель	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	C
Весовое содержание [Ni], %	0.10	0.16	0.30	–	0.46
Весовое содержание[Au], %	0.14	0.40	–	0.21	0.45
Диаметр нанесенных частиц, нм	3	3	50	3	3
Энергия связи $\bar{\epsilon}$ Ni $2p_{3/2}$, эВ	856.0	856.7	855.9	–	–
Энергия связи $\bar{\epsilon}$ Au $4f_{7/2}$, эВ	84.3	84.2	–	84.1	84.0
Степень окисления Ni	+2	+2	+2	–	0
Степень окисления Au	$\delta+$	$\delta+$	–	$\delta+$	0
Активность наночастиц Au, моль (аллилбензола)·моль(Au) ⁻¹ ·ч ⁻¹	5583	4624	0	108	0.1

В пользу участия в реакции именно заряженных кластеров золота свидетельствуют данные о каталитических свойствах наночастиц золота, нанесенных на углеродный носитель [560]. Оказалось, что иммобилизация наночастиц золота на углеродный носитель, не сопровождающаяся изменением степени окисления металла, не позволяет получить активные катализаторы. С другой стороны, иммобилизация золота на SiO_2 и Al_2O_3 приводит к появлению $\text{Au}^{\delta+}$, что в свою очередь выражается в высокой активности Au/SiO_2 и $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ в изомеризации аллилбензола [560].

4.4. Селективное гидрирование C_2H_2 до C_2H_4 на Au_{12}

4.4.1. Постановка задачи. Как отмечалось в разделе 1.5.3, одним из способов очистки этиленовой фракции от примесей ацетилена является каталитическое селективное гидрирование алкина до алкена [462]. Данный процесс описывается механизмом Хориути–Поляньи, включающим предварительную адсорбцию реагентов и двухстадийное присоединение водорода к ди- π -связанным углеводородам [463, 464] (Рисунок 4.23). Активность катализатора определяется скоростью диссоциации водорода, адсорбцией C_2H_2 и скоростью гидрирования C_2H_2^* до C_2H_4 , а также легкой десорбцией образующегося C_2H_4 . Снижение селективности процесса происходит вследствие полного гидрирования до этана, а также образования различных производных (этилидин, этилиден, ацеталинид, винилиден), являющихся источниками «зеленого масла» [482, 483].

Для исследования строения активных центров наночастиц золота в селективном гидрировании ацетилена проведено моделирование данного процесса на кластере Au_{12} (3D). Как было показано в главе 3.1 на этом кластере возможно быстрое образование $\text{H}_{(s)}$ из молекулярного водорода; C_2H_2 образует комплексы π -, 2σ - и μ -типа, а C_2H_4 образует π - и 2σ -комплексы. Основная задача заключалась в оценке селективности кластера Au_{12} , установлении корреляции между энергией адсорбции углеводорода и энергиями активации основных и побочных стадий. Факторы, влияющие на селективность процесса, разделены на термодинамические, включающие соотношение энергий адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 , и кинетические, основанные на сопоставлении E_a основных и побочных стадий.

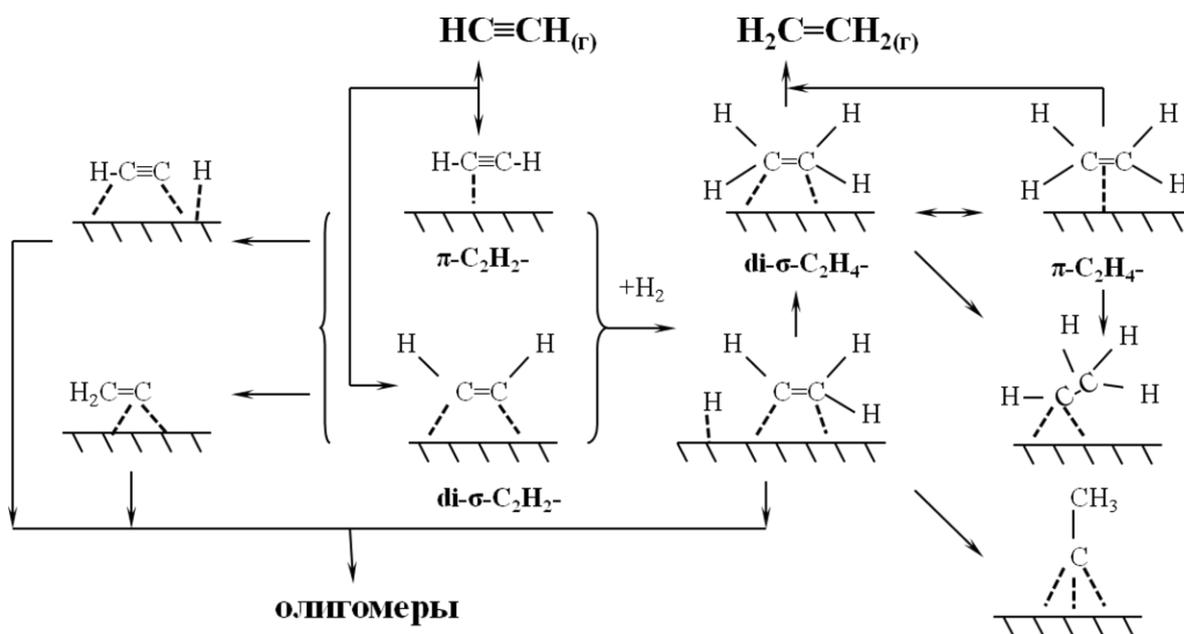


Рисунок 4.23. Общая схема гидрирования C_2H_2 .

4.4.2. Соотношение энергий адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 как термодинамический фактор селективности парциального гидрирования C_2H_2 . Как отмечалось в разделе 1.5.3, гидрирование C_2H_2 будет проходить селективно при более сильной адсорбции ацетилена по сравнению с этиленом [466]. Для оценки селективности в адсорбции ацетилена по сравнению с этиленом для наиболее стабильных комплексов были рассчитаны отношения $\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_2)/\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_4)$. При $\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_2)/\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_4) > 1$ будет протекать преимущественная адсорбция ацетилена [534]. Изменение рассчитанных значений селективности адсорбции $\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_2)/\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ в зависимости от типа кластера приведено на рисунке 4.24. Из рисунка видно, что кластеры Au_{12} (3D) и Au_{20} (2D) обладают наибольшим значением $\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_2)/\Delta G^\circ_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ и, следовательно, способствуют селективной адсорбции ацетилена.

Значительная активация ацетилена на Au_{12} (3D) связана с образованием μ -комплекса. Образованию таких комплексов будет способствовать наличие в наночастицах золота особых тригональных фрагментов Au_3 . Концентрация фрагментов Au_3 пропорциональна числу атомов, образующих ребра модельных кластеров. Высокая селективность в адсорбции ацетилена на Au_{20} (2D) связана с большим значением $\Delta G^\circ_{\text{адс}}$ для комплекса $\pi\text{-C}_2\text{H}_2\text{Au}_{20}$, в образовании которого участвуют угловые атомы золота с низким координационным числом. Таким образом, селективность в адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 в реальных катализаторах должна определяться числом координационно-ненасыщенных атомов, расположенных на ребрах и вершинах наночастиц.

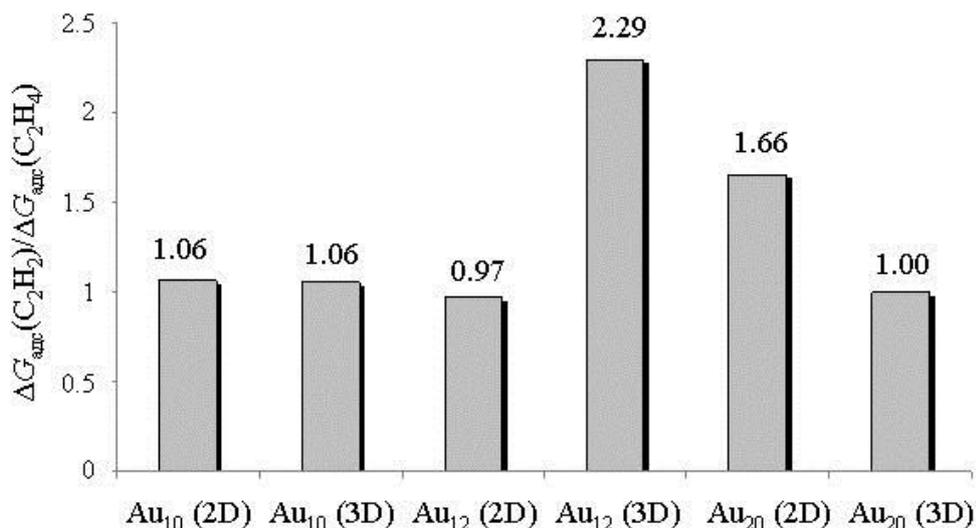


Рисунок 4.24. Селективность адсорбции ацетилена по сравнению с этиленом ($\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_2)/\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_4)$) на кластерах золота.

Кроме атомов с низким координационным числом возможными центрами селективной адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 в частицах золота являются заряженные центры, например $\text{Au}^{\delta+}$ и $\text{Au}^{\delta-}$. Сравнение рассчитанных значений $\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_2)/\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ на Au_{12}^{+} (1.17) и Au_{12}^{-} (2.44) показало, что заряженные Au_{12} (3D) кластеры также способствуют селективной адсорбции C_2H_2 по сравнению с C_2H_4 , особенно анионный кластер.

Так как наличие центров $\text{Au}^{\delta+}$ и $\text{Au}^{\delta-}$ на поверхности нанесенных наночастиц золота происходит в результате взаимодействия с носителем, влияние носителя на селективность в адсорбции C_2H_2 исследовали на примере моделирования взаимодействия C_2H_2 и C_2H_4 с $\text{Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}(100)_{\text{деф}}$. По данным расчета этилен образует на композите π -комплекс при координации по атому золота с низким координационным числом и не связанному с атомами носителя (Рисунок 4.25). Длина кратной связи в адсорбированном комплексе увеличена на 0.04 \AA по сравнению с расстоянием $\text{C}=\text{C}$ в изолированном углеводороде. Рассчитанное значение ΔE , соответствующее образованию $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}_{12}(3\text{D})/\text{MgO}(100)_{\text{деф}}$, составило 13 кДж/моль , что меньше, чем аналогичные величины, рассчитанные для адсорбции этилена в кластерном приближении на Au_{12} (90 кДж/моль), Au_{12}^{+} (147 кДж/моль), Au_{12}^{-} (54 кДж/моль).

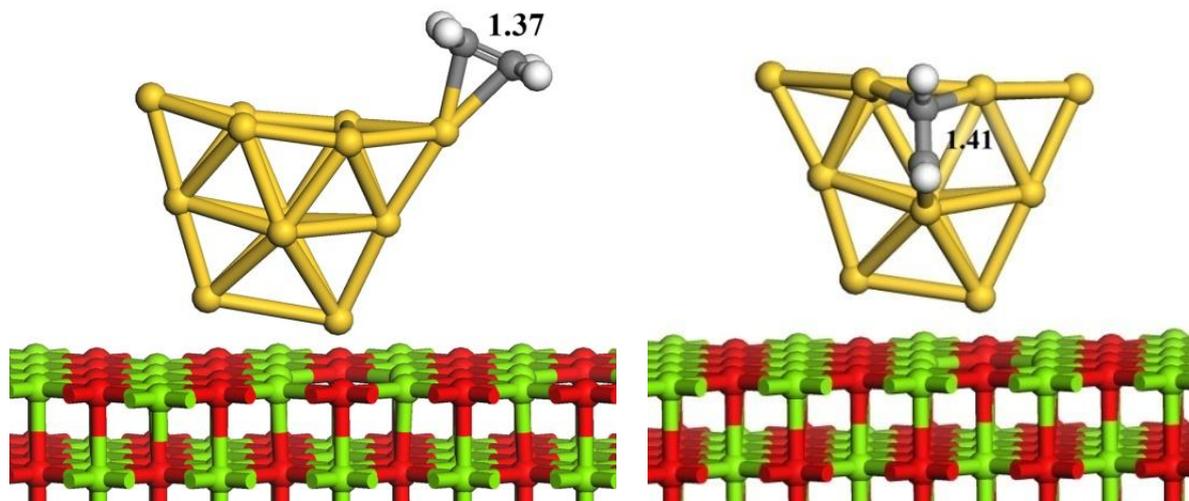
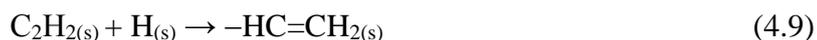


Рисунок 4.25. Оптимизированные структуры π - C_2H_4 - $Au_{12}(3D)/MgO(100)_{\text{деф}}$ и μ - C_2H_2 - $Au_{12}(3D)/MgO(100)_{\text{деф}}$.

Строение μ -комплекса C_2H_2 - $Au_{12}(3D)/MgO(100)_{\text{деф}}$ представлено на рисунке 4.25. Углеводород координируется по фрагменту Au_3 , расстояние $C\equiv C$ связи увеличивается на 0.2 Å по сравнению с C_2H_2 . Изменение энергии при образовании μ - C_2H_2 - $Au_{12}(3D)/MgO(100)_{\text{деф}}$ равно 98 кДж/моль, что также меньше, чем аналогичные величины, рассчитанные для Au_{12} (139 кДж/моль), Au_{12}^+ (172 кДж/моль), Au_{12}^- (132 кДж/моль). Вычисленное отношение $\Delta G^\circ_{\text{адс}}(C_2H_2)/\Delta G^\circ_{\text{адс}}(C_2H_4)$ на $Au_{12}(3D)/MgO(100)_{\text{деф}}$ равно 7, что свидетельствует о селективной адсорбции C_2H_2 по сравнению с C_2H_4 на $Au_{12}(3D)/MgO(100)_{\text{деф}}$.

Таким образом, согласно полученным данным, на кластере Au_{12} возможна селективная адсорбция C_2H_2 по сравнению с C_2H_4 , которая достигается в результате образования прочного μ -комплекса $C_2H_{2(s)}$ на особых фрагментах кластера Au_3 . Однако в некоторых случаях образование прочного адсорбированного комплекса молекулы реагента на поверхности катализатора приводит к его низкой реакционной способности. Следовательно, для подтверждения предварительных выводов о высокой селективности $Au_{12}(3D)$ в гидрировании C_2H_2 необходима информация об энергии активации стадий гидрирования μ - $C_2H_{2(s)}$ в $C_2H_{4(s)}$, а также энергий активации побочных стадий.

4.4.3. Расчет энергии активации в гидрировании μ - $C_2H_{2(s)}$, 2σ - $C_2H_{2(s)}$, π - $C_2H_{2(s)}$ на Au_{12} (3D). Анализ *кинетических факторов*, влияющих на селективность гидрирования C_2H_2 , включал расчет энергий активации стадий гидрирования C_2H_2 из μ - $C_2H_2Au_{12}$, π - $C_2H_2Au_{12}$, 2σ - $Au_{12}C_2H_2$ в C_2H_4 с целью установления корреляции между энергией адсорбции углеводорода и энергией активации стадий гидрирования в C_2H_4 . Полученная энергетическая диаграмма, иллюстрирующая изменение энергии при образовании $Au_{12}C_2H_4$ из трех комплексов $Au_{12}C_2H_2$, представлена на рисунке 4.26. Основной процесс проходит как гидрирование в две стадии:



Предреакционные комплексы, μ - $Au_{12}C_2H_2$, π - $Au_{12}C_2H_2$, 2σ - $Au_{12}C_2H_2$ являются достаточно стабильными, рассчитанные значения E_a изомеризации μ -, 2σ - и π -комплексов в соответствующие углеводороды строения $=C=CH_{2(s)}$ имеют высокие значения, равные 243, 126 и 117 кДж/моль, соответственно. Также значительные энергетические барьеры соответствуют разрыву связи C–H в $C_2H_{2(s)}$ и образованию $-C\equiv CH_{(s)}$ и $H_{(s)}$. Следовательно, μ - $Au_{12}C_2H_2$, π - $Au_{12}C_2H_2$, 2σ - $Au_{12}C_2H_2$ не участвуют в побочных стадиях гидрирования, а реагируют с $H_{(s)}$ по основному пути, приводящему к образованию C_2H_4 .

Как было показано в разделе 3.1, на кластере Au_{12} 3D быстро образуются частицы $H_{(s)}$ вследствие легкой диссоциации H_2 . Предполагается, что активные частицы $H_{(s)}$ мигрируют к $C_2H_{2(s)}$ для осуществления стадии 4.9. Присоединение двух атомов водорода к $Au_{12}C_2H_2$ вблизи углерода сопровождается понижением энергии для π - $Au_{12}C_2H_2$ и 2σ - $Au_{12}C_2H_2$ (Рисунок 4.26) и требует дополнительной энергии для μ - $Au_{12}C_2H_2$ (Рисунок 4.27) вследствие искажения структуры кластера. Стадия 4.9 для π -комплекса имеет большую энергию активации, чем для 2σ - $Au_{12}C_2H_2$. Образующийся продукт $-HC=CH_{2(s)}$ имеет одинаковое строение для π - и 2σ - маршрутов. Дальнейшее его гидрирование по стадии 4.10 имеет высокую энергию активации (27 ккал/моль).

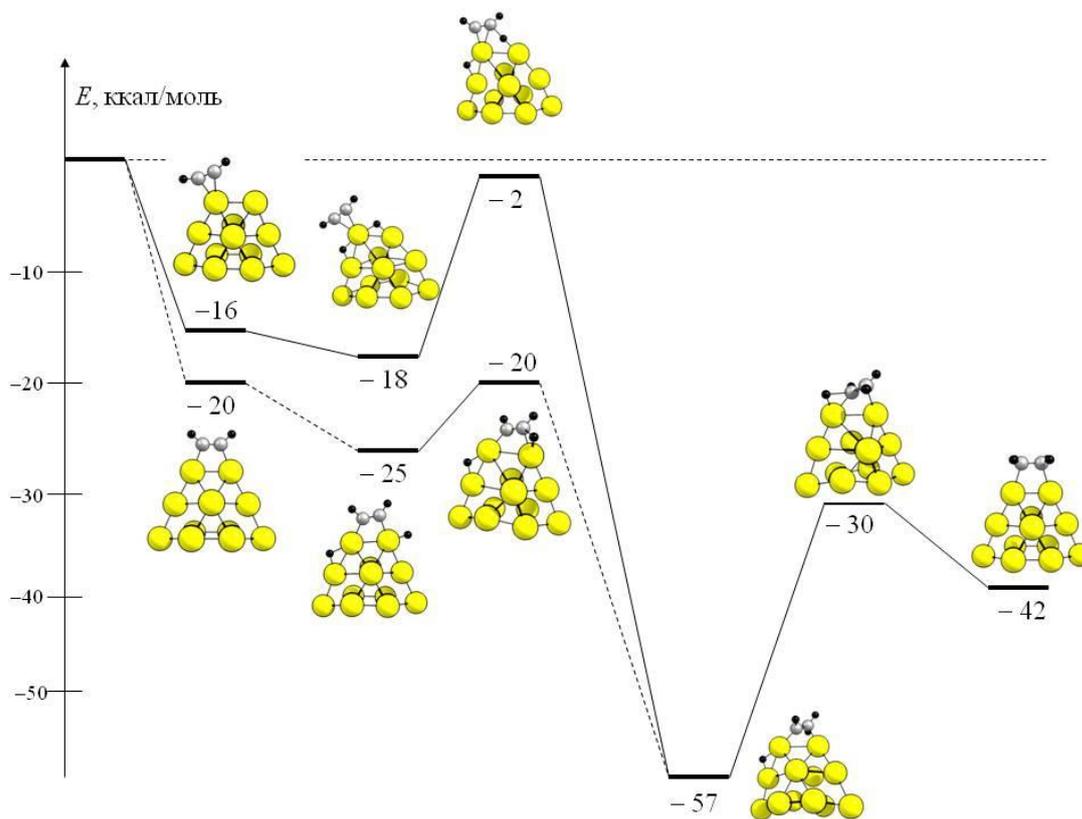


Рисунок 4.26. Изменение энергии при гидрировании π - $C_2H_{2(s)}$ (—) и 2σ - $C_2H_{2(s)}$ (---) в C_2H_4 на кластере Au_{12} (3D).

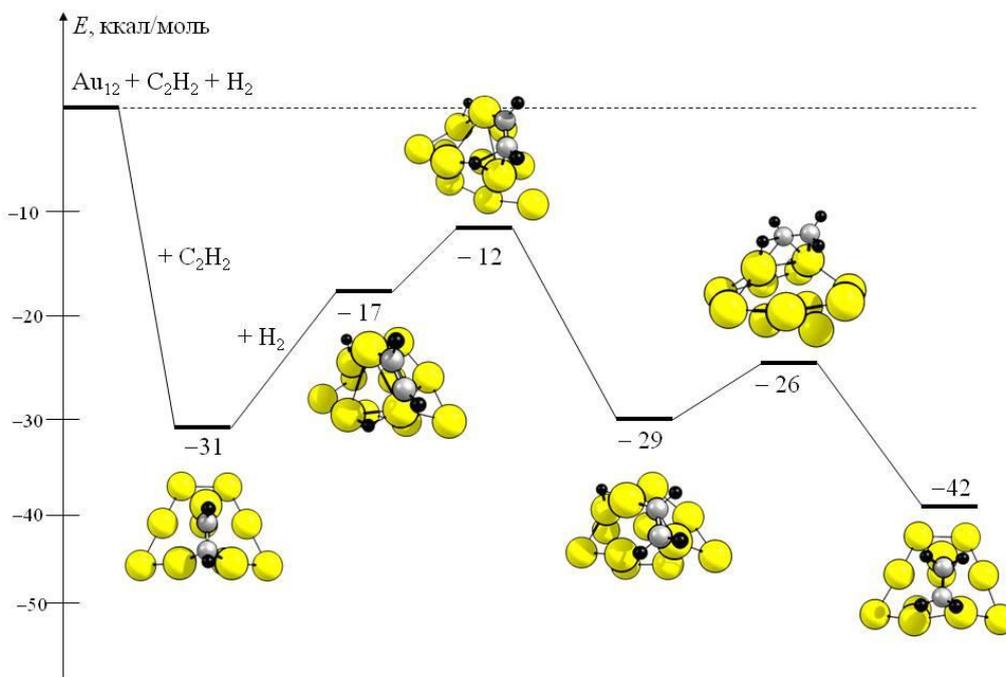


Рисунок 4.27. Изменение энергии при гидрировании μ - $C_2H_{2(s)}$ в C_2H_4 на кластере Au_{12} (3D).

В отличие от π - и 2σ - $C_2H_{2(s)}$, вторая стадия гидрирования μ - $C_2H_{2(s)}$ на Au_{12} (3D) имеет низкую энергию активации (3 ккал/моль). Следовательно, путь образования C_2H_4 из μ - $C_2H_{2(s)}$ является наиболее предпочтительным.

Три исследованных пути протекания стадий 4.9 и 4.10 приводят к образованию 2σ - $Au_{12}C_2H_4$. Малое значение энергии десорбции (2 кДж/моль) способствует легкой десорбции C_2H_4 от Au_{12} . Возможна также изомеризация 2σ - $C_2H_4Au_{12}$ в более устойчивый комплекс π - $C_2H_4Au_{12}$, из которого при наличии активного водорода может образовываться C_2H_6 в две стадии:



Изменение энергии и структуры участников стадий 4.11 и 4.12, протекающих из π - $C_2H_4Au_{12}$ и 2σ - $C_2H_4Au_{12}$ комплексов на разных центрах кластера, проиллюстрировано на энергетической диаграмме 4.28. Видно, что энергии активации стадий 4.11 и 4.12 имеют высокие значения в независимости от типа комплекса и места координации углеводорода.

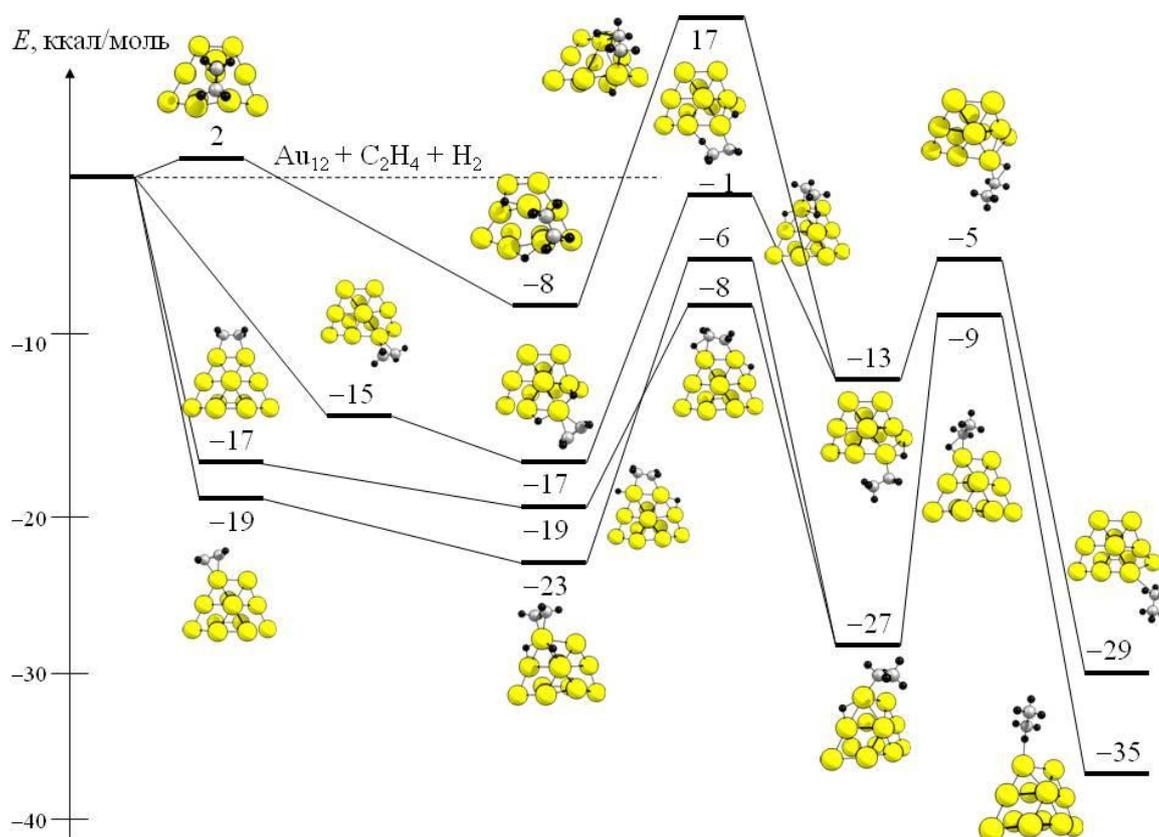


Рисунок 4.28. Изменение энергии при гидрировании $C_2H_{4(s)}$ в C_2H_6 на кластере Au_{12} (3D)

Таким образом, парциальное гидрирование C_2H_2 активно и селективно проходит на частицах золота, имеющих на поверхности центры Au_{12} (3D). Подобные центры характерны для частиц малого размера, в которых возрастает количество реберных и угловых фрагментов [587]. Данное предположение согласуется с результатами работ [327, 478]. Авторами [478] показано, что при уменьшении размера частиц золота от 8 до 2.5 нм селективность гидрирования алкинов увеличивается в 20 раз. Повышение числа координационно-ненасыщенных атомов в частице можно достичь путем допирования золота оксидом второго металла. Этот случай реализуется для высокоселективных катализаторов гидрирования ацетилена в этилен на основе Au–NiO [539].

4.4.4. Сравнение золота с другими переходными металлами в селективном гидрировании C_2H_2 . Интересно сопоставить полученные значения теплоты адсорбции C_2H_2 на Au_{12} и E_a стадий его гидрирования с аналогичными данными, рассчитанными на кластерах и поверхностях и кластерах переходных металлов Pd, Ni, Cu, Ag [466, 588, 589] (Рисунок 4.29). С уменьшением теплоты адсорбции C_2H_2 уменьшается энергия активации стадии гидрирования в C_2H_4 . Следовательно, значительная хемосорбция ацетилена не способствует селективному гидрированию. Для быстрого протекания стадий 4.9 и 4.10 значения теплоты адсорбции C_2H_2 должны быть не более 160 кДж/моль. По данным расчета [588], Pd_4/TiO_2 является наиболее перспективной системой для селективного гидрирования. Кластер Au_{12} также будет селективно осуществлять гидрирование C_2H_2 .

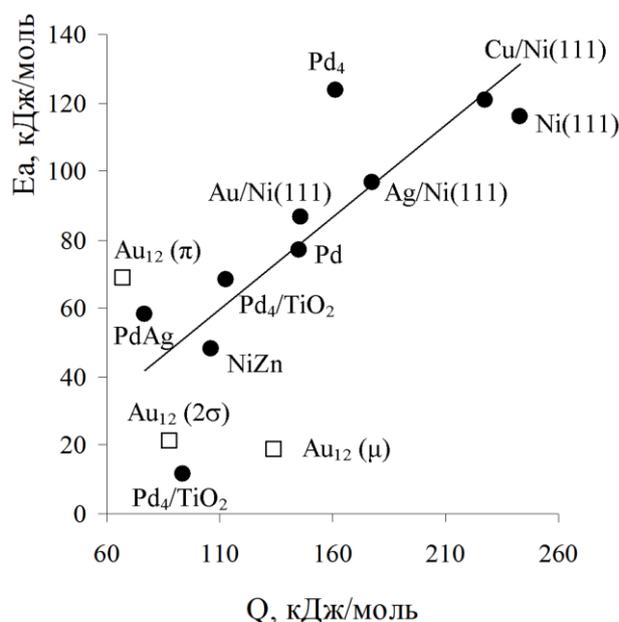


Рисунок 4.29. Сравнение рассчитанных значений энергии адсорбции и энергии активации гидрирования C_2H_2 на кластерах металлов. Литературные данные [466, 588, 589].

4.5. Заключение к главе 4

Исследовано строение активных центров наночастиц золота и биметаллических частиц в реакциях, имеющих важное практическое применение, в кластерном подходе. Поставленные в главе задачи решались установлением наиболее оптимального механизма реакции, состава и заряда кластера, соответствующего высокой активности и селективности процесса. Сопоставление теоретических данных с экспериментальными исследованиями в каждой реакции позволило сформулировать рекомендации по направленному синтезу каталитических систем.

Среди большого количества каталитических стадий образования H_2O_2 из водорода и кислорода выделены основные и побочные стадии, отвечающие за активность и селективность. Образованию H_2O_2 с высоким выходом способствует низкая энергия активации его образования из $\text{OON}_{(s)}$ и энергия десорбции H_2O_2 , меньшая, чем энергии активации побочных стадий, сопровождающихся образованием $\text{OH}_{(s)}$ или $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Моделирование основных и побочных стадий образования H_2O_2 проведено на кластерах Au_n и Au_{n-1}Pd , $\text{Au}_{8-x}\text{Pd}_x$ ($n=8, 20, 32$; $x = 4, 7$). Для всех рассмотренных Au_n характерна низкая активность в образовании H_2O_2 ввиду значительной энергии активации основной стадии, нестабильности ключевого интермедиата HAu_nOON . В то же время, для Au_n характерно преобладание десорбции H_2O_2 над диссоциацией. Таким образом, для Au_n в каталитическом образовании H_2O_2 можно ожидать низкую активность и высокую селективность.

Наличие палладия в составе активного центра приводит к увеличению активности биметаллического кластера вследствие снижения энергий активации диссоциации H_2 и основной стадии образования H_2O_2 . Однако, для Au_nPd отмечена низкая селективность вследствие быстрого образования H_2O . Увеличение содержания палладия в активном центре приводит к уменьшению селективности, а в случае высокого содержания палладия (AuPd_7) к уменьшению активности. Таким образом, наиболее перспективными системами для каталитического образования H_2O_2 являются биметаллические кластеры с низким содержанием палладия. Интермедиаты $\text{HAu}_{19}\text{PdOON}$ характеризуются более высокой стабильностью, чем $\text{HAu}_{20}\text{OON}$ вне зависимости от координационного числа палладия. Данный факт, а также низкое значение энергии активации миграции атома водорода к $\text{OON}_{(s)}$, способствуют высокой активности биметаллических кластеров Au_{19}Pd . Высокая реакционная способность Au_{n-1}Pd отражается также в увеличении их активности в реакции диссоциации H_2O_2 , снижающей селективность вследствие дальнейшего образования H_2O . При использовании смешанных золото-палладиевых частиц, содержащих фрагменты (111), возможно препятствовать стадии $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$. Это позволяет сделать предположение,

что частицы большего размера, имеющие больше фрагментов (111), будут проявляют большую селективность в реакции синтеза H_2O_2 .

Среди комплексов золота (III) и (I), а также кластерных соединений проведен поиск катализаторов, способных активировать C–H связь в CH_4 . Функционализация метана в присутствии комплексов Au(III) проходит по механизму электрофильного замещения. Как следует из расчетов, возможен как одностадийный механизм, так и процесс, проходящий в две стадии, с промежуточным образованием метанового комплекса. Все исследованные анионные комплексы Au(III) реагируют с метаном по одностадийному механизму с высокой энергией активации, исключающей протекание реакции в мягких условиях. Для реакции катионных кислородсодержащих комплексов Au(III) с метаном характерно образование предреакционного метанового комплекса. За счет промежуточной активации CH_4 в этом случае энергия активации уменьшается. Предварительной активации способствует положительный заряд комплекса и лиганды, не образующие прочных связей с атомом комплексообразователя. Образование прочной водородной связи между лигандом и уходящей группой также способствует протеканию реакции.

Для Au(*асас*) проведено моделирование реакции с метаном. Показано, что возможно как окислительное присоединение, так и электрофильное замещение. Оба механизма имеют низкие энергии активации и реализуются через метановый комплекс. Таким образом, можно ожидать, что и комплекс Au(I)Rut легко реагирует с метаном по механизму окислительного присоединения с последующим превращением метил-гидридного комплекса Au^{III} в наиболее стабильный продукт – метильный комплекс Au^{I} . На основе проведенных расчетов предложена детальная схема каталитического сопряженного окисления метана комплексом Au-Rut.

Проведено моделирование изомеризации бутена и аллилбензола ($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) на различных моделях частиц золота. На основе проведенных расчетов можно предположить, что золото будет эффективным катализатором изомеризации бутена–1 в бутен–2, протекающей в несколько стадий через образование золотогидридных комплексов. Нейтральные системы Au и Au_4 показали умеренную активность в изомеризации аллилбензола, так как энергии активации имеют высокие значения. Миграция двойной связи в алкенах в присутствии золота может проходить по разным механизмам в зависимости от заряда активного центра. Для Au^+ предпочтительным является гидридный механизм, а Au^- образование продукта возможно в одну стадию. $\text{Au}^{\delta+}$ будут являться активными центрами в изомеризации аллилбензола. Проведенные расчеты позволили объяснить причину селективного образования *транс*- β -метилстирола, наблюдаемого при каталитической

конверсии аллилбензола в присутствии наночастиц золота, которая заключается в наличии дополнительных путей накопления *транс*-изомера.

Проведено исследование строения активных центров наночастиц золота в селективном гидрировании ацетилена. В качестве модели активного центра рассмотрен кластер Au₁₂ (3D). Факторы, влияющие на селективность процесса, разделены на термодинамические, включающие соотношение энергий адсорбции C₂H₂ и C₂H₄, и кинетические, основанные на сопоставлении E_a основных и побочных стадий. на кластере Au₁₂ возможна селективная адсорбция C₂H₂ по сравнению с C₂H₄, которая достигается в результате образования прочного μ -комплекса C₂H_{2(s)} на особых фрагментах кластера Au₃. Однако в некоторых случаях образование прочного адсорбированного комплекса молекулы реагента на поверхности катализатора приводит к его низкой реакционной способности. Следовательно, для подтверждения предварительных выводов о высокой селективности Au₁₂ (3D) в гидрировании C₂H₂ необходима информация об энергии активации стадий гидрирования μ -C₂H_{2(s)} в C₂H_{4(s)}, а также энергий активации побочных стадий.

Анализ *кинетических факторов*, влияющих на селективность гидрирования C₂H₂, включал расчет энергий активации стадий гидрирования C₂H₂ из μ -C₂H₂Au₁₂, π -C₂H₂Au₁₂, 2σ -Au₁₂C₂H₂ в C₂H₄ с целью установления корреляции между энергией адсорбции углеводорода и энергией активации стадий гидрирования в C₂H₄. Путь образования C₂H₄ из μ -C₂H_{2(s)} является наиболее предпочтительным. Таким образом, парциальное гидрирование C₂H₂ возможно осуществить на частицах золота, имеющих на поверхности центры типа Au₁₂ (3D). В этом случае процесс будет проходить активно и селективно. Подобные центры характерны для частиц малого размера, в которых возрастает количество реберных и угловых фрагментов.

ВЫВОДЫ

1. В рамках единого теоретического подхода проведен расчет структуры и свойств кластеров и соединений золота. Кластер Au₁₂ предложен в качестве модели частицы, имеющей нежесткую структуру. Гетероатом X в Au₁₉X (X = Ag, Cu, Pd) занимает позицию на грани кластера. Для рассмотренных биметаллических кластеров характерно наличие центров Au^{δ+} и искажение структуры.
2. При нанесении кластера на MgO(100), 2D изомер ориентируется параллельно поверхности, а 3D изомер – широкой частью с максимальным числом атомов в области контакта. Поверхность MgO(100), имеющая кислородные вакансии, эффективно стабилизирует кластер и изменяет его структуру.
3. На основе полученных физико-химических данных, описывающих взаимодействие H₂, O₂ и углеводородов с Au_n^q (n=8, 10, 12, 20; q=±1,0), показано, что строение и заряд кластера существенно влияет на этот процесс. Активации малых молекул способствуют атомы металла с низким координационным числом, нежесткая структура кластера и добавление атомов серебра или палладия.
4. Центрами координации алканов являются вершины и ребра Au_n. Для непредельных соединений предсказано образование с кластерами золота комплексов π-, 2σ- и μ-типа, в последнем из которых наблюдается наибольшая активация C₂H₂.
5. Впервые найден и предсказан «эстафетный» механизм диссоциации S-H связи в CH₃SH, реализующийся при адсорбции двух молекул тиола на соседних атомах золота кластера Au₂₀. Механизм характеризуется низким значением энергии активации и приводит к образованию «скрепочных» связей –SR–Au–SR–Au.
6. Установлено, что на первичной стадии адсорбции анион [Au(CN)₂]⁻ прочно адсорбируется на ненасыщенных атомах углерода. В случае компенсации энергии разрыва связи Au–CN возможно образование на поверхности углерода фрагментов (Au–CN)_s, которые могут служить центрами дальнейшей сорбции [Au(CN)₂]⁻ из раствора.
7. Активным центром Au-Pd катализатора в прямом синтезе H₂O₂ из водорода и кислорода является атом палладия, окруженный атомами золота на грани Au₁₉Pd.
8. Комплексы [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺, [Au(*acac*)], Au₂₀O являются перспективными системами функционализации метана благодаря небольшим значениям энергии активации разрыва связи C–H вследствие образования предреакционного метанового комплекса.

9. Механизм миграции двойной связи в аллилбензоле определяется зарядом реакционного центра: для катионных и нейтральных центров реализуется металл-аллильный механизм, а для анионных возможна прямая изомеризация без образования промежуточных соединений. Активными центрами изомеризации аллилбензола являются $\text{Au}^{\delta+}$.

10. Увеличение селективности гидрирования C_2H_2 в присутствии C_2H_4 возможно при наличии на поверхности треугольных фрагментов Au_3 , способствующих как активации C_2H_2 при образовании μ -комплексов, так и гидрированию до C_2H_4 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность профессору, д.ф.-м.н. Кузьменко Н.Е. (Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) и ведущему научному сотруднику, д.х.н. Шестакову А.Ф. (ИПХФ РАН) за обсуждение диссертации и помощь в подготовке материала к публичной защите, сотрудникам лаборатории молекулярной спектроскопии Химического факультета МГУ за ценные замечания (доц. Рыжова О.Н., инж. Смолин Г.В., вед.науч.сотр. Годунов И.А., вед.науч.сотр. Курамшина Г.М., доц. Пазюк Е.А.), сотрудникам кафедры физической химии Химического факультета МГУ за полезные предложения и рекомендации по представлению диссертационного материала и за полученные от них знания в области физической химии и катализа (академик РАН Лунин В.В., вед. науч.сотр. Локтева Е.С., проф. Коробов М.В., проф. Немухин А.В., проф. Романовский Б.В., проф. Новаковская Ю.В., доц. Голубина Е.В., доц. Осин С.Б., доц. Кубасов А.А., доц. Емельянова Г.И., доц. Новоселов А.И.).

Автор выражает благодарность своим аспирантам и дипломникам, участвующих в развитии темы диссертационной работы (Мухамедзянова Д.Ф., Белецкая А.В., Аскерка М.С., Польшинская Ю.Г., Ратманова Н.К., Голосная М.А., Никитина Н.А., Олейниченко А.В., Уткин А.Г.). Плодотворная работа с коллективами, осуществляющими экспериментальные исследования, способствовала практическому применению результатов: с.н.с., к.х.н. Николаев С.А. (кафедра химической кинетики, Химический факультет МГУ), доц., д.х.н. Мажуга А.Г., проф., д.х.н. Белоглазкина Е.К., проф., д.х.н. Зык Н.В. (кафедра органической химии, Химический факультет МГУ), с.н.с., к.х.н. Ананьева И.А., Академик Шпигун О.А. (кафедра аналитической химии, Химического факультета МГУ), д.х.н. Воробьев-Десятковский Н.В. (ЗАО «Полиметалл»). Автор искренне признателен к.х.н. Лайкову Д.Н. за разработку и предоставление программы «Природа», а также Кротову В.В. за предоставление вычислительных ресурсов.

Большое спасибо моей семье: родителям Пичугиной Н.Г. и Пичугину А.Н., дочерям Ирине и Вере, супругу Бабурину В.Л. за безграничное понимание и поддержку на всех этапах подготовки работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабанов В.М. Нанотехнологии: наука будущего. М.: Эксмо, 2009. 256 с.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 325 с.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 187с.
4. Мюллер А., Рой С. Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие // Успехи химии. –2002. –Т. 71. –№ 12. –Р. 1107–1119.
5. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения. М.: Наука, 1987. 263 с.
6. Jin R., Zhu Y., Qian H. Quantum-sized gold nanoclusters: bridging the gap between organometallics and nanocrystals // Chem. Eur. J. –2011.–V. 17.–P. 6584–659.
7. Häkkinen H. Ligand-protected gold nanoclusters as superatoms – insights from theory and computations // Chapter 3 in Metal nanoparticles and nanoalloys. –2012. –V. 3. –P. 129–157.
8. Philip R., Chantharasupawong P., Qian H., Jin R., Thomas J. Evolution of nonlinear optical properties: from gold atomic clusters to plasmonic nanocrystals // Nano Lett. –2012. –V. 12 (9).–P. 4661–4667.
9. Huang X., Jain P.K., El-Sayed I.V., El-Sayed M.A. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent application in cancer diagnostic and therapy // Nanomedicine. –2007. –V. 2. – № 5. –P. 681–693.
10. Park K., Liang G., Ji X., Luo Z.P., Li C., Croft M.C., Markert J.T. Structural and magnetic properties of gold and silica doubly coated γ -Fe₂O₃ nanoparticles // J. Phys. Chem. C.–2007.–V. 111.P.18512–18519.
11. Luo W., Pennycook S.J., Pantelides S.T. s-Electron ferromagnetism in gold and silver nanoclusters // Nano Lett. –2007. –V. 7.–P. 3134–3137.
12. Дыкман Л.А., Богатырев В.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии // Успехи химии. –2007. –Т. 76. –№ 2. –С. 199–213.
13. Sperling R.A., Gil P.R., Zhang F., Zanella M., Parak W.J. Biological applications of gold nanoparticles // Chem. Soc. Rev. –2008. –V. 37.–P. 1896–1908.
14. Bond G.C., Louis C., Thompson D.T. Catalysis by gold. London:Imperial College Press, 2007.366p.

15. Haruta M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides // *Cattech.* –2002.–V. 6.–№ 3.–P. 102–115.
16. McEwan L., Julius M., Roberts S., Fletcher J.C.Q. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions // *Gold Bull.* –2010. –V. 43. –№ 4. –P. 298–306.
17. Jin R. The impacts of nanotechnology on catalysis by precious metal nanoparticles // *Nanotechnol Rev.* –2012. –V. 1. –P. 31–56.
18. Zhang Y., Cattrall R. W., McKelvie I. D., Kolev S.D. Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters // *Gold Bull.* –2011. –V. 44. –P. 145–153.
19. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // *Успехи химии.* –2001. –Т. 70. –№ 2. –С. 167–181.
20. Stratakis M., Garcia H. Catalysis by supported gold nanoparticles: beyond aerobic oxidative processes // *Chem. Rev.* –2012. –V. 112. –P. 4469–4506.
21. Zhang Y., Cui X., Shi F., Deng Y. Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis // *Chem. Rev.* –2012. –V. 112. –P. 2467–2505.
22. Bond G. Source of the catalytic activity of gold nanoparticles// *Gold Bull.* –2010. –V. 43.–№ 2.–P. 88–93.
23. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C // *Chem. Lett.* –1987. –V. 16. –№ 2. –P. 405–408.
24. Mikami Y., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles // *Catal. Sci. Tech.* –2013. –V. 3. –P. 58–69.
25. Zhu Y., Qian H., Jin R. Catalysis opportunities of atomically precise gold nanoclusters // *J. Mater. Chem.* –2011. –V. 21. –P. 6793–6799.
26. Anderson D.P., Alvino J.F., Gentleman A., Qahtani H.A., Thomsen L., Polson M.I.J., Metha G.F., Golovko V.B., Andersson G.G. Chemically-synthesised, atomically-precise gold clusters deposited and activated on titania // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2013. –V. 15. –P. 3917–3929.
27. Li G., Jin R. Atomically precise gold nanoclusters as new model catalysts // *Acc. Chem. Res.* –2013. –V. 46(8). –P. 1749–1758.
28. Chrétien S., Buratto S.K., Metiu H. Catalysis by very small Au clusters // *Curr. Opin. Solid St M.* –2007. –V. 11. –P. 62–75.
29. Sanchez A., Abbet S., Heiz U., Schneider W.-D., Häkkinen H., Barnett R.N., Landman U. When gold is not noble: nanoscale gold catalysts // *J. Phys. Chem. A.* –1999. –V. 103. –P. 9573–9578.

- 30.** Herzing A.A., Kiely C.J., Carley A.F., Landon P., Hutchings G.J. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation // *Science*. –2008. –V. 321. –№ 5. –P. 1331–1335.
- 31.** Morse M.D. Clusters of transition-metal atoms // *Chem. Rev.* –1988. –V. 86. –P. 1049–1109.
- 32.** Wang L.-L., Johnson D.D. Removing critical errors for DFT applications to transition-metal nanoclusters: correct ground-state structures of Ru clusters // *J. Phys. Chem. B*. –2005. –V. 109. –№ 49. –P. 23113–23117.
- 33.** Sun Y., Fournier R., Zhang M. Structural and electronic properties of 13-atom 4d transition-metal clusters // *Phys. Rev. A*. –2009. –V. 79. –043202(9).
- 34.** Pyykkö P. Theoretical chemistry of gold // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2004. –V. 43. –P. 4412–4456.
- 35.** Pyykkö P. Theoretical chemistry of gold. II // *Inorg. Chim. Acta*. –2005. –V. 358. –P. 4113–4130.
- 36.** Pyykkö P. Theoretical chemistry of gold. III // *Chem. Soc. Rev.* –2008. –V. 37. –P. 1967–1997.
- 37.** Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* –1996. –V. 77. –P. 3865–3868
- 38.** Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms // *Can. J. Chem.* –1992. –V. 70. –P. 612–630
- 39.** Dylla K. G. An exact separation of the spinfree and spindependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian // *J. Chem. Phys.* –1994. –V. 100. –P. 2118–2127
- 40.** Елфимова Я.А., Пичугина Д.А., Ананьева И.А., Мажуга А.Г., Шпигун О.А. Закономерности удерживания аминопиридинов на силикагеле, модифицированном наночастицами золота // *Журнал физической химии*. –2012. –Т. 86. –№ 10. –С. 1739–1746.
- 41.** Левченко Л.А., Садков А.П., Ларионцева Н.В., Куликова В.С., Шилова А. К., Шилов А. Е. Функциональная модель Au-белка из *Micrococcus luteus* на основе синтетического комплекса Au-рутин // *Доклады РАН*. –2004. –Т. 394. –С. 2–6. с 446
- 42.** Пат. 2202636 Рос. Федерация. Способ извлечения золота и серебра из руд.
- 43.** Воробьев-Десятовский Н.В., Кубышкин С.А., Ибрагимова Р.И., Каичев В.В., Дубровский Я.А., Бабаков В.Н., Пичугина Д.А. Изучение поглощения цианометаллатных комплексов платины и палладия на активированном угле, как ключ к пониманию механизмов связывания аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с углеродными сорбентами // *Журнал общей химии*. –2012. –№ 1. –С. 390–404.

44. Ибрагимова Р.И., Гребенников С.Ф., Гурьянов В.В., Кубышкин С.А., Воробьев-Десятовский Н.В. Адсорбция ионов $\text{Au}(\text{CN})_2$ из водных растворов активными углями // Физикохимия поверхности и защита материалов. –2013. –Т. 49. –№ 4. –С. 378–384.
45. Vlachos D.G. Multiscale modeling for emergent behavior, complexity, and combinatorial explosion // *AIChE J.* –2012. –V. 58. –P. 1314–1325.
46. Ибрагимов И.М., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем: Учебное пособие. СПб.: «Лань», 2010. 384с.
47. Jacobsen C.J. H., Dahl S., Clausen B.S., Bahn S., Logadottir A., Nørskov J.K. Catalyst design by interpolation in the periodic table: bimetallic ammonia synthesis catalysts// *J. Am. Chem. Soc.* –2001. –V. 123. –P. 8404–8405.
48. Sabbe M.K., Reyniers M.-F., Reuter K. First-principles kinetic modeling in heterogeneous catalysis: an industrial perspective on best-practice, gaps and needs // *Catal. Sci. Technol.* –2012. –V. 2. –P. 2010–2024.
49. Lopez N., Almora-Barrios N., Carchini G., Błonski P., Bellarosa L., Garcia-Muelas R., Novell-Leruth G., Garcia-Mota M. State-of-the-art and challenges in theoretical simulations of heterogeneous catalysis at the microscopic level // *Catal. Sci. Technol.* –2012. –V. 2. –P. 2405–2417.
50. Allison T.C., Tong Y.Y. J. Evaluation of methods to predict reactivity of gold nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011. –V. 13. –P. 12858–12864.
51. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: «Интеллект», 2010. 504с.
52. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* –1964. –V. 136. –P. B864–B871.
53. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* –1965. –V. 140. –P. A1133– A1138.
54. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М: Мир, 2001. 519с.
55. Burke K. Perspective on density functional theory // *J. Chem. Phys.* –2012. –V. 136. –P. 150901(9).
56. Becke A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics // *J. Chem. Phys.* –2014. –V. 140. –P. 18A301(17).
57. 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.
58. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // *Phys. Rev. Lett.* –1980. –V. 45. –P. 566–569.

- 59.** Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B.* –1992. –V. 46. –P. 6671–6687.
- 60.** Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Phys. Rev. Lett.* –2008. –V. 100. –P. 136406(4).
- 61.** Hammer B., Hansen L.B., Nørskov J.K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals // *Phys. Rev. B.* –1999. –V. 59. –P. 7413–7421.
- 62.** Schmider H.L., Becke A.D. Optimized density functionals from the extended G2 test set // *J. Chem. Phys.* –1998. –V. 108. –P. 9624–9631.
- 63.** Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond // *J. Comput. Chem.* –2008. –V. 29. –P. 2044–2078.
- 64.** Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* –1993. –V. 98. –P. 5648–5652.
- 65.** Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.* –1999. –V. 110. –P. 6158–6170.
- 66.** Paier J., Marsman M., Kresse G. Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals? // *J. Chem. Phys.* –2007. –V. 127. –P. 024103–024110.
- 67.** Zhang Y., Xu X., Goddard W.A. Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* –2009. –V. 106. –P. 4963–4968.
- 68.** 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.
- 69.** Furche F., Perdew J.P. The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition-metal chemistry // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 124. –P. 044103(27).
- 70.** Holthausen M.C. Benchmarking approximate density functional theory. I. s/d Excitation energies in 3d transition metal cations // *J. Comput. Chem.* –2005. –V. 26. –P. 1505–1518.
- 71.** Barden C.J., Rienstra-Kiracofe J.C., Schaefer H.F. Homonuclear 3d transition-metal diatomics: A systematic density functional theory study // *J. Chem. Phys.* –2000. –V. 113. –P. 690–700.
- 72.** Jensen K.P., Roos B.O., Ryde U. Performance of density functionals for first row transition metal systems // *J. Chem. Phys.* –2007. –V. 126. –P. 014103(14).
- 73.** Legge F.S., Nyberg G.L., Peel J.B. DFT calculations for Cu-, Ag-, and Au-containing molecules // *J. Phys. Chem. A.* –2001. –V. 105. –P. 7905–7916.

- 74.** Wang F., Li L.M. Numerical examination of performance of some exchange-correlation functionals for molecules containing heavy elements // *J. Comput. Chem.* –2004. –V. 25. –P. 669–677.
- 75.** Schultz N.E., Zhao Y., Truhlar D.G. Databases for transition element bonding: metal–metal bond energies and bond lengths and their use to test hybrid, hybrid meta, and meta density functionals and generalized gradient approximations // *J. Phys. Chem. A.* –2005. –V. 109. –P. 4388–4403.
- 76.** Stevens F., Carmichael I., Callens F., Waroquier M. Density functional investigation of high-spin XY (X = Cr, Mo, W and Y = C, N, O) Molecules // *J. Phys. Chem. A.* –2006. –V. 110. –P. 4846–4853.
- 77.** Zhao Y., Truhlar D.G. Comparative DFT Study of van der Waals complexes: rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers // *J. Phys. Chem. A.* –2006. –V. 110. –P. 5121–5129.
- 78.** Goel S., Masunov A.E. Potential energy curves and electronic structure of 3 d transition metal hydrides and their cations // *J. Chem. Phys.* –2008. –V. 129. –P. 214302(14).
- 79.** Diedrich C., Luchow A., Grimme S. Performance of diffusion Monte Carlo for the first dissociation energies of transition metal carbonyls // *J. Chem. Phys.* –2005. –V. 122. –P. 021101(4).
- 80.** Li S., Hennigan J.M., Dixon D.A., Peterson K.A. Accurate thermochemistry for transition metal oxide clusters // *J. Phys. Chem. A.* –2009. –V. 113. –P. 7861–7877.
- 81.** Li S., Dixon D.A. Benchmark Calculations on the electron detachment energies of MO_3 and M_2O_6 (M = Cr, Mo, W) // *J. Phys. Chem. A.* –2007. –V. 111. –P. 11908–11921.
- 82.** Mayhall N.J., Raghavachari K., Redfern P.C., Curtiss L.A. Investigation of Gaussian4 theory for transition metal thermochemistry // *J. Phys. Chem. A.* –2009. –V. 113. –P. 5170–5175.
- 83.** Handzlik J. DFT study of molybdena–silica system – A selection of density functionals based on their performance in thermochemistry of molybdenum compounds // *Chem. Phys. Lett.* –2009. –V. 469. –P. 140–144
- 84.** Amin E.A., Truhlar D.G. Zn coordination chemistry: development of benchmark suites for geometries, dipole moments, and bond dissociation energies and their use to test and validate density functionals and molecular orbital theory // *J. Chem. Theory Comput.* –2008. –V. 4. –P. 75–85.
- 85.** Schultz N.E., Gherman B.F., Cramer C.J., Truhlar D.G. Pd_nCO (n = 1,2): Accurate Ab initio bond energies, geometries, and dipole moments and the applicability of density functional theory for fuel cell modeling // *J. Phys. Chem. B.* –2006. –V. 110. –P. 24030–24046.

86. Schwerdtfeger P., Lein M., Krawczyk R.P., Jacob C.R. The adsorption of CO on charged and neutral Au and Au₂: A comparison between wave-function based and density functional theory // *J. Chem. Phys.* –2008. –V. 128. –P. 124302(10).

87. Bühl M., Reimann C., Pantazis D.A., Bredow T., Neese F. Geometries of third-row transition-metal complexes from density-functional theory // *J. Chem. Theory Comput.* –2008. –V. 4. –P. 1449–1459.

88. Deeth R.J., Fey N. The performance of nonhybrid density functionals for calculating the structures and spin states of Fe(II) and Fe(III) complexes // *J. Comput. Chem.* –2004. –V. 25. –P. 1840–1848.

89. Zhao S., Li Z.-H., Wang W.-N., Liu Z.-P., Fan K.-N., Xie Y., Schaefer H.F. Is the uniform electron gas limit important for small Ag clusters? Assessment of different density functionals for Ag_n (n ≤ 4) // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 124. –P. 184102(10).

90. Ikeda A., Nakao Y., Sato H., Sakaki S. Binding energy of transition-metal complexes with large π-conjugate systems. Density functional theory vs Post-Hartree-Fock methods // *J. Phys. Chem. A.* –2007. –V. 111. –P. 7124–7132.

91. de Jong G.T., Bickelhaupt F.M. Oxidative addition of the chloromethane C–Cl bond to Pd, an ab initio benchmark and DFT validation study // *J. Chem. Theory Comput.* –2006. –V. 2. –P. 322–335.

92. de Jong G.T., Geerke D.P., Diefenbach A., Solà M., Bickelhaupt F.M. Oxidative addition of the ethane C–C bond to Pd. An ab initio benchmark and DFT validation study // *J. Comp. Chem.* –2005. –V. 26. –P. 1006–1010.

93. Rogal J., Reuter K., Scheffler M. CO oxidation at Pd(100): A first-principles constrained thermodynamics study // *Phys. Rev. B.* –2007. –V. 75. –P. 205433(11).

94. Stroppa A., Kresse G. The shortcomings of semi-local and hybrid functionals: what we can learn from surface science studies // *New J. Phys.* –2008. –V. 10. –P. 063020(17).

95. Tafreshi S.S., Roldan A., Dzade N.Y., de Leeuw N.H. Adsorption of hydrazine on the perfect and defective copper (111) surface: a dispersion-corrected DFT study // *Surface Science.* –2014. –V. 622. –P. 1–8.

96. Ropo M., Kokko K., Vitos L. Assessing the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation density functional revised for metallic bulk and surface systems // *Phys. Rev. B.* –2008. –V. 77. –P. 195445(6).

97. Mercero J.M., Matxain J.M., Lopez X., York D.M., Largo A., Eriksson L.A., Ugald J.M. Theoretical methods that help understanding the structure and reactivity of gas phase ions // *Int. J. Mass Spectrom.* –2005. –V. 240. –P. 37–99.

- 98.** von Barth U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. –1972. – V. 5. –P. 1629–1642.
- 99.** Зайцевский А.В. Релятивистская теория электронного строения молекул. М.: Хим.Фак. МГУ, 2005. 92 с.
- 100.** Dirac P.A.M. The Quantum theory of the electron // *Proc. R. Soc.* –1928. –V. 117. –P. 610–624.
- 101.** Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen// *J. Chem. Phys.* –1989. –V. 90. –P. 1007–1023.
- 102.** 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.
- 103.** Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Изв. АН Сер. Хим.* –2005. –№ 3. –С. 804–810.
- 104.** Deutschmann O. Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions: from the molecular process to the technical system. Wiley. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011. P. 370.
- 105.** Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2010. 496с.
- 106.** Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations// *Phys. Rev. B.* –1976. –V. 13. –P. 5188–5192
- 107.** Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B.* –1982. –V. 26. –P. 1738–1742.
- 108.** Ihm J., Zunger A., Cohen M.L. Momentum-space formalism for the total energy of solids// *J.Phys. C.* –1979. –V. 12. –P. 4409–4422.
- 109.** Vanderbilt DSoft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism// *Phys. Rev. B.* –1990. –V. 41. –P. 7892–7895.
- 110.** Федоров А.С., Сорокин П.Б., Аврамов П.В., Овчинников С.Г. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами. Новосибирск: СОРАН., [Электронный ресурс], 2006.
- 111.** Laidler K., King C. Development of transition-state theory// *J. Phys. Chem.* –1983. –V. 87. –P. 2657–2664.
- 112.** Eyring H. The activated complex in chemical reactions// *J. Chem. Phys.* –1935. –V. 3. –P. 107–115.
- 113.** Houk K.N, Li Y., Evansck J.D. Transition structures of hydrocarbon pericyclic reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* –1992. –V. 31. –P. 682–708.

- 114.** Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J. Current status of transition-state theory// *J. Phys. Chem.* –1996. –V. 100. –P. 12771–12800.
- 115.** Sevick E.M., Bell A.T., Theodorou D.N. A chain of states method for investigating infrequent event processes occurring in multistate, multidimensional systems// *J. Chem. Phys.* – 1993. –V.98. –P. 3196.
- 116.** Peng C., Schlegel H.B. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states // *Israel J. of Chem.* –1993. –V. 33. –P. 449.
- 117.** Schlegel H.B Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *Adv. Chem. Phys.* –1987. –V. 67. –P. 249.
- 118.** Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states// *J. Comput. Chem.* –1996. –V. 17. –P. 49–56.
- 119.** Падефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 259 с.
- 120.** Liddle K.S., Parkin C. Synthesis and properties of monoaryl gold(III) complexes // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* –1972. –№ 1. –P. 26–26.
- 121.** Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 1. М.: Мир, 1969. 224 с.
- 122.** Эмсли Дж. Элементы. Москва. М.: Мир, 1993. 255 с.
- 123.** Myers C.E., Conti T.J., Marley N.F. Vaporization behavior of $\text{Agp}_2(\text{s})$ and $\text{Au}_2\text{P}_3(\text{s})$ // *J. Less-Common. Met.* –1976. –V. 48. –P. 213–224.
- 124.** Sanna G., Pilo M.I., Minghetti G., Cinellu M.A., Spano N., Seeber R. Electrochemical properties of gold(III) complexes with 2,2'-bipyridine and oxygen ligands // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. –V. 310. –P. 34–40
- 125.** Cinellu M.A., Minghetti G., Pinna M.V., Stoccoro S., Zucca A., Manassero M. Gold(III) derivatives with anionic oxygen ligands: mononuclear hydroxo, alkoxo and acetate complexes. Crystal structure of $[\text{Au}(\text{bpy})(\text{OCH}_3)_2]^+$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* –2000. –№8. –P. 1261–1265.
- 126.** Cinellu M.A., Minghetti G., Pinna M.V., Stoccoro S., Zucca A., Manassero M. The first gold (III) binuclear cyclometallated derivatives with a single oxo bridge // *Chem. Commun.* –1998. –V.21. –P. 2397–2398
- 127.** Vicente J., Chicote M.T. The “acac method” for the synthesis of coordination and organometallic compounds: synthesis of gold complexes // *Coord. Chem. Rev.* –1999. –V. 193–195. –P. 1143–1161
- 128.** Fernandez E.J., Gimeno M.C., Jones P.G., Laguna A., Laguna M., Lopez de Luzuriaga J. M. Synthesis and structural characterization of polynuclear complexes containing the eight-electron

donor bis(diphenylphosphino)methanediide ligand // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* –1992. –№ 23 – P.3365–3370.

129. Briant C.E., Hall K.P., Mingos M.P., Wheeler A.C. Synthesis and structural characterization of hexakis(triphenyl phosphine)-hexagold(2+) Nitrate, $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6][\text{NO}_3]_2$, and related clusters with edge-sharing bitetrahedral geometries // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* –1986. – № 3. –P. 687–692.

130. Qian H., Zhu M., Wu Z., Jin R. Quantum Sized Gold Nanoclusters with Atomic Precision // *Acc. Chem. Res.* –2012. –V. 45. –№ 9. –P. 1470–1479.

131. Pei Y., Zeng X.C. Investigating the structural evolution of thiolate protected gold clusters from first-principles // *Nanoscale.* –2012. –V. 4. –P. 4054–4072.

132. der Velden J.V.A.V., Bour J.J., Bosmax V.P., Hoordik J.H. Synthesis and X-Ray crystal structure determination of the cationic gold cluster compound $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$ // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* –1981. –№ 23. –P. 1218–1219.

133. Bellon P.L., Cariati F., Manassero M., Naldini L., Sansoni M. Novel gold clusters. Preparation, properties, and X-Ray structure determination of salts of octakis(triarylphosphine)enneagold, $[\text{Au}_9\text{L}_8]\text{X}_3$ // *J. Chem. Soc. D.* –1971. –№ 22. –P. 1423–1424.

134. Briant C.E., Hall K.P., Wheeler A.C., Mingos D.M.P. Structural characterisation of $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3(\text{PCy}_2\text{Ph})_6](\text{NO}_3)$ (Cy = cyclohexyl) and the development of a structural principle for high nuclearity gold clusters // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* –1984. –№ 4. –P. 248–250.

135. McPartlin M., Mason R., Malatesta L. Novel cluster complexes of gold(0)–gold(I) // *J. Chem. Soc. D.* –1969. –№ 7. –P. 334–334.

136. Teo B.K., Shi X., Zhang H. Pure gold cluster of 1:9:9:1:9:9:1 layered structure: a novel 39-metal-atom cluster $[(\text{Ph}_3\text{P})_{14}\text{Au}_{39}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ with an interstitial gold atom in a hexagonal antiprismatic cage // *J. Am. Chem. Soc.* –1992. –V.114. –P. 2743–2745.

137. Schmid G. The relevance of shape and size of Au_{55} clusters // *Chem. Soc. Rev.* –2008. – V. 37. –P. 1909–1930.

138. Kurashige W., Yamaguchi M., Nobusada K., Negishi Y. Ligand-induced stability of gold nanoclusters: thiolate versus selenolate // *J. Phys. Chem. Lett.* –2012. –V. 3. –P. 2649–2652.

139. Yee C.K., Ulman A., Ruiz J.D., Parikh A., White H., Rafailovich M. Alkyl selenide- and alkyl thiolate-functionalized gold nanoparticles: chain packing and bond nature // *Langmuir.* –2003. –V. 19. –P. 9450–9458.

140. Meng X., Xu Q., Wang S., Zhu M. Ligand-exchange synthesis of selenophenolate-capped Au_{25} nanoclusters // *Nanoscale.* –2012. –V. 4. –P. 4161–4165.

141. Maity P., Tsunoyama H., Yamauchi M., Xie S., Tsukuda T. Organogold clusters protected by phenylacetylene // *J. Am. Chem. Soc.* –2011. –V. 133. –P. 20123–20125.

- 142.** Maity P., Wakabayashi T., Ichikuni N., Tsunoyama H., Xie S., Yamauchi M., Tsukuda T. Selective synthesis of organogold magic clusters $\text{Au}_{54}(\text{CRCPH})_{26}$ // *Chem. Commun.* –2012. –V. 48. –P. 6085–6087.
- 143.** Chaki N.K., Negishi Y., Tsunoyama H., Shichibu Y., Tsukuda T. Ubiquitous 8 and 29 kDa Gold: alkanethiolate cluster compounds: Mass Spectrometric determination of molecular formulas and structural implications // *J. Am. Chem. Soc.* –2008. –V. 130. –P. 8608–8610.
- 144.** Qian H., Eckenhoff W.T., Zhu Y., Pintauer T., Jin R. Total structure determination of thiolate-protected Au_{38} nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* –2010. –V. 132. –P. 8280–8281.
- 145.** Zeng C.J., Qian H.F., Li T., Li G., Rosi N.L., Yoon B., Barnett R.N., Whetten R.L., Landman U., Jin R.C. Total structure and electronic properties of the gold nanocrystal $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2012. –V. 51. –P. 13114–13118.
- 146.** Walter M., Akola J., Lopez-Acevedo O., Jadzinsky P.D., Calero G., Ackerson C.J., Whetten R.L., Grönbeck H., Häkkinen H. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* –2008. –V. 105. –№ 27. –P. 9157–9162.
- 147.** Clemenger K. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters // *Phys. Rev. B.* –1985. –V. 32. –P. 1359–1362.
- 148.** Häkkinen H., Walter M., Grönbeck H. Divide and protect: capping gold nanoclusters with molecular gold-thiolate rings // *J. Phys. Chem. B.* –2006. –V. 110. –P. 9927–9931.
- 149.** Akola J., Walter M., Whetten R.L., Häkkinen H., Grönbeck H. On the structure of thiolate-protected Au_{25} // *J. Am. Chem. Soc.* –2008. –V. 130. –P. 3756–3757.
- 150.** Jiang D.-E., Whetten R.L., Luo W., Sheng D. The smallest thiolated gold superatom complexes // *J. Phys. Chem. C.* –2009. –V. 113. –P. 17291–17295.
- 151.** Zhang H.-F., Stender M., Zhang R., Wang C., Li J., Wang L.-S. Toward the solution synthesis of the tetrahedral Au_{20} cluster // *J. Phys. Chem. B.* –2004. –V. 108. –№ 33. –P. 12259–12263.
- 152.** Несмеянов А.Н., Грандберг К.И., Дядченко В.П., Леменовский Д.А., Перевалова Э.Г. Соли трис(трифенилфосфинзолото)оксония // *Изв. АНСер. Хим.* –1974. –Т. 23. –№ 3. –С. 740–741.
- 153.** Reilly S.M., Krick T., Dass A. Surfactant-free synthesis of ultrasmall gold nanoclusters // *J. Phys. Chem. C.* –2010. –V. 114. –P. 741–745.
- 154.** Tlahuice A., Garzón I.L. On the structure of the $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$ cluster // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2012. –V. 14. –P. 3737–3740.
- 155.** Mingos D.M.P. Bonding in molecular clusters and their relationship to bulk metals // *Chem. Soc. Rev.* –1986. –V. 15. –P. 31.

- 156.** Ivanov S.A., Arachchige I., Aikens C.M. Density functional analysis of geometries and electronic structures of gold-phosphine clusters. The case of $\text{Au}_4(\text{PR}_3)_4^{2+}$ and $\text{Au}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{PR}_3)_4$ // *J. Phys. Chem. A*. –2011. –V. 115. –P. 8017–8031.
- 157.** Chung S., Kruger S., Schmidbaur H., Rosch N. A Density functional study of trigold oxonium complexes and of their dimerization // *Inorg. Chem.* –1996. –V. 35. –P. 5387–5394.
- 158.** Aikens C.M. Electronic structure of ligand-passivated gold and silver nanoclusters // *J. Phys. Chem. Lett.* –2011. –V. 2. –P. 99–104.
- 159.** Pyykkö P. Structural properties: magic nanoclusters of gold // *Nat. Nanotechnol.* –2007. –V. 2. –P. 273–274.
- 160.** Häkkinen H. Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts // *Chem. Soc. Rev.* –2008. –V. 37. –P. 1847–1859.
- 161.** Меретуков М.А. Кластеры золота // *Цветные металлы*. –2005. –№ 9. –С. 24–29.
- 162.** Guo R., Balasubramanian K., Wang X., Andrews L. Infrared vibronic absorption spectrum and spin–orbit calculations of the upper spin–orbit component of the Au_3 ground state // *J. Chem. Phys.* –2002. –V. 117. –P. 1614–1620.
- 163.** Balasubramanian K., Feng P.Y., Liao M.Z. Geometries and energy separations of 14 electronic states of Au_4 // *J. Chem. Phys.* –1989. –V. 91. –P. 3561–3570.
- 164.** Balasubramanian K., Liao D.-W. Is Au_6 a circular ring? // *J. Chem. Phys.* –1991. –V. 94. –P. 5233–5236.
- 165.** Samah M., Bouguerra M., Guerbous L, Berd M. DFT based study of Au_n (4–7) clusters: new stabilized geometries // *Phys. Scr.* –2007. –V. 75. –P. 411–413.
- 166.** Häkkinen H., Moseler M., Landman U. Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: relativistic effects, trends, and surprises // *Phys. Rev. Lett.* –2002. –V. 89. –P. 033401(4).
- 167.** Hansen J.A., Piecuch P., Levine B.G. Determining the lowest-energy isomer of Au_8 : 2D, or not 2D // *J. Chem. Phys.* –2013. –V. 139. –P. 09110 (4).
- 168.** Serapian S.A., Bearpark M.J., Bresme F. The shape of Au_8 : gold leaf or gold nugget? // *Nanoscale*. –2013. –V. 5. –P. 6445–6457.
- 169.** Han Y.-K. Structure of Au_8 : Planar or nonplanar? // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 124. –P. 024316 (3).
- 170.** Remacle F., Kryachko E.S. Structure and energetics of two- and three-dimensional neutral, cationic, and anionic gold clusters $\text{Au}_{5 \leq n \leq 9}^z$ ($z=0, \pm 1$) // *J. Chem. Phys.* –2005. –V. 122. –P. 044304(14).
- 171.** Jiang Z.-Y., Hou Y.-Q., Lee K.-H., Chu S.-Y. Structure and Stability of High-Spin Au_n ($n=2-8$) Clusters // *Int. J. Quant. Chem.* –2009. –V. 109. –P. 861–869.

- 172.** Walker A.V. Structure and energetics of small gold nanoclusters and their positive ions // *J. Chem. Phys.* –2005. –V. 122. –P. 094310(12).
- 173.** Häkkinen H., Landman U. Gold clusters Au_N $2 < N < 10$ and their anions // *Phys. Rev. B.* –2000. –V. 62. –P. R2287–R2290.
- 174.** Saros M.B., Petra P.M., King R.B. Density functional study of bare gold clusters: the ten-vertex neutral system // *J. Mol. Model.* –2013. –V. 19. –P. 4585–4590.
- 175.** Wells D.H. Jr., Delgass W.N., Thomson K.T. Density functional theory investigation of gold cluster geometry and gas-phase reactivity with O_2 // *J. Chem. Phys.* –2002. –V. 117. –P. 10597–10603.
- 176.** Dufour F., Fresch B., Durupthy O., Chaneac C., Remacle F. Ligand and solvation effects on the structural and electronic properties of small gold clusters // *J. Phys. Chem. C.* –2014. –V. 118. –P. 4362–4376.
- 177.** Jain P.K. A DFT-based study of the low-energy electronic structures and properties of small gold clusters // *Struct. Chem.* –2005. –V. 16. –P. 421–426.
- 178.** Beret E.C., Ghiringhelli L.M., Scheffler M. Free gold clusters: beyond the static, monostructure description // *Faraday Discuss.* –2011. –V. 152. –P. 153–167.
- 179.** Deka A., Deka R.C. Structural and electronic properties of stable Au_n ($n = 2–13$) clusters: A density functional study // *J. Mol. Struct.-THEOCHEM.* –2008. –V. 870. –P. 83–93.
- 180.** Furche F., Ahlrichs R., Weis P., Jacob C., Gilb S., Bierweiler T., 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.
- 181.** Li Xi.-B., Wang H.-Y., Yang X.-D., Zhu Z.-H. Size-dependence of the structures and energetic and electronic properties of gold clusters // *J. Chem. Phys.* –2007. –V. 126. –P. 084505(8).
- 182.** Gilb S., Weis P., Furche F., Ahlrichs R., Kappes M.M. Structures of small gold cluster cations Au_n^+ : Ion mobility measurements versus density functional calculations // *J. Chem. Phys.* –2002. –V. 116. –P. 4094–4101.
- 183.** Lechtken A., Neiss C., Kappes M.M., Schooss D. Structure determination of gold clusters by trapped ion electron diffraction: $Au_{14}^- - Au_{19}^-$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2009. –V. 11. –P. 4344–4350.
- 184.** Bulusu S., Zenga X.C. Structures and relative stability of neutral gold clusters: Au_n ($n=15–19$) // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 125. –P. 154303(5).
- 185.** Li J., Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S. Au_{20} : a tetrahedral cluster // *Science.* –2003. –V. 299. –P. 864–867.

- 186.** Wu K., Li J., Lin C. Remarkable second-order optical nonlinearity of nano-sized Au₂₀ cluster: a TDDFT study // *Chem. Phys. Lett.* –2004. –V. 388. –P. 349–357.
- 187.** Kryachko E.S., Remacle F. The magic gold cluster Au₂₀ // *Int. J. Quant. Chem.* –2007. –V. 107. –P. 2922–2934.
- 188.** Xiao L., Wang L. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin-orbit coupling effect // *Chem. Phys. Lett.* –2004. –V. 392. –P. 452–455.
- 189.** Idrobo J.C., Walkosz W., Yip S.F., Ögüt S., Wang J., Jellinek J. Static polarizabilities and optical absorption spectra of gold clusters (Au_n, n=2–14 and 20) from first principles // *Phys. Rev. B.* –2007. –V. 76. –P. 205422(12).
- 190.** Wang J., Wang G., Zhao J. Density-functional study of Au_n (n=2 – 20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties // *Phys. Rev. B.* –2002. –V. 66. –P. 035418(6).
- 191.** Assadollahzadeh B., Schwerdtfeger P. A systematic search for minimum structures of small gold clusters Au_n (n=2–20) and their electronic properties // *J. Chem. Phys.* –2009. –V. 131. –P. 064306(11).
- 192.** Nijamudheen A., Datta A. Odd–even oscillations in structural and optical properties of gold clusters // *J. Mol. Struct.-THEOCHEM.* –2010. –V. 945. –P. 93–96.
- 193.** Fernandez E.M., Soler J.M., Garzon I.L., Balbas L.C. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters // *Phys. Rev. B.* –2004. –V. 70. –P. 165403(14).
- 194.** Xing X., Yoon B., Landman U., Parks J.H. Structural evolution of Au nanoclusters: From planar to cage to tubular motifs // *Phys. Rev. B.* –2006. –V. 74. –P. 165423(6).
- 195.** Ford M.J., Soule de Bas B., Cortie M.B. Stability of the tetrahedral motif for small gold clusters in the size range 16–24 atoms // *Mater. Sci. Eng. B.* –2007. –V. 140. –P. 177–181.
- 196.** Xian J., Baroni S., Umari P. Approximate treatment of semicore states in GW calculations with application to Au clusters // *J. Chem. Phys.* –2014. –V. 140. –P. 124101(10).
- 197.** Johansson M.P., Sundholm D., Vaara J. Au₃₂: a 24-carat golden fullerene // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2004. –V. 43. –P. 2678 –2681.
- 198.** Zhao H.-Y., Ninga H., Wang J., Su X.-J., Guo X.-G., Liu Y. Structural evolution of Au_n (n = 20–32) clusters: Lowest-lying structures and relativistic effects // *Phys. Lett. A.* –2010. –V. 374. –P. 1033–1038.
- 199.** Gu X., Bulusu S., Li X., Zeng X.C., Li J., Gong X.G., Wang L.-S. Au₃₄⁻: a fluxional core-shell cluster // *J. Phys. Chem. C.* –2007. –V. 111. –P. 8228–8232.
- 200.** Shao N., Huang W., Gao Y., Wang L.-M., Li X., Wang L.-S., Zeng X.C. Probing the structural evolution of medium-sized gold clusters: Au_n⁻ (n = 27–35) // *J. Am. Chem. Soc.* –2010. –V. 132. –P. 6596–6605.

- 201.** Shao N., Huang W., Mei W.-N., Wang L.S., Wu Q., Zeng X.C. Structural evolution of medium-sized gold clusters Au_n^- ($n = 36, 37, 38$): appearance of bulk-like face centered cubic fragment // *J. Phys. Chem. C.* –2014. –V. 118. –P. 6887–6892.
- 202.** Tian D., Zhao J., Wang B., King R.B. Dual relationship between large gold clusters (antifullerenes) and carbon fullerenes: a new lowest-energy cage structure for Au_{50} // *J. Phys. Chem. A.* –2007. –V. 111. –P. 411–414.
- 203.** Xiao L., Tollberg B., Hu X., Wang L. Structural study of gold clusters // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 124. –P. 114309(10).
- 204.** Michaelian K., Rendon N., Garzon I.L. Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters // *Phys. Rev. B.* –1991. –V. 60. –P. 2000–2010.
- 205.** Garzón I.L., Michaelian K., Beltrán M.R., Posada-Amarillas A., Ordejón P., Artacho E., Sánchez-Portal D., Soler J.M. Lowest energy structures of gold nanoclusters // *Phys. Rev. Lett.* –1998. –V. 81. –P. 1600–1603.
- 206.** Ning H., Wang J., Ma Q.-M., Han H.-Y., Liu Y. A series of quasi-icosahedral gold fullerene cages: Structures and stability // *J. Phys. Chem. Solids.* –2014. –V. 75. –P. 696–699.
- 207.** McKenna K.P. Gold nanoparticles under gas pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2009. –V. 11. –P. 4145–4151.
- 208.** Huang W., Bulusu S., Pal R., Zeng X.C., Wang L.-S. Structural transition of gold nanoclusters: from the golden cage to the golden pyramid // *ACS Nano.* –2009. –V. 3. –P. 1225–1230.
- 209.** Garzon I.L., Beltran M.R., Gonzalez G., Gutierrez-Gonzalez I., Michaelian K., Reyes-Nava J.A., Rodriguez-Hernandez J.I. Chirality, defects, and disorder in gold clusters // *Eur. Phys. J. D.* –2003. –V. 24. –P. 105–109.
- 210.** Häkkinen H., Yoon B., Landman U. On the electronic and atomic structures of small Au_N ($N=4-14$) clusters: a photoelectron spectroscopy and density-functional study // *J. Phys. Chem. A.* –2003. –V. 107. –P. 6168–6175.
- 211.** Schwerdtfeger P. Relativistic effects in properties of gold // *Heteroatom Chem.* –2002. –V. 13. –P. 578–584.
- 212.** Gruene P., Rayner D.M., Redlich B., van der Meer A.F.G., Lyon J.T., Meijer G., Fielicke A. Structures of neutral Au_7 , Au_{19} , and Au_{20} clusters in the gas phase // *Science.* –2008. –V. 321. –P. 674–676.
- 213.** 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.
- 214.** Mondal K., Ghanty T.K., Banerjee A., Chakrabarti A., Kamal C. Density functional investigation on the structures and properties of Li atom doped Au_{20} cluster// *Molecular Physics:*

An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. –2013. –V. 111. –P. 725–734.

215. Tlahuice-Flores A. Zwitterion l-cysteine adsorbed on the Au₂₀ cluster: enhancement of infrared active normal modes.// *Journal of molecular modeling*. –2013. –V. 19. –P. 1937–1942.

216. Gao Y., Shao N., Pei Y., Chen Z., Zeng X.C. Catalytic activities of subnanometer gold clusters (Au₁₆–Au₁₈, Au₂₀, and Au₂₇–Au₃₅) for CO oxidation.// *ACS Nano*. –2011. –V. 5. –P. 7818–7829.

217. Heiz U., Vayloyan A., Schumacher E. Metal-metal coordination chemistry: free clusters of group 11 elements with sodium // *J. Phys. Chem.* –1996. –V. 100. –P. 15033–15040.

218. Neukermans S., Janssens E., Tanaka H., Silverans R.E., Lievens P. Element- and size-dependent electron delocalization in Au_NX⁺ clusters (X =Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) // *Phys. Rev. Lett.* –2003. –V. 90. –P. 033401(4).

219. Guo J.-J., Yang J.-X., Die D. Density functional study of Au_nNi⁻ (n=1–5) cluster anions // *J. Mol. Struct.-THEOCHEM*. –2009. –V. 896. –P. 1–5

220. Yuan D.W., Wang Y., Zeng Z. Geometric, electronic, and bonding properties of Au_NM (N=1–7, M=Ni, Pd, Pt) clusters // *J. Chem. Phys.* –2005. –V. 122. –P. 114310(11).

221. Wang S.J., Kuang X.Y., Lu C., Li Y.F., Zhao Y.R. Geometries, stabilities, and electronic properties of Pt-group-doped gold clusters, their relationship to cluster size, and comparison with pure gold clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011. –V. 13. –P. 10119–10130.

222. Krüger S., Stener M., Rösch N. Relativistic density functional study of gold coated magnetic nickel clusters // *J. Chem. Phys.* –2001. –V. 114. –P. 5207–5215.

223. Austin N., Mpourmpakis G. Understanding the stability and electronic and adsorption properties of subnanometer group XI monometallic and bimetallic catalysts // *J. Phys. Chem. C*. –2014. –V. 118. –P. 18521–18528.

224. Wang H.-Q., Kuang X.-Y., Li H.-F. Density functional study of structural and electronic properties of bimetallic copper–gold clusters: comparison with pure and doped gold clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2010. –V. 12. –P. 5156–5165.

225. Hsu P.J., Lai S.K. Structures of bimetallic clusters // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 124. –P. 044711(11).

226. 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.

227. Darby S., Mortimer-Jones T.V., Johnston R.L., Roberts C. Theoretical study of Cu–Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm // *J. Chem. Phys.* –2002. –V. 116. –P. 1536–1550.

- 228.** Sahu B.R., Maofa G., Kleinman L. Density-functional study of palladium-doped small gold clusters // *Phys. Rev. B.* –2003. –V. 67. –P. 115420(4).
- 229.** Wu Z.J., Zhou S.H., Shi J.S., Zhang S.Y. Geometries and electronic properties of Au_nPd^m ($n = 1-4$, $m = -1, 0, 1$) clusters // *Chem. Phys. Lett.* –2003. –V. 368. –P. 153–161.
- 230.** Song-Lin Peng, Li-Yong Gan, Ren-Yu Tian, Yu-Jun Zhao. Theoretical study of CO adsorption and oxidation on the gold–palladium bimetal clusters // *Comp. Theor. Chem.* –2011. –V. 977. –P. 62–68.
- 231.** Koyasu K., Naono Y., Akutsu M., Mitsui M., Nakajima A. Photoelectron spectroscopy of binary Au cluster anions with a doped metal atom: Au_nM^- ($n = 2-7$), $M = \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$, and Mg // *Chem. Phys. Lett.* –2006. –V. 422. –P. 62–66.
- 232.** Ai-Jie M., Xiao-Yu K., Gang C., Ya-Ru Z., Yan-Fang L., Peng L., Chi Z. Ab initio calculation of the geometric, electronic and magnetic properties of neutral and anionic Au_nPd ($n=1-9$) clusters // *Mol. Phys.* –2011. –V. 109. –P. 1485–1494.
- 233.** Zanti G., Peeters D. DFT Study of bimetallic palladium-gold clusters Pd_nAu_m of low nuclearities ($n + m \leq 14$) // *J. Phys. Chem. A.* –2010. –V. 114. –P. 10345–10356.
- 234.** Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L. Relativistic electronic structure of an icosahedral Au_{12}Pd cluster // *Chem. Phys. Lett.* –1999. –V. 303. –P. 641–648.
- 235.** Gao Y., Bulusu S., Zeng X.C. A Global Search of highly stable gold-covered bimetallic clusters $\text{M}@\text{Au}_n$ ($n=8-17$): endohedral gold clusters // *Chem. Phys. Chem.* –2006. –V. 7. –P. 2275 – 2278.
- 236.** Yuan D.W., Liu Z.R. Catalytic activity of Pd ensembles incorporated into Au nanocluster for CO oxidation: A first-principles study // *Phys. Lett. A.* –2011. –V. 375. –P. 2405–2410.
- 237.** Xing X., Tian Z., Liu H., Tang Z. Magic bimetallic cluster anions of M/Pb ($M=\text{Au}, \text{Ag}$ and Cu) observed and analyzed by laser ablation and time-of-flight mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* –2003. –V. 17. –P. 1411–1415.
- 238.** Mejía-Rosales S.J., Fernández-Navarro C., Pérez-Tijerina E., Blom D.A., Allard L.F., José-Yacamán M. On the Structure of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* –2007. –V. 111. –P. 1256–1260.
- 239.** Negishi Y., Nakamura Y., Nakajima A., 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.
- 240.** Mitrić R., Bürgel C., Burda J., Bonačić-Koutecký V., Fantucci P. Structural properties and reactivity of bimetallic silver-gold clusters // *Eur. Phys. J. D.* –2003. –V. 24. –P. 41–44.

241. Bonačić-Koutecký V., Burda J., Mitrić 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.

242. Weis P., Welz O., Vollmer E., Kappes M.M. Structures of mixed gold-silver cluster cations Ag_mAu_n^+ ($m+n < 6$): Ion mobility measurements and density-functional calculations // *J. Chem. Phys.* –2004. –V. 120. –P. 677–684.

243. Lee H.M., Ge M., Sahu B.R., Tarakeshwar P., 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.

244. Jiang Z.-Y., Hou Y.-Q., Lee K.-H., Chu S.-Y. Density functional study of structural and electronic properties of maximum-spin $^n\text{AuAg}$ clusters // *Int. J. Quant. Chem.* –2009. –V. 109. –P. 1348–1356.

245. Zhao Y.-R., Kuang X.-Y., Zheng B.-B., Li Y.-F., Wang S.-J. Equilibrium geometries, stabilities, and electronic properties of the bimetallic M2-doped Au_n ($M = \text{Ag}, \text{Cu}$; $n = 1-10$) Clusters: Comparison with Pure Gold Clusters // *J. Phys. Chem. A.* –2011. –V. 115. –P. 569–576.

246. Ma W., Chen F. CO Oxidation on the Ag-Doped Au Nanoparticles // *Catal Lett.* –2013. –V. 143. –P. 84–92.

247. Kuang X.-J., Wang X.-Q., Liu G.-B. A density functional study on the Au_nAg ($n = 1-12$) alloy clusters // *J. of Alloys and Compounds.* –2013. –V. 570. –P. 46–56.

248. Tafoughalt M.A., Samah M. Structural properties and relative stability of silver-doped gold clusters AgAu_{n-1} ($n = 3-13$): Density functional calculations // *Comp. Theor. Chem.* –2014. –V. 1033. –P. 23–30.

249. Pal R., Wang L.-M., Huang W., Wang L.-S., Zeng X. C. Structure evolution of gold cluster anions between the planar and cage structures by isoelectronic substitution: Au_n ($n = 13-15$) and MAu_n ($n = 12-14$; $M = \text{Ag}, \text{Cu}$) // *J. Chem. Phys.* –2011. –V. 134. –P. 054306(7).

250. Xu Y., Xu C., Zhou T., Cheng C. Nonlinear optical properties of $\text{Au}_{n-m}\text{M}_m$ ($M = \text{Ag}, \text{Cu}$; $m = 1, 2$) clusters // *J. Mol. Struct.-THEOCHEM.* –2009. –V. 893. –P. 88–92.

251. Ghanty T.K., Banerjee A., Chakrabarti A. Structures and the electronic properties of Au_{19}X clusters ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{and Ag}$) // *J. Phys. Chem. C.* –2010. –V. 114. –P. 20–27.

252. Rossi G., Ferrando R., Rapallo A., Fortunelli A., Curley B.C., Lloyd L.D., Johnston R.L. 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(9).

253. Lai X., Xu R., Huang W. Geometry optimization of bimetallic clusters using an efficient heuristic method // *J. Chem. Phys.* –2011. –V. 135. –P. 164109(7).

- 254.** Haeck J.D., Veldeman N., Claes P., Janssens E., Andersson M., Lievens P. Carbon monoxide adsorption on silver doped gold clusters // *J. Phys. Chem. A.* –2011. –V. 115. –P. 2103–2109.
- 255.** King B.V., Moore J.F., Veryovkin I.V., Zinovev A.V., Pellin M.J. Sputtering of neutral clusters from silver–gold alloys // *Appl. Surf. Sci.* –2009. –V. 256. –P. 991–994.
- 256.** Janssens E., Neukermans S., Lievens P. Shells of electrons in metal doped simple metal clusters // *Curr. Opin. Solid St. M.* –2004. –V. 8. –P. 185–193.
- 257.** Hwang B.-J., Sarma L.S., Chen J.-M., Chen C.-H., Shih S.-C., Wang G.-R., Liu D.-G., Lee J.-F., Tang M.-T. Structural models and atomic distribution of bimetallic nanoparticles as investigated by X-ray absorption spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* –2005. –V. 127. –P. 11140–11145.
- 258.** Pittaway F., Paz-Borbón L.O., Johnston R.L., Arslan H., Ferrando R., Mottet C., Barcaro G., Fortunelli A. Theoretical studies of palladium–gold nanoclusters: Pd–Au clusters with up to 50 atoms // *J. Phys. Chem. C.* –2009. –V. 113. –P. 9141–9152.
- 259.** Paz-Borbon L.O., Johnston R.L., Barcaro G., Fortunelli A. Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters // *J. Chem. Phys.* –2008. –V. 128. –P. 134517(12).
- 260.** Zhu B., Wang Y., Atanasov I.S., Cheng D., Hou M. Ordering and segregation in isolated Au–Pd icosahedral nanoclusters and nanowires and the consequences of their encapsulation inside carbon nanotubes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –2012. –V. 45. –P. 165302(9).
- 261.** Jose D., Jagirdar B.R. Au@Pd core–shell nanoparticles through digestive ripening // *J. Phys. Chem. C.* –2008. –V. 112. –P. 10089–10094.
- 262.** Canxia K., Weiping C., Cuncheng L., Lide Z., Hofmeister H. Ultrasonic synthesis and optical properties of Au/Pd bimetallic nanoparticles in ethylene glycol // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –2003. –V. 36. –P. 1609–1614.
- 263.** Weir M.G., Knecht M.R., Frenkel A.I., Crooks R.M. Structural analysis of PdAu dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles // *Langmuir.* –2009. –V. 26. –P. 1137–1146.
- 264.** Ferrer D., Torres-Castro A., Gao X., Sepúlveda-Guzmán S., Ortiz-Méndez U., José-Yacamán M. Three-layer core/shell structure in Au–Pd bimetallic nanoparticles // *Nano Lett.* –2007. –V. 7. –P. 1701–1705.
- 265.** Liu H.B., Pal U., Perez R., Ascencio J.A. Structural transformation of Au–Pd bimetallic nanoclusters on thermal heating and cooling: a dynamic analysis // *J. Phys. Chem. B.* –2006. –V. 110. –P. 5191–5195.
- 266.** Maroun F., Ozanam F., Magnussen O.M., Behm R.J. The role of atomic ensembles in the reactivity of bimetallic electrocatalysts // *Science.* –2001. –V. 293. –P. 1811–1814.

267. Yuan D., Gong X., Wu R. Peculiar distribution of Pd on Au nanoclusters: first-principles studies // *Phys. Rev. B.* –2008. –V. 78. –P. 035441(4).

268. Liu X., Tian D., Meng C. DFT study on stability and structure of bimetallic Au_mPd_n ($N=38, 55, 79, N=m+n, m/n \approx 2:1$ and $5:1$) clusters // *Comp. Theor. Chem.* –2012. –V. 999. –P. 246–250.

269. Edwards J.K., Pritchard J., Piccinini M., Shaw G., He Q., Carley A.F., Kiely C.J., Hutchings G.J. The effect of heat treatment on the performance and structure of carbon-supported Au–Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *J. Catal.* –2012. –V. 292. –P. 227–238.

270. Liu P., Nørskov J.K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2001. –V. 3. –P. 3814–3818.

271. Шулимович Т.В., Наслузова О.И., Шор А.М., Наслузов В.А., Рубайло А.И. Квантово-химический расчет структуры и энергии нуклеации наноразмерных кластеров золота на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* –2008. –№ 3. –С. 71–79.

272. Piotrowski M.J., Tereshchuk P., Da Silva J.L.F. Theoretical investigation of small transition-metal clusters supported on the $\text{CeO}_2(111)$ surface // *J. Phys. Chem. C.* –2014. –V. 118. –P. 21438–21446.

273. Chen Y., Hu P., Lee M.-H., Wang H. Au on (111) and (110) surfaces of CeO_2 : a density-functional theory study // *Surf. Sci.* –2008. –V. 602. –P. 1736–1741.

274. Chun W.-J., Miyazaki K., Watanabe N., Koike Y., Takakusagi S., Fujikawa K., Nomura M., Iwasawa Y., Asakura K. Au clusters on $\text{TiO}_2(110)$ (1×1) and (1×2) surfaces examined by polarization-dependent total reflection fluorescence XAFS // *J. Phys. Chem. C.* –2013. –V. 117. –P. 252–257.

275. Guo Q., Luo K., Davis K.A., Goodman D.W. Initial growth of Au on oxides // *Surf. Interface Anal.* –2001. –V. 32. –P. 161–165.

276. Christmann K., Schwede S., Schubert S., Kudernatsch W. Model studies on CO oxidation catalyst systems: titania and gold nanoparticles // *ChemPhysChem.* –2010. –V. 11. –P. 1344 – 1363.

277. Eyrich M., Kielbassa S., Diemant T., Biskupek J., Kaiser U., Wiedwald U., Ziemann P., Bansmann J. Planar Au/ TiO_2 model catalysts: fabrication, characterization and catalytic activity // *ChemPhysChem.* –2010. –V. 11. –P. 1430 – 1437.

278. Lopez N., Nørskov J.K. Theoretical study of the Au/ $\text{TiO}_2(110)$ interface // *Surf. Sci.* –2002. –V. 515. –P. 175–186.

- 279.** Li H., Pei Y., Zeng X.C. Two-dimensional to three-dimensional structural transition of gold cluster Au₁₀ during soft landing on TiO₂ surface and its effect on CO oxidation // *J. Chem. Phys.* –2010. –V. 133. 134707(7).
- 280.** Boronat M., Concepcio'n P., Corma A. Unravelling the nature of gold surface sites by combining IR spectroscopy and DFT calculations. implications in catalysis // *J. Phys. Chem. C.* –2009. –V. 113. –P. 16772–16784.
- 281.** Pacchioni G. Oxygen Vacancy: The invisible agent on oxide surfaces // *ChemPhysChem.* –2003. –V. 4. –P. 1041–1047.
- 282.** Honkala K. Tailoring oxide properties: An impact on adsorption characteristics of molecules and metals // *Surf. Sci. Rep.* –2014. –V. 69. –P. 366–388.
- 283.** Pacchioni G., Freund H. Electron transfer at oxide surfaces. The MgO paradigm: from defects to ultrathin films // *Chem. Rev.* –2013. –V. 113. –P. 4035–4072.
- 284.** Nilius N. Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy // *Surf. Sci. Rep.* –2009. –V. 64. –P. 595–659.
- 285.** Freund H.-J., Pacchioni G. Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design of supported metal catalysts // *Chem. Soc. Rev.* –2008. –V. 37. –P. 2224–2242.
- 286.** Giordano L., Pacchioni G. Oxide films at the nanoscale: new structures, new functions, and new materials // *Acc. Chem. Res.* –2011. –V. 44. –P. 1244–1252.
- 287.** Yudanov I., Pacchioni G., Neyman K., Rösch N. Systematic density functional study of the adsorption of transition metal atoms on the MgO(001) surface // *J. Phys. Chem. B.* –1997. –V. 101. –P. 2786-2792.
- 288.** Molina L.M., Hammer B. Theoretical study of CO oxidation on Au nanoparticles supported by MgO(100) // *Phys. Rev. B.* –2004. –V. 69. –P. 155424(22).
- 289.** Caballero R., Quintanar C., Köster A.M., Khanna S.N., Reveles J.U. Structural and electronic properties of Au and Au₂ on an MgO(100) Surface: a DFT cluster embedding approach // *J. Phys. Chem. C.* –2008. –V. 112. –P. 14919–14928.
- 290.** Frondelius P., Häkkinen H., Honkala K. Adsorption of gold clusters on metal-supported MgO: Correlation to electron affinity of gold // *Phys. Rev. B.* –2007. –V. 76. –P. 073406(4).
- 291.** Coquet R., Hutchings G.J., Taylor S.H., Willock D.J. Calculations on the adsorption of Au to MgO surfaces using SIESTA // *J. Mater. Chem.* –2006. –V. 16. –P. 1978–1988.
- 292.** Vitto A.D., Pacchioni G., Delbecq F., Sautet P. Au atoms and dimers on the MgO(100) Surface: a DFT study of nucleation at defects // *J. Phys. Chem. B.* –2005. –V. 109. –P. 8040–8048.

- 293.** Stamatakis M., Christiansen M.A., Vlachos D.G., Mpourmpakis G. Multiscale modeling reveals poisoning mechanisms of MgO supported Au clusters in CO oxidation // *Nano Lett.* –2012. –V. 12. –P. 3621–3626.
- 294.** Ricci D., Bongiorno A., Pacchioni G., Landman U. Bonding trends and dimensionality crossover of gold nanoclusters on metal-supported MgO thin films. // *Phys. Rev. Lett.* –2006. –V. 97. –P. 036106(4).
- 295.** Jiang D.-E., Overbury S.H., Dai S. Interaction of gold clusters with a hydroxylated surface // *J. Phys. Chem. Lett.* –2011. –V. 2. –P. 1211–1215.
- 296.** Sterrer M., Yulikov M., Fischbach E., Heyde M., Rust H.-P., Pacchioni G., Risse T., Freund H.-J. Interaction of gold clusters with color centers on MgO(001) films // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2006. –V. 45. –P. 2630–2632.
- 297.** Damianos K., Ferrando R. Determination of the structures of small gold clusters on stepped magnesia by density functional calculations // *Nanoscale.* –2012. –№ 4. –P. 1101–1108.
- 298.** Ferrando R., Fortunelli A. Diffusion of adatoms and small clusters on magnesium oxide surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter.* –2009. –V. 21. –P. 264001(12).
- 299.** Pacchioni G., Sicolo S., Valentin C.D., Chiesa M., Giamello E. A Route toward the generation of thermally stable Au cluster anions supported on the MgO surface // *J. Am. Chem. Soc.* –2008. –V. 130. –P. 8690–8695.
- 300.** Ferrando R., Barcaro G., Fortunelli A. Structures of small Au clusters on MgO(001) studied by density-functional calculations // *Phys. Rev. B.* –2011. –V. 83. –P. 045418(6)
- 301.** Højrup-Hansen K., Ferrero S., Henry C.R. Nucleation and growth kinetics of gold nanoparticles on MgO (100) studied by UHV-AFM. // *Appl. Surf. Sci.* –2004. –V. 226. –P. 167–172.
- 302.** Blick K., Mitrelias T.D., Hargreaves J.S.J., Hutchings G.J., Joyner R.W., Kiely C.J., Wagner F.E. Methane oxidation using Au/MgO catalysts // *Catal. Lett.* –1998. –V. 50. –P. 211–218.
- 303.** Metois J.J., Heinemann K., Poppa H. In situ investigation of the mobility of small gold clusters on cleaved MgO surfaces. // *Appl. Phys. Lett.* –1976. –V. 29. –P. 134–136.
- 304.** Pauwels B., Van Tendeloo G, Bouwen W., Kuhn L.T., Lievens P., Lei H., Hou M. Low-energy-deposited Au clusters investigated by high-resolution electron microscopy and molecular dynamics simulations // *Phys. Rev. B.* –2000. –V. 62. –P. 10383–10393.
- 305.** Matveev A.V., Neyman K.M., Yudanov I.V., Rösch N. Adsorption of transition metal atoms on oxygen vacancies and regular sites of the MgO(001) surface // *Surf. Sci.* –1997. –V. 426. –P. 123–139.

- 306.** Yulikov M., Sterrer M., Heyde M., Rust H.-P., T. Risse, Freund H.-J., Pacchioni G., Scagnelli A. Binding of single gold atoms on thin MgO(001) films // *Phys. Rev. Lett.* –2006. –V. 96. –P. 146804(4).
- 307.** Brown M.A., Ringleb F., Fujimori Y., Sterrer M., Freund H.-J., Preda G., Pacchioni G. Initial formation of positively charged gold on MgO(001) thin films: identification by experiment and structural assignment by theory // *J. Phys. Chem. C.* –2011. –V. 115. –P. 10114–10124.
- 308.** Sicolo S., Valentin C.D., Pacchioni G. Formation of cationic gold clusters on the MgO surface from Au(CH₃)₂(acac) organometallic precursors: a theoretical analysis // *J. Phys. Chem. C.* –2007. –V. 111. –P. 5154–5161.
- 309.** Ganz E., Sattler K., Clarke J. Scanning tunneling microscopy of Cu, Ag, Au and Al adatoms, small clusters, and islands on graphite // *Surf. Sci.* –1989. –V. 219. –P. 33–67.
- 310.** Irawan T., Barke I., Hövel H. Size-dependent morphology of gold clusters grown on nanostructured graphite // *Appl. Phys. A-Mater.* –2005. –V. 80. –P. 929–935.
- 311.** Gan Y., Sun L., Banhart F. One- and two-dimensional diffusion of metal atoms in graphene // *Small.* –2008. –V. 4. –P. 587–591.
- 312.** Aktürk O.Ü., Tomak M. Au_nPt_n clusters adsorbed on graphene studied by first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* –2009. –V. 80. –P. 085417(6).
- 313.** Varns R., Strange P. Stability of gold atoms and dimers adsorbed on graphene // *J. Phys.: Condens. Matter.* –2008. –V. 20. –P. 225005(8).
- 314.** Pulido A., Boronat M., Corma A. Theoretical investigation of gold clusters supported on graphene sheets // *New J. Chem.* –2011. –V. 35. –P. 2153–2161.
- 315.** Granatier J., Lazar P., Otyepka M., Hobza P. The Nature of the binding of Au, Ag, and Pd to benzene, coronene, and graphene: from benchmark CCSD(T) calculations to plane-wave DFT calculations // *J. Chem. Theory Comput.* –2011. –V. 7. –P. 3743–3755.
- 316.** Jalkanen J.-P., Halonen M., Fernández-Torre D., Laasonen K., Halonen L. A computational study of the adsorption of small Ag and Au nanoclusters on graphite // *J. Phys. Chem. A.* –2007. –V. 111. –P. 12317–12326.
- 317.** Zhou M., Zhang A., Dai Z., Zhang C., Feng Y.P. Greatly enhanced adsorption and catalytic activity of Au and Pt clusters on defective graphene // *J. Chem. Phys.* –2010. –V. 132. –P. 194704 (7).
- 318.** Teng D., Vilhelmsen L.B., Sholl D.S. Investigating energetics of Au₈ on graphene/Ru(0001) using a genetic algorithm and density functional theory // *Surf. Sci.* –2014. –V. 628. –P. 98–103.
- 319.** Okamoto Y. Density-functional calculations of icosahedral M₁₃ (M = Pt and Au) clusters on graphene sheets and flakes // *Chem. Phys. Lett.* –2006. –V. 420. –P. 382–386.

- 320.** Zhou M., Zhang A., Dai Z., Feng Y.P., Zhang C. Strain-enhanced stabilization and catalytic activity of metal nanoclusters on graphene // *J. Phys. Chem. C.* –2010. –V. 114. –P. 16541–16546.
- 321.** Yamijala S.S., Bandyopadhyay A., Pati S.K. Nitrogen-doped graphene quantum dots as possible substrates to stabilize planar conformer of Au₂₀ over its tetrahedral conformer: a systematic DFT study // *J. Phys. Chem. C.* –2014. –V. 118. –P. 17890–17894.
- 322.** Chen M., Goodman D.W. Catalytically active gold on ordered titania supports. // *Chem Soc. Rev.* –2008. –V. 37. –P. 1860–1870.
- 323.** Hammer B.N., Nørskov J. K. Why gold is the noblest of all the metals // *Nature.* –1995. –V. 376. –P. 238–240 (95).
- 324.** Barrio L., Liu P., Rodriguez J.A., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. A density functional theory study of the dissociation of H₂ on gold clusters: importance of fluxionality and ensemble effects // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 125. –P. 164715–164715 (96).
- 325.** Okada M., Nakamura M., Moritani K., Kasai T. Dissociative adsorption of hydrogen on thin Au films grown on Ir(111) // *Surf. Sci.* –2003. –V. 523–218-230 (97).
- 326.** Bus E., Miller J.T., van Bokhoven J.A. Hydrogen chemisorption on Al₂O₃-supported gold catalysts // *J. Phys. Chem. B.* –2005. –V. 109. –P. 14581–14587 (98).
- 327.** Jia J., Haraki K., Kondo J.N., Domen K., Tamaru K. Selective hydrogenation of acetylene over Au/Al₂O₃ Catalyst // *J. Phys. Chem. B.* –2000. –V. 104. –P. 11153–11156.
- 328.** Kartusch C., Bokhoven J. Hydrogenation over gold catalysts: the interaction of gold with hydrogen // *Gold Bull.* –2009. –V. 42. –P. 343–348.
- 329.** Lin S., Vannice M.A. Gold dispersed on TiO₂ and SiO₂: adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions // *Catal. Lett.* –1991. –V. 10. –P. 47-61 (103).
- 330.** Corma A., Boronat M., Gonzalez S., Illas F. On the activation of molecular hydrogen by gold: a theoretical approximation to the nature of potential active sites // *Chem. Commun.* –2007. –№ 32. –P. 3371–3373.
- 331.** Lyalin A., Taketsugu T. A computational investigation of H₂ adsorption and dissociation on Au nanoparticles supported on TiO₂ surface // *Faraday Discuss.* –2011. –V. 152. –P. 185–201.
- 332.** Kang G.-J., Chen Z.-X., Li Z., He X. A theoretical study of the effects of the charge state and size of gold clusters on the adsorption and dissociation of H₂ // *J. Chem. Phys.* –2009. –V. 130. –P. 034701–034706.
- 333.** Varganov S.A., Olson R.M., Gordon M.S., Mills G., Metiu H. A study of the reactions of molecular hydrogen with small gold clusters // *J. Chem. Phys.* –2004. –V. 120. –P. 5169–5175.
- 334.** Ghebriel H.W., Kshirsagar A. Adsorption of molecular hydrogen and hydrogen sulfide on Au clusters // *J. Chem. Phys.* –2007. –V. 126. –P. 244705–244709.

- 335.** Strømsnes H., Jusuf S., Schimmelpfennig B., Wahlgren U., Gropen O. A theoretical study of the chemisorption of molecular hydrogen on a seven atom gold cluster // *J. Mol. Struct.* – 2001. –V. 567. –P. 137–143.
- 336.** Okumura M., Kitagawa Y., Haruta M., Yamaguchi K. The interaction of neutral and charged Au clusters with O₂, CO and H₂ // *Appl. Catal. A: Gen.* –2005. –V. 291. –P. 37–44.
- 337.** Zanchet A., Dorta-Urra A., Roncero O., Flores F., Tablero C., Paniagua M., Aguado A. Mechanism of molecular hydrogen dissociation on gold chains and clusters as model prototypes of nanostructures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2009. –V. 11. –P. 10122–10131.
- 338.** Determan J.J., Moncho S., Brothers E.N., Janesko B.G. Simulating gold's structure-dependent reactivity: nonlocal density functional theory studies of hydrogen activation by gold clusters, nanowires, and surfaces // *J. Phys. Chem. C.* –2014. –V. 118. –P. 15693–15704.
- 339.** Fujitani T., Nakamura I., Akita T., Okumura M., Haruta M. Hydrogen dissociation by gold clusters // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2009. –V. 48. –P. 9515–9518.
- 340.** Venkatachalam S., Jacob T. Hydrogen adsorption on Pd-containing Au(111) bimetallic surfaces // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2009. –V. 11. –P. 3263–3270.
- 341.** Carbogno C., Groß A., Meyer J., Reuter K. O₂ adsorption dynamics at metal surfaces: non-adiabatic effects, dissociation and dissipation, in «Dynamics of Gas-Surface Interactions: Atomic-level Understanding of Scattering Processes», eds. R. Díez Muiño, H.F. Busnengo // *Springer Series in Surface Sciences.* –2013. –V. 50. –P. 389–419.
- 342.** Yoon B., Häkkinen H., Landman U. Interaction of O₂ with gold clusters: molecular and dissociative adsorption // *J. Phys. Chem. A.* –2003. –V. 107. –P. 4066–4071.
- 344.** Bielański A., Najbar M. Adsorption species of oxygen on the surfaces of transition metal oxides // *Journal of Catalysis* –1972. –V. 25. –№3. –P. 398–406.
- 343.** Luo Z., Gamboa G.U., Smith J.C., Reber A.C., Reveles J.U., Khanna S.N., Castleman A.W. Spin accommodation and reactivity of silver clusters with oxygen: the enhanced stability of Ag₁₃⁻ // *J. Am. Chem. Soc.* –2012. –V. 134. –P. 18973–18978.
- 344.** Roldán A., Ricart J., Illas F. Origin of the size dependence of Au nanoparticles toward molecular oxygen dissociation // *Theor. Chem. Acc.* –2011. –V. 128. –P. 675–681.
- 345.** Boronat M., Corma A. Oxygen activation on gold nanoparticles: separating the influence of particle size, particle shape and support interaction // *Dalton Trans.* –2010. –V. 39. –P. 8538–8546.
- 346.** Woodham A.P., Meijer G., Fielicke A. Charge separation promoted activation of molecular oxygen by neutral gold clusters // *J. Am. Chem. Soc.* –2013. –V. 135. –P. 1727–1730.
- 347.** Staykov A., Nishimi T., Yoshizawa K., Ishihara T. Oxygen activation on nanometer-size gold nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* –2012. –V. 116. –P. 15992–16000.

- 348.** Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Xu Y., Mavrikakis M., Bligaard T., Nørskov J.K. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation // *J. Catal.* –2004. –V. 223. –P. 232–235.
- 349.** Roldan A., Ricart J.M., Illas F., Pacchioni G. O₂ adsorption and dissociation on neutral, positively and negatively charged Au_n (n=5-79) clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2010. –V. 12. –P. 10723–10729.
- 350.** Molina L.M., Hammer B. The activity of the tetrahedral Au₂₀ cluster: charging and impurity effects // *J. Catal.* –2005. –V. 233. –P. 399–404.
- 351.** Barton D.G., Podkolzin S.G. Kinetic study of a direct water synthesis over silica-supported gold nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* –2004. –V. 109. –P. 2262–2274.
- 352.** Wetterer S.M., Lavrich D.J., Cummings T., Bernasek S.L., Scoles G. Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au(111) // *J. Phys. Chem. B.* –1998. –V. 102. –P. 9266–9275.
- 353.** Mowbray D.J., Migani A., Walther G., Cardamone D.M., Rubio A. Gold and methane: a noble combination for delicate oxidation. // *J. Phys. Chem. Lett.* –2013. –V. 4. –P. 3006–3012.
- 354.** Schröder D., Hrušák J., Hertwig R.H., Koch W., Schwerdtfeger P., Schwarz H., Experimental and theoretical studies of gold(I) complexes Au(L)⁺ (L = H₂O, CO, NH₃, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₆, C₆H₆, C₆F₆) // *Organometallics.* –1995. –V. 14. –P. 312–316.
- 355.** Lang S.M., Bernhardt T.M., Barnett R.N., Landman U. Methane activation and catalytic ethylene formation on free Au₂⁺ // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2010. –V. 49. –P. 980–983.
- 356.** Lang S.M., Bernhardt T.M., Barnett R.N., Landman U. Size-dependent binding energies of methane to small gold clusters // *ChemPhysChem.* –2010. –V. 11. –P. 1570–1577.
- 357.** Bus E., Ramaker D.E., van Bokhoven J.A. Structure of ethene adsorption sites on supported metal catalysts from in situ XANES analysis. // *J. Am. Chem. Soc.* –2007. –V. 129. –P. 8094–8102.
- 358.** Guzman J., Gates B.C. A mononuclear gold complex catalyst supported on MgO: spectroscopic characterization during ethylene hydrogenation catalysis. // *J. Catal.* –2004. –V. 226. –P. 111–119.
- 359.** Stuve E.M., Madix R.J. Use of the πσ parameter for characterization of rehybridization upon adsorption on metal surfaces. // *J. Phys. Chem.* –1985. –V. 89. –P. 3183–3185.
- 360.** Lyalin A., Taketsuga T. Adsorption of ethylene on neutral, anionic and cationic gold clusters. // *J. Chem. Phys. C.* –2010. –V. 114. –P. 2484–2493.
- 361.** Kang G.-J., Chen Z.-X., Li Z. Theoretical studies of the interactions of ethylene and formaldehyde with gold clusters. // *J. Chem. Phys.* –2009. –V. 131. –P. 034710(8).

- 362.** Garcia-Mota M., Cabello N., Maseras F., Echavarren A.M., Perez-Ramirez J., Lopez N. Selective homogeneous and heterogeneous gold catalysis with alkynes and alkenes: similar behavior, different origin. // *ChemPhysChem*. –2008. –V. 9. –P. 1624–1629.
- 363.** Chretien S., Gordon M.S., Metiu H. Binding of propene on small gold clusters and on Au (111): simple rules for binding sites and relative binding energies. // *J. Chem. Phys.* –2004. –V. 121. –P. 3756–3766.
- 364.** Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980. 382с.
- 365.** Pacchioni G., Lambert R.M. Cyclization of acetylene over Pd (111): a theoretical study of reaction mechanisms and surface intermediates. // *Surf. Sci.* –1994. –V. 304. –P. 208 – 222.
- 366.** Hoffman H., Zaera F., Ormerod R.M., Lambert R.M., Yao J.M., Saldin D.K., Wang, L.P., Bennett D.W., Tysoe W.T. A near-edge X-ray absorption fine structure and photoelectron spectroscopic study of the structure of acetylene on Pd (111) at low temperature. // *Surf. Sci.* –1992. –V. 268. –P. 1–10.
- 367.** Zinola C.F., Castro Luna A.M., Adsorption configurations of ethylene and acetylene on gold // *J. Electroanal. Chem.* –1998. –V. 456. –P. 37–46.
- 368.** Labinis P.E., Whitesides G.M., Allara D.L., Tao Y.-T., Parikh A.N., Nuzzo R.G., Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold // *J. Am. Chem. Soc.* –1991. –V. 113. –P. 7152–7167.
- 369.** Kwon C.K., Kim K., Kim M.S., Lee S.B. Adsorption of some aliphatic dimercaptans on the silver surface investigated by Raman spectroscopy // *Bull. Korean Chem. Soc.* –1989. –V. 10. –P. 254–258.
- 370.** Bryant M.A., Pemberton J.E. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at silver electrodes // *J. Am. Chem. Soc.* –1991. –V. 113. –P. 3629–3637.
- 371.** Li Y., Huang J., McIver Jr. R.T., Hemminger J.C. Characterization of thiol self-assembled films by laser desorption Fourier transform mass spectrometry // *J. Am. Chem. Soc.* –1992. –V. 114. –P. 2428–2432.
- 372.** Zhou J.-G., Hagelberg F. Do methanethiol adsorbates on the Au(111) surface dissociate? // *Phys. Rev. Lett.* –2006. –V. 97. –P. 045505(4).
- 373.** Smith S.C., Hamilton I.P. Hydrogen atom transfer in alkane thiol-gold cluster complexes: A density functional theory study // *Comp. Theor. Chem.* –2013. –V. 1021. –P. 171–176.

- 374.** Widrig C.A., Chung C., Porter M. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes // *J. Electroanal. Chem.* –1991. –V. 310. –P. 335–359.
- 375.** Schneider T.W., Buttry D.A. Electrochemical quartz crystal microbalance studies of adsorption and desorption of self-assembled monolayers of alkyl thiols on gold // *J. Am. Chem. Soc.* –1993. –V. 115. –P. 12391–12397.
- 376.** Dijkstra M., Kamp B., Hoogvliet J.C., van Bennekom W.P. Formation and electrochemical characterization of self-assembled monolayers of thioctic acid on polycrystalline gold electrodes in phosphate buffer pH 7.4 // *Langmuir.* –2000. –V. 16. –P. 3852–3857.
- 377.** Ma F., Lennox R.B., Potential-assisted deposition of alkanethiols on Au: controlled preparation of single- and mixed-component SAMs // *Langmuir.* –2000. –V. 16. –P. 6188–6190.
- 378.** Maksymovych P., Yates J.T. Au Adatoms in self assembly of benzenethiol on the Au(111) surface // *J. Am. Chem. Soc.* –2008. –V. 130. –P. 7518–7519.
- 379.** Chailapakul O., Sun L., Xu C., Crooks M. Interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 7. Comparison of self-assembling n-alkanethiol monolayers deposited on gold from liquid and vapor phases // *J. Am. Chem. Soc.* –1993. –V. 115. –P. 12459–12467.
- 380.** Dubois L.H., Nuzzo R.G. Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces // *Annu. Rev. Phys. Chem.* –1992. –V. 43. –P. 437–463.
- 381.** Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers // *Chem. Rev.* –1996. –V. 96. –P. 1533–1554.
- 382.** Schlenoff J.B., Li M., Ly H. Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers // *J. Am. Chem. Soc.* –1995. –V. 117. –P. 12528–12536.
- 383.** Andreoni W., Curioni A., Grönbeck H. Density functional theory approach to thiols and disulfides on gold: Au(111) surface and clusters // *Int. J. Quant. Chem.* –2000. –V. 80. –P. 598–608.
- 384.** Poirier G. Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy // *Chem. Rev.* –1997. –V. 97. –P. 1117–1128.
- 385.** Cometto F.P., Paredes-Olivera P., Macagno V.A., Patrito E.M. Density functional theory study of the adsorption of alkanethiols on Cu(111), Ag(111), and Au(111) in the low and high coverage regimes // *J. Phys. Chem. B.* –2005. –V. 109. –P. 21737–21748.
- 386.** Ciriaco F., Mavelli F., Cassidei L. Benchmark calculations of density functionals for organothiol adsorption on gold surfaces // *Comp. Theor. Chem.* –2013. –V. 1009. –P. 60–69.
- 387.** Masens C., Ford M.J., Cortie M.B. The effect of surface symmetry on the adsorption energetics of SCH₃ on gold surfaces studied using Density Functional Theory // *Surf. Sci.* –2005. –V. 580. –P. 19–29.

- 388.** Maksymovych P., Sorescu D.C., Yates J.T. Methanethiolate Adsorption Site on Au(111): A Combined STM/DFT Study at the Single-Molecule Level // *J. Phys. Chem. B.* –2006. –V. 110. –P. 21161–21167.
- 389.** Franzen S. Density functional calculation of a potential energy surface for alkane thiols on Au(111) as function of alkane chain length // *Chem. Phys. Lett.* –2003. –V. 381. –P. 315–321.
- 390.** Roper M.G., Skegg M.P., Fisher C.J., Lee J.J., Dhanak V.R., Woodruff D.P., Jones R.G. Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers // *Chem. Phys. Lett.* –2004. –V. 389. –P. 87–91.
- 391.** Barth J.V., Brune H., Ertl G., Behm R.J. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects // *Phys. Rev. B.* –1990. –V. 42. –P. 9307–9318.
- 392.** Torres E., Blumenau A.T., Biedermann P.U. Mechanism for phase transitions and vacancy island formation in alkylthiol/Au(111) self-assembled monolayers based on adatom and vacancy-induced reconstructions // *Phys. Rev. B.* –2009. –V. 79. –P. 075440(6).
- 393.** Pawin G., Wong K.L., Kwon K.Y., Bartels L. A Homomolecular porous network at a Cu(111) // *Surf. Sci.* –2006. –V. 313. –P. 961–962.
- 394.** Larsson J.A., Nolan M., Greer J.C. Interactions between thiol molecular linkers and the Au₁₃ nanoparticle // *J. Phys. Chem. B.* –2002. –V. 106. –№. 23. –P. 5931–5937.
- 395.** Sellers H., Ulman A., Shnidman Y., Eilers J.E. Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers // *J. Am. Chem. Soc.* –1993. –V. 115. –P. 9389–9401.
- 396.** Freakley S.J., Piccinini M., Edwards J.K., Ntainjua E.N., Moulijn J.A., Hutchings G.J. Effect of reaction conditions on the direct synthesis of hydrogen peroxide with a AuPd/TiO₂ catalyst in a flow reactor // *ACS Catal.* –2013. –V. 3. –P. 487–501.
- 397.** Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L.G. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2006. –V. 45. –P. 6962–6984.
- 398.** Gudarzi D., Ratchananusorn W., Turunen I., Heinonen M., Salmi T. Promotional effects of Au in Pd–Au bimetallic catalysts supported on activated carbon cloth (ACC) for direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ // *Catal. Today.* –2015. –V. 248. –P. 58–68.
- 399.** Поспелова Т.А., Кобозев Н.И., Еремин Е.Н. Каталитический синтез пероксида водорода из элементов на палладии // *Журн. физ. химии.* –1961. –№. 35. –С. 297–305
- 400.** Landon P., Collier P.J., Papworth A.J., Kiely C.J., Hutchings G.J. Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst // *Chem. Commun.* –2002. –№. 18. –P. 2058–2059.

- 401.** Okumura M., Kitagawa Y., Yamaguchi K., Akita T., Tsubota S., Haruta M. Direct production of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ over highly dispersed Au catalysts // *Chem. Lett.* –2003. –V. 32. –P. 822–823.
- 402.** Li G., Edwards J., Carley A.F., Hutchings G.J. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using zeolite-supported Au-Pd catalysts // *Catal. Today.* –2007. –V. 122. –P. 361–364.
- 403.** Chen M., Kumar D., Yi C.-W., Goodman D.W. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold // *Science.* –2005. –V. 310. –P. 291–293.
- 404.** Enache D.I., Edwards J.K., Landon P., Solsona-Espriu B., Carley A.F., Herzing A.A., Watanabe M., Kiely C.J., Knight D.W., Hutchings G.J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts // *Science.* –2006. –V. 311. –P. 362–365.
- 405.** Yang Y., Saoud K.M., Abdelsayed V., Glaspell G., Deevi S., El-Shall M.S. Vapor phase synthesis of supported Pd, Au, and unsupported bimetallic nanoparticle catalysts for CO oxidation // *Catal. Commun.* –2006. –V. 7. –P. 281–284.
- 406.** Eley D.D., Rideal E.K. Parahydrogen Conversion on Tungsten // *Nature.* –1940. –V. 146. –P. 401–402.
- 407.** Piccinini M., Edwards J.K., Moulijn J.A., Hutchings G.J. Influence of reaction conditions on the direct synthesis of hydrogen peroxide over AuPd/carbon catalysts // *Catal. Sci. Technol.* –2012. –V. 2. –P. 1908–1913.
- 408.** Ntainjua N E., Edwards J.K., Carley A.F., Lopez-Sanchez J.A., Moulijn J.A., Herzing A.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. The role of the support in achieving high selectivity in the direct formation of hydrogen peroxide // *Green Chem.* –2008. –V. 10. –P. 1162–1169.
- 409.** Landon P., Collier P.J., Carley A.F., Chadwick D., Papworth A.J., Burrows A., Kiely C.J., Hutchings G.J. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Pd and Au catalysts // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2003. –V. 5. –P. 1917–1923.
- 410.** Edwards J.K., Carley A.F., Herzing A.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using supported Au-Pd catalysts // *Faraday Discuss.* –2008. –V. 138. –P. 225–239.
- 411.** Yap N., Andres R.P., Delgass W.N. Reactivity and stability of Au in and on TS-1 for epoxidation of propylene with H₂ and O₂ // *J. Catal.* –2004. –V. 226. –P. 156–170.
- 412.** Rankin R.B., Greeley J. Trends in selective hydrogen peroxide production on transition metal surfaces from first principles // *ACS Catal.* –2012. –V. 2. –P. 2664–2672.
- 413.** Njegic B., Gordon M.S. Reaction mechanism of the direct gas phase synthesis of H₂O₂ catalyzed by Au₃ // *J. Chem. Phys.* –2008. –V. 129. –P. 124705(6).

414. Joshi A. M., Delgass W.N., Thomson K.T. Comparison of the catalytic activity of Au₃, Au₄⁺, Au₅ and Au₅⁻ in the gas-phase reaction of H₂ and O₂ to form hydrogen peroxide: a density functional theory investigation // *J. Phys. Chem. B.* –2005. –V. 109. –P. 22392–22406.

415. Todorovic R., Meyer R.J. A Comparative density functional theory study of the direct synthesis of H₂O₂ on Pd, Pt and Au surfaces // *Catal. Today.* –2011. –V. 160. –P. 242–248.

416. Sivadinarayana C., Choudhary T.V., Daemen L.L., Eckert J., Goodman D.W. The nature of the surface species formed on Au/TiO₂ during the reaction of H₂ and O₂: an inelastic neutron scattering study // *J. Am. Chem. Soc.* –2004. –V. 126. –P. 38–39.

417. Ham H.C., Hwang G.S., Han J., Nam S.W., Lim T.H. On the role of Pd ensembles in selective H₂O₂ formation on PdAu alloys // *J. Phys. Chem. C.* –2009. –V. 113. –P. 12943–12945.

418. Ham H.C., Hwang G.S., Han J., Nam S.W., Lim T.H. Geometric parameter effects on ensemble contributions to catalysis: H₂O₂ formation from H₂ and O₂ on AuPd Alloys. A first principles study // *J. Phys. Chem. C.* –2010. –V. 114. –P. 14922–14928.

419. Ford D.C., Nilekar A.U., Xu Y., Mavrikakis M. Partial and complete reduction of O₂ by hydrogen on transition metal surfaces // *Surf. Sci.* –2010. –V. 604. –P. 1565–1575.

420. Kacprzak K.A., Akola J., Häkkinen H. First-principles simulations of hydrogen peroxide formation catalyzed by small neutral gold clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2009. –V. 11. –P. 6359–6364.

421. Grabow L.C., Hvolbæk B., Falsig H., Nørskov J.K. Search directions for direct H₂O₂ synthesis catalysts starting from Au₁₂ nanoclusters // *Top Catal.* –2012. –V. 55. –P. 336–344.

422. Li J., Staykov A., Ishihara T., Yoshizawa K. Theoretical study of the decomposition and hydrogenation of H₂O₂ on Pd and Au@Pd surfaces: understanding toward high selectivity of H₂O₂ synthesis // *J. Phys. Chem. C.* –2011. –V. 115. –P. 7392–7398.

423. Joshi A.M., Delgass W.N., Thomson K.T. Investigation of gold–silver, gold–copper, and gold–palladium dimers and trimers for hydrogen peroxide formation from H₂ and O₂ // *J. Phys. Chem. C.* –2007. –V. 111. –P. 7384–7395.

424. Wang Y.-g., Wang J.-g. Brønsted–Evans–Polanyi relations for H₂O₂ synthesis on gold surfaces // *Catal. Lett.* 2012. –V. 142. –P. 601–607.

425. Gao F., Goodman D.W. Pd–Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and supported nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* –2012. –V. 41. –P. 8009–8020.

426. Shilov A.E. Metal complexes in biomimetic chemical reactions. New York: CRC Press. Boca Raton, 1997. 302p.

427. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C–H bonds by metal complexes // *Chem. Rev.* –1997. –V. 97. –P. 2879–2932.

- 428.** Crabtree R.H. Organometallic alkane CH activation // *J. Organomet. Chem.* 2004. –V. 689. –P. 4083–4091.
- 429.** Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. Думка, 1985. 151 с.
- 430.** Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 202с.
- 431.** Olah G.A. My search for carbocations and their role in chemistry (Nobel lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* –1995. –V. 34. –P. 1393–1405.
- 432.** Schreiner P.R., Schleyer P.v.R., Schaefer H.F. III. Mechanisms of electrophilic substitutions of aliphatic hydrocarbons: methane + nitrosonium cation // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. –V. 115. –P. 9659–9666.
- 433.** Schreiner P.R., Schleyer P.v.R., Schaefer H.F. The electrophilic reactions of aliphatic hydrocarbons: substitution and cleavage of ethane by NO^+ // *J. Amer. Chem. Soc.* –1995. –V. 117. –P. 453–461.
- 434.** Chistyakov A.L., Stankevich I.V., Gambaryan N.P., Akhrem I.S. MNDO/PM3 study of the mechanism of a model reaction between methane and Br^+ cation // *Russ. Chem. Bull.* –1998. –V. 47. –№ 9. –P. 1666–1669.
- 435.** Чистяков А.Л., Станкевич И.В., Гамбарян Н.П., Ахрем И.С. Изучение механизма реакции метана с комплексами, генерируемыми в системе $\text{Br}_2^* \text{AlBr}_3$, методом MNDO/PM3 // *Журнал органической химии.* –2001. –Т. 37. –С. 10–18.
- 436.** Shilov A.E. Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes. Dordrecht: D. Riedel, 1984. 190p.
- 437.** Shilov A.E. Activation and functionalization of alkanes. New York: Wiley, 1984. 203p.
- 438.** Stahl S.S., Labinger J.A., Bercaw J.E. Formation and reductive elimination of a hydridoalkylplatinum(IV) intermediate upon protonolysis of an alkylplatinum(II) complex // *J. Am. Chem. Soc.* –1995. –V. 117. –P. 9371–9372.
- 439.** Siegbahn P.E.M., Crabtree R.H. Modeling the solvent sphere: Mechanism of the Shilov reaction // *J. Am. Chem. Soc.* –1996. –V. 118. –P. 4442–4450.
- 440.** Ustynyuk L.Y., Ustynyuk Y.A., Laikov D.N., Lunin V.V. DFT study of the mechanism of alkane hydrogenolysis by transition metal hydrides. 1. Interaction of silica-supported zirconium hydrides with methane // *Russ. Chem. Bull.* –2001. –V. 50. –№ 11. –P. 2050–2053.
- 441.** Ustynyuk Y.A., Ustynyuk L.Y., Laikov D.N., Lunin V.V. Activation of CH_4 and H_2 by zirconium(IV) and titanium(IV) cationic complexes. Theoretical DFT study // *J. Organomet. Chem.* –2000. –V. 597. –P. 182–189.

442. Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Boyko G.N., Kuzmenkov I.V., Grigoryan E.H., Shilov A.E. Functionalisation of methane under dioxygen and carbon monoxide catalyzed by rhodium complexes. Oxidation and oxidative carbonylation // *J. Mol. Catal. A.-Chem.* –2001. –V. 169. –P. 89–98.

443. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А. Гомогенные родий-медь-галогенные каталитические системы для окисления и окислительного карбонилирования метана // *Кин. и кат.* –2002. –Т. 43. –№ 4. –С. 550–557.

444. Levchenko L.A., Sadkov A.P., Lariontseva N.V., Koldasheva E.M., Shilova A.K., Shilov A.E. The effect of methane on NADN-oxidase activity of Au-protein from *Micrococcus luteus* // *Dokl. Akad. Nauk.* –1999. –V. 364. –№ 1. –P. 117–118.

445. Левченко Л. А., Кулаковская С. И., Бородько А. Ю., Ларионцева Н. В., Садков А. П., Куликов А. В. Исследование редокс-состояния Au-белка из клеток *Micrococcus luteus* // *Доклады АН.* –1998. –Т. 362. –№ 6. –С. 830–832.

446. Shul'pin G.B., Shilov A.E., Suss-Fink G. Alkane oxygenation catalysed by gold complexes // *Tetrahedron Lett.* –2001. –V. 42. –P. 7253–7256.

447. Jones C.J., Taube D., Ziatdinov V.R., Periana R.A., Nielsen R.J., Oxgaard J., Goddard W.A. III. Selective oxidation of methane to methanol catalyzed, with CH activation, by homogeneous, cationic gold // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2004. –V. 43. –P. 4626–4629.

448. Walther G., Jones G., Jensen S., Quaade U.J., Horch S. Oxidation of methane on nanoparticulate Au/TiO₂ at low temperature: a combined microreactor and DFT study // *Catal. Today.* –2009. –V. 142. –P. 24–29.

449. Walther G., Cervera-Gontard L., Quaade U.J., Horch S. Low Temperature Methane Oxidation on Differently Supported 2 nm Au Nanoparticles // *Gold Bull.* –2009. –V. 42. –P. 13–19.

450. Grisel R.J.H., Kooyman P.J., Nieuwenhuys B.E. Influence of the Preparation of Au/Al₂O₃ on CH₄ Oxidation Activity // *J. Catal.* –2000. –V. 191. –P. 430–437.

451. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия, Том IV.* М: МГУ, 1999. 340 с.

452. Мастерс К. *Гомогенный катализ переходными металлами.* М.: Мир, 1983. 300с.

453. Keller V., Touroude R., Maire G., Mechanism of but-1-ene hydrogenation and isomerization on oxygen-modified bulk tungsten carbides using deuterium tracer studies. Effect of oxygen treatment on hydrogen dissociation. // *Catal. Lett.* –1997. –V. 47. –P. 63–69.

454. Rooney J.J., Webb G. The importance of π -bonded intermediates in hydrocarbon reactions on transition metal catalysts. // *J. Catal.* –1964. –V. 3. –P. 488–501.

455. Goetz J., Volpe M.A., Touroude R. Low-loaded Pd/ α -Al₂O₃ catalysts: influence of metal particle morphology on hydrogenation of buta-1,3-diene and hydrogenation and isomerization of but-1-ene // *J. Catal.* –1996. –V. 164. –P. 369–377.

456. Scarso A., Colladon M., Sgarbossa P., Santo C., Michelin R.A., Strukul G. Highly active and selective platinum(II)-catalyzed isomerization of allylbenzenes: efficient access to (E)-anethole and other fragrances via unusual agostic intermediates// *Organometallics*. –2010. –V. 29. –P. 1487–1497.

457. Смирнов В.В., Николаев С.А., Муравьева Г.П. и др. Аллильная изомеризация аллилбензола на наноразмерных частицах золота // *Кин. и кат.* –2007. –Т. 48. –№ 2. –С. 281–286.

458. Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A., Smirnov V.V., Klementiev K.V., Naumkin A.V., Volkov I.O., Vasil'kov A.Yu., Murzin D.Yu. Drift, XPS and XAS investigation of Au-Ni/Al₂O₃ synergetic catalyst for allylbenzene isomerization // *Top. Catal.* –2009. –V. 52. –P. 344–350.

459. Nikolaev S.A., Smirnov V.V. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // *Catal. Today*. –2009. –V. 147. –P. S336–S341.

460. Derrien M.L. Catalytic hydrogenation // *Stud. Surf. Sci. Catal.* –1986. –V. 27. –P. 613–616.

461. Borodziński A., Bond G.C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction // *Catal. Rev. Sci. Eng.* –2006. –V. 48. –P. 91–144

462. Bond G.C., Dowden D.A., Mackenzie N. The selective hydrogenation of acetylene // *Trans. Faraday Soc.* –1958. –V. 54. –P. 1537–1546.

463. Horiuti J., Polanyi M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts // *Trans. Faraday Soc.* –1934. –V. 30. –P. 1164–1172.

464. Cremer P.S., Su X.C., Shen Y.R., Somorjai G.A. Ethylene hydrogenation on Pt(111) monitored in situ at high pressures using sum frequency generation. // *J. Am. Chem. Soc.* –1995. –V. 118. –P. 2942–2949.

465. Somorjai G.A., Park J.Y. Molecular factors of catalytic selectivity // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2008. –V. 47. –P. 9212–9228.

466. Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sørensen R.Z., Christensen C.H., Nørskov J.K. Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene // *Science*. –2008. –V. 320. –P. 1320–1322.

467. Delbecq F., Loffreda D., Sautet Ph. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation: Is Double Bond/Surface Coordination Necessary? // *J. Phys. Chem. Lett.* –2010. –V. 1. –P. 323–326.

- 468.** Bond G.C. Metal-catalyzed reactions of hydrocarbons, fundamental and applied catalysis series // Springer-Verlag, New-York. –2005. –P. 395–435.
- 469.** Bridier B., López N., Pérez-Ramírez J. Molecular Understanding of Enyne Hydrogenation over Palladium and Copper Catalysts // Dalton Trans. –2010. –V. 39. –P. 8412–8419.
- 470.** Claus P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts//Applied Catalysis A. –2005. –V. 291. –P. 222–229.
- 471.** Sárkány A., Horváth A., Beck A. Hydrogenation of acetylene over low loaded Pd and Pd-Au/SiO₂ catalysts // Appl. Catal. A: Gen. –2002. –V. 229. –P. 117–125.
- 472.** Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Datye A.K., Kumar D., Goodman D.W. Acetylene hydrogenation on Au-based catalysts // Catal. Lett. –2003. –V. 86. –P. 1–8.
- 473.** Lopez-Sanchez J.A., Lennon D. The use of titania- and iron oxide-supported gold catalysts for the hydrogenation of propyne // Appl. Catal. A: Gen. –2005. –V. 291. –P. 230–237.
- 474.** Azizi Y., Petit C., Pitchon V. Formation of polymer-grade ethylene by selective hydrogenation of acetylene over Au/CeO₂ catalyst // J. Catal. –2008. –V. 256. –P. 338–344.
- 475.** Segura Y., López N., Pérez-Ramírez J. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation // J. Catal. –2007. –V. 247. –P. 383–386.
- 476.** Sárkány A. Acetylene hydrogenation on SiO₂ supported gold nanoparticles // React. Kinet. Catal. L. –2009. –V. 96. –P. 43–54.
- 477.** Castillejos E., Bachiller-Baeza B., Asedegbega-Nieto E., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Selective 1,3-butadiene hydrogenation by gold nanoparticles deposited & precipitated onto nano-carbon materials// RSC Adv. –2015. –V. 5. –P. 81583–81598.
- 478.** Nikolaev S.A., Smirnov V.V. Selective hydrogenation of phenylacetylene on gold nanoparticles // Gold Bull. –2009. –V. 42. –P. 182–189.
- 479.** Gluhoi A.C., Bakker J.W., Nieuwenhuys B.E. Gold, still a surprising catalyst: Selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles // Catal. Today. –2010. –V. 154. –P. 13–20.
- 480.** Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л. Синергизм каталитического действия Au-Ni катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен // Кин. и Кат. –2010. –Т. 51. –С. 396–400.
- 481.** Николаев С.А., Пермяков Н.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Ланин С.Н. Селективное гидрирование фенилацетилена в стирол на наночастицах золота // Кин. и Кат. –2010. –Т. 51. –С. 305–309.

- 482.** Molnar A., Sárkány A., Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity// *J. Mol. Catal. A- Chem.* –2001. –V. 173. –P. 185–221
- 483.** Boitiaux J.P., Cosyns J., Robert E. Additive effects in the selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on platinum and rhodium catalysts: Part I: Influence of nitrogen-containing compounds // *Appl.Catal.* –1989. –V. 49. –P. 235–246.
- 484.** Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces // *Phys. Rev. B.* –2004. –V. 69. –P. 075102(11).
- 485.** Koch W., Holthausen M.C. A chemist's guide to density functional theory. Weinheim: Wiley, 2001. 293p.
- 486.** Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* –2006. –V. 27, 1787–1799.
- 487.** Niemantsverdriet J.W. Spectroscopy in catalysis: An introduction. Weinheim: VCH, 1993. 289p.
- 488.** Bishea G.A., Morse M.D. Spectroscopic studies of jet-cooled AgAu and Au₂ // *J. Chem. Phys.* –1991. –V. 95. –P. 5646–5659. 10.1063/1.461639
- 489.** Pyykkö P., Patzschke M. On the nature of the short Pt–Tl bonds in model compounds [H₅Pt–TlH_n]ⁿ⁻ // *Faraday Discuss.* –2003. –V. 124. –P. 41–51.
- 490.** Douglas M., Kroll N.M. Quantum electrodynamic corrections to the fine structure of helium // *Ann. of Phys.* –1974. –V. 82. –P. 89–155.
- 491.** 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.
- 492.** Mukhamedzyanova D.F., Ratmanova N.K., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. A structural and stability evaluation of Au₁₂ from an isolated cluster to the deposited material// *J. Phys. Chem. C.* –2012. –V. 116. –P. 11507–11518.
- 493.** Taylor K.J., Pettiettehall C.L., Cheshnovsky O., Smalley R.E. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters // *J. Chem. Phys.* –1992. –V. 96. –P. 3319–3329.
- 494.** Hansen K., Herlert A., Schweikhard L., Vogel M. Dissociation energies of gold clusters Au_N⁺ (N = 7 – 27). // *Phys. Rev. A.* –2006. –V. 73. –P. 063202(14)
- 495.** Jackschath C., Rabin I., Schulze W. Electron impact ionization potentials of gold and silver clusters Men, n ≤ 22. // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* –1992. –V. 96. –P. 1200–1204.
- 496.** Okabayashi T., KotoF., Tsukamoto K., Yamazaki E., Tanimoto M. Pure rotational spectrum of gold monoxide (AuO) in the X ²Π_{3/2} state // *Chem. Phys. Lett.* –2005. –V. 403. –P. 223–227.

- 497.** Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. 716p.
- 498.** Spain E.M., Morse M.D. Spectroscopic studies of jet-cooled NiAu and PtCu // *J. Chem. Phys.* –1992. –V. 97. –P. 4605–4615.
- 499.** Kant A. Mass-Spectrometric studies of the gaseous systems Au–Ni, Au–Co, and Au–Fe, and dissociation energies of AuNi, AuCo, and AuFe // *J. Chem. Phys.* –1968. –V. 49. –P. 5144–5146.
- 500.** Koyasu K., Mitsui M., Nakajima A., Kaya K. Photoelectron spectroscopy of palladium-doped gold cluster anions; Au_nPd^- ($n=1-4$) // *Chem. Phys. Lett.* –2002. –V. 358. –P. 224–230.
- 501.** Kaldor U., Heß B.A. Relativistic all-electron coupled-cluster calculations on the gold atom and gold hydride in the framework of the douglas-kroll transformation // *Chem. Phys. Lett.* –1994. –V. 230. –P. 1–7.
- 502.** 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. 054108–054110.
- 503.** Lee H.-S., Han Y.-K., Kim M.C., Bae C., Lee Y.S. Spin-orbit effects calculated by two-component coupled-cluster methods: test calculations on AuH, Au₂, TlH and Tl₂ // *Chem. Phys. Lett.* –1998. –V. 293. –P. 97–102.
- 504.** Ervin K.M., Gronert S., Barlow S.E., Gilles M.K., Harrison A.G., Bierbaum V.M., DePuy C.H., Lin W.C. Bonds strengths of ethylene and acetylene. // *J. Am. Chem. Soc.* –1990. –V. 112. –P. 5750 – 5759.
- 505.** Kolczewski C., Williams F.J., Cropley R.L., Vaughan O.P.H., Urquhart A.J., Tikhov M.S., Lambert R.M., Hermann K. Adsorption geometry and core excitation spectra of three phenylpropene isomers on Cu(111) // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 125. –P. 034701(9).
- 506.** Good W.D., Lacina J.L., McCullough J.P. Methanethiol and carbon disulfide: Heats of combustion and formation by rotating-bomb calorimetry // *J. Phys. Chem.* –1961. –V. 65. –P. 2229–2231.
- 507.** Breen P.J., Bernstein E.R. Determination of the minimum-energy conformation of allylbenzene and its clusters with methane, ethane, water, and ammonia // *J. Phys. Chem.* –1989. –V. 93. –P. 6731–6736.
- 508.** Пичугина Д.А., Николаев С.А., Мухамедзянова Д.Ф., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое моделирование аллильной изомеризации аллилбензола в присутствии атома золота // *Ж. физ. хим.* –2011. –Т. 85. –№ 4. –С. 646–653
- 509.** Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson J.R.F., Kerr J.A., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement IV. IUPAC Subcommittee

on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* –1992. –V. 21. –P. 1125–1568.

510. Chase M. NIST-JANAF Thermochemical tables. 4th Edition. New York: J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr. and Suppl. 1998. 1952p.

511. Herzberg G. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.* Princeton. New Jersey: van Nostrand, 1966. 875 p.

512. Filatov M., Reckien W., Peyerimhoff S.D., Shaik S. What are the reasons for the kinetic stability of a mixture of H₂ and O₂? // *J. Phys. Chem. A.* –2000. –V. 104. –P. 12014–12020.

513. Lee J.H., Michael J.V., Payne W.A., Stief L.J. Absolute rate of the reaction of atomic hydrogen with ethylene from 198 to 320 K at high pressure // *J. Chem. Phys.* –1978. –V. 68. –P. 1817.

514. Zhao Y., González-García N., Truhlar D.G. Benchmark database of barrier heights for heavy atom transfer, nucleophilic substitution, association, and unimolecular reactions and its use to test theoretical methods // *J. Phys. Chem. A.* –2005. –V. 109. –P. 2012–2018.

515. Beletskaya A.V., Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E. Formation of H₂O₂ on Au₂₀ and Au₁₉Pd clusters: understanding the structure effect on the atomic level // *J. Phys. Chem. A.* –2013. –V. 117. –P. 6817–6826.

516. Wang X., Andrews L. Precious metal–molecular oxygen complexes: neon matrix infrared spectra and density functional calculations for M(O₂), M(O₂)₂ (M = Pd, Pt, Ag, Au) // *J. Phys. Chem. A.* –2001. –V. 105. –P. 5812–5822.

517. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. // *Computer Physics Communications.* –2010. –V. 181. –P. 1477–1489.

518. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.I.J., Refson K., Payne M.C. First principles methods using CASTEP // *Z. Kristallogr.* –2005. –V. 220. –P. 567–570.

519. Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E. Quantum chemical study of [AuCl_x(H₂O)_{4-x}]^{3-x} (x = 4, 2) complexes // *Proceedings of SPIE.* –2003. –V. 5311. –P. 144–147.

520. Hargittai M., Schulz A., Reffy B., Kolonits M. Molecular structure, bonding, and Jahn-Teller effect in gold chlorides: quantum chemical study of AuCl₃, Au₂Cl₆, AuCl₄⁻, AuCl, Au₂Cl₂ and electron diffraction study of Au₂Cl₆ // *J. Am. Chem. Soc.* –2001. –V. 123. –P. 1449–1458.

521. Raubenheimer H.G., Cronje S. *Gold: Progress in chemistry, biochemistry and technology.* H. Schmidbaur Ed., Wiley: Chichester, 1999. 588p.

522. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование активации С–Н связи в метане аквахлоридными комплексами золота(III) // *Известия АН, серия химическая.* –2006. –Т. 55. –№ 2. –С. 191–201

523. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Теоретическое исследование активации метана гомолептическими комплексами золота(III) //Ж. физ. хим. –2007. –Т. 81. – № 6. –С. 1015–1027.

524. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое моделирование реакции метана с ацетилацетонатными и акваацетилацетонатными комплексами золота(I) //Кинетика и катализ. –2007. –Т. 48. –№ 2. –С. 321–331

525. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Анализ термодинамики реакции получения и разложения комплекса $[(AuPH_3)_6(N_2)]^{2+}$ методом функционала плотности // Ж. физ. хим. –2004. –Т. 78. –№ 11. –С. 2014–2019.

526. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Индивидуальные кластеры золота, стабилизированные лигандами: строение, синтез и применение// Успехи химии. –2015. –Т. 84. –С. 1114– 1144

527. Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E. Spectroscopy of Au_n , $Au_{20}O$ and $Au_{20}O_2$ gold cluster: structure identification from IR spectrum //Proceedings of SPIE, –2006, –V. 6580, –P. 658003.

528. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Адсорбция атомарного и молекулярного кислорода на нанокластере золота//Журнал Цветные металлы. –2008. –№ 2. – С. 78–83.

529. Pichugina D.A., Beletskaya A.V., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. Application of quantum-chemical methods for investigation of gold nanoclusters properties// Rev. Adv. Mater. Sci. –2009. –V. 20. –№ 1. –P. 48–54.

530. Golubina E.V., Pichugina D.A., Majouga A.G., Aytkenov S.A. Role of deposition technique and support nature on the catalytic activity of supported gold clusters: experimental and theoretical study// Studies in Surface Science and Catalysis. –2010. –V. 175. –P. 297–300.

531. Пичугина Д.А., Мажуга А.Г., Шестаков А.Ф. Глава «Наночастицы золота: получение, строение, свойства и применения» в монографии «Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы». –Иваново: Иван. Гос. ун-т. –2013. –С. 147–180.

532. Kittel C. Introduction to solid state physics. New York: Wiley, 1996. 689p.

533. Chen M.S, Goodman D.W. Catalytically active Au: from nano-particles to ultra-thin films. // Acc. Chem. Res. –2006. –V. 39. –P. 739–746.

534. Пичугина Д.А., Николаев С.А., Мухамедзянова Д.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое моделирование адсорбции этилена и ацетилена на кластерах золота// Журн. физ. хим. –2014. –Т. 88. –№ 6. –С. 991–996.

535. Wang Z.W., Palmer R.E. Direct atomic imaging and dynamical fluctuations of the tetrahedral Au_{20} cluster // Nanoscale. –2012. –V. 4. –P. 4947–4949.

536. Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. Correlation between electronic properties and reactivity toward oxygen of tetrahedral gold–silver clusters// *Computational and Theoretical Chemistry*. –2015. –V. 1055. –P. 61–67.

537. Mavrikakis M., Stoltze P., Nørskov J.K. Making gold less noble // *Catal. Lett.* –2000. –V. 64. –P. 101–106.

538. Zhang M., He L.-M., Zhao L.-X., Feng X.-J., Cao W., Luo Y.-H. A density functional theory study of the Au₇H_n (n=1–10) clusters // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. –2009. –V. 911. –P. 65–69.

539. Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F. Sites for the selective hydrogenation of ethyne to ethane on supported NiO/Au catalysts// *Gold Bulletin*. –2012. –V. 45. –P. 221–231.

540. Wang Y., Gong X.G. First-principles study of interaction of cluster Au₃₂ with CO, H₂, and O₂ // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 125. –P. 124703(12).

541. Yang B., Cao X.-M., Gong X.-Q., Hu P. A density functional theory study of hydrogen dissociation and diffusion at the perimeter sites of Au/TiO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2012. –V. 14. –P. 3741–3745.

542. Zhang X., Shi H., Xu B.-Q. Comparative study of Au/ZrO₂ catalysts in CO oxidation and 1,3-butadiene hydrogenation // *Catal Today*. –2007. –V. 122. –P. 330–337.

543. Zhang X., Shi H., Xu B.-Q. Catalysis by gold: isolated surface Au³⁺ ions are active sites for selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Au/ZrO₂ catalysts // *Angew. Chem.* –2005. –V. 117. –P. 7294–7297.

544. Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. Активация кислорода на нанокластере палладия// *Российские нанотехнологии*. –2011. –т. 6. –№ 11–12. –С. 717–722

545. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Адсорбция атомарного и молекулярного кислорода на нанокластере золота// *Журнал Цветные металлы*. –2008. № 2. –С. 78–83.

546. Amft M., Johansson B., Skorodumova N. Influence of the cluster dimensionality on the binding behavior of CO and O₂ on Au₁₃// *J. Chem. Phys.* –2012. –V. 136. –P.024312(6)

547. Xu C., Su J., Xu X., Liu P., Zhao H., Tian F., Ding Y. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold // *J. Am. Chem. Soc.* –2006. –V. 129. –P. 42–43.

548. Xu C., Xu X., Su J., Ding Y. Research on unsupported nanoporous gold catalyst for CO oxidation // *J. Catal.* –2007. –V. 252. –P. 243–248.

549. Jurgens Z.B., Schulz C., Biener J., Biener M., Hamza A., Baumer M. Gold catalysts: nanoporous gold foams // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2006. –V. 45. –P. 8241–8244.

550. Wittstock A., Neumann B., Schaefer A., Dumbuya K., Kübel C., Biener M., Zielasek V., Steinrück H., Gottfried J., Biener J., Hamza A., Bäumer M. Nanoporous Au: An unsupported pure gold catalyst? // *J. Phys. Chem. C.* –2009. –V. 113. –P. 5593–5600.

551. Wittstock A., Zielasek W.V., Biener J., Friend C., Bäumer M. Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature // *Science.* –2010. –V. 327. –P. 319–322.

552. Haruta M. New generation of gold catalysts: nanoporous foams and tubes – is unsupported gold catalytically active? // *ChemPhysChem.* –2007. –V. 8. –P. 1911–1913.

553. Lopez N., Nørskov J. Catalytic CO oxidation by a gold nanoparticle: a density functional study // *J. Am. Chem. Soc.* –2002. –V. 124. –P. 11262–11263.

554. Fajín J., Cordeiro M., Gomes J. DFT study on the reaction of O₂ dissociation catalyzed by gold surfaces doped with transition metal atoms // *Appl. Catal. A: Gen.* –2013. –V. 458. –P. 90–102.

555. Yang J., Li B., Zhang Q., Yim W.-I., Chen L. Catalytic oxygen activation on helical gold nanowires // *J. Phys. Chem. C.* –2012. –V. 116. –P. 11189–11194.

556. Liu C., Tan Y., Lin S., Li H., Wu X., Li L., Pei Y., Zeng X.C. CO Self-promoting oxidation on nanosized gold clusters: triangular Au₃ active site and CO induced O–O scission // *J. Am. Chem. Soc.* –2013. –V. 135. –P. 2583–2595.

557. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю., Николаев С.А., Муравьева Л.Д., Тюрина Е.В., Власенко Е.В. Адсорбция и каталитические превращения углеводородов на наноразмерных частицах золота, иммобилизованных на оксиде алюминия // *Изв. АН, Сер. хим.* –2005. –Т. 54. –№ 10. –С. 2215–2218.

558. Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А., Ланина К.С., Васильков А.Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А.В. Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование // *Журн. физ. хим.* –2010. –V. 84. –№ 12. –P. 2133–2142.

559. Пичугина Д.А., Ланин С.Н., Ковалева Н.В., Ланина К.С., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Адсорбция углеводородов на кластерах Au₁₀: влияние строения и заряда // *Известия АН, серия химическая.* –2010. –№ 11. –С. 1987–1993.

560. Николаев С.А., Смирнов В.В., Белецкая И.П., Васильков А.Ю., Наумкин А. В., Тюрина Л.А. Синергизм каталитического действия Au-Ni нанокмпозитов в аллильной изомеризации аллилбензола // *Российские Нанотехнологии.* –2007. –Т. 2. –№ 9-10. –С. 58–66.

561. Тюрина Л.А., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Смирнов В.В., Занавескин К.Л. Селективное гидрирование ацетиленна на наноразмерных катализаторах // *Катализ в промышленности, спецвыпуск.* –2008. С. 86–91.

- 562.** Patterson M.L., Weaver M.J. Adsorption and oxidation of ethylene at gold electrodes as examined by surface-enhanced Raman spectroscopy// *J. Phys. Chem.* –1985. –V. 89. –P. 1331–1334.
- 563.** Askerka M., Pichugina D., Kuz'menko N., Shestakov A. Theoretical Prediction of S–H bond rupture in methanethiol upon interaction with gold// *J. Phys. Chem. A.* –2012. –V. 116. –P. 7686–7693.
- 564.** Romashkina R.B., Beloglazkina E.K., Khlobystov A.N., Majouga A.G., Pichugina D.A., Terenin V.I., Zyk N.V., Zefirov N.S. Copper (II) coordination compounds as building blocks for the formation of gold nanoparticles dimmers// *Mendeleev Communications.* –2011. –V. 21. –P. 129–131.
- 565.** Majouga A., Pichugina D., Ananieva I., Kurilova S., Shpigun O., Kuz'menko N., Zyk N. New separation materials based on gold nanoparticles// *Journal of Manufacturing Technology Management.* –2010. –V. 21. –№ 8. P. 950–955.
- 566.** Bus E., Prins R., van Bokhoven J.A. Origin of the cluster-size effect in the hydrogenation of cinnamaldehyde over supported Au catalysts // *Catal. Comm.* –2007. –V. 8. –P. 1397–1402.
- 567.** Letardi S., Cleri F. Interaction of benzene thiol and thiolate with small gold clusters// *J. Chem. Phys.* –2004. –V. 120. –P. 10062–10068.
- 568.** Li Z., Chen Z.-X., He X., Kang G.-J. Theoretical studies of acrolein hydrogenation on Au₂₀ nanoparticle // *J. Chem. Phys.* –2010. –V. 132. –P. 184702–184707.
- 569.** Nadler R., Sánchez-de-Armas R., Sanz J.F. Coverage and charge dependent adsorption of butanethiol on the Au(1 1 1) surface: A density functional theory study // *Comput. Theor. Chem.* –2011. –V. 975. –P. 116–121.
- 570.** Ромашкина Р.Б., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Пичугина Д.А., Аскерка М.С., Моисеева А.А., Рахимов Р.Д., Зык Н.В. Серосодержащие производные терпиридина: синтез, координационные свойства, адсорбция на поверхности золота// *Известия АН серия химическая.* –2012. –№ 12. –С. 2244–2260.
- 571.** Qu Q.S., Shen F., Shen M., Hu X., Yang G., Wang C., Yan C., Zhang Y. Open-tubular gas chromatography using capillary coated with octadecylamine-capped gold nanoparticles// *Anal. Chim. Acta.* –2008. –V. 609. –№ 1. –P. 76–81.
- 572.** Jing C., Fang Y. Experimental (SERS) and theoretical (DFT) studies on the adsorption behaviors of L-cysteine on gold/silver nanoparticles // *J. Chem. Phys.* –2007. –V. 332. –P. 27–32.
- 573.** Prasad M.S., Mensah-Biney R., Pizarro R.S. Modern trends gold processing // *Miner. Eng.* –1991. –V. 4. –P. 1257–1277.

574. Lagerge S., Zajac J., Partyka S., Groszek A.J., Chesneau M.A Two-stage adsorption of cyanide gold complexes onto activated carbon inferred from various experimental studies // *Langmuir*. –1997. –V. 13. –P. 4683–4692.

575. Schmidbaur H., Schier A. A briefing on aurophilicity // *Chem. Soc. Rev.* –2008. –V. 37. –P. 1931–1951.

576. Воробьев-Десятовский Н.В., Ибрагимова Р.И., Гордеев С.К., Николаев Б.П. Химические процессы на поверхности активированного угля: новый пример фиксации азот // *Журнал общей химии*. –2006. –Т. 76. –№. 6. –С. 988–998.

577. Pichugina D.A., Ibragimova R.I., Shestakov A.F., Vorob'ev-Desyatovskii N.V. Nitrogen fixation at the activated carbon surface: a possible mechanism of the process. Chapter 2 in "Nitrogen Fixation Research Progress", Editor Guilherme N. Couto. –2008. –Nova Science Publishers. –P. 131–150.

578. Кононова М.А., Воробьев-Десятовский Н.В., Ибрагимова Р.И., Кубышкин С.А. Влияние неорганических соединений в фазе активированного угля и в растворе на адсорбцию цианидного комплекса золота (I) // *Журнал прикладной химии*. –2009. –Т. 82. –№. 2. –С. 179–188.

579. Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. Gold complexes with O-containing ligands as a catalyst of methane oxidation // *Gold Bull.* –2007. –V. 40. –№ 2, –P. 115–120.

580. Кулаковская С.И., Левченко Л.А., Куликов А.В., Садков А.П., Шестаков А.Ф., Пичугина Д.А. Исследование влияния рибофлавина, рутина, 1,1-дипиридила и 1-нафтола на восстановление Au(III) в Трис-НСl- буфере // *Электрохимия*. –2007. –Т. 43. –№ 1. –С. 94–107.

581. Shilov A.E., Shteinman A.A. Activation of saturated hydrocarbons by metal complexes in solution // *Coord. Chem. Rev.* –1977. –V. 24. –P. 97–143.

582. Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Бахонина Е.И.Изомеризация бутенов под действием микроволнового излучения // *Нефтепереработка и нефтехимия*. –2005. –№. 7. –С. 29–31.

583. Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование изомеризации бутена-1 в присутствии атома золота // *Известия АН, серия химическая*. –2008. –№ 8. –С. 1330–1337.

584. Hellwege K.H., Hellwege A.M. (ed.), *Atomic and molecular physics: structure data of free polyatomic molecules*. Berlin: Springer-Verlag, 1976. 248p.

585. Мухамедзянова Д.Ф., Пичугина Д.А., Аскерка М.С., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование механизма миграции двойной связи аллилбензола на наноразмерном золоте // *Известия АН серия химическая*. –2011. –№ 8. –С. 1521–1531.

586. Эйдус Я.Т., Измайлов Р.И. Реакции изомеризации в ряду бутена // Успехи химии. – 1957. –Т.26. –С. 212–238.

587. Бухтияров В.И. Современныетенденциразвития науки о поверхности в приложении к катализу. Установление взаимосвязи структура–активность для гетерогенных катализаторов// Успехи Химии. –2007. –Т. 76. –№. 6. –С. 596–627.

588. Yang J., Lv C.-Q., Guo Y., Wang G.-C. A DFT+U study of acetylene selective hydrogenation on oxygen defective anatase (101) and rutile (110) TiO₂ supported Pd₄ cluster //J. Chem. Phys. –2012. –V. 136. –P. 104107–104111.

589. Yang B., Burch R., Hardacre C., et al. Origin of the increase of activity and selectivity of nickel doped by Au, Ag, and Cu for acetylene hydrogenation // ACS Catal. –2012. –V. 2. –P. 1027–1032.