

УДК 539.19

Квантово-химический расчет структуры и энергии нуклеации наноразмерных кластеров золота на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$

Татьяна В. Шулимович^{а*}, Ольга И. Наслузова^в,
Алексей М. Шор^а, Владимир А. Наслузов^{а,б}, Анатолий И. Рубайло^{а,б}

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса 42, Красноярск, 660049, Россия

^б Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный 79, Красноярск, 660041, Россия

^в Сибирский государственный технологический университет,
ул. Мира 82, Красноярск, 660049, Россия¹

Received 15.01.2008, received in revised form 15.03.2008, accepted 10.04.2008

Для исследования начальной стадии нуклеации золота на поверхности оксида алюминия методом градиентно-корректированного функционала плотности были рассчитаны внедренные в решетку кластерные модели адсорбционных комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_n$, $n=1,6$. Для учета релятивистских эффектов использовалась скалярно-релятивистская схема с проекторами метода Дугласа-Кролла-Гесса. Согласно расчетным данным, в равновесных структурах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_n$ энергии связи металлических частиц с поверхностью составляют примерно 0.5 – 1.6 эВ. В комплексах Au - Au_3 структура адсорбированных частиц не препятствует их эффективному взаимодействию с поверхностью, и энергия связи субстрат – адсорбат пропорциональна числу атомов металла. Эффективная адсорбция Au_4 - Au_6 затруднена и сопровождается деформацией характерных для газовой фазы плоских структур.

Ключевые слова: катализаторы золота, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Введение

Кластеры переходных металлов, закрепленные на поверхности инертного носителя, привлекательны широким спектром технологически эффективных приложений [1]. Анализ подобной системы в последнее время посвящено большое и постоянно растущее число экспериментальных работ [2]. Тем не менее, высокая сложность процессов формирования активных центров подобной матери-

алов мешает получению прямой информации об их электронном и геометрическом строении, даже в условиях сверхвысокого вакуума. В этой связи непосредственное квантово-химическое моделирование поверхностных комплексов кластеров переходных металлов призвано обеспечить надежные и фундаментально значимые структурные данные, дополняющие современные экспериментальные исследования [3].

* Corresponding author E-mail address: tatyanaizkrk@yandex.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Закрепленные на оксидных поверхностях малоразмерные кластеры золота являются одним из самых ярких примеров активных центров с технологически полезными каталитическими свойствами в реакциях низкотемпературного окисления CO при наличии или отсутствии водорода [4]. Они также активны в реакции конверсии CO с водяным паром [5] и в окислении углеводов [6]. В ходе экспериментальных исследований было выявлено, что кластеры золота на подложках оксидов металлов переменной валентности, как правило, более активны, чем на оксидах металлов с неизменной степенью окисления [7]. Тем не менее, предполагается, что решающим фактором увеличения каталитической активности в подобных системах служит уменьшение размера нанесенных частиц золота [8]. В системах с наибольшей активностью размер активных частиц в настоящее время не превышает 1-5 нм [9].

Оксид алюминия, существующий в различных кристаллографических модификациях с хорошо развитой поверхностью, является широко используемым материалом в качестве носителя активных центров катализаторов [10, 11]. Наиболее часто в качестве носителя используется γ -модификация оксида алюминия. Поверхность γ - Al_2O_3 в основном представлена тремя типами сколов: (110), (100) и (111) [12]. Согласно теоретическим оценкам, поверхность γ - Al_2O_3 (100) должна быть наиболее сильно гидроксильной поверхностью и в реакционных условиях не должна содержать открытых низко координированных поверхностных ионов, способных выступать в качестве центров адсорбции. Низко координированные ионы поверхности (100) и (111) в реакционных условиях, в основном, должны быть доступны для прямого взаимодействия с адсорбатом. В ходе настоящего исследования нами рассматривалась катионтерминированная поверх-

ность α - Al_2O_3 (0001), в основном аналогичная структуре поверхности γ - Al_2O_3 (111). Обе поверхности представлены сеткой сопряженных кислородных треугольников, частично заполненных по центру катионами алюминия верхнего слоя. Целью исследования стало моделирование структуры адсорбционных комплексов Au_n , $n=1,6$, расчет энергий адсорбции, её составляющих, а также энергий нуклеации уже адсорбированных частиц. Насколько нам известно, за исключением расчета атомарной адсорбции в [13], ранее других теоретических расчетов адсорбции кластеров золота на α - Al_2O_3 (0001) не проводилось.

Детали расчета

Настоящие расчеты поверхностных комплексов золота выполнены в рамках кластерной схемы с внедрением квантово-химической области активного центра в решетку молекулярно-механического кристаллического окружения [14]. Вариант данной схемы, адаптированный к рассмотрению ионных кристаллов, ранее использовался для расчета адсорбционных комплексов атомов переходных металлов на регулярной и дефектной поверхности MgO (001) [15], а также для расчета атомов и кластеров палладия и платины на поверхности α - Al_2O_3 (0001) [16, 17]. Для расчета внутренней области активных центров нами использовался LCGTO-FF метод с градиентно-корректированным функционалом плотности BP86 [18, 19], имплементированный в пакете программ ParaGauss [20]. На атомах внутренней области использовались следующие базисы орбиталей гаусового типа: для H (6s, 1p)→[4s, 1p], для O (9s, 5p, 1d)→[5s, 4p, 1d], для Al (12s, 9p, 2d)→[6s, 4p, 2d] и для Au (19s, 15p, 10d, 6f)→[9s, 8p, 5d, 2f]. Для учета релятивистских эффектов применяли скалярно-релятивистскую схему с проекторами метода Дугласа-Кролла-Гесса, точными во

втором порядке по потенциалу притяжения к ядрам [21].

Результаты и обсуждение

Поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ образована сетью четырех типов разновеликих кислородных треугольников. 50 % кислородных треугольников заполнены по центру катионами алюминия, расположенными в трех разновысоких параллельных плоскостях поверхности. Оставшаяся часть кислородных треугольников (в первых четырех кристаллографических плоскостях) катионов не содержит. Все кислородные анионы, принадлежащие одной параллельной плоскости поверхности, эквивалентны и контактируют с тремя катионами, образуя три Al-O связи различной длины. Прямому взаимодействию с адсорбатом на данной поверхности доступны, главным образом, только анионы и катионы первых двух близких по высоте поверхностных плоскостей.

Рассчитанные равновесные структуры адсорбционных комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_n$, $n=1\div 6$ представлены на рис. 1-3. Энергии связи и отдельные межатомные расстояния приведены в табл. 1. Согласно расчетным данным, изолированный атом золота в его адсорбционном поверхностном комплексе локализован поверх атома кислорода, образуя Au-O связь длиной в 209 пм (рис. 1а). В данном комплексе также образуется довольно короткая связь с поверхностным катионом Al^{3+} длиной в 245 пм. Небольшой отрицательный малликеновский заряд атома золота, равный примерно - 0.2 e, свидетельствует о слабой ионной составляющей химической связи. Энергия адсорбции составляет 0.45 эВ.

Равновесная структура димерного поверхностного комплекса золота (рис. 1б) характеризуется наличием одной связи Au-O длиной в 208 пм и двух Au-Al связей с одним и тем же катионом поверхности длиной в 268

и 275 пм. Данный катион поверхности и атомы золота образуют близкий к равностороннему треугольник, в котором длина стороны Au-Au составляет 257 пм.

Один из атомов золота, одновременно связанный с катионом и анионом поверхности, имеет небольшой положительный эффективный заряд величиной 0.2 e. Эффективный заряд другого атома золота равен -0.4 e. В целом адсорбированный димер Au_2 заряжен отрицательно. Энергия адсорбции димерного комплекса равна 0.97 эВ.

Равновесная структура комплекса $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_3$ изображена на рис. 2а. Адсорбированный кластер золота представляет собой близкий к равнобедренному треугольник с двумя короткими сторонами длиной в 262 и 264 пм. Атом золота в вершине противоположной длинной стороне треугольника угла образует две Au-O связи длиной в 212 и 235 пм и одну Au-Al связь длиной в 275 пм. Каждый из атомов в основании равностороннего треугольника Au_3 дополнительно образует по одной связи с катионами алюминия длиной в 256 и 266 пм. Атом золота в вершине Au_3 треугольника заряжен положительно (0.4 e), а два других атома - отрицательно (-0.4 e). Таким образом, в целом адсорбированный тример золота заряжен отрицательно, как и ранее рассмотренные мономер и димер.

По сравнению с комплексом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_2$ комплекс $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_3$ характеризуется дополнительным увеличением энергии связи до 1.48 эВ.

Структура адсорбированного на поверхности тетрамера золота представлена на рис. 2б. Адсорбированный кластер золота в данном случае содержит близкий к равностороннему треугольник Au_3 с присоединенным к одной из вершин дополнительным атомом золота, не образующим связей с другими атомами золота и не лежащим в плоскости трех других атомов

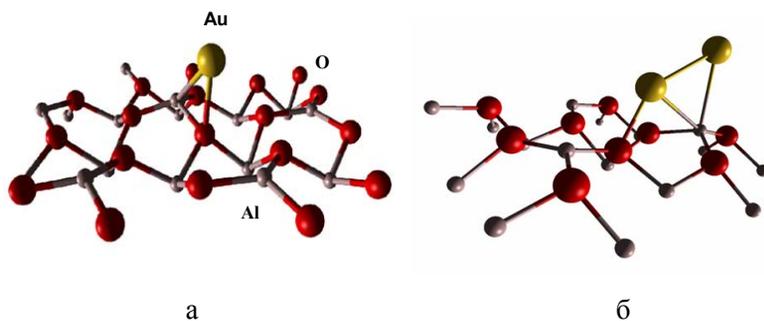


Рис. 1. Оптимизированные структуры комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}$ (а) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_2$ (б)

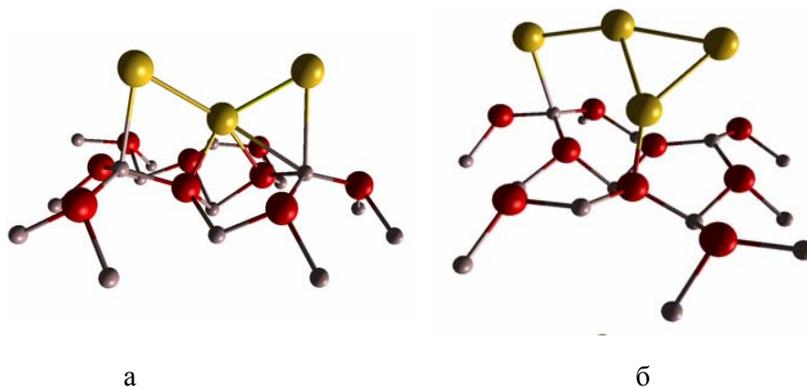


Рис. 2. Оптимизированные структуры комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_3$ (а) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_4$ (б)



Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_5$ (а) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_6$ (б)

Таблица 1. Отдельные длины связей, d (пм), и энергии адсорбции, E_{ads} (эВ), поверхностных комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_n$, $n=1-6$

Кластер	$E_{\text{адс.}}$	$d(\text{O-Au})^*$	$d(\text{Al-Au})$	$d(\text{Au-Au})$
$\text{Au}_1/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	0.45	209	248	-
$\text{Au}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	0.97	208	268, 275	257
$\text{Au}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	1.48	212, 235	256-275	262, 264
$\text{Au}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	1.64	209	255	260-270
$\text{Au}_5/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	0.96	209	263, 267	269-284
$\text{Au}_6/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	1.04	211	267-268	268-281

* $d(\text{O-Au})$ равны 204 – 210 пм согласно EXAFS данным для кластеров золота на поверхности γ -модификации оксида алюминия [22].

золота. Образовавшиеся в тетрамере четыре связи Au-Au имеют длины в интервале от 260 до 270 пм. Следует отметить, что в газовой фазе тетрамер золота характеризуется похожей, но плоской и симметричной структурой. К поверхности оксида алюминия кластер Au_4 присоединен одной короткой (209 пм) O-Au связью и одной короткой (255 пм) Al-Au связью. Эффективный заряд атомов золота в адсорбционном комплексе варьируется в зависимости от их структурной позиции в интервале от -0.5 до 0.3 е. В целом адсорбированный кластер заряжен отрицательно, -0.5 е. Энергия адсорбции тетрамера, 1.64 эВ, достигает максимальной величины в ряду рассмотренных адсорбционных комплексов Au_n , $n=1,6$.

Согласно расчетным данным Au_5 кластер и в газовой фазе, и на поверхности имеет закрытую структуру трех сопряженных треугольников (рис. 3а). В газовой фазе все атомы кластера золота находятся в единой плоскости. На поверхности оксида алюминия атом золота, присоединенный к сравнительно плоской структуре ромба по одной из его сторон, образует новый треугольник, чья плоскость пересекается с плоскостью ромба под углом в 36° . Длины связей внутри Au_5 изменяются в пределах 269 – 284 пм. К поверхности оксида алюминия данный кластер присоединен одной

короткой Au-O связью (209 пм) и двумя сравнительно длинными Au-Al связями (263, 267 пм). Суммарный заряд кластера в поверхностном комплексе составляет -0.6 е, при этом индивидуальные заряды атомов изменяются от -0.6 до 0.6 е. По сравнению с комплексом тетрамера золота, для комплекса $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_5$ рассчитана заметно меньшая энергия связи, 0.96 эВ.

Как в газовой фазе, так и на поверхности оксида алюминия кластеры золота Au_6 имеют структуру трехконечной звезды (рис. 3б). В газовой фазе кластер Au_6 плоский. Двухгранные углы, характеризующие искажения плоской структуры, на поверхности оксида составляют величины от 27° до 42° . Данный кластер связан с поверхностью тремя связями Au-Al (~267 – 268 пм), в которых задействованы атомы золота в вершинах трех внешних треугольников. Один из атомов золота внутреннего треугольника кластера Au_6 образует также одну Au-O связь длиной в 211 пм. Эффективные заряды атомов золота в адсорбированном кластере варьируются от -0.8 – -0.7 е на атомах, образующих Au-Al связи, до 1.4 е на атоме, образующем Au-O связь. Суммарный заряд кластера равен -0.5 е. Энергии адсорбции для кластера Au_6 , 1.04 эВ немного больше, чем в случае кластера Au_5 .

Завершая рассмотрение структурных характеристик адсорбционных комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_n$, следует отметить, что в целом химическая связь адсорбата с субстратом осуществляется за счет образования отдельных связей атомов золота как с катионами, так и с анионами поверхности оксида. Длины образовавшихся при адсорбции коротких Au-Al и Au-O связей варьируются в интервале 248–275 и 208–212 пм, соответственно. Интервал расчетных длин Au-O связей достаточно хорошо соответствует интервалу в 204–210 пм EXAFS анализа структуры кластеров золота на поверхности γ -модификации оксида алюминия. Отдельные деформационные составляющие энергий связи рассмотренных комплексов показаны на рис. 4а. Во всех случаях энергия деформации субстрата составляет значительный вклад, 0.3 – 1.3 эВ, сопоставимый с полной энергией адсорбции, 0.45 – 1.64 эВ. В комплексах Au - Au₃ структура адсорбированных частиц не препятствует их эффективному взаимодействию с поверхностью, и энергия связи субстрат – адсорбат пропорциональна числу атомов металла. Адсорбция Au₄-Au₆ сопровождается деформацией характерных для

газовой фазы плоских структур. Заметное падение энергий адсорбции для кластеров Au₅ и Au₆ приводит к понижению соответствующих энергий нуклеации в сравнении с их газофазными значениями (рис. 4б). Тем не менее, образование на поверхности более крупных кластеров золота остается энергетически выгодным процессом.

Заключение

В настоящей работе, в рамках кластерной схемы с внедрением активного центра в решетку поверхности кристалла, выполнены расчеты адсорбционных комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_n$, $n=1-6$, методом градиентно-корректированного функционала плотности. Для найденных равновесных структур адсорбционных комплексов рассчитаны энергии связи металлических частиц с поверхностью и выполнен анализ деформационных составляющих данных энергий. Согласно расчетным данным, энергии связи рассмотренных мало-размерных кластеров золота составляют 0.45 – 1.64 эВ. Расчеты свидетельствуют о наличии топологических затруднений эффективной адсорбции кластеров золота с $n \geq 4$. Подобные затруднения не приводят к существенному

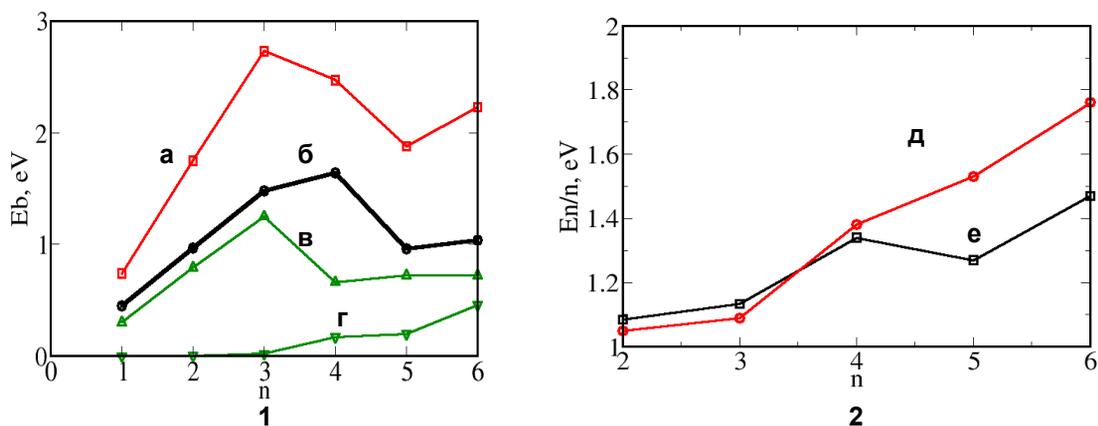


Рис. 4. Энергия адсорбции и нуклеации для комплексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Au}_n$: а) энергия взаимодействия деформированного субстрата и адсорбата; б) полная энергия адсорбции; в) энергия деформации субстрата; г) энергия деформации адсорбата; д) энергия нуклеации в газовой фазе; е) энергия нуклеации адсорбированных атомов золота

понижению расчетных энергий нуклеации адсорбированных атомов золота.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 79.

Список литературы

[1] Henry C. R. Surface studies of supported model catalysts. *Surface Science Report*. 1998. V.31. P. 231-325.

[2] a) Lee S.-J., Gavriilidis A. Supported Au Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation Prepared by Impregnation. *Journal of Catalysis*. 2002. V.206. P. 305-313; b) Gavril D., Georgaka A., Loukopoulos V., Karaiskakis G., Nieuwenhuysa B.E. On the Mechanism of Selective CO Oxidation on Nanosized Au/g-Al₂O₃ Catalysts. *Gold Bulletin* 2006. 2006. V.39/4. P. 192-199; c) Ivanova S., Petit C., Pitchon V. Application of Heterogeneous Gold Catalysis with Increased Durability: Oxidation of CO and Hydrocarbons at Low Temperature. *Gold Bulletin* 2006. 2006. V.39/1. P. 1-8; d) Costello C.K., Guzman J., Yang J.H., Wang Y.M., Kung M.C., Gates B.C., Kung H.H. Activation of Au/ γ -Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation: Characterization by X-ray Absorption Near Edge Structure and Temperature Programmed Reduction. *J. Phys. Chem. B*. 2004. V.108. P. 12529-12536; e) Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Xu Y., Mavrikakis M., Bligaard T., Nørskov J.K. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*. 2004. V.223. P. 232-235.

[3] Sanz J.F., Hernández N.C. Mechanism of Cu Deposition on the α -Al₂O₃ (0001) Surface. *Phys. Rev. Lett*. 2005. V.94. P. 016104-016107.

[4] a) Haruta M., Kobayashi T., Sano T., Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0. *Chem. Lett*. 1987. P. 405-408; b) Valden M., Lai X., Goodman D.W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science*. 1998. V.281. P. 1647-1650; c) Chen M. S., Goodman D.W. The Structure of Catalytically Active Gold on Titania. *Science*. 2004. V.306. P. 252-255; d) Landon P., Ferguson J., Solsona B. E., Garcia T., Carley A. F., Herzing A. A., Kiely C. J., Golunski S. E., Hutchings G. J. Selective oxidation of CO in the presence of H₂, H₂O and CO₂ via gold for use in fuel cells. *Chemical Communications*. 2005. V.27. P. 3385-3387.

[5] Breen J., Burch R., Gomez-Lopez J., Ameiro A., Fisher J., Thompsett D., Holliday R., Thompson D. A comparative study of the mechanism of the water-gas shift reaction over Pt and Au catalysts. *Proc. Fuel Cell Symposium, San Antonio, USA, November 2004*.

[6] Hughes M. D., Xu Y.-J., Jenkins P., McMorn P., Landon P., Enache D. I., Carley A. F., Attard G. A., Hutchings G. J., King F., Stitt E. H., Johnston P., Griffin K., Kiely C. J. Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions. *Nature*. 2005. V.437. P. 1131-1135.

[7] Schubert M. M., Hackenberg S., Van Veen A. C., Muhler M., Plzak V., Behm R. J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts- "Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*. 2001. V.197. P. 113-122.

- [8] Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Xu Y., Mavrikakis M., Bligaard T., Nørskov J.K. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*. 2004. V.223. P. 232-235.
- [9] Gluhoi C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B. E. The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria. *Journal of Catalysis*. 2005. V.229. P. 154-162.
- [10] Erenburg S.B., Moroz B.L., Bausk N.V., Bukhtiyarov V.I., Nikitenko S. XAS study on microstructure of Au nanoparticles deposited onto alumina. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2007. V.A 575. P. 105–108.
- [11] Anufrienko V. F., Moroz B. L., Larina T. V., Ruzankin S. Ph., Bukhtiyarov V. I., Parmon V. N. Identification of gold oxide cluster structures in Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation. *Doklady Physical Chemistry*. 2007. V.413. P. 75–80.
- [12] Valero M.C., Digne M., Sautet P., Raybaud P. DFT Study of the Interaction of a single Palladium Atom with γ -Alumina Surfaces: the Role of Hydroxylation. *Oil & Gas Science and Technology*. 2006. V.61. P. 535-545.
- [13] Hernández N., Graciani J., Márquez A.M., Sanz J. Cu, Ag and Au Atoms Deposited on the [alpha]-Al₂O₃(0001) Surface: a Comparative Density Functional Study. *Surface Science*. 2005. V.575. P. 189-196.
- [14] Nasluzov V. A.; Rivanenkov V. V.; Gordienko A. B.; Neyman K. M.; Birkenheuer U.; Rösch N. Cluster Embedding in an Elastic Polarizable Environment: Density Functional Study of Pd Atoms Adsorbed at Oxygen Vacancies of MgO. *J. Chem. Phys.* 2001. V.115. P. 8157-8171.
- [15] Neyman K. M.; Inntam. C.; Matveev A. V.; Nasluzov V. A.; Rösch N. Single d-metal atoms on Fs and Fs⁺ defects of MgO(001): A theoretical study across the periodic table. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V.127. P. 11652-11660.
- [16] Rivanenkov V. V.; Nasluzov V. A.; Shor A. M.; Neyman K. M.; Rösch N. Adsorption of Pd and Pt atoms on alpha-Al₂O₃(0001): density functional study of cluster models embedded in an elastic polarizable environment. *Surf. Sci.* 2003. V.525. P. 173-183.
- [17] Nasluzov V. A.; Rivanenkov V. V.; Shor A. M.; Neyman K. M.; Rösch N. Pd₃ and Pt₃ species on the -Al₂O₃(0001) surface: cluster models embedded in an elastic polarizable environment. *Chem. Phys. Lett.* 2003. V.374. P. 487-495.
- [18] Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev.* 1988. V.A 38. P. 3098-3100.
- [19] Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1986. V.B 33. P. 8822-8824.
- [20] Belling T.; Grauschopf T.; Krüger S.; Mayer M.; Nörtemann F.; Staufer M.; Zenger C.; Rösch N. Quantum Chemistry on Parallel Computers: Concepts and Results of a Density Functional Model. *High Performance Scientific and Engineering Computing; Lecture Notes in Computational Science and Engineering*. Springer: Heidelberg. 1999. V.8. P. 439-455.
- [21] Rösch N., Matveev A., Nasluzov V. A., Neyman K. M., Moskaleva L., Krüger, S. In *Relativistic Electronic Structure, Theory — Applications*, Schwerdtfeger, P., Ed. Elsevier: Amsterdam. 2004. V.14. *Theoretical and Computational Chemistry Series*. P. 656.

[22] Weiher N., Bus E., Delannoy L., Louis C., Ramaker D.E., Miller J.T., Bokhoven J.A. Structure and oxidation state of gold on different supports under various CO oxidation conditions. Journal of Catalysis. 2006. V.240. P. 100–107.

Quantum Chemical Calculations of Structure and Nucleation Energy for Gold Nanosized Clusters on Surface α -Al₂O₃(0001)

Tatyana V. Shulimovich^a, Olga I. Nasluzova^c, Alexey M. Shor^a,
Vladimir A. Nasluzov^{a,b}, Anatoly I. Rubailo^{a,b}

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

^b Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^c Siberian State Technological University,
82 Mira st., Krasnoyarsk, 660049, Russia

For research of an initial stage of nucleation of gold on alumina surfaces embedded cluster models of adsorption complexes α -Al₂O₃ (0001)/Au_n, n=1,6 have been calculated with gradient corrected density functional method. For the account of relativistic effects the scalar-relativistic scheme with projectors of Douglas-Kroll-Hess approach have been used. According to calculational data, in equilibrium structures of complexes α -Al₂O₃ (0001)/Au_n adsorption energy is in the range of about 0.5 - 1.6 эВ. In complexes Au-Au₃ the structure of the adsorbed particles does not prevent effective substrate-adsorbate interaction and adsorption energy is proportional to number of d-metal atoms. Adsorption of Au₄-Au₆ is hindered and it accompanied by deformation of characteristic for a gas phase flat structures of gold particles.

Keywords: gold catalysts, α -Al₂O₃.
