

УДК 541.128:544.476:546:881+92

АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛ H_2 НА ПЛАТИНОВЫХ И ПЛАТИНОВАНАДИЕВЫХ КЛАСТЕРАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Н. С. Панина^а, *, Т. М. Буслаева^б, А. И. Фишер^а

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^бМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова), просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 13.04.2023 г.

Квантово-химическим методом NEB DFT/PBE0/def2tzvp с построением путей минимальной энергии (МЕР) выполнено исследование активации молекул H_2 кластерами Pt_4 и Pt_3V . Показано, что в случае кластеров Pt_4 и Pt_3V на платиновых центрах происходит безбарьерная диссоциативная адсорбция молекул H_2 , тогда как на атоме ванадия в Pt_3V – молекулярная адсорбция водорода с небольшим ослаблением связи $H-H$, но без ее разрыва. Отмеченные особенности координации молекул H_2 объяснены на уровне метода МО. Установлено, что миграция атома H от одних металло-центров рассматриваемых кластеров к другим, как, возможно, и в явлении спилловера водорода, осуществляется при небольших активационных барьерах в направлении вектора смещения, соответствующего нормальному колебанию системы в переходном состоянии. В процессе миграции водорода выявлена значительная роль мостиковых групп $Pt-H-Pt$ и $V-H-Pt$, способствующих переходу атомов H от одного металлического центра кластера к другому.

Ключевые слова: платина, платино-ванадиевые катализаторы, миграция водорода, спилловер, DFT-моделирование, активационные барьеры реакций, переходные состояния

DOI: 10.31857/S0453881123050076, **EDN:** TSJBXS

1. ВВЕДЕНИЕ

Моно- и биметаллические катализаторы на основе Pt и Pt/V широко применяют в различных процессах: гидрирование, дегидрирование, риформинг, гидродеоксигенирование, получение химических веществ из возобновляемого сырья. Как правило, биметаллические катализаторы Pt/M ($M - Cr, Sn, V, Mo, Ni, Cu, Pd, Rh$ и др.) существенно превосходят по своей активности традиционные монометаллические [1–10]¹. Во многих

из этих процессов, особенно включающих стадии гидрирования, в качестве источника водорода используется газообразный водород. Однако активация молекул H_2 , как правило, рассматривается без детального описания роли переходного металла при гомолитическом разрыве связи $H-H$ и миграции атомов H в каталитической системе.

В гетерогенном катализе существует понятие явления спилловера водорода (HSPE – Hydrogen Spillover Effect, англ. spillover – перетекание), открытого в 1964 г. и до сих пор не имеющего точного определения. Например, в обзорах [11, 12] приводятся, соответственно, такие формулировки этого явления, как межфазная диффузия адсорбированного водорода и динамическое поведение мигрирующих атомов водорода на поверхности катализатора, в работе [13] – транспорт активных частиц из одной фазы на другую. Явление спилловера характерно не только для водорода, но и кислорода, а также некоторых других частиц. Оно проявляется в катализе металлами или их соединениями, чаще всего нанесенными на

Сокращения и обозначения: DFT – теория функционала плотности (Density Functional Theory); NEB – метод Nudged Elastic Band; МЕР – путь минимальной энергии (Minimum Energy Path); МО – молекулярная орбиталь; АО – атомная орбиталь; TS – переходное состояние; min – минимум; q – заряд; $E_{\text{элек}}$ – полная электронная энергия (E_{total}); ZPE – энергия нулевых колебаний; а. е. – атомные единицы энергии; HSPE – явления спилловера водорода (Hydrogen Spillover Effect).

¹ Следует заметить, что катализатор на основе Pt_3V , получение которого описано в работе [10], предполагается использовать в процессе гидрирования/дегидрирования толуола/метилциклогексана.

дисперсное или пористое вещество — подложку, состоящую из других металлов или их оксидов, а также из различных углеродных материалов. Согласно [11] инициаторами спилловера водорода преимущественно являются кластеры металлов *d*-элементов Pt, Pd, Ni, Rh, Cu и др. Нанесенный катализатор должен обладать достаточно высокой дисперсностью, чтобы обеспечить хороший контакт с водородом, но не образовывать с ним слишком прочные связи. В соответствии с данными, приведенными в [11], процесс гидрирования происходит в основном с участием водорода из газовой фазы на центрах, созданных благодаря спилловеру. Большинство исследователей полагают, что его начальной стадией является гомолитическая диссоциация молекул водорода на кластерах металла или его соединений. Согласно различным гипотезам, отмеченным в [12, 13], водород мигрирует либо в форме сольватированного протона, либо в виде протон-электронной пары, либо в виде атомарного водорода.

Авторами обзоров [11, 12, 14] подчеркивается большая роль явления спилловера водорода в увеличении активности каталитических систем в важнейших технологических процессах с участием молекулярного водорода. Согласно [12] исследования этого явления в последние 20 лет переживают взрывной рост, что отчасти обусловлено его возможностями, связанными с созданием материалов для накопления и хранения водорода. Вместе с тем всестороннего понимания явления спилловера водорода по-прежнему нет, тогда как дальнейшее выяснение его природы и закономерностей должно способствовать решению проблемы рационального конструирования новых материалов с заданными свойствами.

В настоящее время развитие вычислительных методов квантовой химии и появление мощных программных комплексов позволяет не только рассчитывать термодинамические характеристики реакций, но и моделировать сложные химические процессы и их механизмы с оценкой энергий переходных состояний. В связи с этим появляется все больше теоретических работ, посвященных таким исследованиям. К ним относится и моделирование каталитических реакций молекулярного водорода с участием переходных металлов, например [13–23].

Квантово-химическим моделированием взаимодействия молекулярного водорода с кластером палладия (метод DFT/B3LYP/HW) в работе [24] нами было подтверждено, что в элементарном акте реакции молекула H_2 присоединяется к одной из вершин модельного кластера Pd_4 с практически безбарьерным разрывом связи H–H. В [24] были также получены данные о миграции атомов H вдоль ребер или граней Pd_4 к другим металлическим центрам, названной там “растеканием”. Эта

миграция, рассматриваемая на атомно-молекулярном уровне, соответствует в более узком аспекте проявлению эффекта спилловера водорода. Вместе с тем причина миграции атомов H по поверхности кластера в [24] не была установлена.

Полученные в [24] выводы о практически безбарьерной диссоциации молекулы водорода на металлических кластерах совпадают с результатами других исследований, например, представленными в более поздней работе [25], где квантово-химическим методом DFT/PBE/SBK изучено взаимодействие водорода с кластерами интерметаллидов Pt/Sn и рассмотрена адсорбция водорода на центрах Pt. Для кластеров, имеющих контакты Pt–Pt, установлено описанное выше явление спилловера водорода. Однако причины, порождающие это явление, в [25] также не были раскрыты.

Целью настоящей работы является выявление особенностей миграции водорода по металлическим кластерным центрам со сравнительной оценкой возникающих при этом энергетических барьеров, а также получение структур ключевых интермедиатов и продуктов. Представленное исследование является возобновлением ранее проводившегося нами квантово-химического изучения активации молекул H_2 кластерами Pd_4 [24] и расширением его на моно- и биметаллические катализаторы гидрирования на основе Pt и Pt/V.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исследование каталитических систем с описанием структур переходных состояний (TS) и оценкой энергетических барьеров отдельных стадий реакций выполняли широко используемым в последнее время квантово-химическим методом NEB (Nudged Elastic Band) [26, 27], реализованным в программном комплексе ORCA-5.0 [28–31]. Построение пути минимальной энергии реакции (MEP – Minimum Energy Path) проводили методом DFT с функционалом PBE0/def2tzvp [32, 33]. Все критические точки кривых MEP (минимумы и TS), полученные методом NEB, далее уточняли с помощью одной из стандартных схем оптимизации [34]. При расчете переходных состояний оптимизацию осуществляли с коррекцией градиента по методу Ньютона. В критических точках при расчетах активационных барьеров учитывали энергии нулевых колебаний (ZPE), что не предусмотрено при построении MEP методом NEB и, как правило, приводит к уменьшению их значений. В связи с такой “переоптимизацией” на несущих важную иллюстративную функцию графиках MEP относительные величины барьеров TS и их уточненные значения могут немного различаться.

Молекулярные орбитали (МО) строили с применением программы Multiwfn [35], визуализацию молекулярных структур и нормальных коле-

Таблица 1. Энергетические характеристики кластера Pt₄ в состояниях различной мультиплетности

Кластер Pt ₄			
мультиплетность	симметрия	$E_{\text{элек}}$, а. е.	ZPE, а. е.
1	C_{2v}	–477.330633	0.001940
1	C_s	–477.298275	0.001879
3	C_{2v}	–477.346842	0.001885
3	D_{3h}	–477.261734	0.001718
3	$\sim D_{4h}$	–477.323076	0.001838
5	D_{2d}	–477.340384	0.001961
5	C_1	–477.310822	0.001656
5	C_{2h}	–477.319106	0.001798
7	C_2	–477.297040	0.001871
7	D_{2h}	–477.307407	0.002038
7	C_s	–477.267726	0.001457
9	C_{3v}	–477.247209	0.001683
9	D_2	–477.251974	0.002016

баний выполняли с помощью программы Chem-Craft [36].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Выбор модели монометаллических кластеров и спиновых состояний для платиновых и платинованадиевых каталитических систем

В соответствии с [37–39] (номера в базе данных ICSD 180976, 180978, 105840, 105841) простейшие фрагменты платиновых и платино-ванадиевых катализаторов имеют тетраэдрическое строение: Pt₄ и Pt₃V. Для некоторых дальнейших теоретических построений отметим, что расстояния между атомами металлов в этих фрагментах составляют не более 2.8 Å. В настоящей работе при использовании в квантово-химических расчетах расширенного набора атомных гауссовых функций def2tzvp с целью сокращения числа базисных функций моделирование процессов на поверхности кластеров ограничено простейшими модельными фрагментами Pt₄ и Pt₃V.

Оптимизация геометрии структур кластера Pt₄ в нескольких спиновых состояниях показала, что у этих изолированных систем наименьшей энергией обладает кластер в триплетном состоянии, тогда как кластеры в квинтетном и синглетном состояниях имеют более высокие значения энергии (табл. 1). Поэтому для дальнейших исследований рассматриваемых каталитических реакций с участием Pt₄ был выбран триплетный канал их прохождения. В оптимизированном кластере Pt₄ имеет место небольшое отклонение от правильной тетраэдрической структуры, характерной для

синглетного кластера, что вызвано различиями в симметричности d -электронного облака в других спиновых состояниях. Среднее значение межатомного расстояния в оптимизированном в настоящей работе триплетном кластере Pt₄ составляет 2.59 Å, что немного меньше, чем в экспериментальных данных [37], но очень близко к аналогичному расстоянию для Pt₄, полученному в DFT расчете [15] – 2.58 Å. С несимметричностью d -электронного облака связаны и различия в зарядах на атомах кластера. Так, оцениваемые заряды в наиболее устойчивом триплетном состоянии кластера Pt₄ в классическом варианте по Малликену [40] $q(\text{Pt}_1) = q(\text{Pt}_2) = -0.039$, $q(\text{Pt}_3) = q(\text{Pt}_4) = 0.039$ (е) и по Хиршфельду [41] $q(\text{Pt}_1) = q(\text{Pt}_2) = -0.033$, $q(\text{Pt}_3) = q(\text{Pt}_4) = 0.033$ (е) практически совпадают и свидетельствуют о его небольшой поляризации.

Оптимизация геометрии структур модельных кластеров Pt₃V в различных спиновых состояниях показала, что среди них наименьшей энергией с очень близкими значениями обладают кластеры в квинтетном и секстетном состояниях (табл. 2). При решении поставленных в работе задач отличия в полученных результатах для соединений в этих состояниях оказались несущественными. Поэтому здесь и далее приводятся данные только для одного из двух каналов реакций с учетом кластеров Pt₃V – квинтетного.

В случае биметаллического кластера Pt₃V из-за разности в электроотрицательности атомов Pt и V поляризация фрагментов более значительна, чем в кластере Pt₄, что подтверждается величинами рассчитанных зарядов. По Малликену они состав-

Таблица 2. Энергетические характеристики кластера Pt_3V в состояниях различной мультиплетности

Кластер Pt_3V			
мультиплетность/геометрия	симметрия	$E_{\text{элек}}, \text{ а. е.}$	ZPE, а. е.
2	C_s	-1301.785855	0.002191
4	C_s	-1301.818886	0.002224
4/плоская	C_s	-1301.812456	0.002016
6	C_s	-1301.816632	0.002313
6/плоская	C_s	-1301.809325	0.002100
8	C_s	-1301.787037	0.002283
10	C_s	-1301.732699	0.001780
12	C_s	-1301.633441	0.001865

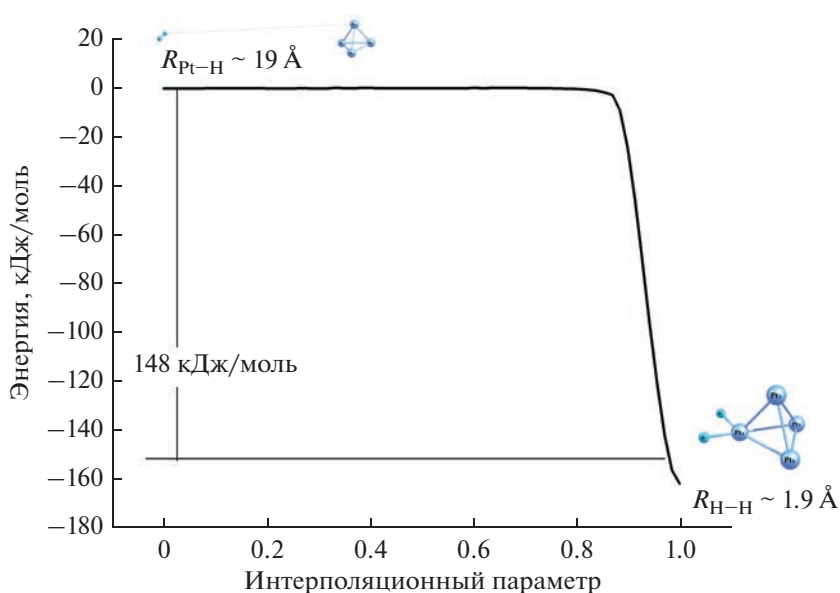
ляют $q(V_1) = +0.309$, $q(Pt_2) = q(Pt_3) = -0.132$ (е), $q(Pt_4) = -0.045$ (е). Абсолютные значения зарядов по Хиршфельду несколько отличаются от малликовских, но отражают аналогичные тенденции: $q(V_1) = +0.251$, $q(Pt_2) = q(Pt_3) = -0.107$ (е), $q(Pt_4) = -0.037$ (е). Такая поляризация кластера Pt_3V обеспечивает ориентирование нуклеофильных реагентов к атому V, в то же время как электро-, так и нуклеофильные центры реагентов могут нацеливаться на различные атомы Pt.

3.2. Взаимодействие модельных кластеров Pt_4 и Pt_3V с молекулами водорода

Экспериментальное значение энергии связи H–H в молекуле H_2 составляет 436 кДж/моль [42]. Энергия, которая требуется для разрыва этой связи в изолированной молекуле H_2 , вычисленная в

настоящей работе в используемом варианте метода расчета, составила ~475 кДж/моль. Оценим методом NEB энергию, связанную с присоединением H_2 и разрывом связи H–H на кластере Pt_4 . Полученная кривая МЕР этой реакции представлена на рис. 1.

При движении молекулы H_2 к кластеру Pt_4 с расстояния 19–20 Å на кривой МЕР имеются малоразличимые мелкие локальные минимумы и максимумы, связанные с электростатической настройкой ориентации реагентов. На расстоянии ~5 Å длина связи H–H в молекуле H_2 начинает увеличиваться, а при присоединении H_2 к одному из атомов кластера Pt_4 происходит ее разрыв и резкое понижение полной энергии системы. В результате практически безбарьерно образуется оптимизированный продукт $Pt_3Pt(2H)$ без связи между атомами водорода, аналогичный описан-

**Рис. 1.** Кривая МЕР реакции присоединения молекулы H_2 к кластеру Pt_4 с образованием продукта $Pt(2H)Pt_3$.

ному ранее в работе [24] для кластера Pd_4 . Разность уточненных значений энергий оптимизированных реагентов H_2 и Pt_4 и продукта $Pt_3Pt(2H)$ свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция протекает с выделением ~ 148 кДж/моль.

В настоящей работе детали процесса образования продукта $Pt_3Pt(2H)$ проявились при анализе характера МО и их энергий, полученных методом NEB. После приближения молекулы H_2 к одной из вершин кластера Pt_4 на расстояние ~ 5 Å прослеживается сближение энергий σ -связывающей МО H_2 и МО, состоящих преимущественно из $5d$ -АО Pt. По окончании процесса полной оптимизации в продукте $Pt_3Pt(2H)$ (рис. 2а) указанные занятые МО (рис. 2б и 2в) сближены до значений энергий -10.99 и -10.88 эВ. На основе этих канонических МО методом Эдмистона–Руденберга с помощью программы Multiwfn [34] построены две равноценные гибридные МО, локализованные на разных связях Pt–H (рис. 2г и 2д). В продукте $Pt_3Pt(2H)$ таким образом оказались пространственно разделены атомы H с небольшими положительными зарядами (0.03 e), препятствующими их объединению.

Для демонстрации того, каким образом молекулы H_2 могут присоединяться к рассматриваемым металлическим кластерам, нами были получены оптимизированные модельные структуры Pt_4 и Pt_3V с одной и несколькими молекулами H_2 , связанными с атомами металла разными способами. При оптимизации геометрии систем $\{8H_2 + Pt_4\}$ и $\{8H_2 + Pt_3V\}$ в качестве начального приближения выбирали случайное расположение молекул H_2 на значительном удалении от кластера, затем проводили их полную оптимизацию. Из рис. 3 видно, что у атома Pt может иметь место самая разнообразная координация водорода – при диссоциативной адсорбции H_2 к Pt присоединяются как два, так и один атом H, и возможно образование мостиковой группы Pt–H–Pt. Возникновение таких связей атома H с двумя атомами металла отмечалось ранее в [23–25]. При адсорбции к платине молекула H_2 может координироваться к металлу и без гомолитического разрыва связи H–H. В то же время при адсорбции H_2 ванадиевым центром в рассматриваемых кластерах был установлен только молекулярный тип координации.

Как и в случае Pt_4 , для кластера Pt_3V был проведен расчет кривой МЕР реакции присоединения молекулы H_2 к атому ванадия (рис. 4).

В продукте $Pt_3V(H_2)$ остается связь H–H. В его оптимизированной структуре (рис. 5а) молекула H_2 практически сохраняет свою индивидуальность: межатомное расстояние H–H по сравнению с расстоянием 0.746 Å в свободной молекуле H_2 увеличивается в кластере $Pt_3V(H_2)$ только до

0.782 Å. Анализ системы МО кластера $Pt_3V(H_2)$ показывает, что орбиталь с энергией $E = -14.35$ эВ хоть и имеет небольшой вклад АО ванадия, но практически является σ -связывающей МО молекулы H_2 (рис. 5б). В то же время МО этого кластера, включающие $3d$ -АО ванадиевого центра имеют энергии, близкие к -5 эВ, то есть слишком далеки от указанной МО H_2 , чтобы при сближении реагентов смешиваться с образованием равноценных гибридных МО, как это было возможно в кластере $Pt_3Pt(2H)$. Поэтому для молекулы H_2 , присоединяющейся к атому V, характерна молекулярная адсорбция, при которой химическая связь H–V описывается МО с энергией -5.47 эВ, содержащей $3d$ -АО ванадиевого центра и s -АО каждого H в отдельности (рис. 5в). При этом, поскольку основная доля электронной плотности H_2 вовлечена в образование связи H–H, связи H–V являются довольно слабыми с длинами ~ 2.0 Å, что гораздо больше длин связей H–Pt в $Pt_3Pt(2H)$, составляющих ~ 1.5 Å (рис. 2а) при близких значениях атомных радиусов ванадия и платины 1.34 и 1.38 Å [43], соответственно. Различия в характере и прочности образующихся связей водород–металл в кластерах $Pt_3Pt(2H)$ и $Pt_3V(H_2)$ объясняют и большую разницу в тепловых эффектах реакций адсорбции водорода (рис. 1, 2).

В случае биметаллического кластера Pt_3V в общие МО входят как $3d$ -АО ванадия, так и $5d$ -АО платины с разными вкладами и энергиями. Поэтому для более корректного сопоставления энергий МО реагентов при их сближении – σ -связывающей МО H_2 и соответствующих ей МО, состоящих преимущественно из $3d$ -АО ванадия, аналогичные расчеты были проведены с кластером V_4 . Результаты оптимизации системы $\{H_2 + V_4\}$ свидетельствуют о присоединении молекулы H_2 к V также без разрыва связи H–H (рис. 5г). Анализ МО показал, что и в них не обнаруживается таких близких по энергии МО, как в случае $\{H_2 + Pt_4\}$: связывающая σ -МО H_2 на кластере V_4 (рис. 5д) имеет энергию -12.89 эВ, а ближайшие к ней МО состоят преимущественно из $3d$ -АО ванадия (рис. 5е, 5ж) с энергиями $E = -6.53$, -5.50 эВ и выше, то есть энергетически очень далеки от нее. Поэтому, в отличие от $5d$ -АО платины, указанные выше МО ванадия и H_2 не могут быть вовлечены в образование общих связей. Отметим, что рассчитанное значение энергии -6.53 эВ для занятой МО, состоящей практически из $3d$ -АО ванадия в системе $\{H_2 + V_4\}$, близко к экспериментальному значению энергии ионизации его $3d$ -электрона, равному 6.75 эВ [44]. Проведенное сопоставление МО для Pt_4 , Pt_3V , и V_4 важно еще в том аспекте, что позволяет распространить полученные здесь результаты на промежуточные Pt_2V_2 , PtV_3 и более сложные структуры с участием атомов Pt и V.

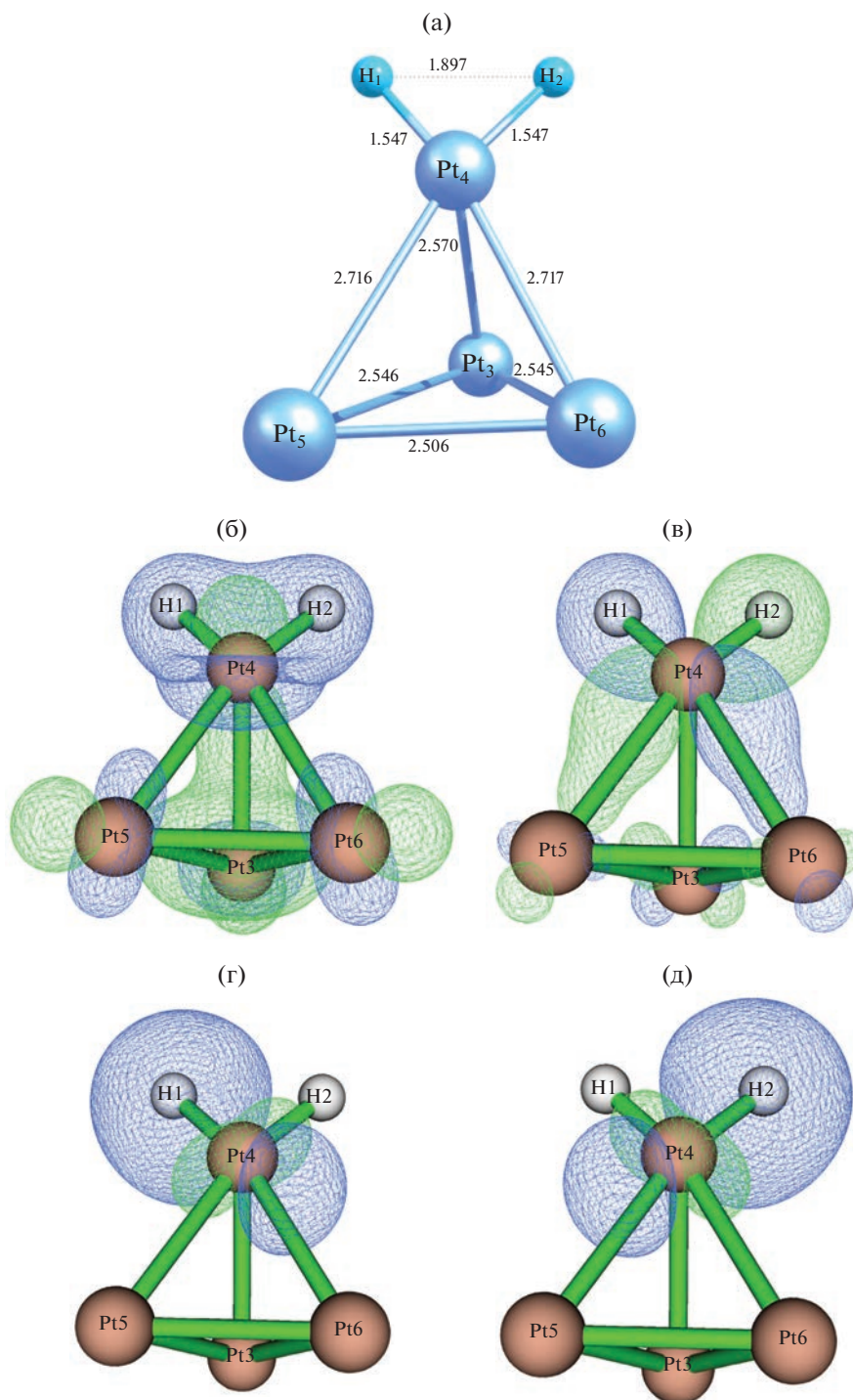


Рис. 2. а — Оптимизированная структура Pt(2H)Pt_3 ; б, в — канонические МО Pt(2H)Pt_3 ; г, д — МО, локализованные на связях (Pt—H).

3.3. Влияние металлоцентров кластеров Pt_4 и Pt_3V на миграцию атомов H

В разделе 3.2 (рис. 3) показано, что молекулы H_2 могут аккумулироваться на атомах металла кластеров Pt_4 (и Pd_4 [24]) с безбарьерным порождением активных частиц — атомов H, закрепляю-

щихся на вершинах кластерных единиц. В этом разделе и далее в работе нижние индексы без скобок указывают количество атомов, а в скобках — номер атома. Для того, чтобы проследить возможные пути миграции атома водорода как по вершинам, так и по ребрам кластера, рассмотрим переход атома H, расположенного на

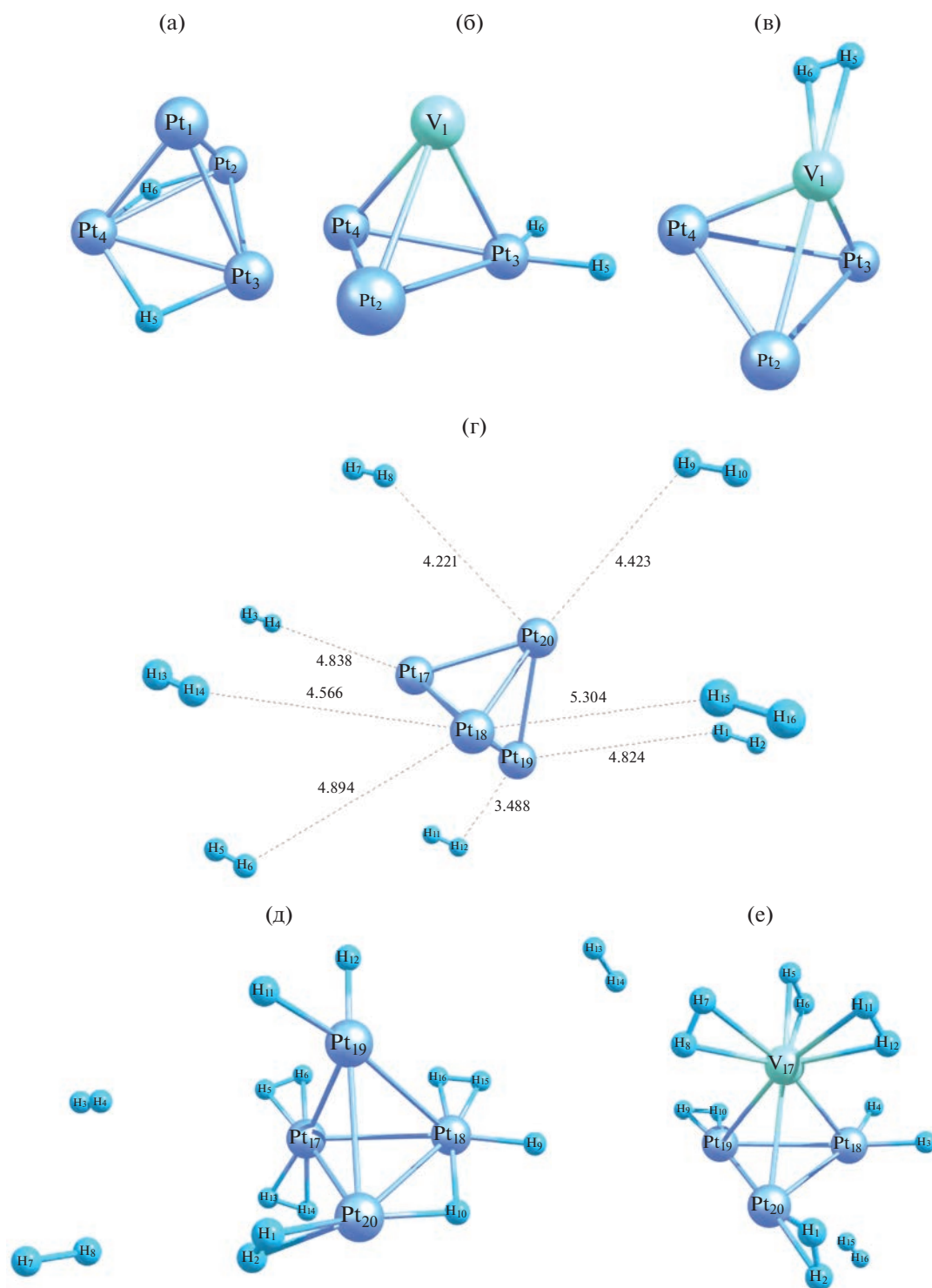


Рис. 3. Модельные структуры кластеров Pt и Pt/V с молекулами H_2 : а, б, в – оптимизированные $\{H_2 + Pt_4\}$ и $\{H_2 + Pt_3V\}$; г, д – исходная и оптимизированная $\{8H_2 + Pt_4\}$; е – оптимизированная $\{8H_2 + Pt_3V\}$.

атоме Pt₍₄₎, не напрямую к атому Pt₍₅₎, а через атом Pt₍₃₎. В этом случае получаются две отдельные кривые МЕР (рис. 6а и 6б), описывающие путь этого атома. Расчеты энергий критических точек кривых МЕР показали, что атомы H, не

отрываясь от кластерной единицы, могут мигрировать между металлическими центрами с барьерами менее 50 кДж/моль: $\Delta E(TS1) \approx 35$ кДж/моль, $\Delta E(TS2) \approx 39$ кДж/моль, $\Delta E(TS3) \approx 46$ кДж/моль, $\Delta E(TS4) \approx 45$ кДж/моль.

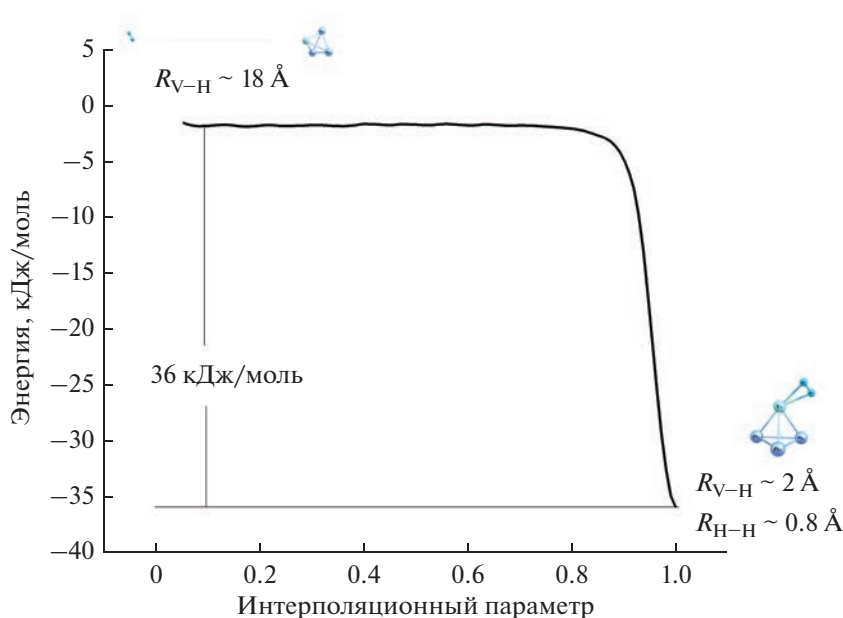


Рис. 4. Кривая МЕР реакции присоединения молекулы H_2 к кластеру Pt_3V с образованием продукта $\text{Pt}_3\text{V}(\text{H}_2)$.

Динамическое поведение атомов в составе молекул связано с их внутримолекулярными колебаниями. Они ведут к смещению ядер из положения равновесия, что делает возможным прохождение химических реакций. Вдоль пути реакции происходит реорганизации структуры реагентов — изменение углов между связями, длин связей, образование или разрыв связей. Практически всегда координата реакции проходит через точку переходного состояния [45]. В этой точке имеется одна мнимая частота, а соответствующий ей вектор нормального колебания определяет в конечном итоге геометрию продуктов реакции. Для лучшего визуального восприятия в приведенных TS на рис. 6 (и далее) красными стрелками показаны не все нормальные колебания системы, а только наибольшие по амплитуде смещения атомов, вовлеченные в колебания с мнимыми частотами в переходных состояниях, которые могут привести к перестройке структуры соединения.

Опишем подробно преобразования структур на пути минимальной энергии при миграции атомов H. На кривой МЕР на рис. 6а, начинающейся от энергии кластерной единицы $\text{Pt}(\text{H})\text{Pt}_3$ — **1**, в критической точке TS1 с барьером ~ 35 кДж/моль происходит колебательный разворот расположенных на $\text{Pt}_{(4)}$ атомов H, который соответствует нормальному колебанию структуры $\text{Pt}_{(4)}(\text{H})\text{Pt}_3$ с частотой $\nu = 577i \text{ см}^{-1}$. Этот разворот сопровождается небольшими внутренними растяжениями и сжатиями кластера, соответствующими на рис. 6а изменениям расстояний между атомами металла для структур **1**, TS1 и **min a**. Система стабилизиру-

ется образованием структуры **min a** с наклоном атома $\text{H}_{(2)}$ в сторону атома $\text{Pt}_{(3)}$.

Далее на кривой МЕР (рис. 6а) следует TS2, соответствующее нормальному колебанию с частотой $\nu = 438i \text{ см}^{-1}$, в котором происходит наибольшее смещение атома $\text{H}_{(2)}$ в сторону перекрывания его АО с орбиталями $\text{Pt}_{(3)}$. Барьер TS2 в 39 кДж/моль вызван удлинением расстояния $\text{H}_{(2)}-\text{Pt}_{(4)}$ при зарождении новой связи $\text{H}_{(2)}-\text{Pt}_{(3)}$. Поскольку расстояние между атомами в кластере как по указанным в разделе 3.1 экспериментальным данным, так и по результатам проведенных расчетов не превышает 2.8–2.9 Å, а сумма двух расстояний $\text{Pt}-\text{H}$ равна ~ 3.4 Å, то мостиковая связь $\text{Pt}-\text{H}-\text{Pt}$ может образоваться над ребром металлического кластера. Именно таким образом и происходит стабилизация структуры **2** (рис. 6а и 6б).

Затем на кривой МЕР, начинающейся от структуры **2** (рис. 6а и 6б), следует TS3, в котором происходит перемещение атома $\text{H}_{(2)}$ над кластерной гранью из атомов $\text{Pt}_{(3)}$, $\text{Pt}_{(4)}$ и $\text{Pt}_{(5)}$ в положение над ребром $\text{Pt}_{(3)}-\text{Pt}_{(5)}$ с образованием и разрывом промежуточной связи $\text{Pt}_{(4)}-\text{H}_{(2)}$. Это перемещение соответствует нормальному колебанию с частотой $\nu = 237i \text{ см}^{-1}$ и барьером TS3, равным 46 кДж/моль. В результате в **min b** (рис. 6б) над ребром металлического кластера снова образуется мостиковая связь $\text{Pt}_{(3)}-\text{H}_{(2)}-\text{Pt}_{(5)}$. В последнем TS4 с барьером 45 кДж/моль смещение атома $\text{H}_{(2)}$, соответствующее нормальному колебанию с частотой $\nu = 892i \text{ см}^{-1}$, разрывает его связь с атомом $\text{Pt}_{(3)}$. Система стабилизируется переходом $\text{H}_{(2)}$ полностью к атому $\text{Pt}_{(5)}$ в структуре **3** (рис. 6б). Таким

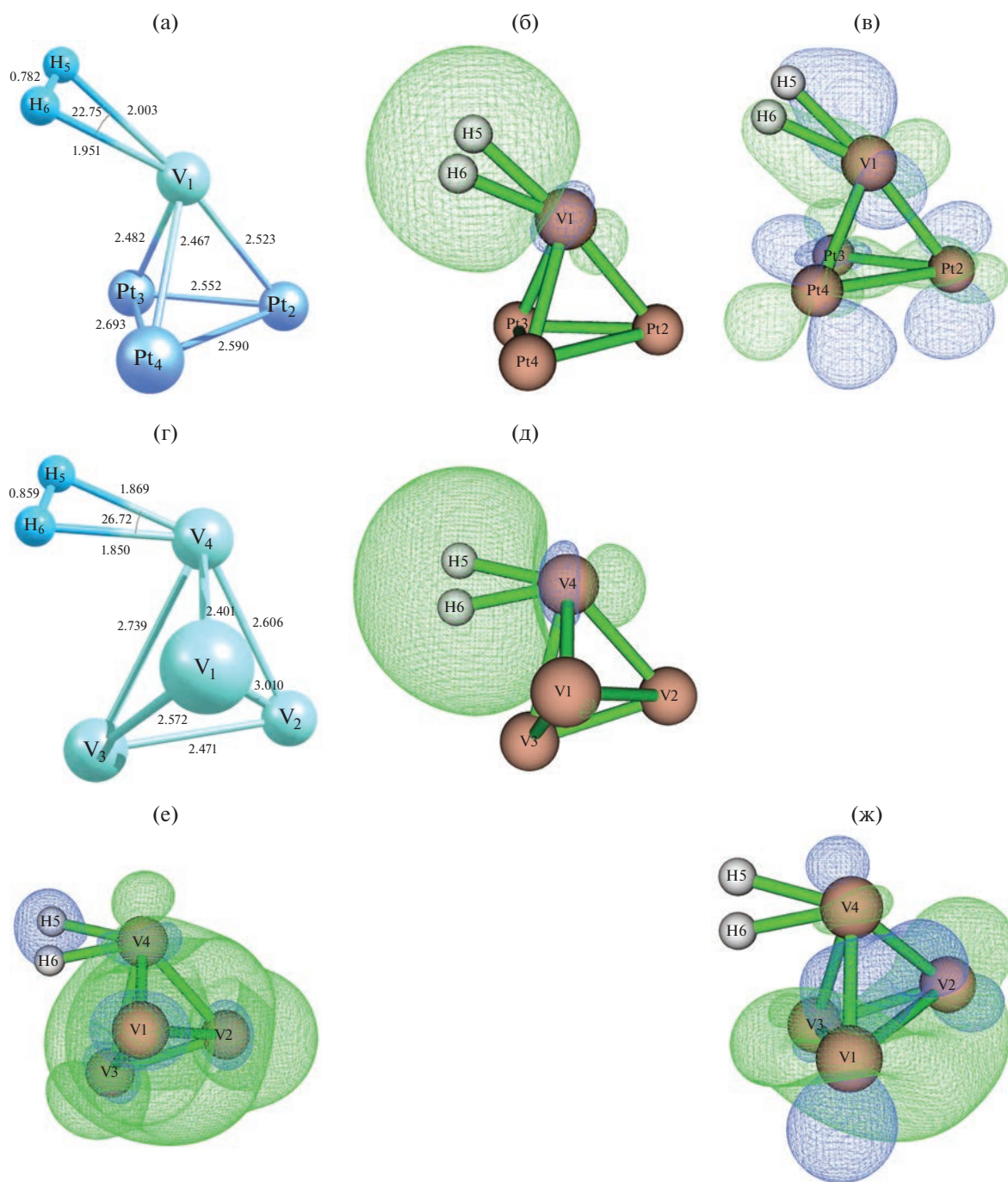


Рис. 5. а, г – Оптимизированные структуры модельных систем $\{H_2 + Pt_3V\}$ и $\{H_2 + V_4\}$; б, д – $\sigma_{св}$ -МО H_2 на кластерах Pt_3V и V_4 ; в – МО системы $\{H_2 + Pt_3V\}$ с $3d$ -АО ванадия; е, ж – МО системы $\{H_2 + V_4\}$ с наибольшими вкладами $3d$ -АО ванадия.

образом, атом $H_{(2)}$, не отрываясь от кластера Pt_4 , с барьерами TS менее 50 кДж/моль мигрирует по металлоцентрам от $Pt_{(4)}$ к $Pt_{(3)}$ и далее к $Pt_{(5)}$.

В случае кластера Pt_3V , как видно из рис. 3, на его атомах Pt возможна диссоциативная адсорбция молекулы водорода, а на атоме V – молекулярная. Рассмотрим первый случай – молекула

H_2 присоединяется к атому Pt с разрывом связи H–H. Кривые МЕР и соответствующие структуры в критических точках, позволяющие проследить путь реакции, приведены на рис. 7. Активационные барьеры при переходе от кластерной единицы структуры 1 – $Pt_{(3)}(2H)Pt_3V$, к структурам 2 и 3 имеют значения энергий $\Delta E(TS1) \approx 47$ кДж/моль и

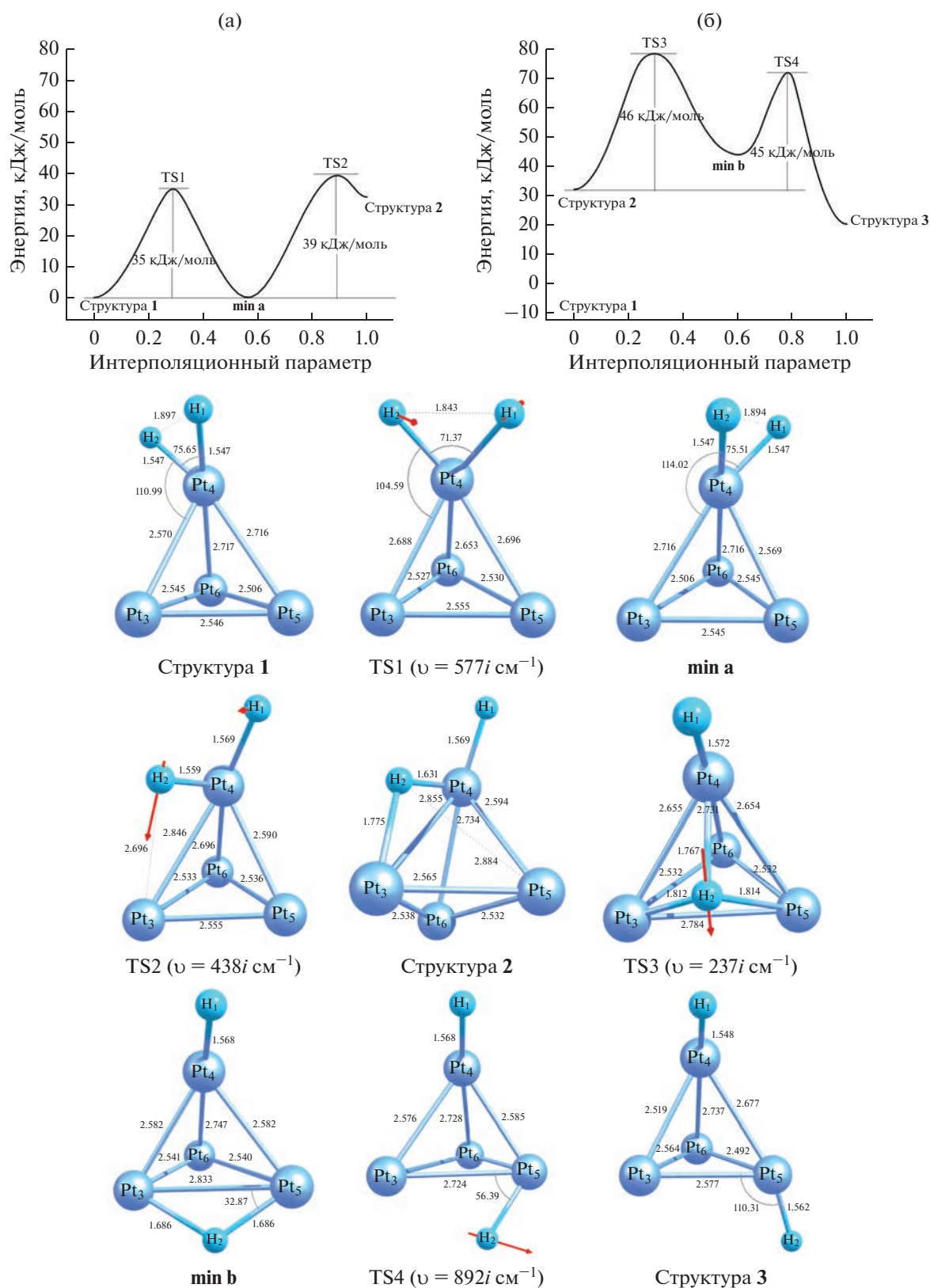


Рис. 6. а, б – Кривые МЕР перемещения атомов Н молекулы H_2 по поверхности кластера Pt_4 и соответствующие им структурные единицы.

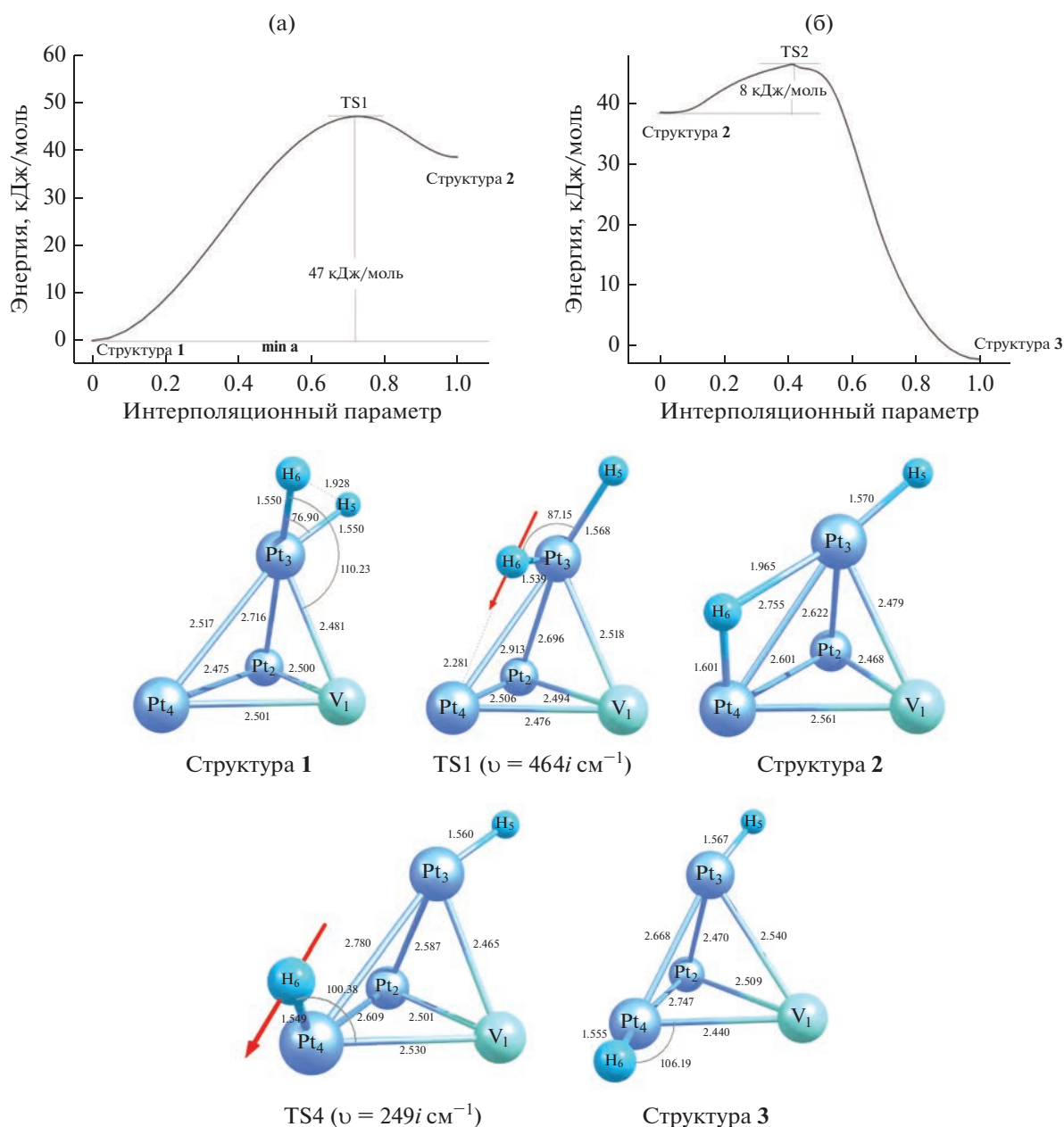


Рис. 7. а, б – Кривые МЕР для кластера Pt_3V с координацией атомов Н к атому Рт и соответствующие им структурные единицы.

$\Delta E(\text{TS2}) \approx 8$ кДж/моль. Колебательные движения атомов в TS приводят к уже описанным в предыдущем случае с кластером Pt_4 мостиковым группам $\text{Pt}-\text{H}-\text{Pt}$, посредством которых атом Н может ослаблять связь с одним атомом платины вплоть до ее разрыва и укреплять с другим, не затрагивая атом ванадия.

Рассмотрим второй случай – молекула H_2 присоединяется к атому V без разрыва связи Н–Н с образованием кластерной единицы $\text{Pt}_3\text{V}(\text{H}_2)$ (см. рис. 3, 5а). Начало кривой МЕР (рис. 8а) со-

ответствует структуре 1 – $\text{Pt}_3\text{V}(\text{H}_2)$. Структура TS1, свидетельствует о том, при колебательном смещении связанного с ванадием атома $\text{H}_{(6)}$, соответствующем нормальному колебанию с частотой $\nu = 170i \text{ cm}^{-1}$, происходит увеличение валентного угла $\text{H}_{(5)}-\text{V}_{(1)}-\text{H}_{(6)}$. Это в свою очередь приводит к переходу атома $\text{H}_{(6)}$ в область перекрывания с орбиталями атома $\text{Pt}_{(4)}$ и образованию мостиковой группы $\text{V}_{(1)}-\text{H}_{(6)}-\text{Pt}_{(4)}$ при разрыве связи Н–Н. Далее происходит разрыв длинной связи $\text{V}_{(1)}-\text{H}_{(6)}$, и атом $\text{H}_{(6)}$ целиком переходит на кластерный центр $\text{Pt}_{(4)}$.

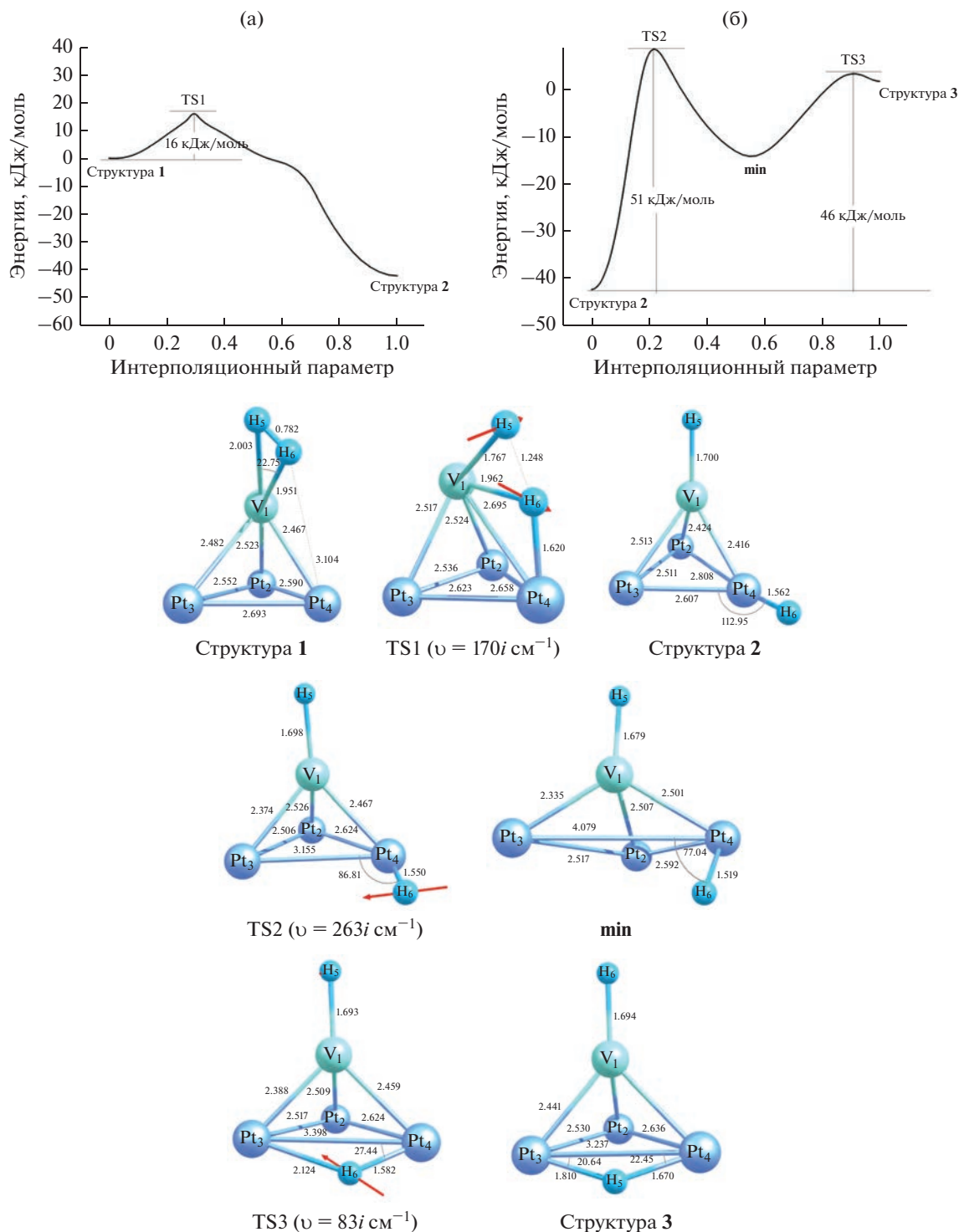


Рис. 8. а, б — Кривые МЕР для кластера Pt_3V с координацией атомов Н к атому V и соответствующие им структурные единицы.

Активационный барьер в TS1 при этих описанных превращениях в продукт $\text{VH}_{(5)}\text{Pt}_{(4)}\text{H}_{(6)}\text{Pt}_2$ (структура 2) составляет всего ~ 16 кДж/моль. Однако последующие переходы атома Н по платиновым центрам происходят с большими активационными барьерами в TS2 и TS3 — около 50 кДж/моль.

Для оценки возможности передвижения по кластеру Pt_3V второго атома Н, оставшегося на атоме V, получена отдельная кривая МЕР и соответствующие структуры (рис. 9). Они описывают переходы атома $\text{H}_{(5)}$ от ванадия вдоль кластерной единицы $\text{VH}_{(5)}\text{Pt}_{(4)}\text{H}_{(6)}\text{Pt}_{(3)}\text{Pt}_{(2)}$ (структура 1 и со-

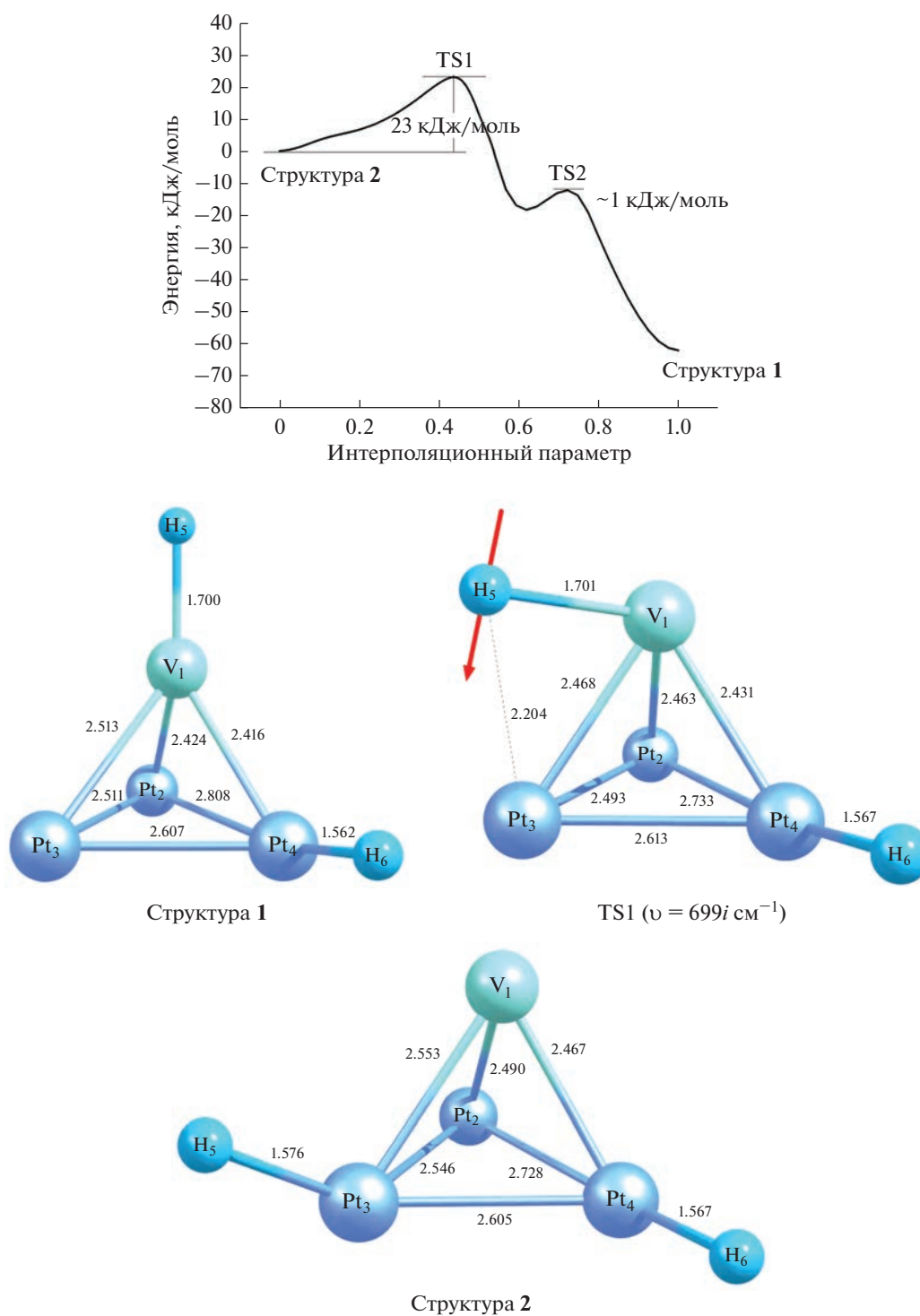


Рис. 9. Кривая МЕР для кластера Pt_3V с переходами второго атома H, присоединенного к ванадию, и соответствующие ей структурные единицы.

ответствующая ей структура **2** на рис. 8) на атом $Pt_{(3)}$ с образованием структуры **2** на рис. 9 – $VPt_{(3)}H_{(5)}Pt_{(4)}H_{(6)}Pt_{(2)}$.

Согласно полученным данным энергия, необходимая для начала миграции второго атома H по

металлоцентрам кластера Pt_3V от атома V, составляет только ~ 23 кДж/моль.

Суммируем данные (рис. 8, 9) по миграции атомов H, изначально связанных в молекуле H_2 на центре V кластера Pt_3V . Сначала на один из центров

Pt с незначительным барьером ~ 16 кДж/моль переходит первый атом Н, а затем также с малым барьером 23 кДж/моль осуществляется переход второго атома Н от V на другой атом Pt. Более значительные барьеры, но преимущественно менее 50 кДж/моль, как и в предыдущих рассмотренных случаях, возникают при миграции атомов Н между платиновыми центрами. Причина такого различия в энергиях барьеров TS обусловлена прочностью связей Н–V и Н–Pt, которые образуются при различной адсорбции молекул водорода (см. раздел 3.2). Несмотря на близкие радиусы атомов металлов, связи Н–V, сформировавшиеся при молекулярной адсорбции водорода, становятся значительно более длинными и потому менее прочными, чем связи Н–Pt, образующиеся при диссоциативной адсорбции молекулы H_2 . При соответствующих колебательных смещениях это облегчает миграцию атомов Н от ванадия на платину по сравнению с его переходами между атомами платины.

Из представленных на рис. 6–9 результатов можно сделать вывод, что колебательные смещения атомов, соответствующие в TS нормальным колебаниям с мнимыми частотами и вызывающие изменение структуры — длин связей, углов между ними или их разрыв, способствуют переходу атома Н из области перекрывания его АО с орбиталями одного атома Pt в область перекрывания с АО другого металлоцентра и образованию мостиковых групп Pt–Н–Pt над кластерными ребрами. Далее одна из этих связей может разорваться с небольшим и легко преодолеваемым активационным барьером. Образование мостиков Pt–Н–Pt позволяет атомам Н при колебательных смещениях с наибольшей амплитудой переходить от одного металлического центра кластера к другому с небольшими активационными барьерами в TS.

Следует отметить, что в соответствующих колебательных движениях геометрические параметры кластера играют важную роль. Если расстояния между атомами металла в кластере велики, то их орбитали не смогут эффективно перекрываться с АО атомов Н для образования новых связей, а если слишком малы, то в системах будет преобладать силы межатомного отталкивания.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе квантово-химическим методом NEB с построением пути минимальной энергии (MEP) проведено исследование активации молекул H_2 платиновыми и платинованадиевыми каталитическими кластерами. Подтверждена способность фрагментов Pt_4 и Pt_3V , а также ранее Pd_4 [24], практически безбарьерно аккумулировать водород на металлоцентрах. В случае кластеров Pt_4 и Pd_4 , а также Pt_3V при координации водорода

к атому Pt, происходит диссоциативная адсорбция молекул H_2 на атоме металла, тогда как для биметаллического кластера Pt_3V с координацией H_2 к атому V характерна молекулярная адсорбция — молекулы H_2 закрепляются на ванадии без разрыва связи Н–Н.

На уровне метода МО описаны отмеченные выше различия процессов активации водорода с участием кластеров платины и ванадия. В системе $\{Pt_4 + H_2\}$ при сближении реагентов на малые расстояния образуются две близкие по энергии занятые МО с вовлечением в них σ -связывающей МО H_2 и МО с наибольшим вкладом $5d$ -АО Pt, отвечающие формированию двух гибридных связей Pt–Н на одном металлическом центре с разделенными атомами Н. В модельных системах $\{V_4 + H_2\}$ и $\{Pt_3V + H_2\}$ при сближении реагентов σ -связывающая МО молекулы H_2 энергетически слишком отдалена от МО, состоящих из $3d$ -АО ванадия или их комбинации с $5d$ -АО Pt, и поэтому не смешивается с ними, в основном сохраняя связанность атомов водорода.

На примере кластеров Pt_4 и Pt_3V показано, что миграция атомов Н по металлоцентрам, приводящая к разрыву или возникновению связей, связана с нормальными колебаниями систем в переходных состояниях при небольших активационных барьерах. Образование в кластерной единице мостиковых групп Pt–Н–Pt и V–Н–Pt при соответствующих колебаниях создает условия для увеличения или уменьшения области перекрывания связывающих АО водорода и металла, что приводит к переходам атомов Н от одних атомов кластера к другим.

Эффект спилловера водорода представляет собой сложное явление, требующее расширения фактического экспериментального материала и совершенствования теоретических моделей. Однако установление причин, порождающих это явление, несомненно, должно включать исследования на уровне молекулярного взаимодействия. На основании результатов выполненной в этом направлении настоящей работы можно предположить, что явление спилловера водорода, как и описанной выше миграции атома Н по металлоцентрам, происходит при небольших активационных барьерах в направлении векторов смещений, соответствующих нормальным колебаниям системы в переходных состояниях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование выполнено с использованием компьютерных ресурсов, предоставленных Центром высокопроизводительных вычислений Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'Souza L., Regalbuto J.R. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2010. V. 175. P. 715.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75143-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75143-0)
2. Chotisuwan S., Wittayakun J., Gates B.C. // *Ibid.* 2006. V. 159. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81570-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81570-3)
3. Llorca J., Homs N., Sales J., de la Piscina P.R. // *Ibid.* 1998. V. 119. P. 647.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80505-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80505-3)
4. Smith M.W., Shekhawat D. // *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing. Ch. 5. Catalytic Partial Oxidation.* 2011. P. 73.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4.10005-7>
5. Deng Q., Li X., Gao R., Jun Wang J., Zeng Z., Zou J.-J., Deng S., Tsang S.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 50. P. 21294.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c08259>
6. Popov A.A., Shubin Yu.V., Bauman Yu.I., Plyusnin P.E., Mishakov I.V., Sharafutdinov M.R., Maksimovskiy E.A., Korenev S.V., Vedyagin A.A. // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. № 39. P. 495604.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb430>
7. Melnikov D., Stytsenko V., Saveleva E., Kotelev M., Lyubimenko V., Ivanov E., Glotov A., Vinokurov V. // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 6. P. 624.
<https://doi.org/10.3390/catal10060624>
8. Mitsudome T., Miyagawa K., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Yamasaki J., Kitagawa Y., Kaneda K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 9381.
<https://doi.org/10.1002/ange.201704199>
9. Li K., An H., Yan P., Yang C., Xiao T., Wang J., Zhou S. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 8. P. 5846.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06268>
10. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Архипушкин И.А. // *Журнал общей химии.* 2020. Т. 90. № 11. С. 1780.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20110207>
11. Розанов В.В., Крылов О.В. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 2. С. 117.
<https://doi.org/10.1070/RC1997v066n02ABEH000308>
12. Shen H., Hao Li H., Yang Z., Li C. // *Green Energy Environ.* 2022. V. 7. № 6. P. 1161.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.01.013>
13. Дадаян А.К., Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А., Мясо-едов Н.Ф. // *Журнал физической химии.* 2021. Т. 95. № 5. С. 743.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721050095>
14. Xiong M., Gao Z., Qin Y. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 5. P. 3159.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05567>
15. Sihag A., Xie Z.-L., Thang H.V., Kuo C.-L., Tseng F.-G., Dyer M.S., Chen H.Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 42. P. 25618.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04419>
16. Chompoonut R., Kajornsak F., Noriaki S., Nawee K., Supawadee N. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 52. С. 23336.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.211>
17. Subramani M., Arumugam D., Ramasamy S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023. V. 48. № 10. P. 4016.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.220>
18. Guo J.-H., Li X.-D., Cheng X.-Lu., Liu H.-Y., Li S.-J., Chen G. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 41. P. 19121.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.143>
19. Kostyukovich A., Gordeev E., Ananikov V. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 571.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.001>
20. Damte J.Y., Zhu Z.-J., Lin P.-J., Yeh C.-H., Jiang J.-C. // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 41. № 3. P. 194.
<https://doi.org/10.1002/jcc.26088>
21. Du J., Sun X., Chen J., Jiang G. // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 49. P. 12825.
<https://doi.org/10.1021/jp107366z>
22. Zhang X., Xu C., Zhang Y., Cheng C., Yang Z., Hermansson K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 12. P. 8477.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.278>
23. Завелев Д.Е., Жидомиров Г.М., Цодиков М.В. // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 1. С. 5.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120010153>
24. Мацура В.А., Панина Н.С., Потехин В.В., Украинцев В.Б., Хохряков К.А., Платонов В.А., Таценко О.М., Панин А.И. // *ЖОХ.* 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1057. (Для англ. версии. Matura V.A., Panina N.S., Potekhina V.V., Ukraintsev V.B., Khokhryakov K.A., Platonov V.V., Tatsenko O.M., Panin A.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. V. 74. P. 975.
<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000045849.54881.4f>
25. Завелев Д.Е., Жидомиров Г.М., Цодиков М.В. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 4. С. 404.
<https://doi.org/10.1134/S0453881118040160>
26. Henkelman G., Jonsson H.J. // *Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 22. P. 9901.
<https://doi.org/10.1063/1.1329672>
27. Asgeirsson V., Birgisson B.O., Bjornsson R., Becker U., Neese F., Riplinger C., Jónsson H. // *J. Chem. Theory Comput.* 2021. V. 17. № 8. P. 4929.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00462>
28. Neese F. // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. I. 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/wcms.81>
29. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. I. 22. P. 224108.
<https://doi.org/10.1063/5.0004608>
30. Neese F., Wennmohs F. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a. d. Ruhr, Germany, ORCA Manual, Version 5.0.1. 2021. P. 775.
31. Neese F. // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2022. V. 12. I. 5. P. e1606.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
32. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>

33. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
<https://doi.org/10.1039/B508541a>
34. Schlegel H.B. // *J. Comp. Chem.* 1982. V. 3. № 2. P. 214.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
35. Lu T., Chen F. // *J. Comput. Chem.* 2012. V. 33. I. 5. P. 580.
<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
36. <http://www.chemcraftprog.com>
37. Corbel G., Topic M., Gibaud A., Lang C.I. // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 6532.
38. Waterstrat R.M. // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science.* 1973. V. 4. P. 455.
39. Maldonado A., Schubert K. // *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 1964. V. 55. P. 619.
40. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1833.
<https://doi.org/10.1063/1.1740588>
41. Hirshfeld F. // *Theor. Chim. Acta.* 1977. V. 44. I. 2. P. 129.
<https://doi.org/10.1007/BF00549096>
42. Luo Y.R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies.* CRC Press. Boca Raton. FL. 2007.
<https://doi.org/10.1201/9781420007282>
43. Гринвуд Н., Эрншо А. *Химия элементов.* Т. 2. Москва: изд-во “БИНОМ. Лаборатория знаний”, 2008. С. 315. 473.
44. <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>
45. Лирсон Р. *Правила симметрии в химических реакциях.* Москва: Мир, 1979. С. 13–20.

Activation of Molecules H₂ on Platinum and Platinovanadium Clusters: Quantum-Chemical DFT Modeling

N. S. Panina^{1, *}, T. M. Buslaeva², and A. I. Fischer¹

¹*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
26 Moskovsky pr., St. Petersburg, 190013 Russia*

²*MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute
of Fine Chemical Technologies), Ave. Vernadsky, 86, Moscow, 119571 Russia*

*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

The NEB DFT/PBE0/def2tzvp quantum-chemical method with the construction of minimum energy paths (MEP) was used to study the activation of H₂ molecules by Pt₄ and Pt₃V clusters. It is shown that, in the case of Pt₄ and Pt₃V clusters, barrier-free dissociative adsorption of H₂ molecules occurs on platinum centers, while molecular adsorption of hydrogen occurs on the vanadium atom in Pt₃V with a slight weakening of the H–H bond, but without its breaking. The noted features of the coordination of H₂ molecules are explained at the level of the MO method. It has been established that the migration of the H atom from one cluster metal center to another in the considered model clusters, as, possibly, in the phenomenon of hydrogen spillover, occurs at small activation barriers in the direction of the displacement vector corresponding to the normal vibration of the system in the transition state. In the process of hydrogen migration, a significant role of Pt–H–Pt and V–H–Pt bridging groups, which facilitate the transition of H atoms from one metal center of the cluster to another, has been revealed.

Keywords: platinum, platinum-vanadium catalysts, hydrogen migration, spillover, DFT modeling, activation barriers of reactions, transition states