

Г. Г. Гарифзянова

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРА Pt₂Ir

МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Ключевые слова: нанокластер, платина, методы функционала плотности, иридий

Проведено моделирование нанокластера Pt₂Ir с использованием квантово-химических методов. Рассмотрена зависимость структуры кластера от его мультиплетного состояния. Изучена реакция адсорбции молекулы водорода на нанокластере Pt₂Ir с использованием процедуры сканирования поверхности потенциальной энергии.

Keywords: nanocluster, platinum, density functional methods, iridium

The modeling of the nanocluster Pt₂Ir using quantum-chemical methods. The dependence of the structure of the cluster from its multiplet state. The reaction of adsorption of hydrogen molecules at nanocluster Pt₂Ir with the scanning potential energy surface.

Введение

Интерес к гетероядерным кластерным комплексам связан с их применением в качестве наноструктурных материалов в катализе [1-2]. нанокластеры Pt-Ir при температурах около 400°C, чем монометаллический кластер иридия. В реакциях риформинга биметаллический кластер Pt-Ir обладает более высокой активностью, чем монометаллическая платина. Ранее с использованием различных методов функционала плотности были проведены расчеты геометрических параметров биметаллического нанокластера PtIr₂ [3], PtIr₃ [4]. Исследование структуры кластера Pt₂Ir₂ [5] показало, что наиболее устойчивыми изомерами являются пирамидальные кластеры в состоянии с мультиплетностью 5, а с мультиплетностью 1 и 3 – неплоские ромбы. Однако исследование реакции адсорбции молекулы водорода на данных нанокластерах с использованием процедуры сканирования поверхности потенциальной энергии показывает, что присоединение молекулы водорода на данный кластер может изменить стабильность структур.

Настоящая работа посвящена моделированию структуры биметаллического нанокластера Pt₂Ir с использованием методов функционала плотности (DFT).

Квантово-химические расчеты

Расчеты проводились с использованием программы Gaussian 09 [6] с помощью методов теории функционала плотности B1LYP и B3LYP [7,8], OLYP [9,10], а также метода PBE/PBE [11]. Для проведения расчетов были выбраны четыре базисных набора (LanL2MB, LanL2DZ, CEP-121G, SDDAll), которые ранее были использованы для расчета геометрических параметров кластеров PtIr₃ [4], Pt₂Ir₂ [5].

Результаты и обсуждение

Был оптимизирован биметаллический нанокластер Pt₂Ir с использованием DFT методов с различными базисными наборами. Были получены геометрические структуры данного кластера для состояний с мультиплетностями 2 и 4.

На рис.1 представлена рассчитанная методом B3LYP/LanL2DZ структура основного состояния нанокластера Pt₂Ir с мультиплетностью 2.

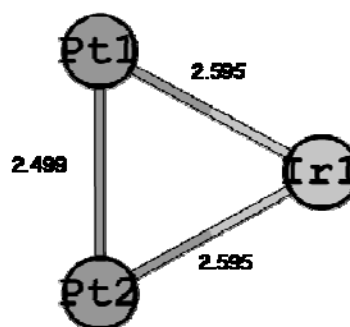


Рис. 1 – Геометрическая структура кластера Pt₂Ir с мультиплетностью 2 (метод B3LYP/LanL2DZ, длины связей в Å, углы в градусах)

В структуре основного состояния нанокластера PtIr₂ с мультиплетностью 4 длина связи Pt1-Pt2 на 0,147 Å больше, чем в кластере с мультиплетностью 2, а длины связей Pt1-Ir1 и Pt2-Ir1, наоборот, на 0,086 Å меньше по данным метода B3LYP/LanL2DZ.

По данным рентгеноструктурного анализа [12] длина связи Pt1-Ir1 в комплексе [PtIr₂-(CO)₂(μ-CO)(μ-dppm)₃] составляет 2,628 Å, а длина связи Pt1-Ir2 равна 2,668 Å. Длины связей Pt1-Ir1 и Pt2-Ir1 в кластере Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2 и 4 являются равными по данным метода B3LYP/LanL2DZ, но значение их меньше, чем в выше указанном комплексе.

Разницы между полными энергиями терм для нанокластера Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2 (E₁) и с мультиплетностью 4 (E₂) приведены в таблице 1.

Только по данным трех методов (B3PW91/LanL2MB, B3P86/LanL2MB, PBE/PBE/LanL2Mb) наиболее устойчивым изомером является кластер с мультиплетностью 2, а по данным остальных методов (табл. 1) таким является кластер в состоянии с мультиплетностью 4.

Геометрические параметры нанокластера Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2 рассчитанные различными DFT методами приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Разница между полными энергиями терм для нанокластера Pt₂Ir в состояниях с мультиплетностью 2 (E₁) и с мультиплетностью 4 (E₂)

Метод	E ₁ -E ₂ , кДж/моль
B3LYP/LanL2MB	15.28
B3LYP/LanL2DZ	43.41
B3LYP/CEP-121G	78.16
B3LYP/SDDAll	53.02
B1LYP/LanL2MB	91.40
B1LYP/LanL2DZ	37.75
B1LYP/CEP-121G	22.22
B1LYP/SDDAll	78.20
B3PW91/LanL2MB	-113.6
B3PW91/LanL2DZ	369.86
B3PW91/CEP-121G	21.85
B3PW91/SDDAll	114.71
B3P86/LanL2MB	-16.71
B3P86/LanL2DZ	3.12
B3P86/CEP-121G	72.72
B3P86/SDDAll	64.34
PBEPBE/LanL2MB	-12.79
PBEPBE/LanL2DZ	9.16
PBEPBE/CEP-121G	116.14
PBEPBE/SDDAll	105.38
OLYP/LanL2MB	95.95
OLYP/LanL2DZ	34.48
OLYP/CEP-121G	30.65
OLYP/SDDAll	126.97

Как видно из таблицы 2, большинство DFT методов дают одинаковые значения длин связей Pt1-Ir и Pt2-Ir. По данным методов B1LYP/LanL2MB и B3PW91/SDDAll длина связи Pt2-Ir больше, чем Pt1-Pt2 и геометрической структурой нанокластера Pt₂Ir является не треугольник.

В таблице 3 приведены рассчитанные различными методами DFT геометрические параметры нанокластера Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 4.

Как видно из таблицы 3, большинство методов дают одинаковые значения длин связей Pt1-Ir1 и Pt2-Ir1. По данным методов B3P86/LanL2MB и OLYP/LanL2MB длина связи Pt1-Pt2 превышает 3.8 Å.

Была изучена реакция адсорбции молекулы водорода на нанокластере Pt₂Ir с использованием процедуры сканирования поверхности потенциальной энергии. При адсорбции молекулы водорода на атоме иридия кластера Pt₂Ir по данным метода B3LYP/LanL2DZ, как видно на рис. 2, наблюдается небольшой пик, который характеризует уменьшение длины связей Ir-Pt до 2.45 Å без присоединения водорода.

Таблица 2 – Значения длины связи (Å) в кластере Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2

Метод	r(Pt1-Ir)	r(Pt2-Ir)	r(Pt1-Pt2)
B3LYP/LanL2MB	2,670	2,670	2,560
B3LYP/LanL2DZ	2,595	2,595	2,500
B3LYP/CEP-121G	2,505	2,505	2,545
B3LYP/SDDAll	2,509	2,509	2,550
B1LYP/LanL2MB	2,567	2,763	2,678
B1LYP/LanL2DZ	2,505	2,505	2,529
B1LYP/CEP-121G	2,575	2,575	2,508
B1LYP/SDDAll	2,578	2,578	2,515
PBEPBE/LanL2MB	2,563	2,594	2,750
PBEPBE/LanL2DZ	2,491	2,495	2,555
PBEPBE/CEP-121G	2,525	2,525	2,593
PBEPBE/SDDAll	2,502	2,553	2,596
B3PW91/LanL2MB	2,557	2,557	2,582
B3PW91/LanL2DZ	2,502	2,502	2,459
B3PW91/CEP-121G	2,483	2,483	2,517
B3PW91/SDDAll	2,504	2,594	2,553
B3P86/LanL2MB	2,551	2,551	2,577
B3P86/LanL2DZ	2,486	2,486	2,517
B3P86/CEP-121G	2,522	2,522	2,481
B3P86/SDDAll	2,568	2,568	2,474
OLYP/LanL2MB	2,574	2,601	2,769
OLYP/LanL2DZ	2,452	2,471	2,630
OLYP/CEP-121G	2,455	2,455	2,635
OLYP/SDDAll	2,536	2,536	2,611

Таблица 3 – Значения длины связи (Å) в кластере Pt₂Ir с мультиплетностью 4)

Метод	r(Pt1-Ir)	r(Pt2-Ir)	r(Pt1-Pt2)
B3LYP/LanL2MB	2,529	2,546	2,706
B3LYP/LanL2DZ	2,506	2,506	2,646
B3LYP/CEP-121G	2,496	2,496	2,609
B3LYP/SDDAll	2,500	2,500	2,616
B1LYP/LanL2MB	2,557	2,557	2,678
B1LYP/LanL2DZ	2,504	2,504	2,616
B1LYP/CEP-121G	2,501	2,501	2,612
B1LYP/SDDAll	2,505	2,505	2,61
PBEPBE/LanL2MB	2,725	2,725	2,523
PBEPBE/LanL2DZ	2,480	2,480	2,638
PBEPBE/CEP-121G	2,477	2,477	2,586
PBEPBE/SDDAll	2,482	2,482	2,595
B3PW91/LanL2MB	2,487	2,808	2,689
B3PW91/LanL2DZ	2,487	2,487	2,615
B3PW91/CEP-121G	2,472	2,472	2,579
B3PW91/SDDAll	2,478	2,478	2,588
B3P86/LanL2MB	2,404	2,404	3,891
B3P86/LanL2DZ	2,490	2,490	2,600
B3P86/CEP-121G	2,468	2,468	2,574
B3P86/SDDAll	2,473	2,473	2,583
OLYP/LanL2MB	2,423	2,423	4,087
OLYP/LanL2DZ	2,477	2,477	2,602
OLYP/CEP-121G	2,476	2,476	2,592
OLYP/SDDAll	2,480	2,480	2,602

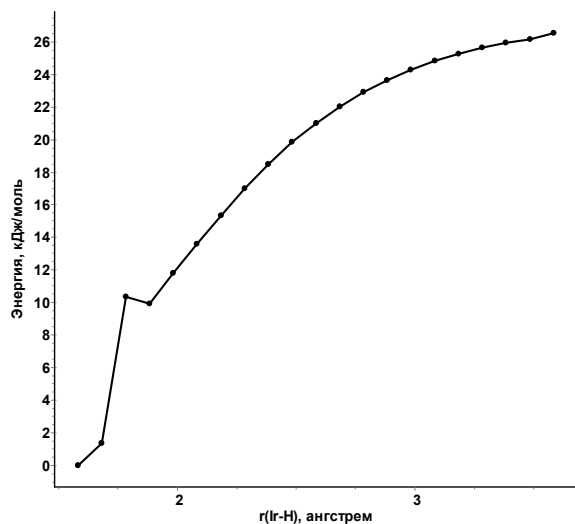


Рис. 2 – Кривая изменения относительной энергии при сканировании связи Ir-H (метод V3LYP/LanL2DZ)

На рис. 3 представлена оптимизированная структура кластера Pt_2IrH_2 (метод V3LYP/LanL2DZ).

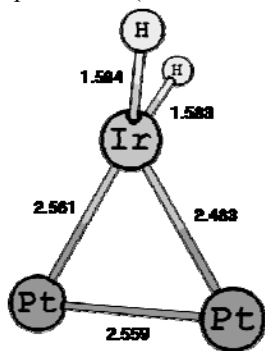


Рис. 3 – Геометрическая структура кластера Pt_2IrH_2 с мультиплетностью 2 (метод V3LYP/LanL2DZ, длины связей в Å)

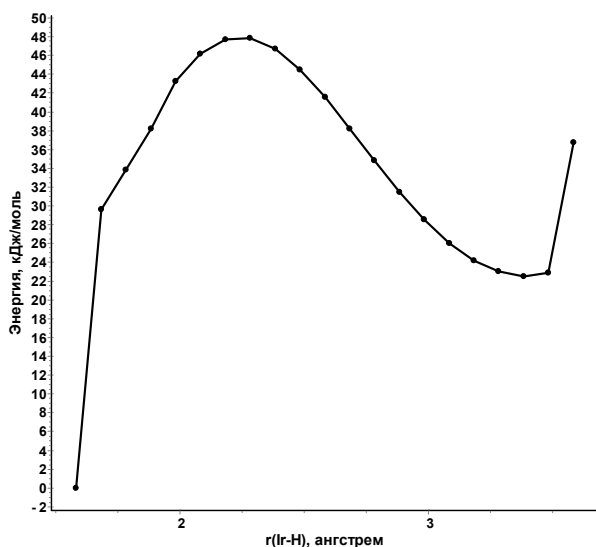


Рис. 4 – Кривая изменения относительной энергии при сканировании связи Ir-H (метод PBE/PBE/LanL2DZ)

При сканировании связи Ir-H в процессе адсорбции молекулы водорода на атоме иридия

кластера Pt_2Ir с использованием метода PBE/PBE/LanL2DZ наблюдается точка максимума (рис.4). С использованием координат этой точки было найдено переходное состояние, спуск с которого по координате реакции привел к структуре, где один атом водорода расположен на атоме иридия, а другой атом водорода – на атоме платины (рис. 5).

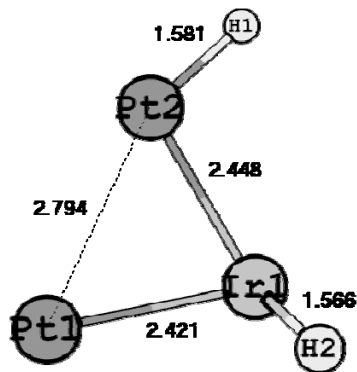


Рис. 5 – Геометрическая структура кластера PtIrPt с мультиплетностью 2 (метод PBE/PBE/LanL2DZ, длины связей в Å)

Была оптимизирована структура кластера $IrPt_2H_2$ (рис. 6), у которого два атома водорода присоединены к атому платины.

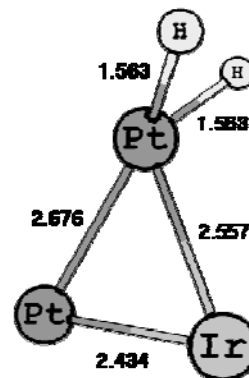


Рис. 6 – Геометрическая структура кластера $IrPt_2H_2$ с мультиплетностью 2 (метод V3LYP/LanL2DZ, длины связей в Å)

Таблица 4 – Разница между полными электронными энергиями кластера Pt_2IrH_2 (E_1) и кластера $IrPt_2H_2$ (E_2) в состояниях с мультиплетностью 2

Метод	$E_1 - E_2$, кДж/моль
V3LYP/LanL2DZ	29,25
PBE/PBE/LanL2DZ	29,90
OLYP/LanL2DZ	35,01

Исследование адсорбции водорода на кластере Pt_2Ir тремя квантово-химическими методами с одним базисом LanL2DZ (табл. 4) показало, что более выгодным является

присоединение водорода к атому иридия, чем к атому платины.

Литература

- [1] R. Pestman, A. J. Hartog, V. Ponc, *Cat. Let.*, **4**, 287-298 (1990).
- [2] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Melinon, A. Perez, S. Stanescu, T. Epicier, J.-P. Simon, D. Babonneau, J.-M. Tonnerre, J.-L. Hodeau, *Phys. Rev.*, В **74**, 014-439 (2006).
- [3] Г.Г. Гарифзянова, *Вестник Казанского технологического университета*, №12, 235-236 (2012).
- [4] Г.Г. Гарифзянова, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов *Вестник Казанского технологического университета*, №11, 469-475 (2010).
- [5] Г.Г. Гарифзянова, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов *Вестник Казанского технологического университета*, №4, 07-11 (2011).
- [6] Frisch, M. J. et all. Gaussian 09, Revision A.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2009).
- [7] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Physical Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [8] J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, В **33**, 8822 (1986).
- [9] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785-789 (1988).
- [10] N. C. Handy and A. J. Cohen, *Mol. Phys.*, **99**, 403-12 (2001).
- [11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
- [12] B. T. Sterenberg, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt *Organometallics*, **18**, 219-226 (1999).