Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.47

DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТЫХ И ЗОЛОТО-МЕДНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ВОДОРОДОМ

Н. В. Дохликова, А. К. Гатин, С. Ю. Сарвадий, С. А. Озерин, Е. И. Руденко, М. В. Гришин, Б. Р. Шуб

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: dohlikovanv@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2019 г.

Аннотация – Гидрирование наночастиц может являться ключевой стадией обезвреживания опасных химических веществ, в том числе монооксида углерода. В работе представлены результаты квантовохимического моделирования процесса гидрирования золотых и биметаллических золото-медных наночастиц на примере их взаимодействия с атомарным водородом при варьировании элементного состава кластера и мест адсорбции атома водорода. Предсказаны эффекты взаимодействия кластеров Au и Cu с атомарным водородом, которые были подтверждены результатами исследования адсорбционных свойств указанных наночастиц с помощью методик сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Показано, что водород устойчиво хемосорбируется на наночастицах. По данным DFT-моделирования адсорбции водорода установлено, что изменения электронной структуры биметаллической наносистемы могут способствовать повышению химической активности, например, в реакциях нанокатализа.

Ключевые слова: наночастицы, золото, медь, биметаллы, водород, адсорбция, взаимодействие, теория функционала плотности, моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, Ожеспектроскопия.

MODELING OF INTERACTION OF GOLD AND GOLD-COPPER NANOPARTICLES WITH HYDROGEN

N. V. Dokhlikova, A. K. Gatin, S. Yu. Sarvadii, S. A. Ozerin, E. I. Rudenko, M. V. Grishin, and B. R. Shub

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: dohlikovanv@gmail.com

Received June 18, 2019

Abstract – Hydrogenation of nanoparticles is known to be a key step in deactivation of hazardous chemicals, including carbon monoxide. The results of quantum-chemical modeling the process of hydrogenation of gold and bimetallic gold-copper nanoparticles are presented using an example of their interaction with atomic hydrogen under varying parameters of elemental composition of clusters and adsorption sites of hydrogen atom. The effects of the interaction of Au and Cu clusters with atomic hydrogen have been predicted and further confirmed by the results of studying the adsorption properties of the nanoparticles using scanning tunneling microscopy and Auger electron spectroscopy techniques. It has been shown that hydrogen is stably chemisorbed on nanoparticles. According to the DFT simulation

analysis of hydrogen adsorption, the changes in electronic structure of the bimetallic nanosystem are found to contribute in increase of the system's chemical activity which can be useful, for example, in nanocatalyzed reactions.

Keywords: nanoparticles, gold, copper, bimetals, hydrogen, adsorption, interaction, density functional theory, modeling, scanning tunneling microscopy, Auger electron spectroscopy.

введение

Современные исследования функциональных наноматериалов на основе биметаллических систем показали, что последние обладают перспективными для катализаторов химических реакций свойствами, такими как селективность [1], реакционная способность [2] и высокая стабильность [3]. Основным приводящим нелинейному изменению фактором. К параметров биметаллической системы, является синергетический эффект. Возникновение этого эффекта, в частности, связано со взаимодействием между атомами различной природы, а также с деформацией геометрической структуры за счет изменения различных параметров решетки кристаллов исходных веществ [4]. Согласно результатам исследований, допирование золотых наночастиц атомами переходных ИЛИ благородных металлов, может привести К сильному адсорбционных изменению каталитических свойств полученной И биметаллической наносистемы [5]. Например, в работе [6] проводилось исследование окисления СО на кластерах MAu₆ (M = Ni, Pt, Pd). Расчеты показали, что при допировании золотого кластера никелем кислород адсорбируется атомарно. Допирование медью, электронная структура которой схожа с электронной структурой золота, также приводит к существенному изменению каталитических свойств кластеров биметаллов [7], например, к снижению реакционного барьера в реакции окисления СО. При этом, однако, может ухудшаться селективность за счет сильного связывания катализатора с СО. Исходя ИЗ вышесказанного, можно заключить, что наночастицы биметаллов представляют собой системы со сложноорганизованной внутренней структурой, зависящей от атомной и электронной конфигурации входящих в нее атомов. Поиск и исследование ключевых факторов, определяющих каталитические свойства наночастиц биметаллов является одной из главных целей, как настоящей работы, так и нанокатализа в целом.

В реальных биметаллических наночастицах синергизм может иметь очень запутанный характер, связанный со взаимным влиянием компонентов друг на друга и на протекающие процессы, что усложняет описание и исследование таких наносистем [8]. Однако в численных экспериментах можно осуществить точный контроль изменений атомной и электронной структуры моделей наночастиц и достичь, таким образом, лучшего понимания каталитических ИХ участием. Ранее нами было проведено исследование реакций с трансформации атомной и электронной структуры кластеров Au и Au-Ni при взаимодействии с атомарным водородом [9, 10]. Согласно полученным данным, адсорбция водорода на кластере золота вызывает локальное снижение плотности состояний вблизи уровня Ферми, что в рамках резонансной модели хемосорбции означает уменьшение химической активности кластера при том, что кристаллическое золото является химически инертным материалом. При адсорбции водорода на кластере никеля подобного снижения плотности состояний не происходит. Допирование никелем золотого кластера приводит к перераспределению электронной плотности и трансформации атомной структуры кластера, что может улучшить каталитические свойства золотой подсистемы кластера биметалла Au-Ni.

В данной работе изложены результаты численного моделирования взаимодействия атома водорода с золотыми и золото-медными наночастицами. Как известно, гидрирование является стадией большого количества различных каталитических реакций, числе может использоваться В том для обезвреживания опасных химических веществ [11]. В нашей работе это было показано на примере окисления СО на золотых наночастицах [12]. В настоящем некоторые результаты предыдущих работ [9, исследовании 10. 121 сопоставляются с новыми данными о физико-химических свойствах золотых и кластеров. данной работе было DFTзолото-медных В проведено моделирование, цель которого состояла в определении качественных тенденций изменения адсорбционных свойств кластеров золота и системы золото-медь на взаимодействия атомарным водородом примере с при варьировании элементного состава кластера и мест адсорбции атома водорода. Полученные расчетные данные будут сопоставлены с результатами проведенного эксперимента по адсорбции водорода на наноструктурированном золотомедном покрытии с использованием методики сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

МЕТОДИКА DFT-МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численный эксперимент, моделирующий взаимодействие водорода с наночастицами золота и системы золото-медь, проведен в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении и с функционалом PBE. Для расчетов использовались программные пакеты QuantumEspresso 5.1.1 (QE) [13] и OpenMX 3.8 (OMX) [14]. В QE релятивистские поправки движения электронов учтены при генерации ультрамягкого псевдопотенциала. Энергия отсечки базисного набора 24 Ry. Объем ячейки 20×20×20 Å3. Спиновая поляризация не учитывалась.

Методика численного эксперимента также включает в себя расчет и сопоставление энергий связи с адсорбатом и локальных энергетических спектров атомов кластера. Поскольку известно, что кластеры металлов имеют большое количество близких по энергиям изомеров, их атомная структура фиксировалась в ходе расчетов оптимального положения атома водорода на их поверхности. Для краткости далее в статье положение и место адсорбции атома водорода на кластере будет называться сайтом.

Контрольный расчет энергии связи 13-ти атомных икосаэдрических изомеров кластеров Au₁₃ и Cu₁₃ с атомом H на одноцентровом сайте адсорбции в псевдопотенциалах PZ и PBE, сгенерированных в приближениях LDA и GGE, соответственно, показал, что при одинаковом наборе исходных параметров численного эксперимента относительные тенденции изменения рассчитываемых величин сохраняются (табл. 1):

20

 $Ebond(Cu_{13}PBE) > Ebond(Au_{13}PBE)$ $Ebond(Cu_{13}PZ) > Ebond(Au_{13}PZ).$

псевдопотенциалах РZ(LDA) и РВЕ(GGE)						
	E_{bond} (PZ), $\Im B$	E _{bond} (PBE), эВ				
Au ₁₃	-2,90	-2,64				
Cu ₁₃	-3,08	-2,71				

Таблица 1. Энергия связи атома водорода с кластерами Au₁₃ и Cu₁₃ в псевдопотенциалах PZ(LDA) и PBE(GGE)

В ОМХ описания плотностей состояния кластеров производилось с помощью проверенного расширенного базисного набора примитивов: Aus4p3d2f2, Cu-s3p3d3, H-s3p2 [15]. Выбор радиуса обрезания радиальной части волновых функций основан на тестовых расчетах центров d-зон кластеров Au₁₃ и Cu₁₃ (табл. 2). Как видно, для Au достаточным является радиус 9 Å. Для Cu – 8 Å, при радиусе 10 Å значение центра d-зоны завышено, для H – 7 Å. Итоговый базисный набор удовлетворял необходимой для ограниченной системы точности, без избыточности, которая могла привести к появлению артефактов расчетов и увеличить время вычисления.

Таблица 2. Центр d-зоны кластеров Au₁₃ и Cu₁₃ при различных радиусах обрезания радиальной части волновых функций базиса атомов Au, Cu

	Au_{13}			Cu ₁₃			
Радиус, А	7	9	11	6	8	10	
Центр d-	-2.20	-2.66	-2.76	-0.85	-0.66	-0.08	
зоны, эВ	2.20						

Таким образом, в рамках интерпретации качественных явлений, наблюдаемых в экспериментах, модель малого кластера удовлетворительно воспроизводит электронную структуру ограниченной системы атомов, которой является наночастица, и изменения, происходящие с ней при взаимодействии с другими атомами, в данном случае с водородом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА ГИДРИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ

Были исследованы физико-химические свойства наночастиц золота и меди (по отдельности и в комбинации), нанесенных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (англ. highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $P \le 2 \cdot 10^{-10}$ торр). На поверхность подложки наносили водные растворы HAuCl₄ и/или Cu(NO₃)₂ с концентрацией металла $2.4 \cdot 10^{-5}$ г/мл и прокаливали в вакууме при T = 750–850 К. Было подготовлено три образца – Au/HOPG, Cu/HOPG и AuCu/HOPG с золотым, медным и золото-медным наноструктуриванными

покрытиями, соответственно. Качественно элементный состав поверхности образцов определяли с помощью метода Оже-спектроскопии (СМА-100, Omicron NanoTechnology, Германия).

Особенности морфологии И электронного строения единичных наночастиц изучали с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) (UHV VT STM, Omicron NanoTechnology, Германия). Для исследования процессов гидрирования образцы экспонировались в водороде при Т = 300 К, $P = 1.10^{-6}$ торр в течение 30 мин. Контроль химического состава газовой среды в сверхвысоковакуумной камере во время синтеза наноструктурированных покрытий, а также при напуске Н₂ осуществлялся с помощью квадрупольного масс-спектрометрометра (HAL 301 PIC, Великобритания). При этом о химическом взаимодействии молекул газовой фазы с наночастицами судили по изменению формы вольтамперных характеристик (ВАХ) наноконтактов СТМ, содержащих нанесенные наночастицы, по сравнению с ВАХ для чистого НОРС, не содержащего наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ DFT-моделирование

моделей B исходных биметаллических наночастиц качестве Au_nCu_m (n + m = 13). Атомная использованы кластеры типа структура биметаллических кластеров создавалась путем замены атомов на поверхности икосаэдрических изомеров кластеров Au₁₃ и Cu₁₃ и последующей оптимизации с помощью квазиньютоновских методов [16]. Полученные биметаллические кластеры соответствовали локальным минимумам энергии. Для дальнейшего исследования биметаллических кластеров были выбраны следующие:

- 1. имитирующие единичные дефекты на поверхности наночастицы, Au₂Cu₁, Cu₁₂Au₁ с примесным атомом на поверхности кластера;
- 2. моделирующие наночастицу с примерно одинаковым числом равномерно распределенных атомов, Au₇Cu₆. Ниже эти наночастицы будут называться «аморфными»;
- 3. Янус-кластеры, у которых атомы разного типа сегрегированны и имеют границу раздела, janAu₇Cu₆, janCu₇Au₆.

Исследование особенностей взаимодействия атома H с указанными выше кластерами производилось путем расчета параметров связи (табл. 3) и спроектированных плотностей состояний на различных сайтах атома H. Но перед этим сделаем некоторые предположения об особенностях взаимодействия атома H с кластерами Au₁₃, Cu₁₃ (см. рис. 1).

На рис. 1а, в приведены кривые спроектированных плотностей состояний атомов Au и Cu: исходная (PDOS1) и после адсорбции H (PDOS2), а также на врезках показаны структуры кластеров Au₁₃ и Cu₁₃. Рис. 1б, г иллюстрирует конфигурационную схему адсорбционных комплексов кластеров Au₁₃ и Cu₁₃ и атома водорода. В рамках модели резонансной хемосорбции ключевым фактором при адсорбции атома H на этих кластерах, определяющим здесь основные различия взаимодействия, является дефект резонанса $|\varepsilon_d - \varepsilon_a|$ [17]. Поскольку центр d-зоны атомов Au и Cu лежит ниже уровня Ферми, это

приводит к появлению заполненных связывающего σ и антисвязывающего σ^* состояний d-зоны Au₁₃ и Cu₁₃ и s-орбиталей атомов H (рис. 16, г). При этом сдвиг центра d-зоны Cu₁₃ немного больше, чем у Au₁₃, что коррелирует с большей энергией связи (табл. 3). Антисвязывающее состояние σ^* Au₁₃ лежит ближе к уровню Ферми, что объясняется большим значением матричного элемента связывания $|V_{ad}|$ по сравнению тем же параметром для Cu₁₃, то есть большим вкладом Паулиевского отталкивания у Au [18]. Следствием этого обстоятельства также может быть то, что наиболее энергетически стабильным для кластера Au₁₃ является двуцентровый сайт адсорбции атома H, то есть положение атома H над двумя атомами Au, а не трехцентровый, то есть атом H над тремя атомами Cu, как у кластеров Cu₁₃.



Рис. 1. а, в – изменения спроектированных плотностей состояний атомов кластеров Au₁₃ и Cu₁₃ при взаимодействии с атомом H. На всех графиках PDOS1 – исходная спроектированная плотность состояний, PDOS2 – плотность состояний после адсорбции H; б, г – конфигурационная схема адсорбционных комплексов Au и Cu с атомами H.

Можно заключить, что адсорбционные свойства кластеров Au и Cu имеют схожую электронную структуру. Для того чтобы исследовать

ДОХЛИКОВА др.

адсорбционные свойства кластеров биметаллов, указанных выше, производился расчет изменений спроектированных плотностей состояний атомов кластера биметалла при адсорбции атома Н для ближайшего к адсорбату атома и для соседнего атома (табл. 3).

Для кластера Au₁₂Cu₁ были выбраны два начальных положения атома Н (сайта): над атомом Cu¹ и над ближайшим атомом Au². Поскольку конечные значения энергии и длины связи, а также изменения энергетических спектров для обоих сайтов имели очень близкие величины, их объединили в один. По аналогии были заданы сайты атома H для кластера Cu₁₂Au₁: над атомом Au¹ и над ближайшим атомом Cu². Два сайта атома Н для кластера Au₇Cu₆ представляют собой атом Au, окруженный атомами Cu¹, и атом Au, окруженный атомами Cu². Для Янус-кластеров исследование изменений электронной структуры было более подробным и включало в себя сайты вблизи интерфейса (i1(Au) и i2(Cu) и на максимальном удалении от него каждой из подсистем (v1(Au) и v2(Cu), соответственно. На рисунке 2 показаны четыре примера рассчитанных спроектированных плотностей состояний для сайтов i1(Au) и i2(Cu) кластера janAu₇Cu₆ (табл 3, строки 10, 12) и для сайта i1(Au) и i2(Cu) кластера janCu₇Au₆ (табл. 3, строки 14, 16). Как видно, трансформация энергетических спектров атомов Аи и Си сохраняет свою тенденцию. Результаты, а именно энергии и длины связей, конечные сайты, центры d-зон и их изменения, представлены в табл. 3.

Суммируя данные из расчета электронной структуры и таблицы, можно сделать следующие выводы. Электроотрицательность атома Cu, $\chi_{Cu} = 1.90$, что меньше электроотрицательности атома Au, поэтому в биметаллических кластерах атом Cu приобретает положительный заряд, а атом Au – отрицательный, что подтверждается расчетами заселенности по Малликену. Адсорбция H энергетически нестабильна в окрестности примесного атома Cu и стабильна в окрестностях примесного атома Au. В кластере Au₇Cu₆ и Янускластерах благодаря равномерному распределению атомов разного типа, перетекание электронной плотности меньше, поэтому адсорбция атома H стабильна и в окрестности атомов Cu, с заметным сдвигом центра d-зоны.

Равновесное расстояние в кластере Cu_{13} меньше равновесного расстояния в кластере Au_{13} , что в кластерах биметалла приводит к усилению перекрытия орбиталей атомов Au и уменьшению перекрытия орбиталей атомов Cu. Следовательно, PDOS атомов Au расширяются, а PDOS атомов Cu сужаются, что приводит к увеличению энергии связи атома H в окрестности атомов Cu и уменьшению энергии связи атома H в окрестности атомов Au. Однако центры d-зон атомов Cu при этом сдвигаются вниз. В данном случае отклонение от резонансной модели хемосорбции для атомов Cu может быть обусловлено вкладом поверхностных состояний вблизи уровня Ферми и переносом заряда в системе, причем оба фактора могут быть взаимосвязаны. Действительно, избыток положительного заряда на атоме Cu опускает уровень Ферми, что приведет к «жесткой» асимптотике s-орбиталей, отвечающих за притяжение. Следовательно, равновесное расстояние уменьшится, а перекрытие полностью заполненных d-орбиталей увеличится, что усилит отталкивание.



Рис. 2. Изменения PDOS кластеров janAu₇Cu₆ (a, б) и janCu₇Cu₆ (в, г), (n + m = 13) при адсорбции атома H на интерфейсе медной и золотой подсистем, a – на атоме Au кластера janAu₇Cu₆, б – на атоме Cu кластера janAu₇Cu₆, в – на атоме Au кластера janCu₇Cu₆, г – на атоме Cu кластера janCu₇Cu₆. Атомы, для которых проводился расчет PDOS, отмечены на рисунке.

ДОХЛИКОВА др.

Это расширит d-зону атома Cu, и его центр сдвинется вниз. При этом изменение PDOS атомов Au определяется деформацией атомной структуры, центр d-зоны сдвигается вниз, за исключением атомов в окрестностях локальной неоднородности с большим накоплением заряда.

Можно заключить, что энергия связи с Н в окрестности атомов Au уменьшается, а в окрестностях атомов Cu увеличивается, по сравнению с энергией связи с Н в кластерах Au₁₃ и Cu₁₃, соответственно. Полученный результат коррелирует с данными эксперимента по адсорбции Н на наночастицах биметалла Au-Cu, в котором наблюдалось заметное изменение электронной структуры наночастиц меди [19–21]. Уменьшение энергии связи с Н в окрестности атомов Au может способствовать увеличению подвижности промежуточных продуктов реакции и уменьшению отравления побочными веществами.

Кластер	R _l , Å	R _c , Å	R _b , Å	E _b , 3B	S	d _c , эВ	$\Delta \mathbf{d}$	q _{Mul} , e
Au ₁₃	2.85	2.73	1.75	-3.20	2	-2.85	0.42	0.0
Cu ₁₃	2.50	2.35	1.75	-3.29	3	-0.45	0.52	0.0
Au ₁₂ Cu ₁	2.87(Au) 2.68(Cu)	2.72(Au) 2.49(Cu)	1.57 ^{1,2}	-3.16	1	-2.83	0.59	-0.03(Au) +0.34(Cu)
Au7Cu6	2.52(Au-Cu)	2.92(Au)	1.59(Au) ¹	-3.09	1	-3.20	0.47	-0.26(Au)
			1.66(Cu) 1.73(Au) ²	-2.90	2	-0.86 -3.27	0.13 -0.01	+0.31(Cu)
Cu ₁₂ Au ₁	2.68(Au) 2.45(Cu)	2.59(Au) 2.35(Cu)	1.60 ¹	-3.00	1	-3.16	0.56	-0.44(Au)
			1.74 ²	-3.33	3	-0.83	0.25	+0.04(Cu)
janAu7Cu6	2.98(Au) 2.58(Cu) 2.62(Au-Cu)	2.68(Au) 2.49(Cu)	1.57^{v1}	-3.18	1	-2.74	0.39	
			1.57 ⁱ¹	-3.23	1	-2.83	0.61	-0.13(Au)
			1.74^{v2}	-3.37	3	-0.50	0.34	+0.15(Cu)
			1.67 ⁱ²	-3.25	2	-0.52	0.38	
janCu7Au7	2.89(Au) 2.48(Cu) 2.58(Au-Cu)	2.62(Au) 2.43(Cu)	1.57^{v1}	-3.00	1	-2.83	0.37	
			1.58 ⁱ¹	-3.16	1	-2.93	0.68	-0.13(Au)
			1.73^{v2}	-3.40	3	-0.66	0.25	+0.11(Cu)
			1.73 ⁱ²	-3.40	3	-0.66	0.26	

Таблица 3. Параметры кластеров Au_nCu_m (n + m = 13) и их взаимодействия с H, вычисленные методом DFT-моделирования

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТЫХ И ЗОЛОТО-МЕДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Примечания: R_1 – среднее расстояние между поверхностными атомами, R_c – среднее расстояние до центрального атома, R_b , E_b – энергия и длина связи с атомом H, S – одно-, двух- или трехцентровый сайт атома H, d_c , – центр d-зоны кластеров, Δd – сдвиг d-зоны, + - вниз, - - вверх, q_{Mul} – заряд атома по Малликену. Верхние индексы для значений R_b обозначает сайт адсорбата, 1 – на примесном атоме иного сорта, 2 – на соседнем с примесным атомом атоме, i1(2) – на интерфейсе Янус-кластеров, v1(2) – на максимальном удалении от интерфейсов янус-кластеров.

Изменения структуры наночастиц

Результаты сканирующей туннельной микроскопии показали, что наночастицы золота и меди имеют округлую форму с максимальным диаметром 4–6 нм. В монометаллических системах они покрывают 10–15% поверхности подложки, в биметаллической – 20–30%, как правило, образуя однослойные скопления наночастиц. Последние концентрируются преимущественно вблизи границ графеновых листов, составляющих HOPG, и других дефектов (рис. 3).



Рис. 3. Топографическое изображение поверхностей приготовленных образцов: а – Au/HOPG, б – Cu/HOPG, в – AuCu/HOPG.

Данные СТМ показали, что золотые наночастицы не содержат примесей, большинство подавляющее медных наночастиц покрыто слоем a полупроводника, природа которого определена в дальнейших исследованиях. Этот вывод следует из того обстоятельства, что ВАХ золотых наночастиц (кривая 2 на рис. 4а) соответствует туннельному контакту, образованному двумя металлами, а также результатами измерений Оже-спектров образца Au/HOPG. В то же время на ВАХ наночастиц меди присутствует участок нулевого тока – запрещенная зона (см. кривые 2 и 3 на рис. 4б), по-видимому, связанная с оксидом меди, который является типичным полупроводником ртипа с шириной запрещенной зоны 2,1–2,2 эВ для Cu₂O и 1,0–1,4 эВ для CuO [22, 23]. Оксид меди на поверхности наночастиц может возникать при термическом разложении прекурсора - Cu(NO₃)₂. Эти выводы подтверждаются и результатами исследований образца Cu/HOPG методом Оже-спектроскопии: на Оже-спектрах образца Au/HOPG имеются только пики углерода и золота, а образцах Cu/HOPG И AuCu/HOPG помимо пиков меди на также обнаруживаются пики кислорода. В биметаллическом Au-Cu покрытии в отличие от медного возрастает количество беспримесных наночастиц меди.



Рис. 4. Вольт-амперные характеристики, измеренные для наночастиц: а – золота, б – меди до экспозиции в СО, в – меди после экспозиции в СО. На всех графиках кривые 1 соответствуют графиту, а кривые 2 и 3 – наночастицам.

Для восстановления окисленной меди образцы Cu/HOPG и AuCu/HOPG экспонировались в CO при P = $1.0 \cdot 10^{-6}$ торр в течение 20 мин. При этом какоголибо взаимодействия между золотом и CO средствами CTM не было зафиксировано: форма BAX наночастиц золота, входящих в состав золотомедного наноструктурированного покрытия, не изменилась. Однако в подавляющем большинстве случаев после экспозиции в CO поверхностный оксид меди на наночастицах восстанавливался. На измеренных после такой обработки BAX меди запрещенная зона, как правило, не наблюдалась (кривые 2 и 3 на рис. 4в).



Рис. 5. ВАХ графита (кривая 1), золотой (кривая 2) и медной (кривая 3) наночастиц после экспозиции в H₂.

Взаимодействие H₂ с наночастицами золота и меди, входящими в состав моно- и биметаллических покрытий, приводит к трансформации электронного беспримесных наночастиц строения наночастиц золота И меди от металлического типа к полупроводниковому. На рис. 5 представлены ВАХ наночастиц золота (кривая 2) и меди (кривая 3) с достаточно широкой запрещенной зоной. Ее величина для золота составляет приблизительно 2 эВ, для меди – несколько больше 1 эВ, что также качественно соответствует изменениям энергетических спектров атомов Аи и Си в окрестности уровня Ферми при адсорбции водорода (рис. 1). Таким образом, экспериментальные данные соответствуют выводам расчетной части настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате квантово-химического моделирования предсказаны эффекты взаимодействия кластеров Au и Cu с атомарным водородом, которые были адсорбции подтверждены результатами эксперимента ПО водорода на биметаллическом наноструктурированном покрытии золото-медь. За счет меньшей длины связи Си-Си, взаимодействие атомов Аи с атомами Си приводит к расширению PDOS атомов Au и сужению PDOS атомов Cu в кластерах биметаллов Au-Cu. Перераспределение электронной плотности в кластерах Au-Cu также имеет похожую тенденцию: Аи приобретает отрицательный заряд, а Cu – положительный. Однако, поскольку d-орбитали атома Си заполнены, избыток положительного заряда на атомах Си вызывает сдвиг центра d-зоны вниз. Для атомов Au влияние переноса заряда является преобладающим только в окрестности локальной неоднородности системы.

Энергия связи атомов водорода уменьшается в окрестности атомов Au и увеличивается в окрестностях атомов Cu, что может привести к накоплению водорода на подсистеме Cu и улучшить реакционную способность подсистемы Au, поскольку промежуточным реагентам или побочным продуктам будет проще вступить в реакцию или десорбироваться с поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия» (номер государственной регистрации темы АААА-А17-117111600093-8), а также частичного финансирования РФФИ (гранты № 17-03-00275, № 18-03-00060).

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН (МСЦ РАН).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed as part of the state assignment number 0082-2014-0011 "Nanochemistry" (state registration number AAAA-A17-117111600093-8), as well as with partial funding of the RFBR (grants No. 17-03-00275, No. 18-03-00060).

All calculations were performed using the computing resources of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences (MSC RAS).

ДОХЛИКОВА др.

Список литературы:

- 1. *Tsai C.-H., Xu M., Kunal P. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 306. P. 81. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.046.
- 2. *Wang Q., Wang W., Yan B. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 326. P. 182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.110.
- 3. *Gao W., Li F., Huo H. et al.* // Mol. Catal. 2018. V. 448, P. 63. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.028.
- 4. *Groβ A*. // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P. 29. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0005-x.
- 5. *Zhao J., Jin R.* // Nano Today. 2018. V. 18. P. 86. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.12.009.
- 6. *Nigam S., Sahoo S.K., Sarkar P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 584. P. 108. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.009.
- 7. *Ma L., Laasonen K., Akola J.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. Is. 20. P. 10876. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12054.
- 8. Shi J. // Chem. Rev. 2013. V. 113. No. 3. P. 2139. DOI: https://doi.org/10.1021/cr3002752.
- 9. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др. // Рос. Нано. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 6.
- 10. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. //* Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3. DOI: https://doi: 10.1134/S0207401X18120063.
- 11. *Rathna* R., *Varjani S., Nakkeeran E.* // J. Environ. Manage. 2018. V. 223. P. 797. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.095.
- 12. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Росс. Нано. 2017. Т. 12. No. 11–12. С. 15.
- 13. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- 14. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Is. 19. P. 195113. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113.
- 15. http://www.openmx-square.org/ (дата обращения 18.06.2019).
- 16. *Гилл Ф., Мюррей У., Райт М.* Практическая оптимизация. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. С. 509.
- 17. *Hammer B.* // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P 3. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0004-y.
- 18. *Hammer B., Norskov J. K.* // Nature. 1995. V. 376. Is. 6537. P. 238. DOI: https://doi.org/10.1038/37623.
- 19. *Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 79. DOI: https://doi: 10.7868/S0207401X17060085.
- 20. Гатин А.А., Гришин М.В., Дохликова Н.В. и др. // Росс. Нано. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 3.
- 21. *Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 48. DOI: https://doi: 10.7868/S0207401X18030081.
- 22. *Tahir D., Tougaard S.* // J. Phys.: Condensed Mater. 2012. V. 24. P. 175002. DOI: https://doi:10.1088/0953-8984/24/17/175002.
- 23. *Koffyberg F.P., Benko F.A.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. Is. 2. P. 1173. DOI: https://doi.org/10.1063/1.330567.

References:

- 1. *Tsai C.-H., Xu M., Kunal P. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 306. P. 81. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.046.
- 2. *Wang Q., Wang W., Yan B. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 326. P. 182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.110.
- 3. *Gao W., Li F., Huo H. et al.* // Mol. Catal. 2018. V. 448, P. 63. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.028.

- 4. *Groβ A.* // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P. 29. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0005x.
- 5. *Zhao J., Jin R.* // Nano Today. 2018. V. 18. P. 86. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.12.009.
- 6. *Nigam S., Sahoo S.K., Sarkar P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 584. P. 108. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.009.
- 7. *Ma L., Laasonen K., Akola J. //* J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. Is. 20. P. 10876. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12054.
- 8. Shi J. // Chem. Rev. 2013. V. 113. No. 3. P. 2139. DOI: https://doi.org/10.1021/cr3002752.
- 9. *Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Grishin M.V. et al.* // Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia]. 2016. V. 11. No. 1-2. P. 7 [in Russian].
- Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V. et al. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. No. 1. P. 9. DOI: 10.1134/S1990793118060167.
- 11. *Rathna R., Varjani S., Nakkeeran E. //* J. Environ. Manage. 2018. V. 223. P. 797. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.095.
- 12. *Grishin M.V., Gatin A.K., Sarvadii S.Yu., Shub B.R. //* Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia]. 2017. V. 12. No. 11-12. P. 15 [in Russian].
- 13. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- 14. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Is. 19. P. 195113. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113.
- 15. http://www.openmx-square.org/ (accessed 18.06.2019).
- 16. Gill P.E., Murray W., Wright M.H. Practical Optimization. Academic Press, 1981.
- 17. *Hammer B.* // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P 3. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0004-y.
- 18. *Hammer B., Norskov J. K.* // Nature. 1995. V. 376. Is. 6537. P. 238. DOI: https://doi.org/10.1038/37623.
- Kirsankin A.A., Grishin M.V., Sarvadii S.Yu. et al. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 3. P. 521. DOI: https://doi: 10.1134/S1990793117030186.
- 20. *Gatin A.K.*, *Grishin M.V.*, *Dokhlikova N.V. et al.* // Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia]. 2018. V. 13. No. 9-10. P. 3 [in Russian].
- 21. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Yu. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. No. 2. P. 317. DOI: https://doi: 10.1134/S1990793118020069.
- 22. *Tahir D., Tougaard S.* // J. Phys.: Condensed Mater. 2012. V. 24. P. 175002. DOI: https://doi:10.1088/0953-8984/24/17/175002.
- 23. *Koffyberg F.P., Benko F.A.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. Is. 2. P. 1173. DOI: https://doi.org/10.1063/1.330567.