Малые кластеры серебра закрепленные на оксидах кремния и церия. Квантово-механическое исследование методами внедренного кластера и периодической супер ячейки

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

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск
Группа квантовой химии

Основная активность группы квантовой химии ИХХТ СО РАН:

1. Изучение свойств кластеров переходных металлов адсорбированных на оксидных подложках ковалентной и ионной природы, таких как SiO_2, цеолиты, MgO, Al_2O_3 и CeO_2
2. Развитие гибридных QM/MM методов для изучения адсорбционных процессов на оксидной поверхности

Основные используемые программы:

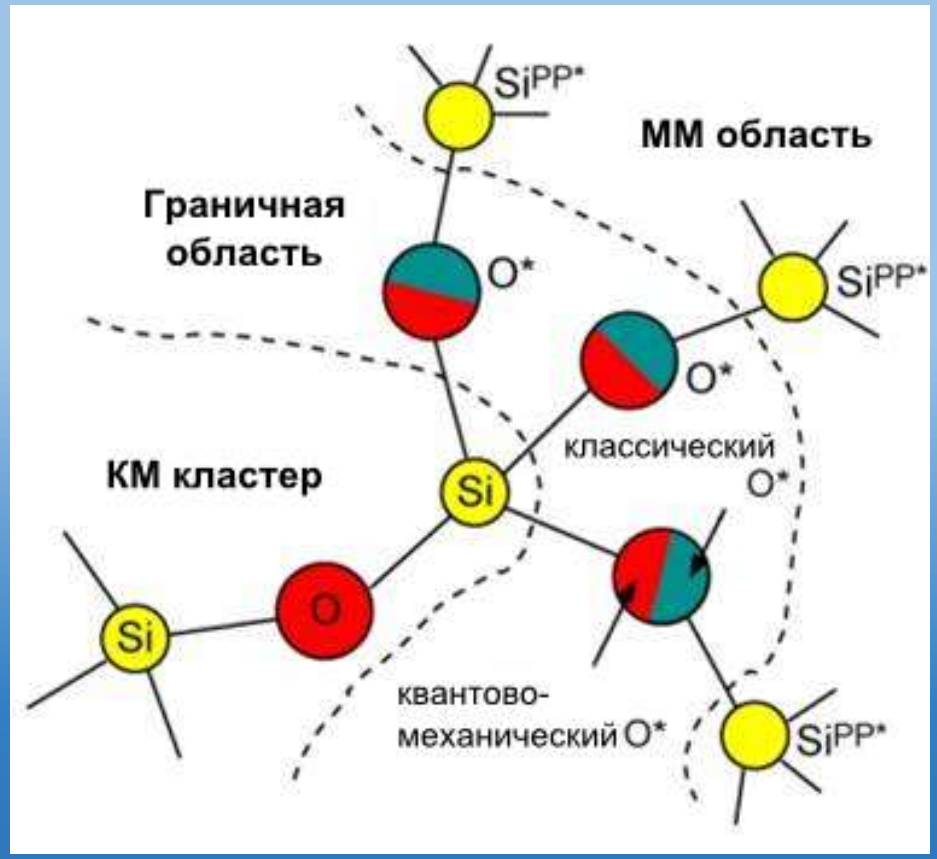
1. ParaGauss –функционал плотности, атомарные орбитали гауссового типа. Совместная разработка с группой профессора Рёша, кафедра теоретической химии химического факультета Мюнхенского технического университета.
2. VASP - функционал плотности, периодические граничные условия, базис плоских волн

covEPE – КМ/ММ гибридный методы внедрения КМ кластера в эластичное поляризуемое ММ ковалентное окружение

- Область I – КМ кластер + КМ/ММ граница
- Область II – ММ окружение
- Релаксация всех степеней свободы КМ кластера, КМ/ММ границы и ММ окружения
- Явный учет электростатического взаимодействия между КМ кластером и ММ окружением, с учетом периодичности оксидной системы
- ММ силовое поле основано на реалистичных, рассчитанных КМ методом, зарядах атомов
- Использование оболочечной модели (shell model) для описания поляризации кристаллического окружения (кислородные центры)
- **Самосогласованное внедрение, т.е. отсутствие искажений ММ окружения в случае отсутствия дефекта в КМ кластере**

covEPE метод
Описание границы между КМ кластером и ММ окружением

- **Моновалентнный псевдоатом O* - на основе атома фтор**
  - специально параметризованный эффективный потенциал Штутгардского типа
  - оптимизированный (5s5p1d)→[4s3p1d] электронный базис для семи валентных электронов
  - дополнительный заряд на ядре –0.3e
- **Безбазисный модельный псевдоатом Si^{PP*}**
  - параметризованный эффективный потенциал Штутгардского типа
  - заряд +1.2e
- Параметры O* и Si^{PP*} оптимизированы, чтобы воспроизводить
  - Si-O, O-Si-O потенциальные кривые
  - электростатический потенциал КМ кластера
  - заряды на O, Si, O* центрах



Граничная область SiO_2

Процедура covEPE расчёта

- **Шаг 1:** ММ расчет кристаллической решетки, генерация ММ EPE окружения
  $\Rightarrow$ **регулярная структура**

$$E_{tot}^{MM}(R_{lat},\mu_{lat}) \underset{MIN}{\Rightarrow} R_{lat}^{reg},\mu_{lat}^{reg}$$

- **Шаг 2:** КМ расчет невозмущенного кластера, внедренного в регулярное (замороженное) ММ окружение $\Rightarrow$ **референсная структура**

$$E_{clean\,surface}^{QM}(\rho_{cl},R_{cl}) \underset{MIN}{\Rightarrow} \rho_{cl}^{ref},R_{cl}^{ref}$$

- **Шаг 3:** КМ/EPE расчет поверхности с дефектом или адсорбатом

$$E_{tot}^{EPE} = E_{cl}(\rho_{cl},R_{cl}) + E_{\text{int}}^{eff}(\rho_{cl}^{eff},R_{lat},\mu_{lat}) + E_{lat}(R_{lat},\mu_{lat}) \underset{MIN}{\Rightarrow} \rho_{cl}^{EPE},R_{cl}^{EPE},R_{lat}^{EPE},\mu_{lat}^{EPE}$$

Процедура covEPE расчёта (шаг 3)

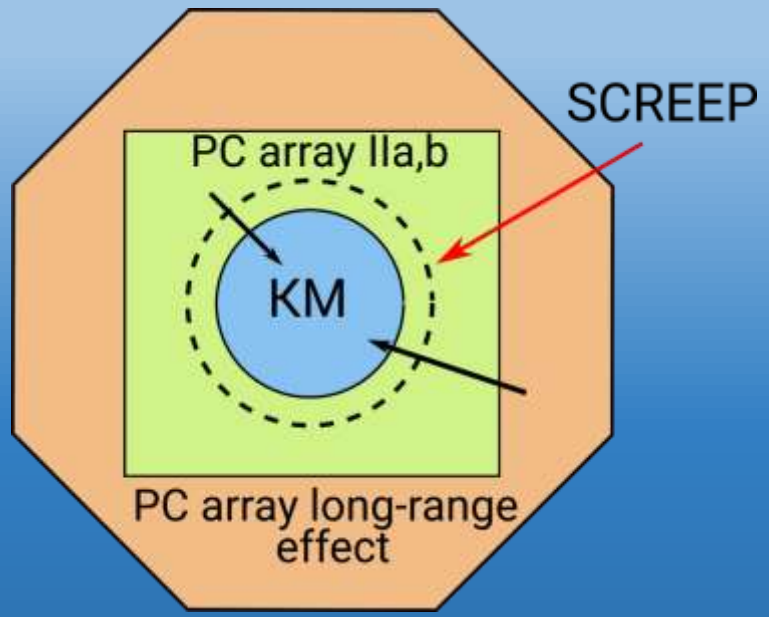
Расчет поверхностной реакции состоит из двух циклически повторяющихся шагов:

3а – Оптимизация КМ кластера в замороженных позициях атомов ММ окружения

3б – Оптимизация ММ окружения в замороженных позициях атомов КМ кластера

В обоих случаях замораживается также и зарядовая плотность

3а



3б

$$\rho_{cl}^{eff}(R_{cl}) = \rho_{cl}^{QM}(R_{cl}) - \rho_{cl}^{QM}(R_{cl}^{ref}) + \rho_{cl}^{MM}(R_{cl}^{reg}, \mu_{cl}^{reg})$$

Кластеры серебра размером от одного до нескольких десятков атомов характеризуются:

1. Высокой активностью в ряде важных каталитических процессов, таких как:
    1. Селективное восстановление NO углеводородами
    2. Эпоксидирование пропилена
    3. Дегидрирование спиртов
2. демонстрируют замечательные оптические и антимикробные свойства

Оксид кремния – характеризуется высокой термической стабильностью и относительной инертностью. Для закрепления кластеров металлов требуется активация поверхности SiO_2 путем создания точечных дефектов

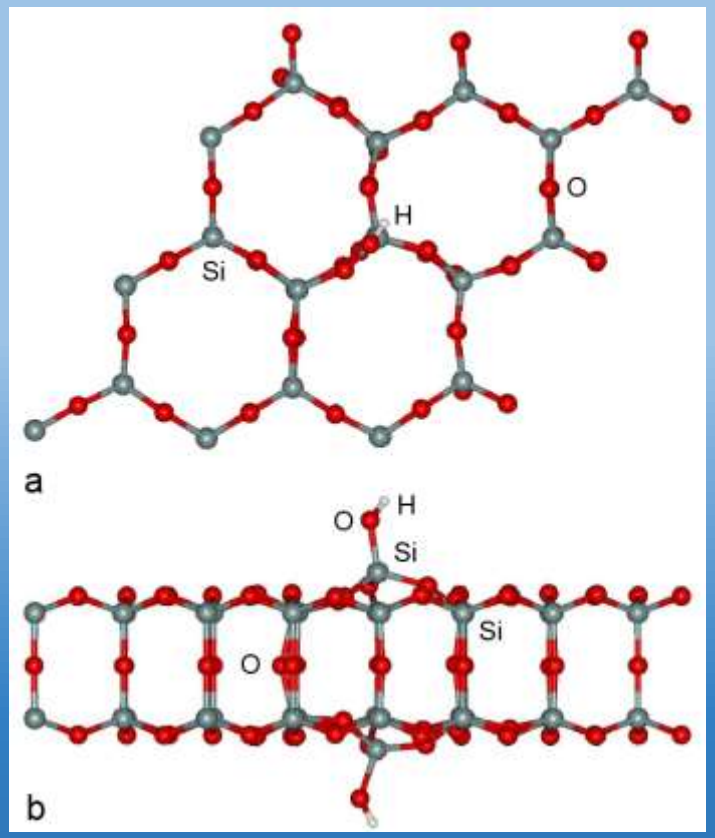
Оксид церия демонстрирует окислительно-восстановительные свойства связанные прежде всего со способностью Ce^{4+} центров восстанавливаться до Ce^{3+}, что значительно повышает взаимодействие CeO_2 с кластерами переходных металлов

Цель работы

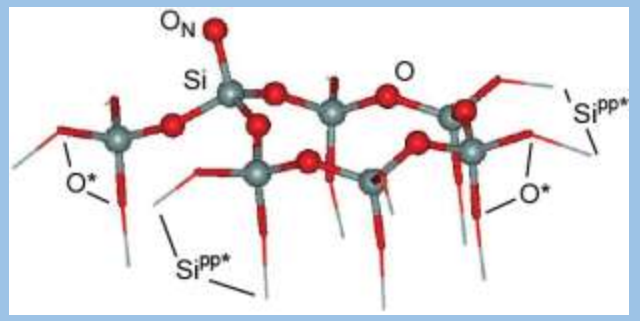
1. Установить предпочтительные центры адсорбции и способы координации кластеров Ag_n (n = 1 - 7) на поверхности SiO_2 и нанокластере CeO_2
2. Оценить энергетику процесса адсорбции, направления денуклеации/агломерации Ag кластеров (CeO_2), их взаимодействие с молекулярным кислородом (SiO_2)

covEPE
ParaGauss

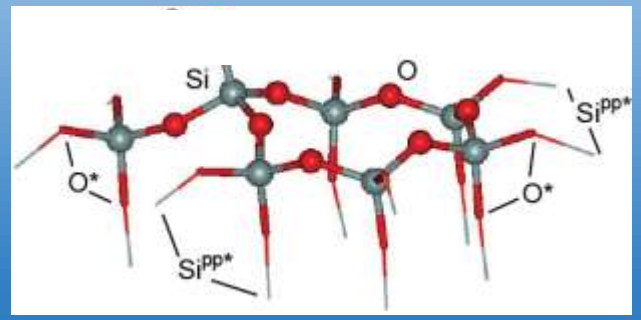
Модели поверхности SiO_2 и активных центров NBO и E′



Двухслойная модель поверхности SiO_2



NBO



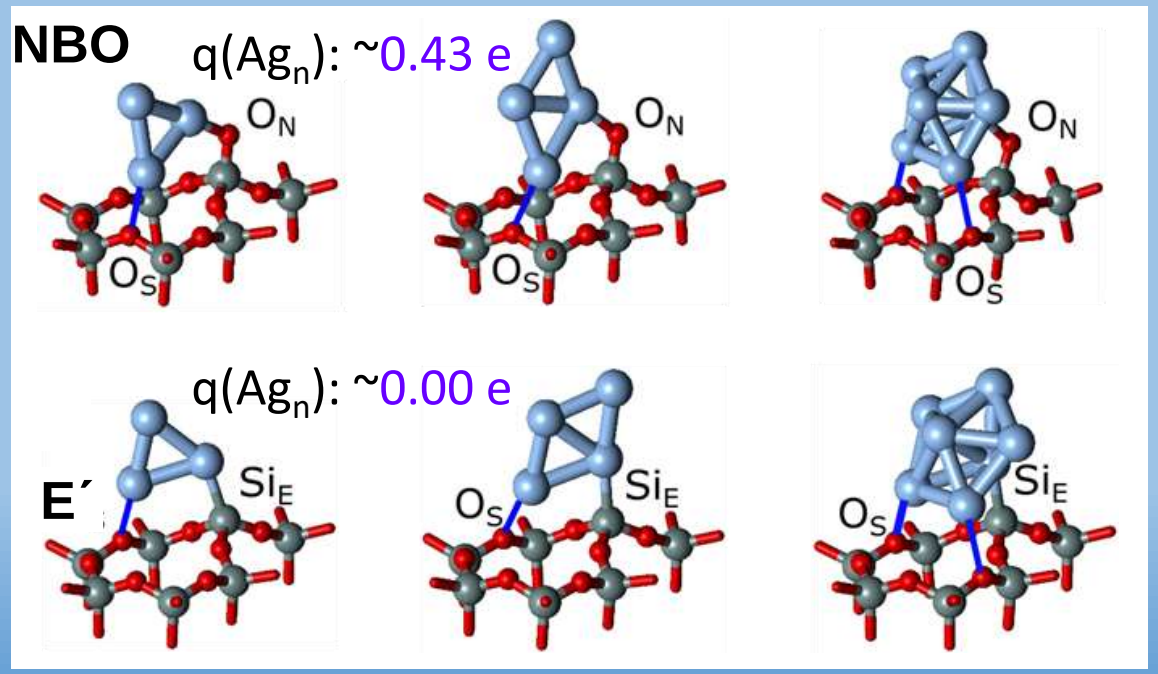
E′

Активные центры поверхности SiO_2

1. NBO и E’ – парамагнитные центры
2. Присутствуют на поверхности в условиях вакуума или в инертной атмосфере
3. Закрепление кластеров происходит путем осаждения в вакууме или реакций обмена в газовой или жидкой фазах

Кластеры Ag_3, Ag_4 и Ag_7 на поверхности SiO_2

covEPE
ParaGauss



Ag-O_N = 211 pm

Ag-Si_E = 242 pm

Энергии адсорбции, кДж/моль

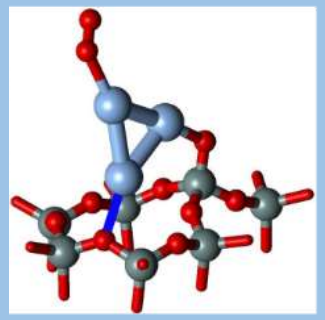
	Ag_3	Ag_4	Ag_7
NBO	381	253	330
E'	246	137	212

Свойства закрепленных кластеров Ag аналогичны свободным катионам Ag_n^+

	Свободный Ag_n^+	NBO	E’	M
Ag3	3×269	3×268	3×272	0
Ag4	4×276, 267	4×274,270	4×273, 280	1
Ag7	10×288, 5×280, 272	10×286, 5×281, 279	10×283, 5×282, 292	0

Молекулярная адсорбция O_2

covEPE
ParaGauss



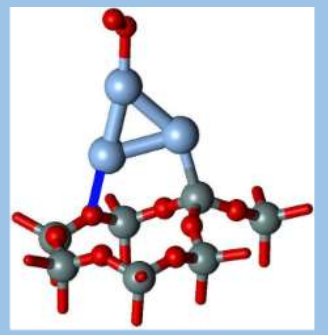
Ag_3O_2/NBO

E_b=12 кДж/моль
M = 2
q(Ag_3) = 0,51 e
O–O = 126 пм

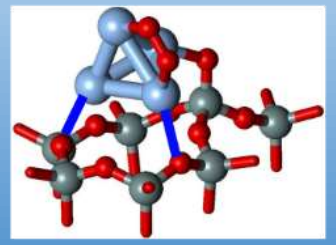
Ag_n^+

18
2

E_b=22 кДж/моль
M = 2
q(Ag_3) = 0,10 e
O–O = 128 пм



Ag_3O_2/E'

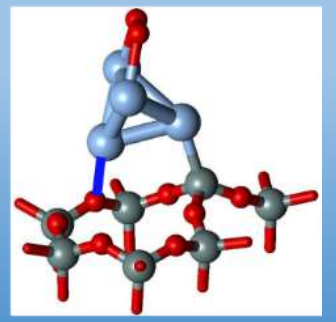


Ag_4OO/NBO

E_b=97 кДж/моль
M = 1
q(Ag_4) = 0,79 e
O–O = 134пм

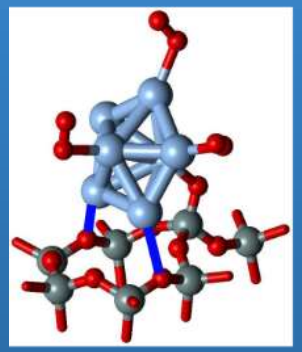
46
1

E_b=59 кДж/моль
M = 1
q(Ag_4) = 0,33 e
O–O = 132 пм



Ag_4OO/E'

O_2 = 124 пм

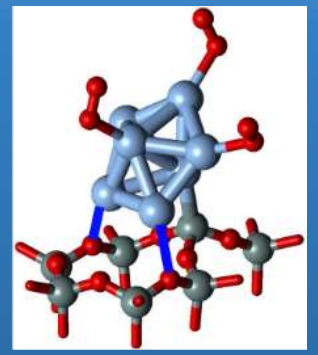


Ag_7O_2/NBO

E_b=19 кДж/моль
M = 2
q(Ag_7) = 0,54 e
O–O = 126 пм

17
2

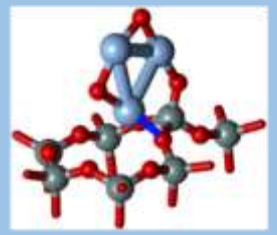
E_b=16 кДж/моль
M = 2
q(Ag_7) = 0,05 e
O–O = 127 пм



Ag_7O_2/E'

Диссоциативная адсорбция O_2

covEPE
ParaGauss



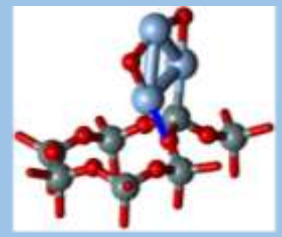
$O^2Ag_3O^2$/NBO

E_b= -14 кДж/моль
$q(Ag_3)$ = 1,34 e

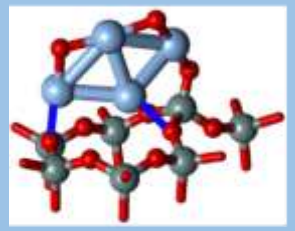
Ag_n^+

-98

E_b= 19 кДж/моль
$q(Ag_3)$ = 0,88 e



$O^2Ag_3O^2$/E'

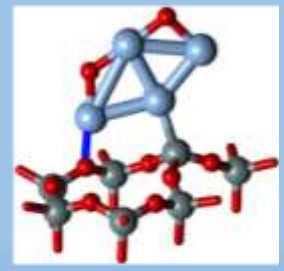


$O^2Ag_4O^2$/NBO

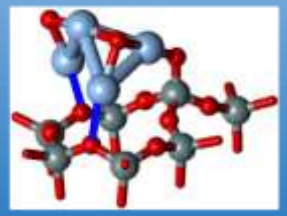
E_b= 123 кДж/моль
$q(Ag_4)$ = 1,39 e

-39

E_b= 70 кДж/моль
$q(Ag_4)$ = 0,95 e



$O^2Ag_4O^2$/E'

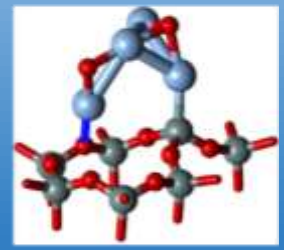


$O^2Ag_4O^3$/NBO

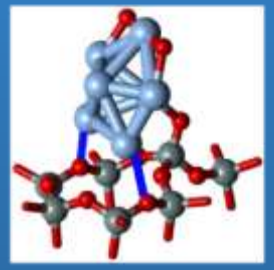
E_b= 118 кДж/моль
$q(Ag_4)$ = 1,46 e

-2

E_b= 74 кДж/моль
$q(Ag_4)$ = 1,04 e



$O^2Ag_4O^3$/E'

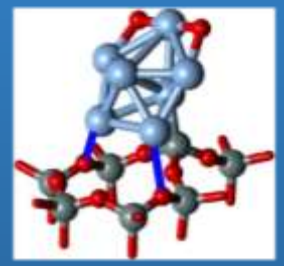


$O^2Ag_7O^2$/NBO

E_b= 17 кДж/моль
$q(Ag_7)$ = 1,34 e

-20

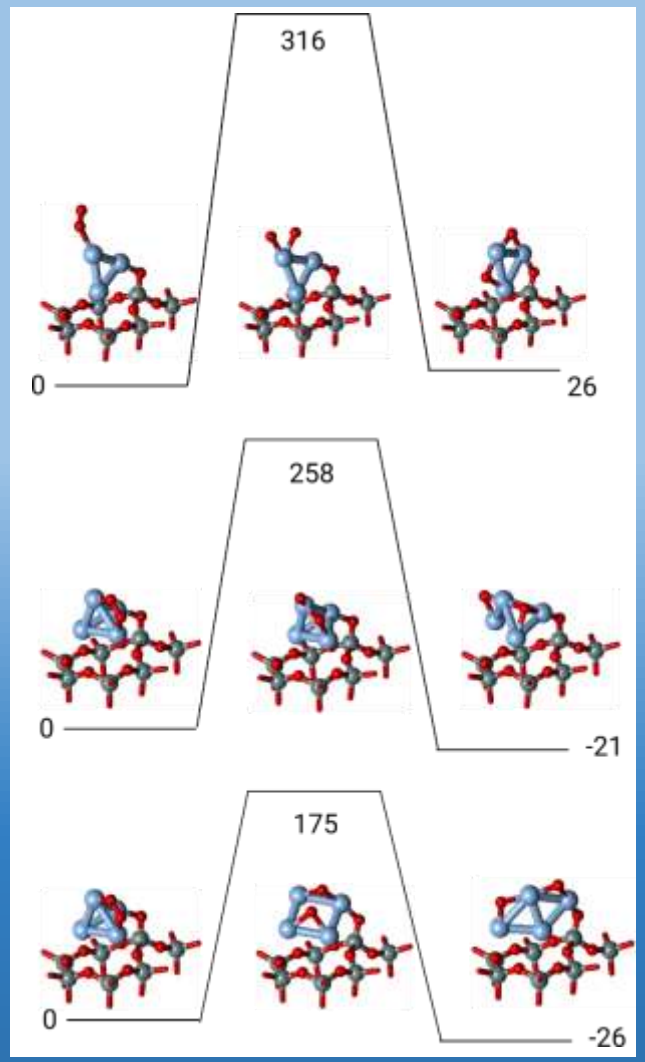
E_b= 3 кДж/моль
$q(Ag_4)$ = 0,88 e



$O^2Ag_7O^2$/E'

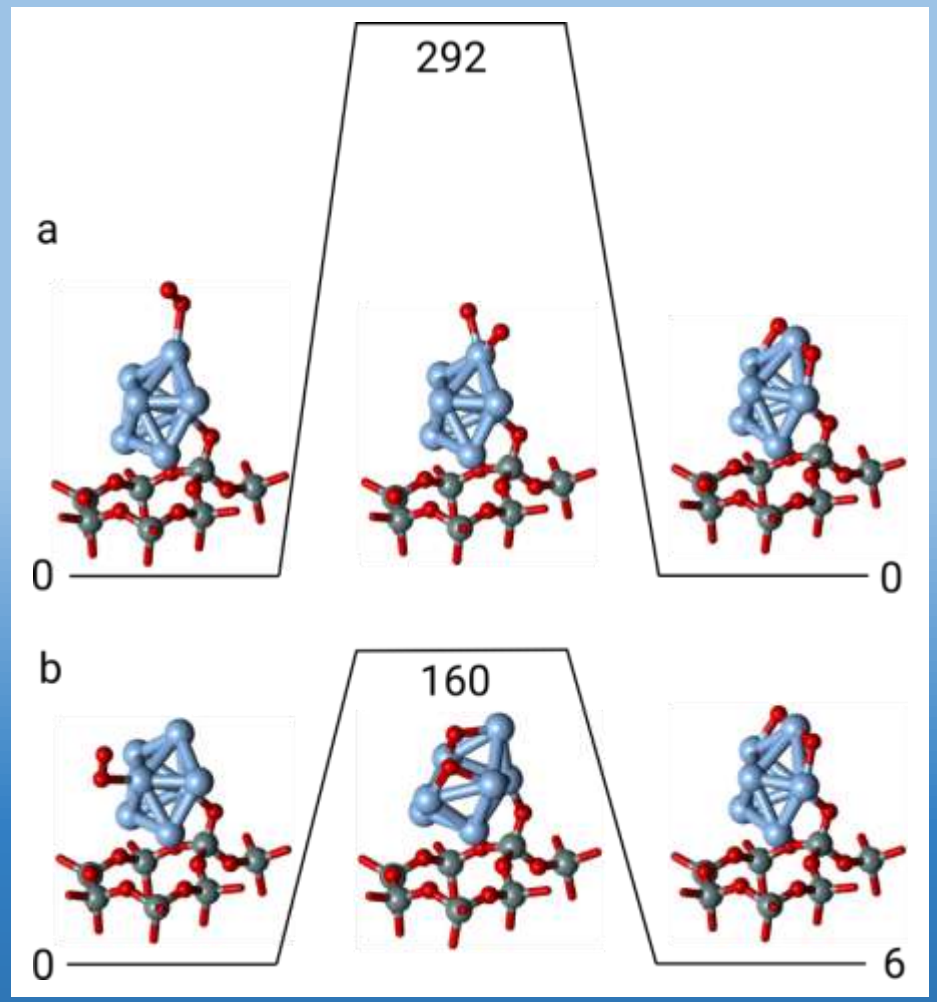
Диссоциация O_2

covEPE
ParaGauss



Барьер диссоциация O_2 определяется:

1. Активацией молекулярно адсорбированного кислорода – возможный эффект **58** кДж/моль
2. Деформацией кластера Ag – возможный эффект **132** кДж/моль

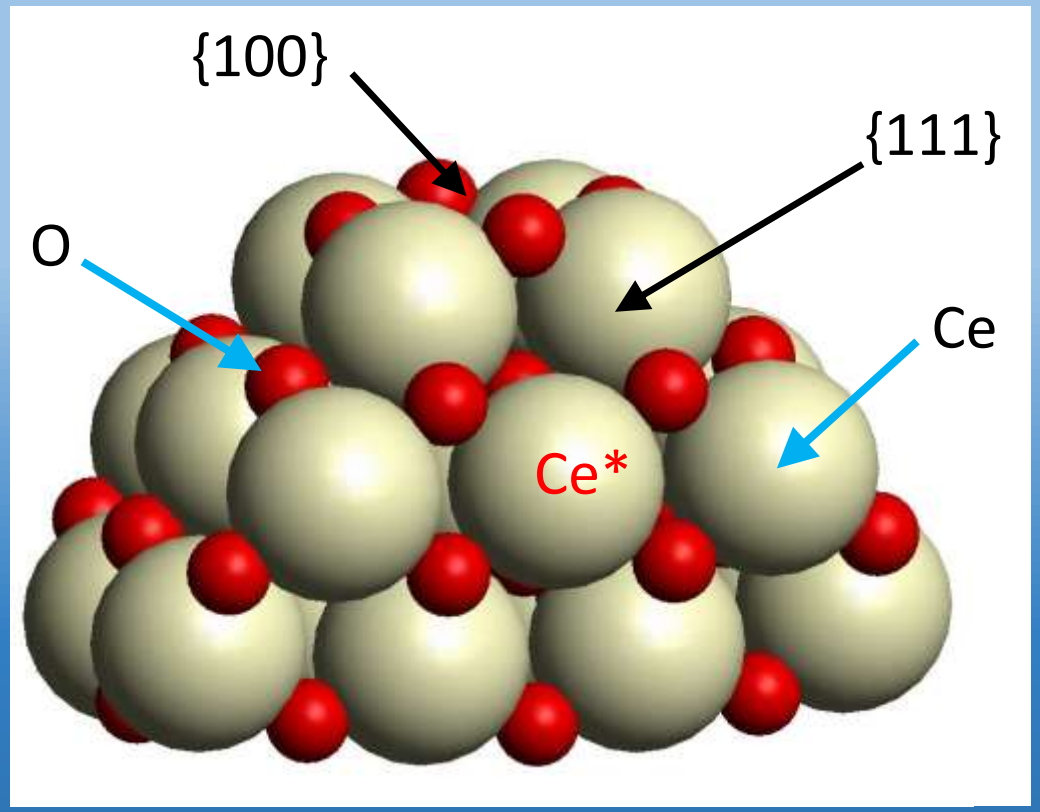


Выводы

1. Кластеры серебра адсорбированные на NBO и E’ центрах воспроизводят электронные и структурные характеристики соответствующих катионных кластеров.
2. Соответственно и молекулярная адсорбция O_2 напоминает взаимодействие с Ag_n^+ .
3. Стабильности диссоциативных и молекулярных форм адсорбции O_2 близки друг к другу на кластерах одного размера.
4. Снижение барьеров диссоциации O_2 определяется степенью начальной активации и возможной деформацией кластера серебра вдоль реакционного пути. Второй фактор играет более важную роль.
5. Величины барьеров диссоциации O_2 указывают на низкую склонность субнаноразмерных кластеров Ag на поверхности SiO_2 к окислению

VASP

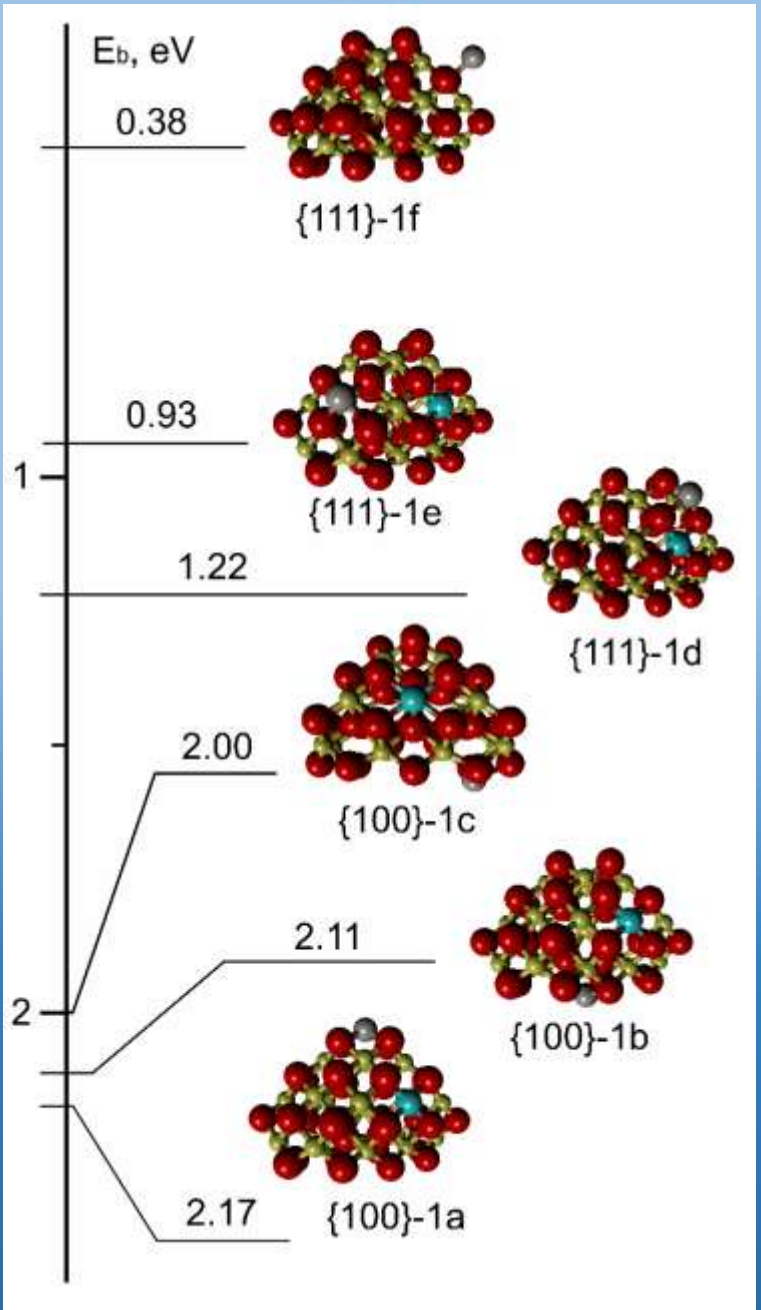
Модельная наночастица $Ce_{21}O_{42}$



1. Максимальный размер ≈10 Å
2. Поверхность представлена 2x {100} и 3x {111} координированными атомами O
3. Грань {100} - 2 - 4 доступных атома O
4. Грань {111} - 3 доступных атома O
5. Ce* - Ce^{4+}→ Ce^{3+} трансформация в присутствии дефекта или адсорбата

VASP

Ag/CeO_2 комплекс

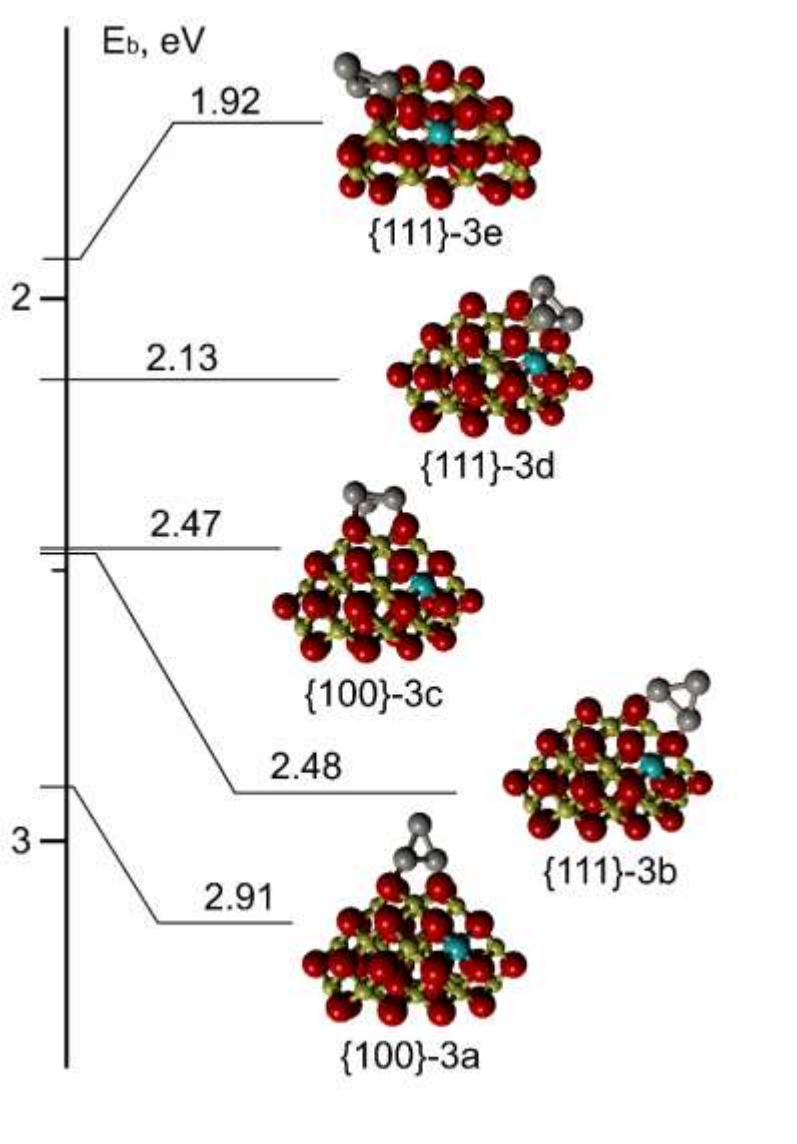


Система	$E_{АД}$, кДж/моль	r(Ag-O), пм	N(Ce^{3+})	
{100}-1a	209	4 × 239	1	$4O^{2c}$
{100}-1b	203	2 × 217; 2 × 280	1	$4O^{2c}$
{100}-1c	193	2 × 218; 253	1	$3O^{2c}$
{111}-1d	118	223; 2 × 247	1	O^{2c}, $2O^{3c}$
{111}-1e	88	227; 2 × 246	1	O^{2c}, $2O^{3c}$
{111}-1f	37	227	0	O^{3c}

1. Атом Ag окисляется до Ag^+ (исключение on-top адсорбция - {111}-1f)
2. Образуется один Ce^{3+}
3. $E_{АД}(Ag/\{100\}) > E_{АД}(Ag/\{111\})$
4. Величина $E_{АД}$ коррелирует с числом и длинной Ag–O связей
5. Взаимодействие $Ag–O^{2c}$ сильнее, чем $Ag–O^{3c}$

Ag_3/CeO_2 комплекс

VASP

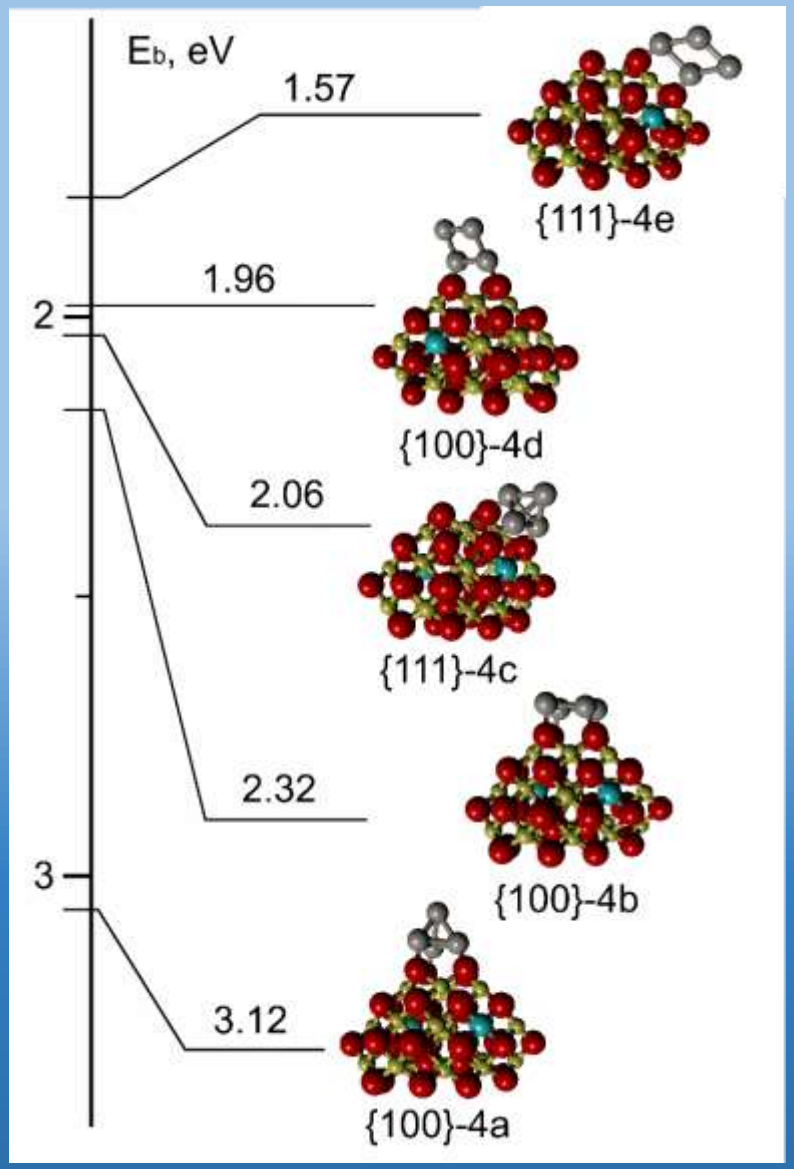


Система	E_b, кДж/моль	r(Ag-O), пм	r(Ag-Ag), пм	N(Ce^{3+})	
{100}-3a	281	2 × 217	2 × 266; 271	1	$2O^{2c}$
{111}-3b	239	212; 215	2 × 267; 270	1	O^{2c}, O^{3c}
{100}-3c	238	2 × 222; 240	3 × 269	1	$4O^{2c}$
{111}-3d	206	221; 2 × 226	3 × 270	1	O^{2c}, $2O^{3c}$
{111}-3e	185	2 × 218	2 × 268; 274	1	$2O^{3c}$

1. Кластер Ag_3 окисляется до катиона Ag_3^+
2. Образуется один Ce^{3+}
3. $E_{АД}(Ag/\{100\}) \geq E_{АД}(Ag/\{111\})$
4. Ориентация тримера перпендикулярно поверхности предпочтительнее
5. Взаимодействие $Ag_3–O^{2c}$ сильнее, чем $Ag_3–O^{3c}$
6. $E_{АД}(\{100\}\text{-}3a) > E_{АД}(\{100\}\text{-}1a)$

VASP

Ag_4/CeO_2 комплекс

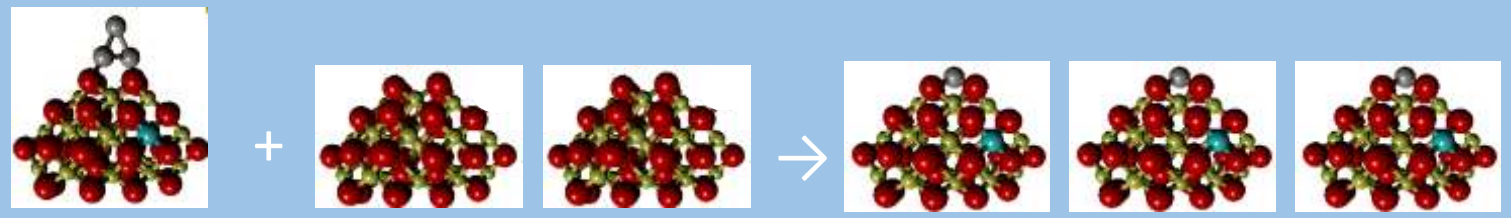


Система	E_b, кДж/моль	r(Ag-O), пм	r(Ag-Ag), пм	N(Ce^{3+})	
{100}-4a	301	2×212, 219, 248	3×273, 3×277	2	$4O^{2c}$
{100}-4b	224	2×217; 2 ×219	5×272, 277	2	$4O^{2c}$
{111}-4c	199	209; 2×211	3×274, 3×278	2	O^{2c},$2O^{3c}$
{100}-4d	189	2×214	4×271, 278	1	$2O^{2c}$
{111}-4e	151	211; 214	4×271, 283	1	O^{2c},O^{3c}

1. Кластер Ag_4 окисляется до катионов Ag_4^+ и Ag_4^{2+}
2. Образуется один или два Ce^{3+}
3. $E_{АД}(Ag/\{100\}) \gtrsim E_{АД}(Ag/\{111\})$
4. Тетраэдр Ag_4 связан сильнее, чем ромб
5. Ag_4^{2+} связан сильнее, чем Ag_4^+
6. Взаимодействие Ag_4–O^{2c} сильнее, чем Ag_4–O^{3c}
7. $E_{АД}(\{100\}\text{-}4a) > E_{АД}(\{100\}\text{-}1a)$

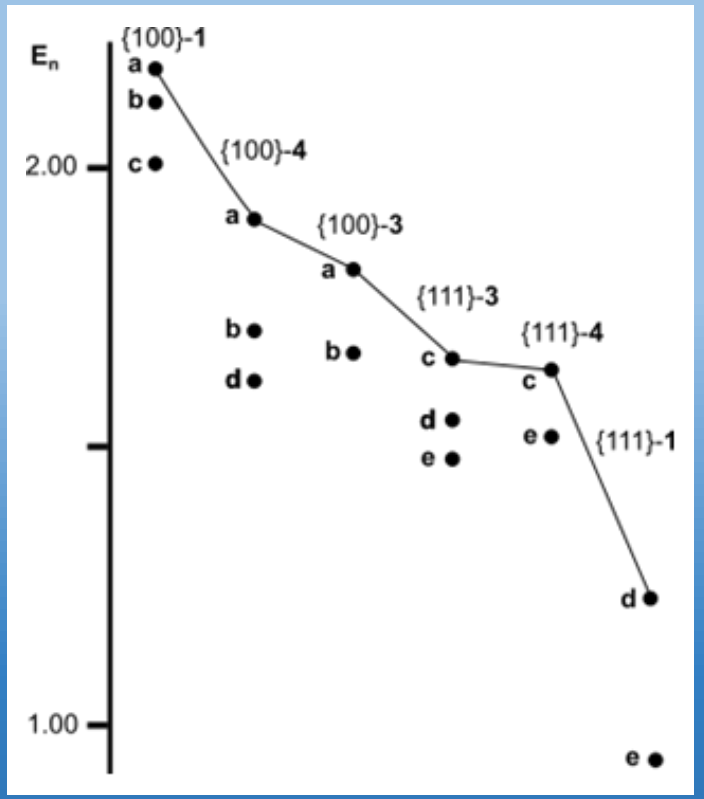
Денуклеация кластеров серебра

VASP



Реакция	E_{denuc}
{100}-3a+2NP → 3 × {100}-1a	109
{100}-4a+3NP → 4 × {100}-1a	107
{100}-3a+2NP → 3 × {111}-1d	-173
{100}-4a+3NP → 4 × {111}-1d	-269
{111}-3b+2NP → 3 × {100}-1a	153
{111}-4c+3NP → 4 × {100}-1a	213
{111}-3b+2NP → 3 × {111}-1d	-129
{111}-4c+3NP → 4 × {111}-1d	-163

1. Схема моделирует ситуацию на больших CeO_2 кластерах, где много $4O^{2c}$ граней
2. На грани {111} предпочтительно существование кластеров серебра
3. На грани{100} выгоднее существование отдельных атомов
4. Стабильность комплексов понижается в ряду Ag/NP{100} > Ag4/NP{100} > Ag3/NP{100} > Ag3/NP{111} > Ag4/NP{111} > Ag/NP{111}
5. Существование атомов Ag на грани{100} наиболее выгодно, на грани{111} наименее выгодно



Энергия адсорбции на один атом Ag, $E_{АД}/N_{Ag}$

Выводы

- Адсорбция Ag частиц на нанокластере CeO_2 характеризуется сильными энергиями взаимодействия 90 – 310 кДж/моль
- Адсорбция сильнее на грани {100}, чем на грани {111}, 220-310 кДж/моль против 120-250 кДж/моль для наиболее прочно связанных изомеров
- На грани {100} происходит денуклеация Ag кластеров до атомарных частиц, а на грани {111} – агрегация атомов серебра в кластеры предпочтительнее

Сравнение основных адсорбционных характеристик кластеров Ag_3 и Ag_4 на поверхностях SiO_2 (NBO) и CeO_2 {100}

	SiO_2	CeO_2
1. Энергии адсорбции	253-381 кДж/моль	281-301 кДж/моль
2. Число Ag-O связей	1	2-4
3. Окислительное состояние	1+	1+,2+
4. Перенос заряда (электронов)	Локализуется в Ag-O	Перенос на подложку
5. Восстановление подложки	Нет восстановления	Частичное восстановление ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$)