

УДК 544.18

**Теоретическое изучение адсорбции
небольших частиц золота
на гидроксिलированной поверхности
оксида алюминия**

**В.В. Риваненков^{а*}, С.С. Лалетина^б,
Т.В. Шулимович^б, А.М. Шор^б,
Е.А. Шор^{б,в}, В.А. Наслузов^б**

^а Красноярский государственный аграрный университет,
Россия 660049, Красноярск, ул. Мира, 90

^б Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН,

Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42

^в Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

Рассчитаны равновесные структуры адсорбционных комплексов мономеров, димеров и тримеров золота на поверхности α - Al_2O_3 (0001), содержащей μ_1 - и μ_3 -гидроксильные группы. Для расчета кластерных моделей подложки, внедренных в эластичное поляризуемое окружение, применялся скалярно-релятивистский метод функционала плотности с коррекцией градиента. Наиболее устойчивые структуры с энергиями адсорбции, рассчитанными в диапазоне 0,81-1,74 эВ, характеризуются координационными связями с поверхностными μ_1 -ОН-группами, являясь на 0,24-0,79 эВ более стабильными, чем соответствующие комплексы Au_n на дегидроксильрованной поверхности.

Ключевые слова: метод функционала плотности, кластеры золота, оксид алюминия, модель внедренного кластера.

Введение

Небольшие кластеры золота размером до нескольких атомов, закрепленные на поверхности оксидов, представляют интерес в качестве активных центров катализаторов промышленно важных окислительно-восстановительных реакций [1-6]. По сравнению с кластерами других

* Corresponding author E-mail address: rivanenkovvv@gmail.com

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

d-металлов того же размера, кластеры золота наиболее устойчивы к окислению и поэтому могут дольше сохраняться в активном состоянии в условиях реакции. Взаимодействие этих кластеров с различными центрами поверхности может существенно изменить их химическую активность. В последних теоретических исследованиях изучены небольшие частицы золота на различных оксидных поверхностях: сильноосновной MgO (001) [7-12], восстанавливаемой TiO₂ (110) [13-17], полярной ZnO (0001), стабилизированной катионными вакансиями [18], в цеолитах [19, 20] и на дефектах аморфного SiO₂ [21-23].

Исходя из практических соображений, поверхность оксида алюминия можно рассматривать как наиболее предпочтительный носитель для кластеров золота [24]. Недавно мы начали численное исследование небольших нейтральных частиц золота на дегидроксилированных поверхностях α -Al₂O₃ (0001) и γ -Al₂O₃ (001) [25-26]. Так как поверхность оксида алюминия в реакционной среде в большей или меньшей степени подвергается гидроксильному [27], мы включили в область исследования взаимодействие нейтральных кластеров золота с гидроксильными группами на частично гидроксильной поверхности оксида алюминия. Следует ожидать, что перенос водорода с кислых поверхностных гидроксильных групп на нанесенные кластеры большинства *d*-металлов будет увеличивать их стабильность по сравнению с кластерами на дегидроксилированных поверхностях [19-20]. С другой стороны, поверхностные гидроксильные группы могут усилить адсорбционное взаимодействие с подложкой небольших кластеров золота за счет насыщения лигандных оболочек низкокоординированных атомов золота.

В данной работе изучался вопрос, действительно ли перенос водорода с поверхностных μ_3 -ОН-групп на сорбированные частицы золота приводит к энергетически более выгодным структурам. Также были исследованы структуры кластеров золота, координированные на поверхности μ_1 -ОН-групп. В частности, смоделировано взаимодействие Au_{*n*} (*n*=1-3) с частично гидроксильной поверхностью α -Al₂O₃ (0001). Получены три стабильные структуры адсорбционных комплексов атомарного золота, пять стабильных структур димеров и три структуры нанесенных тримеров золота.

Детали расчетов

Исследуемые гидроксильные центры μ_1 и μ_3 (формально) были получены путем диссоциативной адсорбции одной молекулы H₂O на катионтерминированной поверхности α -Al₂O₃ (0001) (рис.1) [28]. Структура оксидной подложки, моделируемая в виде слаба, включающего три кислородных слоя [29], первоначально определялась с помощью метода силового поля [30]. Мы использовали гибридный квантово-механический/молекулярно-механический (КМ/ММ) метод внедренного кластера [31], в котором влияние окружения квантово-механической модели кластера описывается как эластичное поляризуемое окружение (ЕРЕ). Метод дает взаимно самосогласованное описание короткодействующего (механического) и дальнедействующего (электростатического) взаимодействий между различными областями системы. КМ-область частично гидроксильной поверхности оксида алюминия представлялась в виде кластера (Al^{PP*})₁₁Al₉O₁₁(OH)₂. Поляризация анионов в граничной КМ/ММ-области минимизировалась путем насыщения их координационной сферы специальными катионными центрами Al^{PP*}, которые описываются с помощью отталкивающих псевдопотенциалов с мягкой сердцевиной

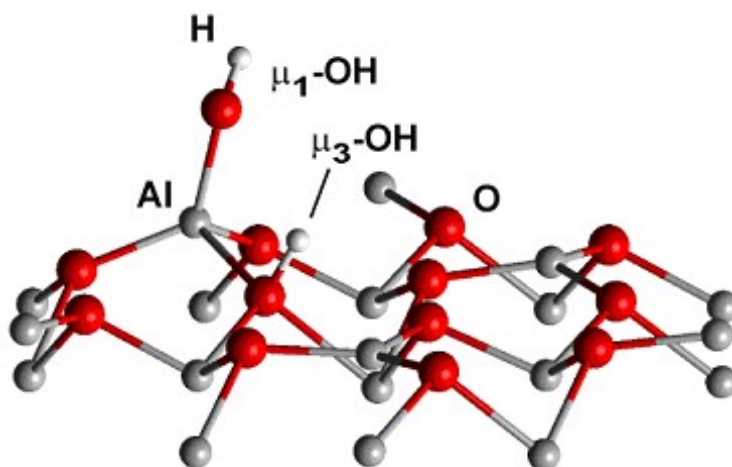


Рис. 1. Модель частично гидроксированной поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) с гидроксильными группами μ_1 и μ_3

(softcore) [32], но не несут никаких базисных функций. Для описания дальнедействующего электростатического взаимодействия использовались формальные заряды ионов решетки оксида алюминия [29]. Механические эффекты внедрения были представлены специально параметризованным силовым полем между Al^{PP^*} и O^{2-} центрами ММ области [29]. Более подробно процедура внедрения описана в [29, 31].

Все расчеты выполнены в скалярно-релятивистском приближении Дугласа-Кролла-Гесса [33, 34] с использованием зависящего от градиентов электронной плотности обменно-корреляционного функционала BP86 [35, 36]. Для описания орбиталей Кона-Шэма были использованы базисные наборы сгруппированных гауссовых функций для атомов H (6s1p/4s1p) [37, 39], O (9s5p2d/5s4p2d) [37, 38], Al (12s9p2d/6s4p2d) [37, 38]. Для Au применяли тот же базисный набор, что и в наших предыдущих исследованиях: (21s1711d7f/11s10p7d3f) [19, 20, 40, 41]. Вклад Хартри в электрон-электронное взаимодействие оценивался с использованием вариационного описания электронной плотности [42]. В вычислительной схеме LCGTO-FF-DF (Linear Combination of Gaussian-Type Orbitals Fitting-Functions Density Functional) соответствующий вспомогательный базисный набор получался из орбитального путем масштабирования показателей экспонент в стандартном режиме [42]. Кроме того, к каждому центру были добавлены пять «поляризационных» экспонент p - и d -типа (для H только p -типа), сконструированных в виде геометрической прогрессии с коэффициентом 2,5, начиная с 0,1 и 0,2 а.е., соответственно. Системы с открытой оболочкой рассчитывали в спин-поляризованном режиме.

Равновесные структуры находили с помощью аналитических производных по энергии и подтверждали анализом нормальных мод с использованием аналитических производных полной энергии второго порядка [43]. Энергии связи адсорбционных комплексов рассчитывали с учетом поправки на суперпозицию базисных наборов (BSSE) [44]. Для анализа полярности связи использовали атомные заряды, полученные путем воспроизведения электростатического потенциала атомов кластера (PDC) [45].

Обсуждение полученных результатов

Рассчитанные равновесные структуры стабильных поверхностных комплексов Au_n ($n=1-3$) показаны на рис. 2. В таблице 1 собраны соответствующие характеристики этих структур, в том числе энергии адсорбции по отношению к сумме энергий изолированных субстрата и соответствующих адсорбатов (в их основном состоянии).

Комплексы мономеров

Определены три устойчивые структуры адсорбированных мономеров золота. В структуре **1a** атом водорода μ_3 -ОН группы переносится на вершину атома Au с длиной связи $Au^1-H^1 = 158,5$ пм. Частица AuH координируется на двух кислородных центрах: центре O^1 группы μ_1 -ОН с длиной связи $Au^1-O^1 = 224,5$ пм и центре O^2 подложки Al_2O_3 с $Au^1-O^2 = 213,9$ пм. В структуре **1б** атом Au адсорбируется вблизи двух гидроксильных групп на вершине атома O^4 подложки с расстоянием $Au^1-O^4 = 214,9$ пм. Этот комплекс также показывает небольшое расстояние от адсорбата до катионов Al^3 верхнего слоя, $Au^1-Al^3 = 243,9$ пм. Структура этого варианта адсорбции похожа на структуру мономерного комплекса золота на дегидроксилированной поверхности $\alpha-Al_2O_3$ (0001) [25]. В комплексе **1в** атом золота адсорбируется на вершине водородного атома

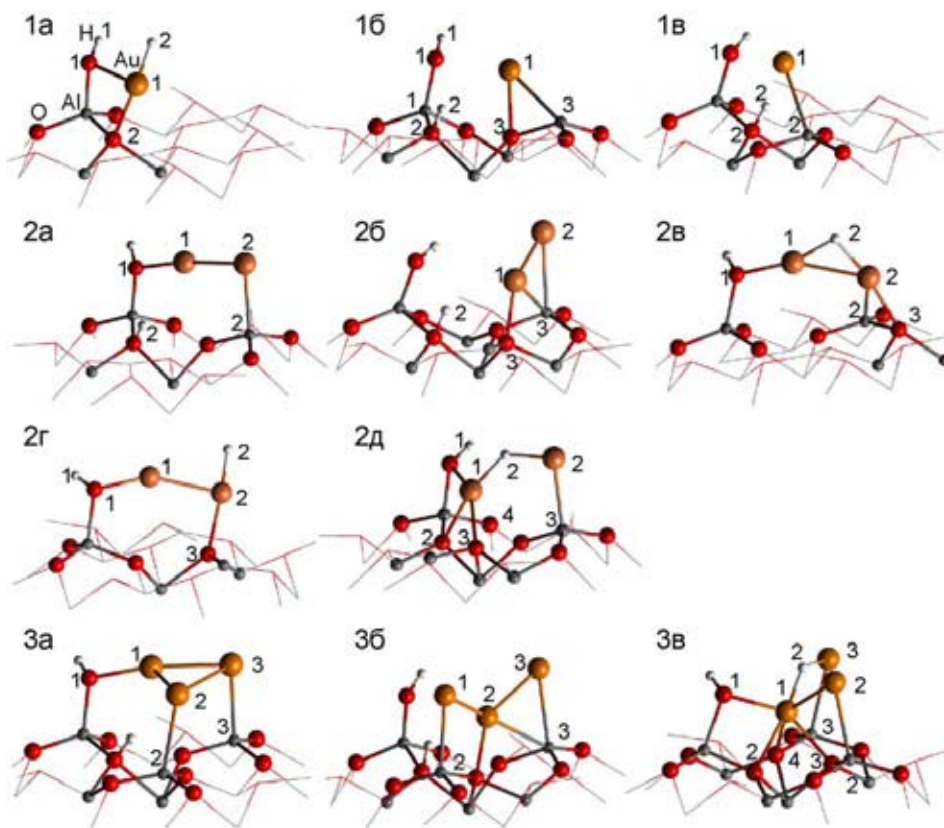


Рис. 2. Структуры наиболее стабильных комплексов мономера (**1a – 1в**), димера (**2a – 1д**) и тримера золота (**3a – 3в**) на частично гидроксильной поверхности $\alpha-Al_2O_3$ (0001). Цифрами обозначены различные атомы (см. текст и табл. 1)

Таблица 1. Свойства наиболее стабильных поверхностных комплексов олигомеров золота на частично гидроксированной поверхности α -Al₂O₃ (0001): длины связей (пм), эффективные заряды q (e), энергии адсорбции E_{ads} (эВ)

	1a	1б	1в	2a	2б	2в	2г	2д	3a	3б	3в
E_{ads}	0,81	0,68	0,34	1,74	0,94	0,62	0,43	0,33	1,63	1,22	0,61
Au ¹ -Au ²				253,1	254,7	264,2	256,6	320,3	276,0	260,6	262,9
Au ¹ -Au ³									258,4	255,5	
Au ² -Au ³									279,1		
Au ¹ -O ¹	224,5	264,5	269,1	203,3		203,3	202,1	212,5	204,7		218,2
Au ¹ -O ²	213,9							225,9			222,9
Au ¹ -O ³					208,3			224,9		210,4	229,4
Au ¹ -O ⁴		214,9									231,1
Au ² -O ³						212,2	211,7				
Au ¹ -H ²	158,5		201,5			177,8		174,6			178,5
Au ² -H ²						176,2	156,8	174,0			172,5
Au ¹ -Al ²			268,4								
Au ¹ -Al ³		243,9			275,8					274,3	
Au ² -Al ²									266,9	255,5	254,9
Au ² -Al ³				258,5	268,0	249,3		258,0			
Au ³ -Al ³									270,6	265,8	255,4
O ¹ -H ¹	97,3	97,0	97,3								
O ² -H ²		98,6	101,3								
$q(\text{Au}^1)$	0,00	-0,13	0,00	-0,21	-0,25	-0,11	-0,12	0,35	-0,03	-0,33	0,74
$q(\text{Au}^2)$				0,09	0,08	0,04	-0,30	0,07	0,05	0,23	0,11
$q(\text{Au}^3)$									-0,01	0,17	0,14
$q(\text{Au}_n)$	0,00	-0,13	0,00	-0,12	-0,17	-0,07	-0,42	0,42	0,01	0,07	0,99

группы μ_3 -ОН, с Au-H¹=201,5 пм. Длина связи μ_3 -ОН в **1в** заметно увеличена по сравнению с **1б**, с 98,6 до 101,3 пм. Комплекс **1в** дополнительно стабилизирован взаимодействием атома золота с ближайшим алюминиевым центром, где Au¹-Al²=268,4 пм.

Комплекс **1а** был определен как наиболее стабильный с энергией адсорбции 0,81 эВ. Комплекс **1б** на 0,13 эВ менее стабилен, а **1в** находится еще на 0,34 эВ выше по энергии. Энергии адсорбции **1а** и **1б** на 0,36 и 0,23 эВ больше, соответственно, чем рассчитанная энергия адсорбции атомного золота на негидроксированной поверхности, 0,45 эВ [25].

Комплексы димеров

Выявлены пять локально стабильных структур для поверхностных комплексов Au₂ (рис. 2, табл. 1). Структура **2б** аналогична структуре, определенной для негидроксированной поверхности α -Al₂O₃ (0001) [25], когда атомы золота напрямую не взаимодействуют с поверхностными гидроксильными группами. Атом Au¹ образует короткую связь с атомом кислорода решетки, Au¹-O³=208,3 пм; кроме того, он координируется с решеточным Al катионом, Au¹-Al³=275,8 пм. Атом Au² координируется с катионом Al³, Au²-Al³=268 пм. Энергия адсорбции для **2б**, 0,94 эВ,

практически совпадает с таковой для комплекса, образованного на негидроксидированной поверхности α -Al₂O₃ (0001), 0,95 эВ [25].

Наиболее стабильной структурой адсорбированного Au₂ считается комплекс **2а**, который характеризуется двумя связями с подложкой, обусловленными координацией Au¹ на кислородном центре μ_1 -ОН группы, Au¹-O¹= 203,3 пм, и координацией Au² на катионе Al³, Au²-Al³=258,5 пм. С рассчитанной энергией адсорбции 1,74 эВ данный комплекс является наиболее стабильным комплексом димера золота; взаимодействие с подложкой здесь на 0,79 эВ сильнее, чем в **2б**.

С рассчитанной энергией связи 0,62 эВ комплекс **2в** занимает третье место по стабильности среди адсорбированных димеров, по энергии он на 0,32 эВ выше, чем **2б**. Его структура формально получена из **2а**, когда атом водорода из группы μ_3 -ОН перемещается в достаточно симметричное мостиковое положение на золотом димере: Au¹-H¹=177,8 пм и Au²-H¹=176,2 пм. Эти расстояния примерно на 20 пм длиннее одиночных связей Au-H, как, например, в комплексе **1а**. По сравнению с **2а** связь Au¹-Au² удлиняется на 11 пм, до 264,2 пм, в то время как связь Au²-Al³ становится короче на 9 пм, до 249,3 пм. Взаимодействие Au² с одним из кислородных центров оксидной подложки, Au²-O³=212,2 пм, способствует стабилизации комплекса **2в**.

Если атом водорода группы μ_3 -ОН перенести в верхнее положение центра Au², то получится структура **2г**. По сравнению с **2в**, в **2г** отсутствуют связи Au¹-H¹ и Au²-Al³. Связь Au²-H¹ сокращается до 156,8 пм, что близко к расстоянию Au¹-H¹ в комплексе **1а**. Связь Au¹-O¹ уменьшается до минимального значения 202,1 пм; также уменьшается длина связи с кислородным центром оксидной подложки, Au²-O³= 211,7 пм. Изомер **2г** на 0,19 эВ менее стабилен, чем изомер **2в** (табл. 1).

Перегруппировка комплекса **2в** с внедрением H¹ в связь Au-Au приводит к образованию структуры **2д**. Эта перестройка сопровождается затратой энергии 0,29 эВ; структура **2д** на 0,10 эВ менее стабильна, чем **2г**. Рассчитанные энергии связей Au¹-H¹ и Au²-H¹ составляют 174,6 и 174,0 пм соответственно, что немного короче, чем в **2в**. Фрагмент Au-H-Au связан с поверхностью короткой связью с алюминиевым центром, Au²-Al³=258,0 пм, и тремя относительно длинными связями Au¹ с кислородными анионами (Au¹-O¹ – 212,5 пм, Au¹-O² – 224,9 пм, Au¹-O³ – 225,9 пм; табл. 1). Атом Au¹ смещается с центрального положения над кислородным треугольником поверхности так, что расстояние до одного из кислородных атомов становится заметно длиннее 253 пм.

Комплексы тримеров

Для тримеров золота были определены три стабильные равновесные структуры, нанесенные на оксидную подложку (рис. 2, табл. 1). Комплекс **3а** с гидроксильной группой μ_3 оказался самым стабильным, E_{адс} = 1,63 эВ. В этой структуре Au₃ образует с поверхностью одну связь Au¹-O¹=204,7 пм и две связи Au²-Al³=266,9 пм и Au³-Al³ = 270,6 пм. Длины связей Au-Au в треугольнике Au₃ находятся в интервале 258,4 – 279,1 пм. Тример золота в комплексе **3б** образует связи только с атомами подложки. Таким образом, его структура аналогична структуре комплекса Au₃ на полностью дегидроксидированной поверхности α -Al₂O₃ (0001), для которого была рассчитана несколько большая энергия адсорбции, E_{адс}=1,39 эВ [25]. Для комплекса **3б** рассчитана E_{адс}=1,22 эВ, что на 0,41 эВ выше, чем в **3а** (табл. 1). Связь Au¹-O³ в **3б** длиной 210,4

пм на 6 пм длиннее кратчайшего расстояния Au-O в **3а**. С другой стороны, рассчитано, что в **3б** две самые короткие связи Au-Al на 5-11 пм короче соответствующих расстояний в **3а** (табл. 1).

Перенос водорода с группы μ_3 -ОН в мостиковое положение на тример золота приводит к разрыву связи Au-Au. Таким образом, комплекс Au₃ с мостиковым H, так же как и в случае **2в**, неустойчив. Структура **3в** формально получена путем внедрения H (из μ_3 -ОН) в связь Au¹-Au³; этот комплекс является наименее стабильным, примерно на 1,0 эВ выше по энергии комплекса **3а** и на 0,6 эВ выше комплекса **3б**. Структура и расположение фрагмента Au¹-H¹-Au² в **3в** относительно поверхности аналогичны структуре **2д**. В частности, атом Au¹ расположен над центром треугольника O²-O³-O⁴ с длинами связей Au-O в пределах 222,9-231,1 пм. Атомы Au² и Au³ взаимодействуют с алюминиевыми катионами: Au²-Al² = 254,9 пм, Au³-Al³ = 255,4 пм.

Сравнение с другими расчетами и экспериментом

Согласно маллиkenовскому анализу, небольшие кластеры золота, нанесенные на дегидроксилированную поверхность оксида алюминия, имеют небольшие отрицательные эффективные заряды [25]. Для кластеров Au_n (n = 1-6) на дегидроксилированной поверхности α -Al₂O₃ (0001) рассчитаны эффективные заряды в диапазоне от -0,09 до -0,14 е. Для частиц Au_n (n = 1-4) на γ -Al₂O₃ (001) были получены несколько более отрицательные эффективные заряды, от -0,17 до -0,30 е. Эти результаты находятся в полном соответствии с PDC некоторых адсорбционных комплексов, рассматриваемых в настоящей работе: негидрированных **1б** (-0,13 е), **2а** (-0,12 е), **2б** (-0,17 е) и гидрированных **2в** (-0,07 е), **2д** (-0,42 е). В целом, близкие к нулю эффективные заряды, рассчитанные для других нанесенных частиц золота: гидрированных **1а** и негидрированных **1в** и **3а**; согласуются с предыдущими результатами. С другой стороны, в настоящей работе нами описаны несколько кластеров золота с положительными эффективными зарядами: негидрированный комплекс **3б** (0,07 е) и гидрированные комплексы **2е** (0,42 е), **3в** (0,99 е).

Во многих случаях перенос атомов водорода с кислотных гидроксильных групп на закрепленные в цеолитах кластеры d-металлов является энергетически выгодным, также его можно рассматривать как перегруппировку в результате формального окисления атомов d-металла и создание электрон-дефицитных кластеров металла [19, 20, 46]. Однако, по сравнению с другими d-металлами, образование гидрированных частиц золота на цеолитах наименее выгодно [19, 20]. Из анализа электростатического потенциала кластера **1а**, с атомом H¹ на атоме золота, никакой положительный эффективный заряд на адсорбированном атомарном золоте не был найден (табл. 1). Эффективный заряд равен 0,00 е, что всего лишь на 0,12 е меньше, чем заряд атома золота в структуре **1б**, когда атом золота координируется на атомах алюминия. Более того, нами рассчитаны отрицательные эффективные заряды -0,07 и -0,42 е для гидрированных димеров золота **2с** и **2д**. Эти данные показывают, что перенос атомов водорода с групп μ_3 -ОН α -Al₂O₃ (0001) на адсорбированные кластеры золота не приводит к появлению электрон-дефицитных частиц. С другой стороны, для комплексов **2д** и **3в** определены высокие положительные эффективные заряды на кластерах золота, 0,42 и 0,99 е соответственно, в которых H¹ атомы расположены внутри фрагмента Au-H-Au. Энергетически же эти структуры с электрон-дефицитными кластерами золота довольно неустойчивы (табл. 1).

В определенной степени отрицательные либо близкие к нулю эффективные заряды золотых атомов в гидрированных кластерах **1а**, **2в**, **2г** подтверждают ожидаемую способность

малых кластеров золота сохранять нулевую степень окисления. Все же такая интерпретация требует осторожности, так как в таком анализе зарядов для представления электростатического поля на некотором расстоянии от рассматриваемой системы используют точечные заряды, а не электронную зарядовую плотность. Кроме того, в смешанных молекулярных состояниях с атомными вкладами как золота, так и оксида алюминия, перераспределение заряда, вызванное образованием металл-гидридных связей вместо ОН-связей, определено, локализовано в области контакта золота с оксидом. Анализ зарядов показал, что частицы золота, взаимодействующие с ОН-группами, являются более электрон-дефицитными, чем кластеры золота на негидроксилированной поверхности, и по химической активности сравнимы с электрон-дефицитными частицами.

Электрон-дефицитные гидрированные кластеры **2д** и **3в** на 0,6 эВ менее стабильны, чем негидрированные кластеры **2б** и **3б**. Относительная стабильность связей гидрированных и негидрированных кластеров золота на модели частично гидроксилированной поверхности α -Al₂O₃ (0001) может быть сравнима со стабильностью рассчитанных частиц Au₆, адсорбированных на модели шестичленного кольца гидроксилированной решетки фожазита [20]. Когда внедренная кластерная модель цеолита Au₆/zeo(3H) преобразовывалась в гидрированную модель Au₆(3H)/zeo, энергия системы возрастала на 0,28 эВ с каждым переданным атомом водорода в соответствии с данными настоящей работы в случае передачи H атома с μ_3 -ОН группы. Отметим, что среди различных гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия группы μ_3 -ОН на α -Al₂O₃ (0001) или γ -Al₂O₃ (111) проявляют кислотность средней силы [27]. Что касается более кислотных групп, например μ_3 -ОН на γ -Al₂O₃ (001) [27], относительная стабильность кластеров золота в гидрированном состоянии должна возрасти. Отметим также, что с увеличением размеров кластера золота стабильность гидрированных частиц, по-видимому, уменьшается. Для мономера золота нами найден наиболее стабильный гидрированный комплекс **1а**. Для димера золота негидрированный комплекс **2б** на 0,3 эВ более стабилен, чем гидрированный **2в**. Для тримера золота, в свою очередь, негидрированный комплекс **3б** на 0,6 эВ более стабилен по сравнению с гидрированным **3в**.

В модели Au₆(3H)/zeo наиболее короткие расстояния Au-O имели длину ~214 пм [20]. Эти расстояния сравнимы с длиной связей, 212-214 пм, в структурах **1а**, **2в**, **2г**, в которых золото находится в гидрированном состоянии. И, напротив, для негидрированных кластеров Au₆, адсорбированных на цеолитной подложке, даже самые короткие расстояния Au-O, 270 пм намного длиннее связей в негидрированных кластерах на поверхности оксида алюминия. С помощью исследования методом EXAFS кластеров золота на поликристаллических образцах оксида алюминия было найдено, что расстояния Au-O находятся в пределах от 204 пм до 210 пм [47]. Рассчитанные нами расстояния Au-O до кислородных центров μ_1 -ОН, 202-205 пм в комплексах **2а**, **2в**, **2г** и **3а** близки к нижнему экспериментальному порогу. Самые короткие рассчитанные расстояния в неэлектрон-дефицитных кластерах золота между атомами золота и кислородными центрами подложки, 208-215 пм для комплексов **1а**, **1б**, **2б**, **2в**, **2г**, и **3б**, ближе к верхнему экспериментальному пределу. Центры золота со значительным положительным зарядом в электрон-дефицитных гидрированных кластерах **2д** и **3в**, расположены над центрами кислородных треугольников поверхности оксида алюминия таким образом, чтобы число контактов Au-O было максимально. Рассчитанный диапазон этих расстояний 223-253 пм.

Заключение

В работе получены данные по стабильности гидрированных и негидрированных форм комплексов золота (мономер, димер, тример), адсорбированных на поверхности частично гидроксидированной α - Al_2O_3 (0001). Кроме мономера, негидрированные кластеры золота были признаны наиболее стабильными. Наши расчеты показали, что нейтральные частицы золота на оксиде алюминия взаимодействуют с поверхностными гидроксильными группами, образуя более устойчивые комплексы, чем образованные на негидроксидированной поверхности. Для Au_n ($n=1-3$) дополнительная стабилизация составляет 0,25-0,8 эВ. Энергии адсорбции на самых стабильных димерных и тримерных комплексах составляют 1,63 и 1,74 эВ соответственно, в то время как на гидрированных комплексах мономера эта величина равна 0,81 эВ.

Расчеты выполнены с использованием ресурсов Комплекса высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ. Авторы благодарят СО РАН за финансовую поддержку (проект № 22.51 программы фундаментальных исследований президиума РАН). С.С. Лалетина выражает персональную признательность ККФПН и НТД за предоставление финансовой поддержки (грант конкурса индивидуальных проектов молодых ученых).

Список литературы

1. Haruta M., Kobayashi T., Sano T., Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C // Chem. Lett. – 1987. – V.16. – P. 405-408.
2. Bond C. G., Thompson D. T. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide // Gold Bull. – 2000. – V. 33. – P. 41-51.
3. Häkkinen H., Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Landman U. Structural, electronic, and impurity-doping effects in nanoscale chemistry: Supported gold nanocluster // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – V. 42. – P. 1297-1300.
4. Kung M. C., Davis R. J., Kung H. H. Understanding Au-Catalyzed Low Temperature CO Oxidation // J. Phys. Chem. C – 2007. – V. 111. – P. 11767-11775.
5. Molina L. M., Hammer B. Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au // Appl. Catal. A – 2005. – V. 291. – P. 21-31.
6. Remediakis I. N., Lopez N., Norskov J.K. CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies // Appl. Catal. A – 2005. – V. 291. – P. 13-20.
7. Molina L. M., Hammer B. Theoretical study of CO oxidation on Au nanoparticles supported by MgO(100) // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 1-22.
8. Del Vitto A., Pacchioni G., Delbecq F., Sautet P. Au atoms and dimers on the MgO(100) surface: a DFT study // J. Phys. Chem. B – 2005. V. 109. – P. 8040-8048.
9. Bongiorno A., Landman U. Water-Enhanced Catalysis of CO Oxidation on Free and Supported Gold Nanoclusters // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95. – P. 106102-106106.
10. Inntam C., Moskaleva L. V., Neyman K. M., Nasluzov V. A., Rösch N. Adsorption of dimers and trimers of Cu, Ag, and Au on regular sites and oxygen vacancies of the MgO(001) surface: a density functional study using embedded cluster models // Appl. Phys. A. – 2006. – V. 82. – P. 181-189.
11. Inntam C., Moskaleva L. V., Yudanov I. V., Neyman K. M., Rösch N. Adsorption of Cu_4 , Ag_4 and Au_4 particles on the regular MgO(001) surface: A density functional study using embedded cluster models // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 417. – P. 515-520.

12. Neyman K. M., Inntam C., Moskaleva L.V., Rösch N. Density Functional Embedded Cluster Study of Cu_4 , Ag_4 and Au_4 Species Interacting with Oxygen Vacancies on the $\text{MgO}(001)$ // *Surf. Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. – 277-286.
13. Okazaki K., Ichikawa S., Maeda Y., Haruta M., Kohyama M. Electronic Structures of Au Supported on TiO_2 // *Appl. Catal. A* – V. 291. – P. 45-54.
14. Liu Z.-P., Gong X.-Q., Kohanoff J., Sanchez C., Hu P. *Catalytic Role of Metal Oxides in Gold-based Catalysts: A First Principles Study of CO Oxidation on TiO_2 Supported Au* // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 266102-266106.
15. Pala R. G. S., Liu F. Nature of reactive O_2 and slow CO_2 evolution kinetics in CO oxidation by TiO_2 supported Au cluster // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 144714(1-5).
16. Wang G., Hammer B. Atomic matter of nonzero-momentum Bose-Einstein condensation and orbital current order // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 136107(1-4).
17. Matthey D., Wang J. G., Wendt S., Matthiesen J., Schaub R., Lægsgaard E., Hammer B., Besenbacher F. Enhanced Bonding of Gold Nanoparticles on Oxidized $\text{TiO}_2(110)$ // *Science* – 2007. – V. 315. – P. 1692-1696.
18. Phala N. S., Klatt G., van Steen E., French S. A., Sokol A. A., Catlow C. R. A. The nature of the oxidation states of gold on ZnO // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 2440-2445.
19. Vayssilov G. N., Rösch N. Reverse hydrogen spillover in supported subnanosize clusters of the metals of groups 8 to 11. A computational model study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 4019-4026.
20. Ivanova Shor E. A., Nasluzov V. A., Shor A. M., Vayssilov G. N., Rösch N. Reverse Hydrogen Spillover onto Zeolite-Supported Metal Clusters: An Embedded Cluster Density Functional Study of Models M_6 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{or Au}$) // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – V. 111. – P. 12340-12351.
21. Lim K. H., Zakharieva O., Shor A. M., Rösch N. Modelling metal adsorption at amorphous silica: Gold atoms and Dimers as example // *Chem. Phys. Lett.* – V. 444. – 2007. – P. 280-286.
22. Del Vitto A., Pacchioni G., Antonietti J.-M., Michalski M., Heiz U., Jones H. Gold Atoms and Dimers on Amorphous SiO_2 : Calculation of Optical Properties and Cavity Ringdown Spectroscopy Measurements // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V. 109. – P. 19876-19884.
23. Weber W. A., Gates B. C. Rhodium supported on faujasites: effects of cluster size and CO ligands on catalytic activity for toluene hydrogenation // *J. Catal.* – 1998. – V. 180. – P. 207-217.
24. Moroz B. L., Pyrjaev P. A., Zaikovskii V. I., Bukhtiyarov V. I. Nanodispersed $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis // *Catal. Today* – 2009. – V. 144. – P. 292-305.
25. Nasluzov V. A., Shulimovich T. V., Shor A. M., Bukhtiyarov V. I., Rosch N. Small Gold Species Supported on Alumina. A Computational Study of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ Using an Embedded-Cluster Approach. // *Phys. Stat. Solidi B* – 2010. – V. **247**. – P. 1023-1031.
26. Nasluzov V. A., Shulimovich T. V., Ivanova-Shor E. A., Shor A. M., Rösch N. Small gold species at hydroxylated alumina surfaces. A computational study using embedded-cluster models of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – V. 494. – P. 243-248.
27. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces // *J. Catal.* – 2004. – V. 226. – P. 54-68.

28. Moskaleva L. V., Nasluzov V. A., Chen Z. X., Rosch N. Elastic polarizable environment cluster embedding approach for water adsorption on the α -Al₂O₃(0001) surface. A density functional study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 4505-4513.
29. Nasluzov V. A., Rivanenkov V. V., Shor A. M., Neyman K. M., Birkenheuer U., Rösch N. Density functional embedded cluster calculations on lewis acid centers of the α -Al₂O₃(0001) surface: adsorption of a CO probe. // *Int. Journal of Quantum Chemistry.* – 2002. – V. 90. – P. 386-402.
30. Lewis G. V., Catlow C. R. A. Potential models for ionic oxides // *J. Phys. C* – 1985. – V. 18. – P. 1149-1161.
31. Nasluzov V. A., Rivanenkov V. V., Gordienko A. B., Neyman K. M., Birkenheuer U., Rosch N. Cluster embedding in an elastic polarizable environment: Density functional study of Pd atoms adsorbed at oxygen vacancies of MgO(001) // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 8157-8171.
32. Hamann D.R. Quantitative criteria for transferable pseudopotentials in density functional theory // *Phys. Rev. B* – 1989. – V. 40. – P. 2980-2987.
33. Häberlen O. D., Rösch N. A scalar relativistic extension of the linear combination of Gaussian-type orbitals local density functional method: Application to AuH, AuCl and Au₂ // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 199. – P. 491-496.
34. Rösch N. in *Quantum chemistry with the Douglas-Kroll-Hess approach to relativistic density functional theory: Efficient methods for molecules and materials. Relativistic Electronic Structure Theory – Applications / N. Rösch, A. Matveev, V. A. Nasluzov, K. M. Neyman, L. Moskaleva, S. Krüger; ed. P. Schwerdtfeger. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – V. 14: Theoretical and Computational Chemistry Series. – P. 656-722.*
35. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A* – 1988. – V. 38. – P. 3098-3100.
36. Perdew J. P. Density – Functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous gas // *Phys. Rev. B* – 1986. – Vol. 33. – P. 8822-8824; 1986. – V. 34. – P. 7406.
37. Huzinaga S. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / ed. S. Huzinaga. – Amsterdam: Elsevier, 1984.*
38. Veillard A. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing second-row atoms // *Theor. Chim. Acta.* – 1968. – V. 12. – P. 405-411.
39. Bar M. R., Sauer J. Ab initio calculations of the structure and properties of disiloxane. The effect of electron correlation and basis set extension. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 226. – P. 405-412.
40. Vayssilov G. N., Rösch N. Free and zeolite-supported hexarhodium clusters with light impurity atoms // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V. 108. – P. 180-192.
41. Vayssilov G. N., Gates B. C., Rösch N. Oxidation of supported rhodium clusters from surface hydroxyl groups of the support // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* – 2003. – V. 42. – P. 1391-1394.
42. Dunlap B. I., Rösch N. The Gaussian-type orbitals density-functional approach to finite systems // *Adv. Quantum. Chem.* – 1990. – V. 21. – P. 317-339.
43. Matveev A.V., Nasluzov V. A., Rösch N. Linear Response Formalism for the Douglas-Kross-Hess Approach to the Dirac-Kohn-Sham Problem: First- and Second-Order Energy Derivatives // *Int. J. Quantum Chem.* – 2007. – V. 107. – P. 3236-3249.
44. Boys S. F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. // *Mol. Phys.* – 1970. – V. 19. – P. 553-566.

45. Chirlian L. E., Francl M. M. Charges Fit to Electrostatic Potentials // J. Comput. Chem. – 1987. – V. 8. – P. 894-905.

46. McCarthy T. J., Lei G.-D., Sachtler W. M. H. Methylcyclopentane conversion catalysis over zeolite Y encaged rhodium; a test for the metal-proton adduct model // J. Catal. – 1996. –V. 159. – P. 90-98.

47. Weiher N., Bus E., Delannoy L., Louis C., Ramaker D. E., Miller J. T., van Bokhoven J. A. Structure and oxidation state of gold on different supports under various CO oxidation conditions // J. Catal. – 2006. – V. 240. – P. 100-107.

The Computational Study of Small Gold Species Adsorbed on Hydroxylated Alumina Surfaces

**Vladimir V. Rivanenkov,^a Svetlana S. Laletina^b,
Tatyana V. Shulimovich^b, Alexey M. Shor^b,
Elena A. Shor^{b,c} and Vladimir A. Nasluzov^b**

^a Krasnoyarsk State Agrarian University,
90 Mira st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

^b Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

^c Siberian Federal University,
79 Svobodniy pr., Krasnoyarsk, 660041 Russia

We calculated equilibrium structures for adsorption complexes of gold monomers, dimers, and trimers on a α -Al₂O₃(0001) model surface, partially covered by μ_1 and μ_3 hydroxyl groups. We applied a scalar-relativistic gradient-corrected density functional method to cluster models of the support that were embedded in an elastic polarizable environment. The most stable structures, with calculated adsorption energies in the range 0.81–1.74 eV, feature coordination bonds to surface μ_1 -OH group and are 0.24–0.79 eV more stable than the corresponding Au_n complexes on a dehydrated surface. Isomeric rearrangements of the most stable complexes are hindered by barriers of 0.65–1.08 eV.

Keywords: Density functional theory, gold clusters, alumina, embedding cluster models.
