

"3-я Всероссийская Научная конференция
«Методы исследования состава и структуры функциональных материалов»
МИССФМ-2020", 1-4 сентября 2020 г., г. Новосибирск.

**Исследование димеров Au-Au,
Au-Re и Au-Mn на наночастицах
оксида церия методом
функционала плотности**

Лалетина С.С., Шор А.М., Наслузов В.А., Иванова-Шор Е.А.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»,
Красноярск*

Актуальность

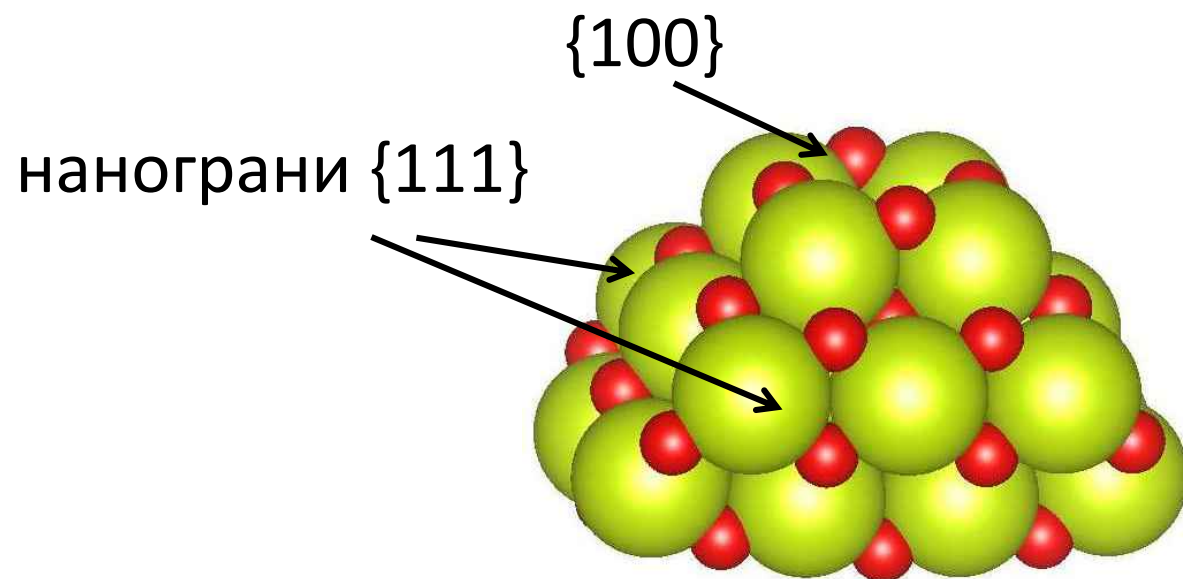
- Кластеры переходных металлов с добавками золота характеризуются сложными связями посредством d-орбиталей, значительными электронно-корреляционными эффектами и спин-орбитальными взаимодействиями.
- Соединения **MnAu** могут быть использованы в спинтронике (антиферромагнетизм).
- Сплавы **ReAu** высокоактивны при каталитической циклизации углеводородов, **ReAu на оксиде церия** высокоселективны в конверсии водяного газа (особенно при высоких соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$), как биологические зонды и лекарственные препараты (биологическая совместимость).
- Несмотря на большой интерес, двухъядерные Mn-Au и Re-Au системы изучены недостаточно..

Цели

- Установить строение и свойства соединений M-Au (M= Au, Mn, Re) на поверхности на кластера $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ с помощью квантово-химических расчетов методом функционала плотности.
- Сравнить строение и каталитическую способность в реакции окисления CO активных центров, образованных гомоядерными частицами Au_n ($n=1-2$) и гетеробиядерными MnAu и ReAu частицами, адсорбированными на поверхности оксида церия.

Модели и методы

- Программный пакет **VASP** с **PAW PBE+U DFT**
- **U = 4.0, 4.5, 5.0** эВ для **Ce 4f, Mn 3d, Re 5d**, соответственно
- Энергия обрезки **415** эВ
- Периодические расчеты в **Γ -точке**
- **Гауссово** размытие **0.2** эВ
- **Стехиометрическая частица $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ (~ 1 нм)**

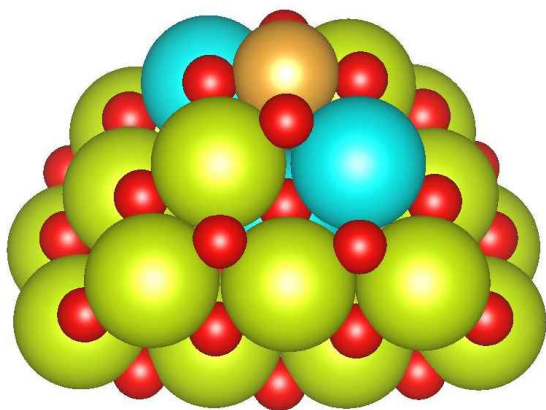


- 2-, 3-, 4-коорд. атомы O
- 5-, 6-, 8-коорд. атомы Ce

Наиболее стабильные мономеры на $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$

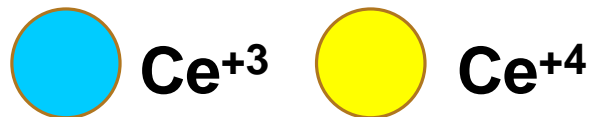
Au/{100}

+2.63*

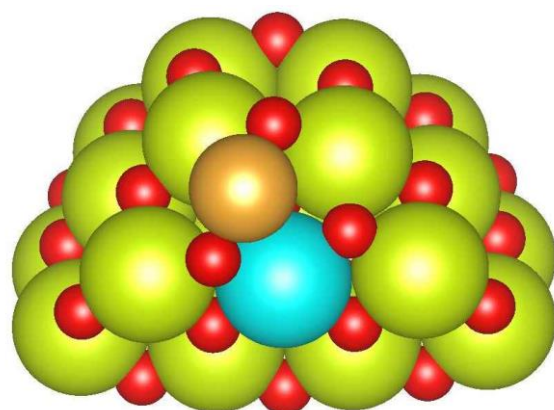


-2.27**

mag = 3



Au/{111}

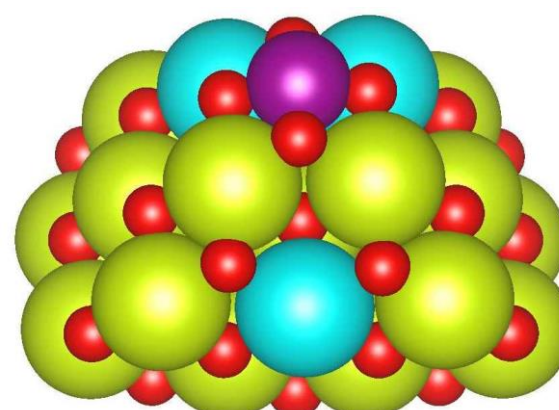


-1.32

mag=1

Mn/{100}

+1.52

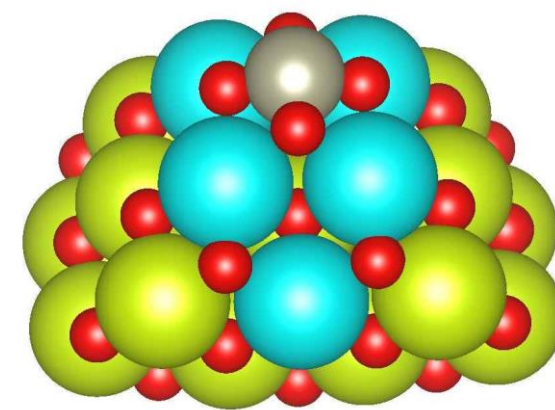


-5.18

U(Mn)=+4.5, mag=5
 d(Mn-O)=1.86, 1.89, 1.92, 1.94 Å***

Re/{100}

+1.94



-5.98

U(Re)=+5.0, mag=5
 d(Re-O) = 1.85-1.86 Å****

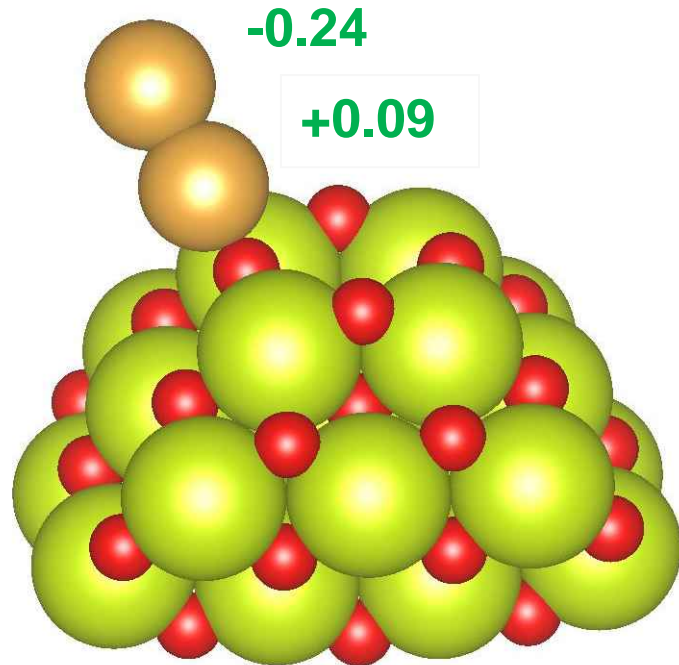
* **Заряд на атоме**, ** **Здесь и далее красным цветом показаны энергии адсорбции в эВ**

*** Эксп. d(Mn-O)=1.8–2.1 Å in MnO [Radler et. al. *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, 53, 141.]

**** Эксп. d(Re-O)=1.73–2.1 Å for oxidic Re on alumina [Bare S.R. et. al. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 5740.]

Адсорбция димеров Au_2 на $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$

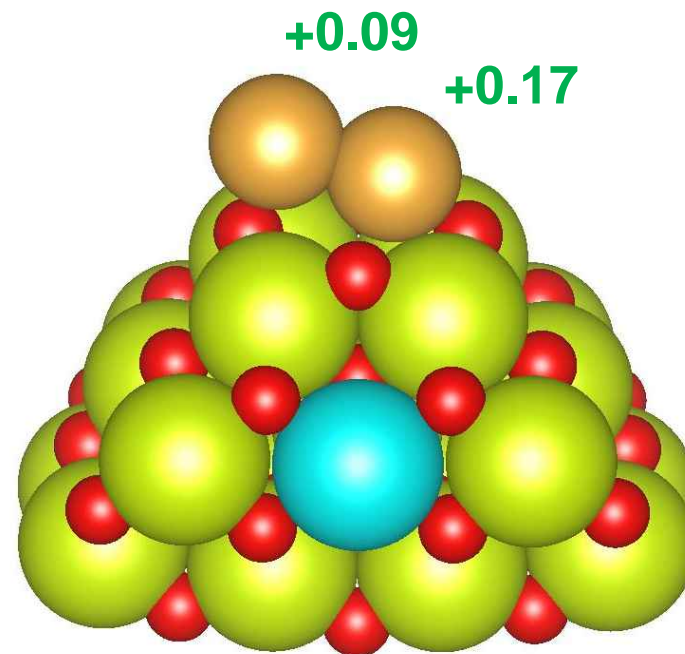
$\text{Au}_2 \perp \{100\}$



-1.40

mag=0

$\text{Au}_2 \parallel \{100\}$

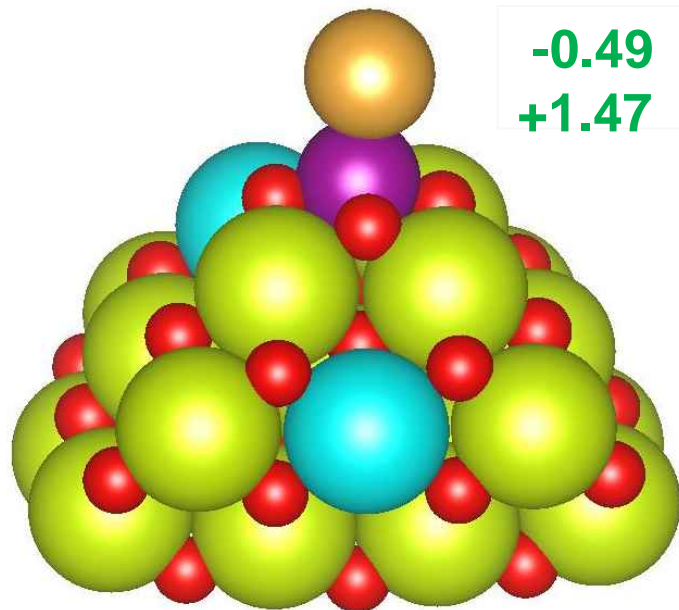


-0.92

mag = 2

Димеры AuMn и AuRe на $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$

AuMn \perp {100}



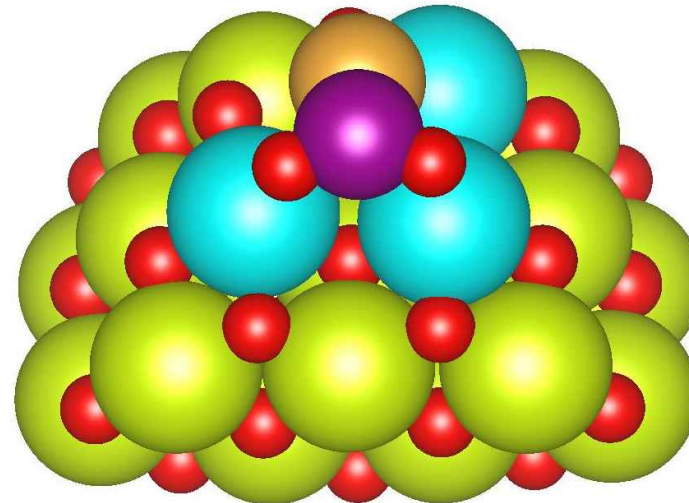
-0.49
+1.47

-3.99

mag=6

d(Mn-O)=1.86-1.95 Å

MnAu \parallel {100}

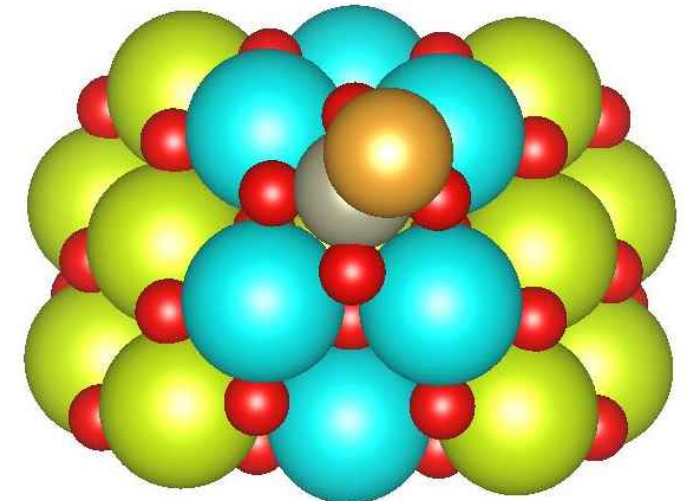


Au -0.26
Mn +1.07

-3.03

mag=6

AuRe \perp {100}



Au -0.25
Re +2.07

-5.54

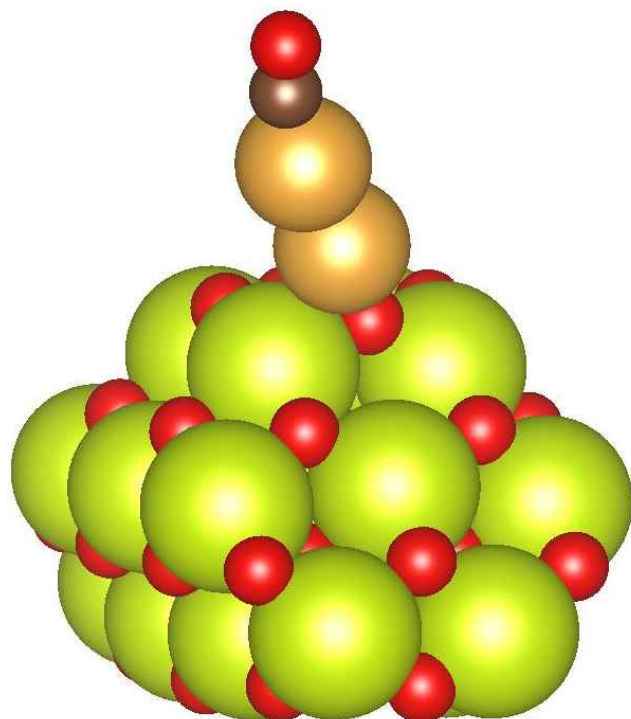
mag = 6

Параметры свободных и адсорбированных мономеров и димеров на грани {100} Ce₂₁O₄₂

Структуры	mag	q(Au)	q(M)	N(Ce ⁺³)	d(M-M)	d(M-O)	E _A
Au / {100}	3	+2.63		3	-	2.05*4	-2.27
Mn / {100}	5		+1.52	3	-	<1.90>*4	-5.18
Re / {100}	5		+1.94	5	-	<1.86>*4	-5.98
Au ₂ free	0	+0.05	-0.05	-	2.52	-	-
Au ₂ ⊥ {100}	0	-0.24	+0.09	0	2.52	2.08	-1.40
Au ₂ {100}	2	+0.17	+0.09	1	2.58	<2.13>*2	-0.92
Au-Mn free	6	-0.56	+0.56	-	2.48	-	-
Au-Mn {100}	6	-0.26	+1.07	3	2.45	2.15 (Au-O) <1.67>*2 (Mn-O)	-3.03
Au-Mn ⊥ {100}	6	-0.49	+1.47	2	2.55	<2.03>*4	-3.99
Au-Re free	6	-0.43	+0.43	-	2.53	-	-
Au-Re ⊥ {100}	6	-0.25	+2.07	5	2.53	<1.88>*4 (Re-O)	-5.56

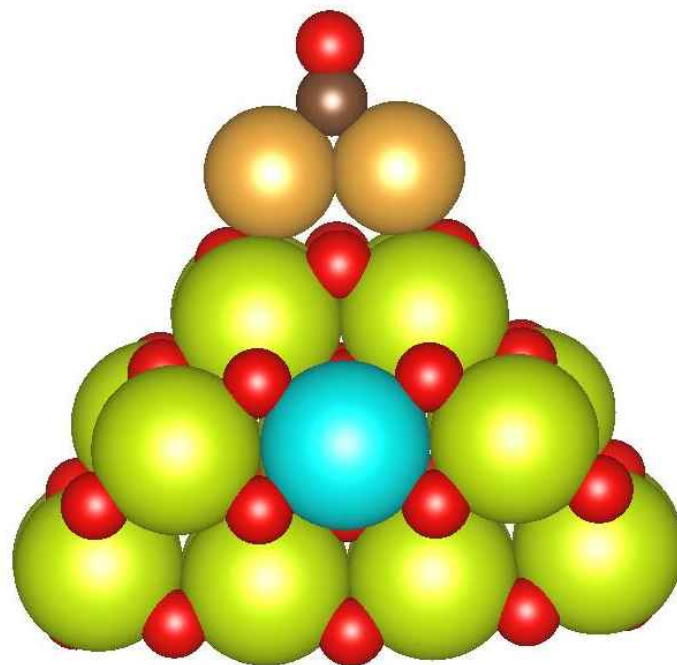
Адсорбция CO на Au₂

CO_t



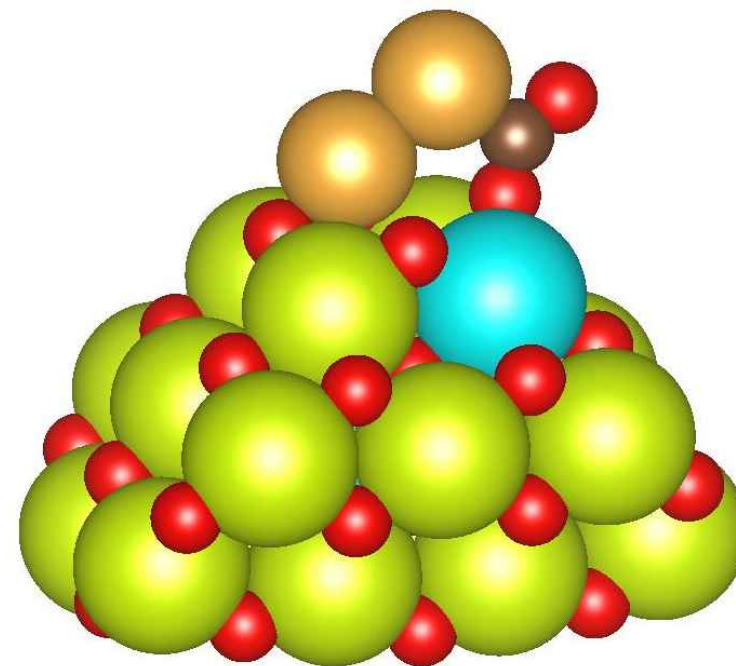
-1.24
mag=0

CO_{br}



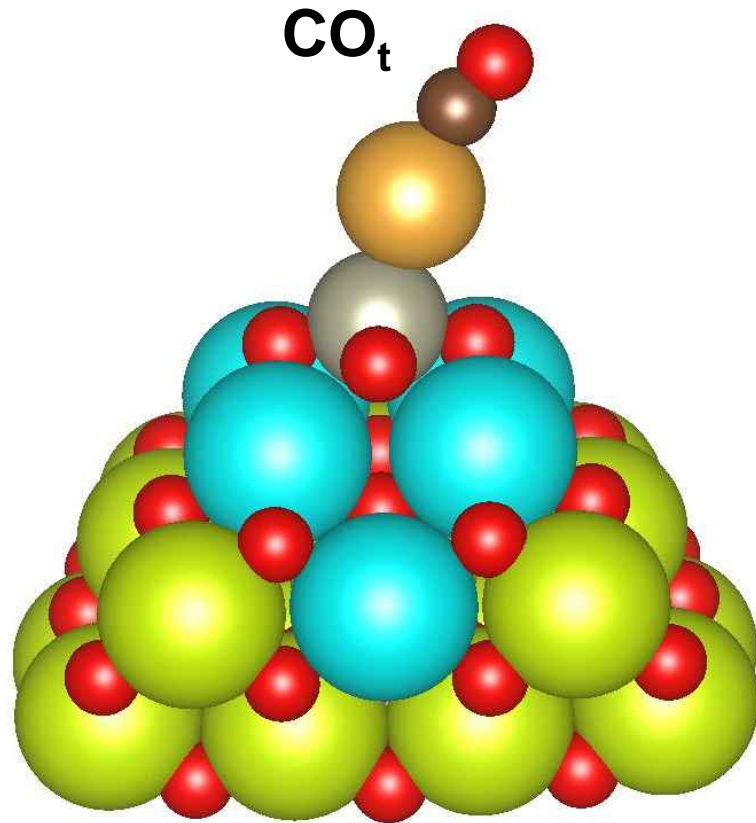
-1.97
mag=2

CO_{surf}

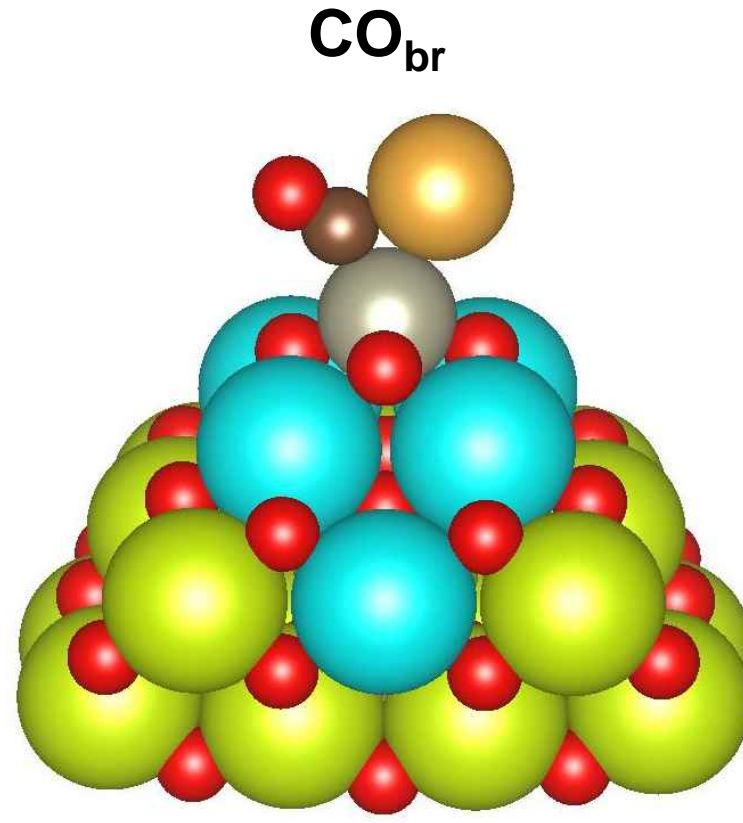


-2.37
mag=2

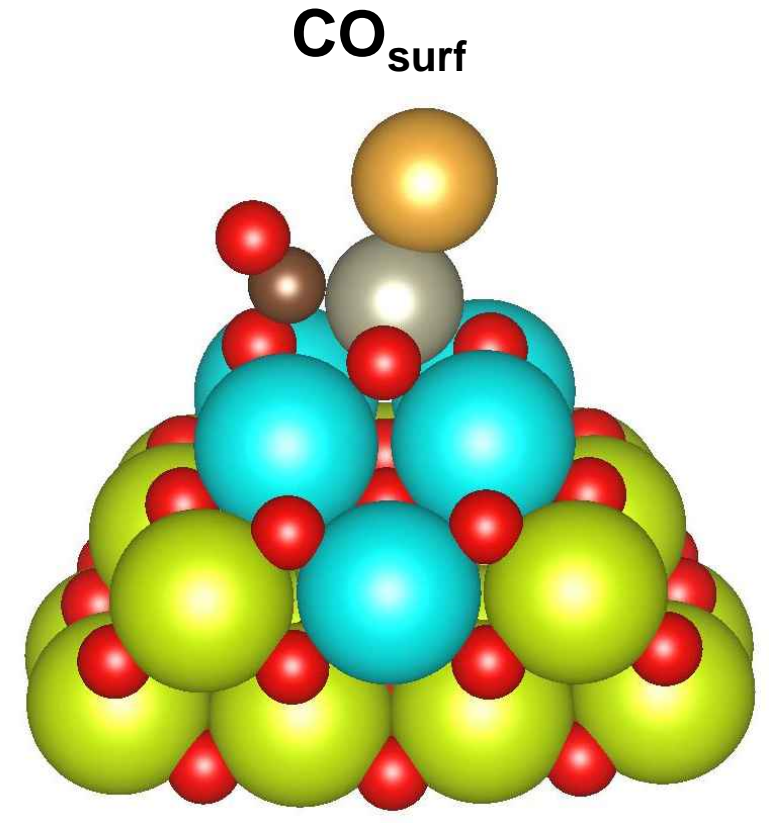
Адсорбция CO на AuRe



-1.24
mag=6

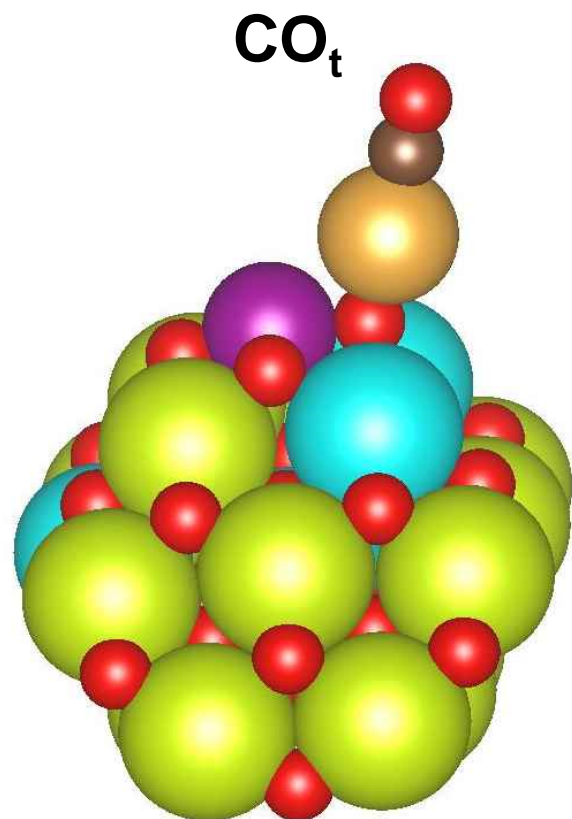


-0.31
mag=6

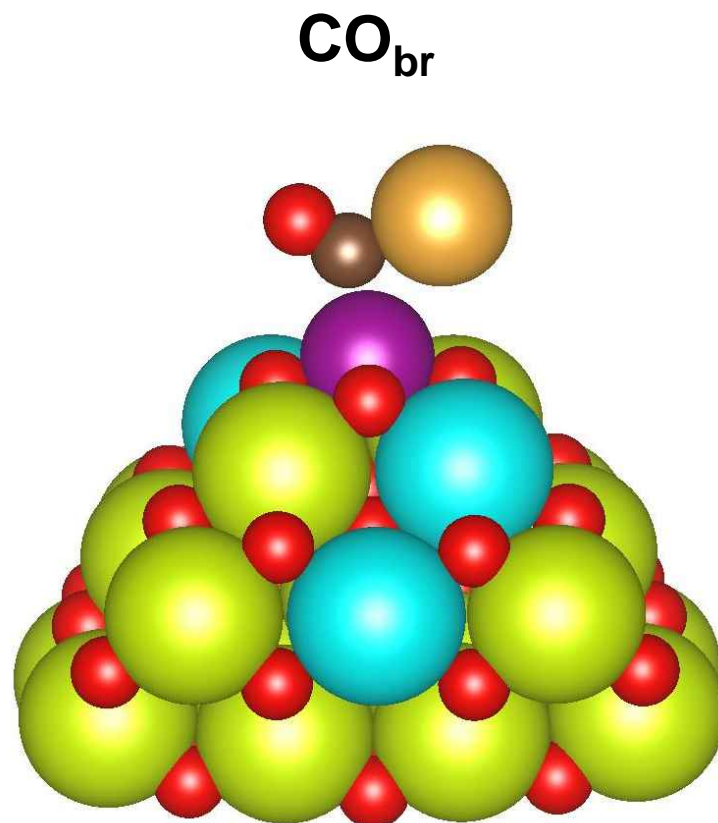


-0.61
mag=6

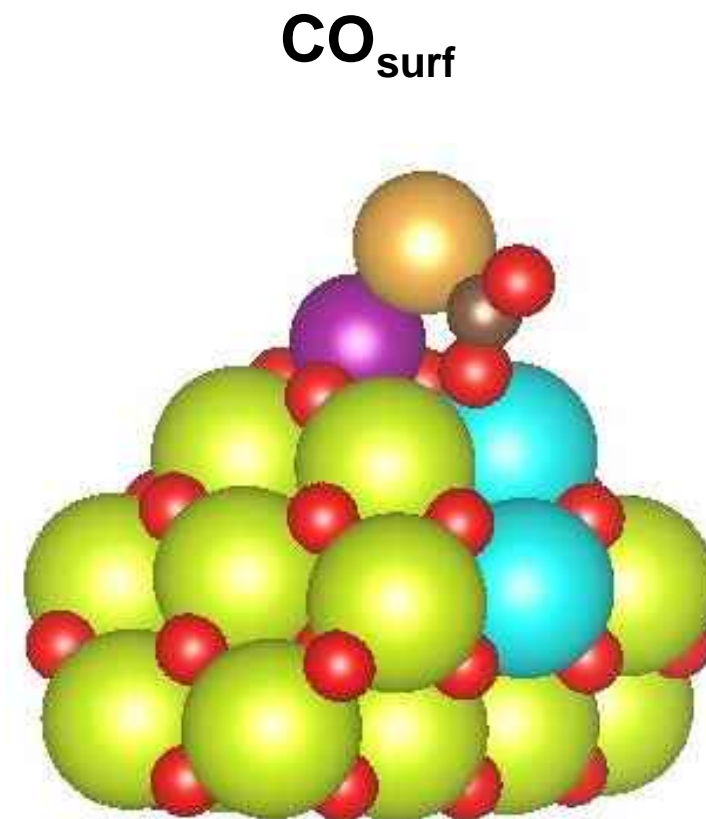
Адсорбция CO на AuMn



-0.52
mag=6



-0.23
mag=6



-2.29
mag=6

Выводы

- DFT+U-GGA расчеты показали, что атомы Au, Re и Mn частично окисляются при взаимодействии с $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$. При этом грань {100} наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ ~ на 1 эВ сильнее связывает атомы Au, чем грань {111}.

- Энергия адсорбции на грани {100} $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ увеличивается в ряду $\text{Au} < \text{Mn} < \text{Re}$ (-2.27, -5.18 и -5.98 эВ, соответственно) с возрастанием общего магнитного момента системы (3 в случае адсорбированного Au и 5 - Mn и Re). Все адсорбированные атомы имеют тенденцию к сохранению плоскоквадратной координации MO_4

Более выгодна перпендикулярная поверхности ориентация димеров AuM, по сравнению параллельной. Димеры MnAu и ReAu предпочтительно связаны с поверхностью через атомы Mn и Re, сохраняя максимально возможный магнитный момент, в отличие от Au_2 .

- Различные формы (терминальная, мостиковая и приповерхностная) адсорбции CO на димерах Au_2 довольно выгодны ($E_b \approx 1-2.5$ эВ). Для димеров AuMn получены наиболее стабильные формы, когда CO-группа связана с атомом Au. На адсорбированных димерах Au_2 и AuMn чрезвычайно выгодно образование окисленных форм CO (с $E_b > 2$ эВ).

Благодарность

- Представленное исследование осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научно-исследовательского проекта "Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность" (грант №18-43-240010 p_a).
- Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр (www.sssc.ru) и Суперкомпьютерный центр МГУ имени М.В.Ломоносова за предоставленные вычислительные ресурсы.