

Р.М. БАЛАБАЙ,¹ Т.І. ГОРБАНЮК,² В.Г. ЛИТОВЧЕНКО,² О.М. ЧЕРНІКОВА¹

¹ Криворізький національний університет

(Просп. Гагаріна, 54, Кривий Ріг 50086; e-mail: oks_pol@cabletv.dp.ua)

² Інститут фізики напівпровідників НАН України ім. В.Є. Лашкарьова

(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: tatyanaigor@mail.ru)

АКТИВАЦІЯ КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКЛАСТЕРІВ МЕТАЛІВ

УДК 621.315.592

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри металічних та окислених малих кластерів із атомів Cu, Ni, Co з метою визначення механізмів їх підвищеної каталітичної активності. Визначена організація електронної структури основних та збуджених станів для ізольованих атомів, що зберігається при об'єднанні атомів у 2-х атомні кластери. Зроблено висновок про легше збудження d-електронів міді у порівнянні з електронами нікелю та кобальту, що забезпечує можливе звільнення d-орбіталей та є принциповим моментом для каталітичної активності мідних центрів.

Ключові слова: функціонал електронної густини, псевдопотенціал, нанокатализатори, металічні кластери, активація.

1. Вступ

Останнім часом продемонстровано значне розширення реакційних властивостей наночастинкових (НЧ) каталізаторів у порівнянні з їх масивними аналогами. Для того щоб використати можливості нанокатализаторів, потрібно мати детальне уявлення про природу їх підвищеної продуктивності. У той час як розмір частинок є визнаним важливим фактором їх підвищеної каталітичної активності, багато інших чинників, такі як геометрія наночастинок, їх склад, ступінь окислення, перебудова електронних, зокрема, d-орбіталей, властивих перехідним металам, та хімічно-фізичний вплив середовища, також може відігравати роль у визначенні активності наночастинок. Зокрема, розглянемо впливи цих факторів на активацію хімічно нейтрального золота та інших металів.

Незважаючи на те, що масивне золото відоме як один з найбільш інертних металів, на полікристалічних тонких плівках [1] і, навіть, на монокристалах золота [2] та золотих наночастинках на підкладках [3] при витримці в кисневій атмосфері формуються сполуки окислів золота. При цьому, визначення хімічного складу та топологічної орієнтації активних місць на структурах із золота (та інших благородних металів) до цього часу не є надійним. Неоднозначна ситуація і в оцінках відносної важливості механізмів входжень кисню (хемосорбований кисень, поверхневі окисли, підповерхневий кисень або об'ємні окисли), що можуть бути реалізовані на наночастинкових каталізаторах при різних робочих умовах реакцій. Розрахунки Окумура з колегами [4] показали, що хоча активація O₂ здійснюється на аніонних атомах Au, катіонні атоми Au сильніше зв'язують CO. Автори запропонували модель динамічної зарядової поляризації, в якій формування гетеропереходу між кластерами Au та їх підкладкою є необхідним

© Р.М. БАЛАБАЙ, Т.І. ГОРБАНЮК,
В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, О.М. ЧЕРНІКОВА, 2014

для активації кисневих позицій. Наявність негативно заряджених атомів уздовж периметра області Au НЧ зв'язується з локальним ефектом кулонівської блокади. Більше того, поверхневий негативний заряд, як було виявлено, збільшується зі зменшенням розміру кластерів. Деякі експериментальні дослідження стосувалися хімічної активності поверхні золота, попередньо покритої атомами кисню. Так, Мін з колегами [5] показали наявність трьох типів позицій кисню на поверхні (111) Au: хемосорбований кисень, кисень у поверхневому окислі (добре впорядкована двовимірна фаза) та підповерхневий кисень або об'ємний кисень (тривимірна фаза). Грунтуючись на дослідженнях з оксидації СО на поверхні нанокластерів Au, автори показали, що хемосорбований кисень та поверхневий окисел золота є більш активними, ніж об'ємний кисень.

Останнім часом були проведені експерименти на біметалічних нанокаталізаторах. Для того щоб надати багатокомпонентним каталізаторам бажані властивості, потрібно прояснити, яким чином модифікуються структурні, хімічні та електронні властивості металічного каталізатора при додаванні другого металу. Так, в роботах [6–8] детально досліджувалися каталітичні властивості надтонких шарів паладію та його композитів з міддю (рис. 1 та 2). В таких біметалічних нанокаталізаторах спостерігаються складні адсорбційні процеси. Приведені дані на рис. 1 та 2 ілюструють підвищення ефекту зарядження поверхні (з вимірювань ємності просторового заряду, рис. 1, криві 1 та 2 та струму прямої гілки ВАХ бар'єрної Шоттки-структури з пористим проміжним шаром та структур з наночастинками Pd-Cu) при адсорбції газоподібного сірководню завдяки його каталітичному розкладу (рис. 2). Дисоціація H_2S відбувається на поверхні Pd, а потім атоми H переносяться на мідні кластери в порах кремнію.

Вплив геометрії наночастинок на їх активність ілюструють просторові розподіли густини валентних електронів, отримані в роботі [9], для мідних нанокластерів кубічної форми, що містять, відповідно, по 5 та 7 атомних шарів та 62 і 172 атомів (рис. 3). Ці фрагменти розрізняються поверхневими шарами: 62-атомний – не містить атома у вершині, тоді як для 172-атомного фрагмента такий атом присутній, і саме він має найбільш

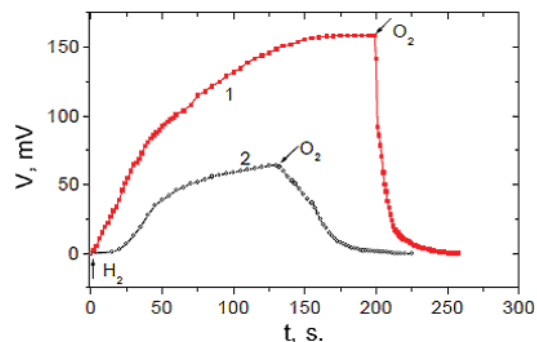


Рис. 1. Кінетичні залежності ємностей МОН-структур з тонкими (~ 50 нм) електродними шарами із Cu/Pd (крива 1) та Pd (крива 2). Вимірювання відбувалися при кімнатній температурі відразу після виготовлення структур. Стрілки вказують на початок напуску відповідних газів

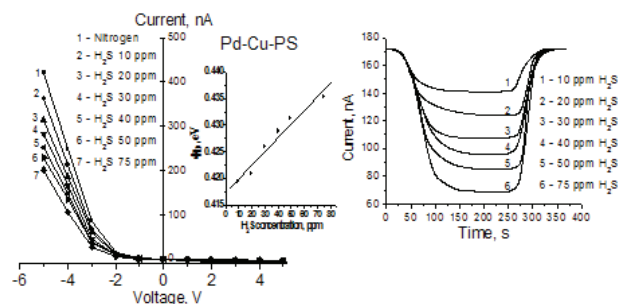


Рис. 2. ВАХ характеристики структур Pd-Cu-пористий кремній в атмосфері H_2S (зліва) та кінетики зміни струму (справа). На вставці – розраховані висоти бар'єра Шоттки залежно від концентрації H_2S

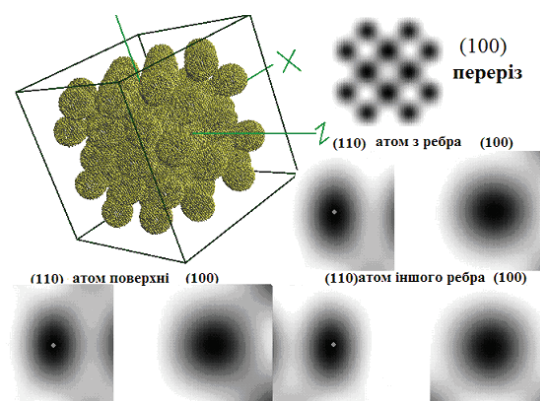


Рис. 3. Розподіли густини валентних електронів у 62-атомному фрагменті Cu: просторовий розподіл електронної густини, що відповідає ізозначенню 0,3–0,4 від максимального, та перетини в площинах (100) і (110) просторового розподілу всього фрагмента та в околі поверхневих атомів

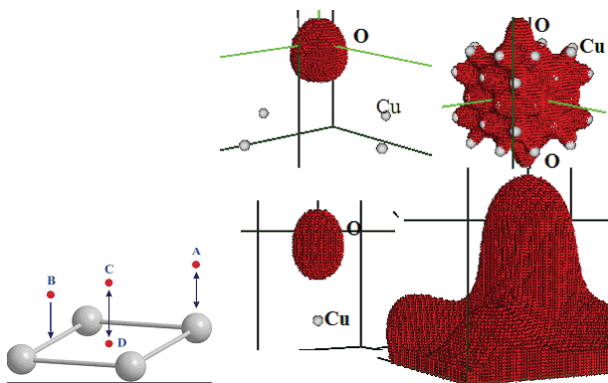


Рис. 4. Положення розміщення молекул над поверхнею каталізатора: А – “top”, В – “bridge”, С – “hollow”, D – “in (зліва); атом кисню над поверхнею каталізатора в позиції В (справа, зверху), атом кисню над поверхнею каталізатора в позиції А (справа, знизу). Приводяться просторові розподіли електронної густини для ізозначення 0,9–1,0 від максимального та для ізозначення 0,7–0,8

ослаблений зв’язок із фрагментом та є найбільш активним.

У роботі [9] виконані, також, оцінки відносної важливості різних осаджень поверхневого атомарного кисню, на який розкладається киснева молекула, що можуть бути реалізовані на наночастинкових мідних каталізаторах. Так, з рис. 4 можна бачити можливі позиції адсорбентів по відношенню до поверхневих атомів Cu, а також можна прослідкувати зміну електронної густини при адсорбції атомів кисню поверхнею каталізатора. Видно утворення спільної електронної хмари. На рис. 4 проілюстровані тільки адсорбції в позиціях А та В, про позицію С можна сказати, що вона за електронним розподілом та за енергією подібна до В, що стосується позиції D, то вона характеризується зниженням енергії всієї атомної системи, тоді як решта мають однакові енергії. Із чого було зроблено висновок про те, що адсорбція кисню в позиціях А, В, С є фізичною, а в позиції D є більш сильною, хімічною, при цьому атом кисню, осаджений в позицію D, необхідно вважати втраченим для подальшої взаємодії з органічною чи іншою молекулою на подальших кроках реакцій у присутності каталізатора.

Питання щодо вивільнення *d*-орбіталей важливо для активності металічних центрів взагалі та, зокрема, для каталізу. Можливими механізмами, що стимулюють формування незаповнених *d*-

орбіталей, можуть бути: 1) висока ймовірність електронних переходів та формування вільних *d*-станів, що визначаються особливостями будови електронного спектра; 2) окислення перехідних металів, що внаслідок великої різниці електронегативностей між металом і киснем та значної полярності зв’язків в молекулі метал–кисень збільшує ймовірність електронних переходів [10].

Розглянемо далі електронні властивості нанокластерів міді ($3d^{10}4s^1$), металічних та окислених, що досліджувалися обчисленнями із перших принципів методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу.

2. Методи обчислення

Результати були одержані за допомогою програмного коду [11], що реалізує алгоритм квантової динаміки, якщо одночасно оптимізуються змінні електронної та ядерних підсистем багатоатомної структури, або алгоритм самоузгодженого розв’язку рівнянь Кона–Шема в локальному наближенні, якщо визначаються тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах.

Основні стани електронно-ядерних систем виявлялися шляхом самоузгодженого розв’язку рівнянь Кона–Шема, бо визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Слідуючи Кону і Шему, електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2. \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна–Оппенгеймера визначалася мінімумом по відношенню до хвильових функцій енергетичного функціонала:

$$E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_j\}, \{\alpha_\nu\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(r) \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}) + U[\{n(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_j\}, \{\alpha_\nu\}], \quad (2)$$

де $\{\mathbf{R}_j\}$ – координати атомних остовів, $\{\alpha_\nu\}$ – всі можливі зовнішні впливи на систему.

В загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціонала (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених

на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона–Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Розподіл електронів по енергіях отримувався шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE , із отриманого під час діагоналізації матриці Кона–Шема одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології функціонала електронної густини виявлялися зайняті стани при $T = 0$ К, кількість яких визначали половиною кількістю електронів у кластері (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачає наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, спочатку створювалась штучна суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри та атомний базис визначалися об'єктом дослідження. Параметри комірки та координати атомів у базисі були такими, що взаємодії між атомними кластерами не було, і кластери вважалися ізольованими.

3. Результати обчислень та їх обговорення

Розраховані розподіли енергетичних станів валентних електронів міді (мідь має повністю заповнену $3d$ -оболонку), нікелю та кобальту (нікель та кобальт мають не повністю заповнену $3d$ -оболонку) в ході формування кластерів:

1) від 1-го атома $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co}) \rightarrow$ до 2 атомів $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co})$;

2) та з включенням кисню ($\text{O}:2s^2 2p^4$): $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co}) + \text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co}) + \text{O}$.

Для можливості визначення найближчих незаповнених станів, на які відбуваються збудження електронів, приводяться для кожної дослідженої структури три розподіли: один – тільки для зайнятих при $T = 0$ К станів (права енергетична межа поділу визначає останній зайнятий стан і позначена значенням 0), другий та третій – для зайнятих станів плюс наступний дозволений вільний при $T = 0$ К стан та плюс два наступних дозволених

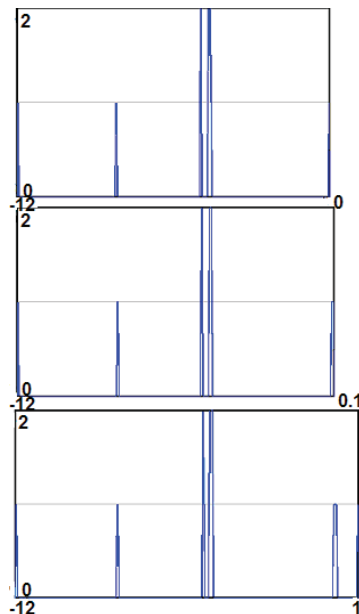


Рис. 5. Розподіли станів валентних електронів для ізольованого атома Cu. По вертикальній осі відкладено кількість станів, по горизонтальній – енергетичний діапазон в атомних одиницях. В групі розподілів, верхній – відповідає зайнятим (основним) станам, нижні – зайнятим (основним) станам плюс наступний дозволений вільний стан та зайнятим (основним) станам плюс два наступні дозволених стани

відповідно (при цьому ці вільні стани або не відділяються від попереднього зайнятого стану в межах роздільної здатності графіка або відділяються помітним проміжком заборонених енергій).

Високоенергетичні стани $3d$ електронів із повністю заповненої оболонки та $4s$ електронів міді близькі за енергією, що видно із організації електронних станів для ізольованих атомів біля правої енергетичної границі (рис. 5, верхній розподіл основних станів), що забезпечує близькі ймовірності збудження електронів із цих станів. Тоді як для атомів нікелю та кобальту, що мають не повністю заповнені d -оболонки, високоенергетичні стани для $3d$ електронів та $4s$ розділені значним енергетичним проміжком. Аналізуючи наступним кроком розташування збуджених станів для кожного із атомів, видно, що для атомів міді вони лежать дуже близько (перший збуджений зливається із останнім високоенергетичним основним станом при прийнятій роздільності графіка, другий – теж не значно відділений (рис. 5)). Тоді, як для атомів нікелю та кобальту найближчі збуджені стани

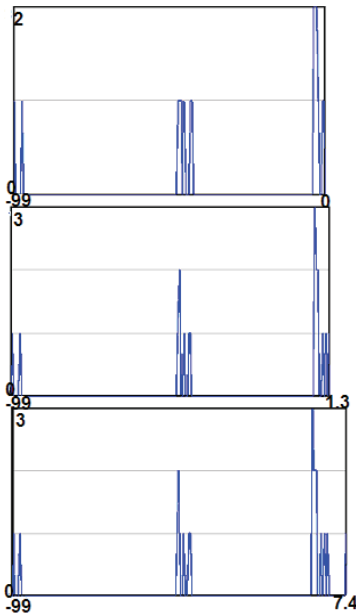


Рис. 6. Розподіли станів валентних електронів для ізолюваного 2-х атомного кластера Cu–O. По вертикальній осі відкладено кількість станів, по горизонтальній – енергетичний діапазон в атомних одиницях. В групі розподілів, верхній – відповідає зайнятим (основним) станам, нижній – зайнятим (основним) станам плюс наступний дозволений вільний стан та зайнятим (основним) станам плюс два наступних дозволених стани

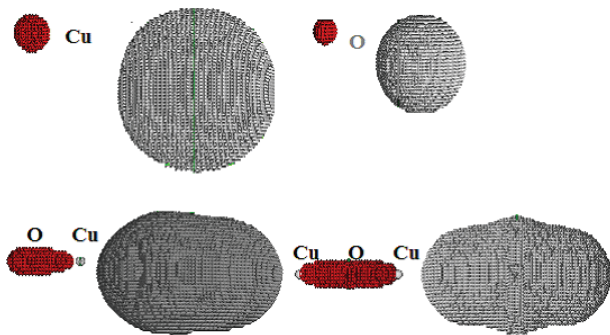


Рис. 7. Просторова густина валентних електронів для композицій із атомів Cu та O. Приводяться парціальні розподіли для максимального значення густини та мінімального, що обмежує простір розглянутих атомів та кластерів

відділені від основних енергетичним проміжком: меншим для Co (перший збуджений стан розташований відносно близько на енергетичній шкалі, другий – вже помітно віддалений), більшим для Ni. Така організація найближчих до основних збуджених станів дозволяє зробити висновок про

легше збудження *d*-електронів міді та вивільнення *d*-орбіталей, що важливо для активності мідних центрів, у порівнянні з *d*-електронами нікелю та кобальту.

Далі спостерігалися такі перебудови у електронних станах: зміни, котрі відбуваються із високоенергетичними станами для *3d* та *4s* електронів міді, нікелю та кобальту, коли атоми міді, нікелю та кобальту перебувають в ізолюваному стані та об'єднуються між собою в двоатомні кластери. Що стосується міді, то ізолювані атоми та атоми в кластері зберігають характерну організацію розподілу станів для їх електронів як основних, так і збуджених. Тоді як для кобальту і нікелю ця організація змінюється: для кластера Ni найближчі збуджені стани наблизились до основних впритул, а для Co – навпаки віддалилися.

Досліджено також вплив атомів кисню на електронні стани при входженні в лінійні кластери Cu–O (рис. 6) та Cu–O–Cu, Ni–O та Ni–O–Ni, Co–O та Co–O–Co. В цих кластерах утворюються різні катіонні позиції $\text{Cu}^{\delta+}$, $\text{Ni}^{\delta+}$, $\text{Co}^{\delta+}$ з різною долею позитивного заряду $\delta+$. Ступінь окисленості більший для кластерів типу метал–кисень і для них характерна така організація електронних станів: по-перше, їх структура стала подібною для всіх комбінацій метал (Cu, Ni, Co)–кисень; по-друге, видно, що зблизилися на енергетичній шкалі високоенергетичні основні стани *s*- та *d*-електронів, котрі незначним енергетичним проміжком відділилися від найближчих збуджених. Для металічних центрів у кластерах типу метал–кисень–метал характерна менша втрата електронного заряду, тобто менший ступінь окисленості, що відбулося в організації електронної структури цих кластерів: високоенергетичні *s* та *d* основні стани розділилися та віддалилися від найближчих збуджених станів більшим енергетичним проміжком для кластерів із атомів Cu та Ni, тоді як для кластерів із атомів Co ситуація поліпшилася з точки зору легкості збудження електронів – найближчі збуджені стани, навпаки, наблизилися до основних.

На рис. 7 наведено просторову густину валентних електронів для атомних композицій Cu та O, приводяться парціальні розподіли для максимального значення густини та мінімального, що обмежує простір розглянутих атомів та кластерів. Ви-

дно, що навіть в простій молекулярній структурі відбувається перерозподіл – зменшення густини заряду, що на атомі Cu. Отже, частина електронних орбіталей Cu може бути незаповненою, можливо це буде одна із *d*-орбіталей.

4. Висновки

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри металічних та окислених малих кластерів із атомів Cu, Ni, Co з метою визначення механізмів їх підвищеної каталітичної активності.

Визначена організація електронної структури основних та збуджених станів для ізольованих атомів, що зберігається при об'єднанні атомів у 2-х атомні кластери, дозволяє зробити висновок про легше збудження *d*-електронів міді у порівнянні з електронами нікелю та кобальту, тим самим забезпечуючи можливе вивільнення *d*-орбіталей, що є принципово важливим для каталітичної активності мідних центрів.

1. E. Irissou, M.C. Denis, M. Chaker, and D. Guay, *Thin Solid Films* **472**, 49 (2005).
2. B. Koslowski, H.G. Boyen, C. Wilderotter, G. Kastle, P. Ziemann, R. Wahrenberg, and P. Oelhafen, *Surf. Sci.* **475**, 1 (2001).
3. D.C. Lim, I. Lopez-Salido, R. Dietsche, M. Bubek, and Y.D. Kim, *Surf. Sci.* **600**, 507 (2006).
4. M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **346**, 163 (2001).
5. B.K. Min, A.R. Alemozafar, D. Pinnaduwage, X. Deng, and C.M. Friend, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19833 (2006).
6. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, Yu.G. Ptushinskii, and O.V. Kanash, *Proceedings of NATO ARW "Physical properties of nanosystems*, edited by J. Bonca and S. Kruchinin, (Springer, 2011).
7. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, A.A. Evtukh, and V.S. Solntsev, *Applied Surface Science* **234**, 262 (2004).
8. В.Г. Литовченко, Т.І. Горбанюк, О.О. Єфремов, А.А. Євтух, Ю.Г. Птушинський, В.А. Іщук, О.В. Канащ, *УФЖ* **48**, 565 (2003).

9. R.M. Balabai and E.N. Chernikova, *Photoelectronics* **20**, 128 (2011).
10. V.S. Solntsev, T.I. Gorbanyuk, A.A. Evtukh, and V.G. Litovchenko, *Thin Solid Films* **517**, 6202 (2009).
11. R.M. Balabai, *Ukr. J. Phys.* **58**, 389 (2013).

Одержано 29.11.13

*Р.М. Балабай, Т.І. Горбанюк,
В.Г. Литовченко, Е.Н. Черникова*

АКТИВАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов получены распределения плотности валентных электронов и электронные энергетические спектры металлических и окисленных малых кластеров из атомов Cu, Ni, Co в целях определения механизмов их повышенной каталитической активности. Определена организация электронной структуры основных и возбужденных состояний для изолированных атомов, которая сохраняется при объединении атомов в 2-х атомные кластеры. Сделан вывод о более легком возбуждении *d*-электронов меди по сравнению с электронами никеля и кобальта, что обеспечивает возможное высвобождение *d*-орбиталей и является принципиальным моментом для каталитической активности медных центров.

*R.M. Balabai, T.I. Gorbanyuk,
V.G. Litovchenko, H.N. Chernikova*

ACTIVATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF METAL NANOCCLUSERS

Summary

Within the methods of electron density functional and *ab initio* pseudopotential, we have obtained the spatial distributions of the density of valence electrons and the electron energy spectra for metallic and oxidized small clusters from the atoms of Cu, Ni, and Co with the aim to determine the mechanisms of their high catalytic activity. We have determined a certain organization of the electronic structure of the isolated metallic (Cu, Ni, Co) atoms in the ground and excited states, which is conserved at the association of these atoms in two atomic clusters. This has allowed us to draw conclusion about the easier excitation of *d*-electrons of copper as compared with the electrons of nickel and cobalt. This provides a possible freeing of *d*-orbitals that is fundamentally important for the catalytic activity of copper centers.