

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА НА КЛАСТЕРАХ Au_nNi_m , Au_nCu_m И Cu_nNi_m , $n + m = 13$

© 2022 г. Н. В. Дохликова^{1*}, А. К. Гатин¹, С. Ю. Сарвадий¹, С. А. Озерин¹,
Е. И. Руденко¹, М. В. Гришин¹, Б. Р. Шуб¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: dohlikovanv@gmail.com

Поступила в редакцию 21.05.2020;
после доработки 14.05.2021;
принята в печать 20.05.2021

В работе представлены результаты квантовохимического моделирования адсорбции атома водорода на биметаллических наночастицах AuNi , AuCu и CuNi . Установлено, что изменения электронной структуры этих кластеров зависят как от трансформации атомной структуры кластера, так и переноса заряда. Влияние переноса заряда проявляется наиболее заметно в кластерах, состоящих из атомов со слабо различающейся постоянной решетки Cu и Ni . При сильных различиях этого параметра изменения адсорбционных свойств будут определяться в большей степени трансформацией атомной структуры.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, золото, никель, медь, водород, адсорбция, теория функционала плотности, квантовохимическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X22040021

ВВЕДЕНИЕ

Современные адсорбенты [1], защитные покрытия [2], катализаторы [3], сенсоры [4], элементы электронных схем и улучшенные аккумуляторы [5] невозможно представить без использования различных функциональных наноразмерных материалов. Поэтому проблема разработки и поиска новых, обладающих более высокими характеристиками структурированных на наноразмерном уровне систем, остается актуальной. Вследствие этого покрытия на основе биметаллических наночастиц на подложках различной природы являются перспективными материалами с управляемыми физико-химическими свойствами [6–8]. Совокупность многочисленных особенностей атомного и электронного строения, характерных для структур такого типа, может привести к нелинейному и неаддитивному изменению параметров биметаллической системы, т.е. к синергетическому эффекту [9]. Таким образом, взаимодействие между компонентами биметаллической, нанесенной наноразмерной структуры приводит к тому, что такие системы могут иметь сложное внутреннее строение (т.е. атомную и электронную структуры) из-за чего многие вопросы о механизмах протекания на них химических процессов, в том числе адсорбции, десорбции и др., остаются открытыми.

Термин “атомная и электронная структура наноразмерной системы” означает совокупность связанных положительных ионов и электронов, которая характеризуется длинами и углами связей между атомами, а также распределением электронов по уровням энергии.

При использовании численного моделирования с применением теории функционала плотности (ТФП) можно получить подробную информацию об изменениях атомной и электронной структур моделей наночастиц – кластеров из состава описанных выше систем и проводить вычисления параметров адсорбции на них атомов и молекул. Для вычисления изменений электронной структуры проводятся расчеты плотностей состояний таких систем. Однако только сопоставление полученных данных численного моделирования с экспериментальными результатами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС), проведенных на хорошо определенных биметаллических структурированных на наноразмерном уровне покрытиях, позволяет достичь более полного понимания протекающих поверхностных реакций.

Биметаллические кластеры являются достаточно широко исследуемыми объектами. В ряде работ показано, что внедрение гетероатомов в кластер металла оказывает сильное воздействие

на его физико-химические свойства [10–12]. Например, добавление атома переходного металла в кластер золота [13] увеличивает энергетическую стабильность, т.е. энергию образования. При этом его адсорбционные и электронные свойства определяются особенностями взаимодействия внешних электронных орбиталей атомов золота и примеси, а именно степенью перекрытия d - d и s - d орбиталей атомов золота и переходного металла. Например, атомы Ni и Pt усиливают взаимодействие между атомами в кластере благодаря большему перекрытию s -орбиталей по сравнению с атомами Pd. Степень гибридизации s - d -орбиталей и выраженности релятивистских эффектов также влияют на тенденцию к образованию планарных структур, которая наиболее сильна в кластерах Au–Pt и Au–Pd, что доказано в работе [14].

Исследование окисления CO на кластерах типа MAu_6 ($M = \text{Ni, Pt, Pd}$) [15] показало, что при допировании атомами Ni кислород адсорбируется на кластере в атомарной форме. Похожее исследование окисления CO на кластерах AuCu [16] выявило снижение реакционного барьера при добавлении Cu. При этом, однако, ухудшается селективность за счет более сильного связывания CO с кластером AuCu. Исследование устойчивости биметаллических кластеров NiCu на графене с дефектом (вакансией атома углерода) показало, что взаимодействие кластера с графеном через Ni энергетически выгодно за счет большего переноса заряда от Cu к Ni [17]. Применение ТФП для моделирования адсорбции CO_2 на кластерах Pd–Cu показало, что икосаэдрический кластер Pd_5Cu_8 относится к числу “магических”, т.е. обладает повышенной стабильностью, а перенос заряда от Cu к Pd может снизить отравление CO_2 [18]. Исследование каталитической реакции полугидрирования ацетилена $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ на биметаллических кластерах Pt–Cu показало, что происходит насыщение платины электронами, которое допускает образование комплекса этилена через π -связь [19].

На основании вышесказанного можно заключить, что биметаллические наночастицы представляют собой системы со сложно организованной внутренней структурой, физико-химические свойства которой обусловлены взаимным расположением и типом атомов, из которых она состоит. Поиск и исследование ключевых факторов, определяющих каталитические свойства наночастиц металлов, является одной из главных целей как настоящей работы, так и катализа на наночастицах в целом.

Ранее нами проведено исследование трансформации, т.е. изменения атомной и электронной структур кластеров Au [20], Cu и AuCu [21], Ni и AuNi [22], в том числе при взаимодействии с атомарным водородом. Цель нашей работы — определение качественных тенденций изменения

энергии адсорбции атома водорода при варьировании элементного состава биметаллических кластеров AuCu, AuNi и CuNi и выявление взаимосвязи между элементным составом кластера, его электронной структурой и параметрами адсорбции атома водорода.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Численный эксперимент, моделирующий взаимодействие водорода с наночастицами на основе Au, Cu и Ni, проведен в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении и с функционалом PBE. Для расчетов использовали программные пакеты Quantum Espresso 5.1.1 (QE) [23] и OpenMX 3.8 (OMX) [24]. Релятивистские поправки движения электронов учтены при генерации ультрамягкого псевдопотенциала. Энергия отсечки базисного набора в пакете QE взята из рекомендаций к программным пакетам. Объем расчетной ячейки выбран после тестовых расчетов. Наборы примитивных базисных функций в пакете OMX взяты из документации к программному пакету. Спиновая поляризация не учитывалась. В результате моделирования определяли значения энергии и длины связи для каждого места адсорбции атома водорода на биметаллическом кластере, а также спроектированные плотности состояний отдельных атомов из ближайшего окружения адсорбата до и после взаимодействия с атомом водорода. Для получения более подробной информации кривые плотности состояний d - и s -орбиталей построены отдельно, поскольку при адсорбции водорода на наноразмерных системах переходных и благородных металлов они могут изменяться различным образом.

В качестве моделей наночастиц использованы 13-атомные кластеры. Ранее нами показано, что для качественного описания взаимодействия водорода с наночастицами достаточно кластеров именно такого размера [20]. Для исследований выбраны биметаллические кластеры двух различных типов: янус-кластеры и кластеры с одним замещенным атомом. Таким образом, в данной работе исследован ряд из шести кластеров с замещенным поверхностным атомом, обозначенных как: $\text{Au}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Au}_{12}\text{Cu}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Cu}_1$, и шесть янус-кластеров, обозначенных как, Au_7Cu_6 , Cu_7Au_6 , Au_7Ni_6 , Ni_7Au_6 , Cu_7Ni_6 , Ni_7Cu_6 . Атомная структура всех биметаллических кластеров была оптимизирована, т.е. соответствовала локальному минимуму энергии. Для янус-кластеров Au_7Cu_6 и Au_7Ni_6 можно отметить тенденцию к планарности, свойственную небольшим кластерам золота [25].

Известно, что для кластеров металлов с одним и тем же количеством атомов характерно существование стабильных изомеров с близкими энергиями образования. Адсорбция атома водорода также мо-

Таблица 1. Энергия взаимодействия E_b и длина связи R_b атома H, адсорбированного на сайтах с различным числом центров S на поверхности монометаллических кластеров Au_{13} , Cu_{13} , Ni_{13} ; d_z — центр распределения плотности состояний d -орбиталей

Кластер	S	E_b , эВ	R_b , Å	d_z , эВ
Au_{13}	1	–2.64	1.61	–2.66
	2	–2.49	1.80	
	3	–2.34	1.91	
Cu_{13}	1	–2.29	1.52	–0.66
	2	–2.58	1.69	
	3	–2.71	1.79	
Ni_{13}	1	–2.59	1.52	0.0038
	2	–3.014	1.67	
	3	–3.098	1.77	

жет послужить причиной перехода от одного изомера к другому. Таким образом, изменения плотности состояний при адсорбции водорода могут быть связаны не только с образованием связи H–Me (Me = Au, Ni, Cu), но и с трансформацией атомной структуры кластера в целом. Поскольку основное внимание в данной работе посвящено исследованию изменений спектров электронов биметаллических кластеров при взаимодействии с водородом и сопоставлению полученных результатов с экспериментальными данными, происходящая при адсорбции трансформация атомной структуры внесет значительные возмущения в рассчитываемые плотности состояний. Для того чтобы этого избежать, взаимное расположение атомов металла в кластере до и после взаимодействия с водородом остается неизменным. Далее в статье положение адсорбированного атома водорода на кластере будем называть сайтом и обозначать буквой “s”.

Для кластеров с внедренным атомом проведены исследования двух сайтов адсорбции: на примесном атоме — s1 и соседнем с ним атоме — s2. Для янус-кластеров проведены исследования четырех сайтов адсорбции: два на интерфейсе — si и два на максимальном удалении от интерфейса, на “вершинах” — sv. Ниже подсистема сайта указывается в скобках, например: сайт на вершине меди — sv(Cu), на интерфейсе золота — si(Au), на внедренном атоме никеля — s1(Ni).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

На рис. 1 приведены кривые рассчитанных спроектированных плотностей d - и s -орбиталей и диаграммы энергетических уровней атомов гомогенных кластеров Au_{13} , Cu_{13} и Ni_{13} при адсорбции водорода. Согласно полученным данным атом

водорода взаимодействует с кластерами золота и меди со сдвигом плотности состояний d -орбиталей вниз относительно уровня Ферми (E_F), снижением плотности состояний s -орбиталей и образованием разрыхляющего состояния (рис. 1а, б). При взаимодействии с никелем такого не происходит, поскольку состояния вблизи уровня Ферми образованы в основном d -орбиталями (рис. 1в). Значения энергии связи для сайтов с разным числом центров S представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, центр распределения плотности состояний d -орбиталей атомов Au и Cu расположены ниже уровня Ферми, а у атома Ni он практически лежит на уровне Ферми. Можно отметить, что для более легких атомов меди и никеля предпочтителен трехцентровый сайт адсорбции, в то время как для золота наиболее энергетически выгоден одноцентровый сайт.

Согласно предположению Норскова и Хаммера [26], существует взаимосвязь между химической активностью кластера и положением “центра тяжести” заполненных состояний его d -зоны. При расчете плотности состояний в биметаллических кластерах необходимо учитывать искажение атомной структуры, вызванное присутствием в них атомов разных типов. Биметаллический кластер может испытывать растяжение или сжатие в зависимости от атомного состава. При растяжении перекрытие атомных оболочек уменьшается, что приводит к сужению и сдвигу вверх распределения плотностей состояний относительно плотности состояний невозмущенного кластера. При сжатии перекрытие атомных оболочек, напротив, увеличивается, что приводит к расширению и сдвигу вниз распределения плотностей состояний.

Однако помимо трансформации атомной структуры в биметаллическом кластере возможно также перераспределение электронной плотности, что может привести к избыточному заряду на

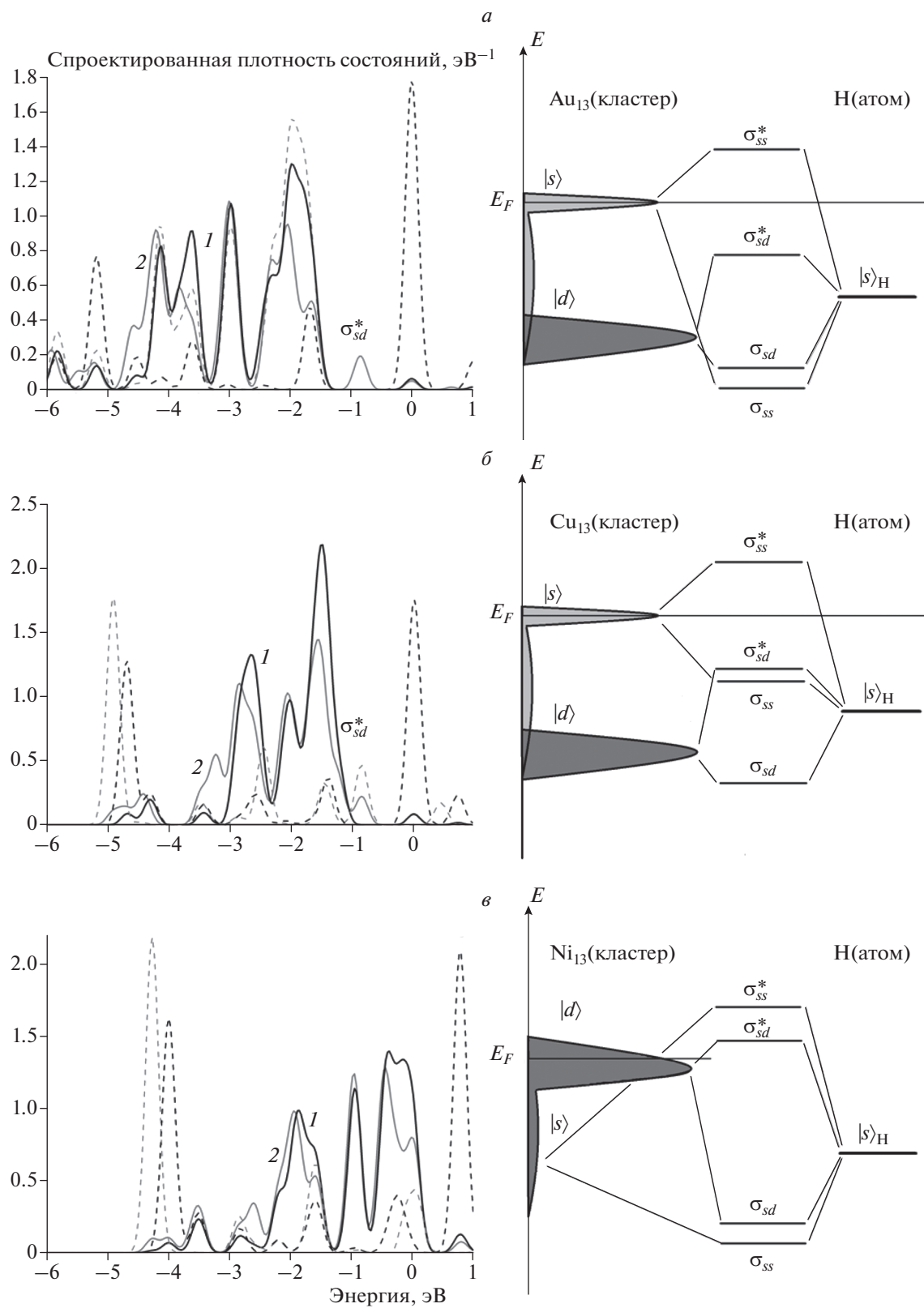


Рис. 1. Спроектированные плотности состояний *d*- и *s*-орбиталей атомов кластеров металлов при адсорбции атома Н и конфигурационные схемы адсорбционных комплексов: *a* – Au₁₃, *б* – Cu₁₃, *в* – Ni₁₃. На всех графиках: сплошные линии – плотность состояний *d*-орбиталей, штриховые линии – плотность состояний *s*-орбиталей; 1 (черная кривая) – плотность состояний до адсорбции атома Н, 2 (серая кривая) – плотность состояний после адсорбции атома Н, σ_{ss}/σ_{sd} – связывающая орбиталь, $\sigma_{ss}^*/\sigma_{sd}^*$ – разрыхляющая орбиталь полученного адсорбционного комплекса атома Н и кластера.

Таблица 2. Расчетные значения зарядов на внедренных атомах Au, Cu, Ni в кластерах Au₁₃, Cu₁₃ и Ni₁₃; e – заряд электрона

Атом\кластер	Au ₁₃	Cu ₁₃	Ni ₁₃
Au	0	–0.44e	–0.25e
Cu	+0.36e	0	–0.13e
Ni	+0.48e	+0.23e	0

Таблица 3. Разность между энергией связи сайта адсорбции атома водорода на поверхности биметаллических кластеров AuCu, AuNi, CuNi и энергией связи сайта адсорбции с тем же числом центров атома водорода на поверхности монометаллического кластера, ΔE_b

Кластер	Сайт	ΔE_b , эВ	Кластер	Сайт	ΔE_b , эВ	Кластер	Сайт	ΔE_b , эВ
Au ₇ Cu ₆	si(Au)	0.078	Au ₇ Ni ₆	si(Au)	0.051	Cu ₇ Ni ₆	si(Cu)	–0.134
	sv(Au)	0.068		sv(Au)	0.021		sv(Cu)	–0.153
	si(Cu)	–0.146		si(Ni)	0.004		si(Ni)	0.044
	sv(Cu)	–0.176		sv(Ni)	–0.027		sv(Ni)	0.071
Cu ₇ Au ₆	si(Au)	0.063	Ni ₇ Au ₆	si(Au)	0.038	Ni ₇ Cu ₆	si(Cu)	–0.145
	sv(Au)	0.075		sv(Au)	0.056		sv(Cu)	–0.161
	si(Cu)	–0.178		si(Ni)	–0.021		si(Ni)	0.055
	sv(Cu)	–0.021		sv(Ni)	0.013		sv(Ni)	0.067

некоторых атомах. Избыток или недостаток электронной плотности может повлиять на взаимодействие с атомом водорода неоднозначно, так как приводит к изменению уровня Ферми и трансформации атомной структуры. Анализ заселенности по Малликену показал, что в биметаллических кластерах атомы золота всегда заряжены отрицательно (Au[–]), а атомы никеля – положительно (Ni⁺). Атом меди приобретает отрицательный заряд в окружении атомов никеля (Cu[–]) и положительный заряд – в окружении атомов золота (Cu⁺). Наибольший заряд приобретает единственный внедренный атом (табл. 2).

На рис. 2 приведены кривые, иллюстрирующие рассчитанные спроектированные плотности состояний *d*- и *s*-орбиталей биметаллических кластеров Cu₇Au₆, Ni₇Au₆, Cu₇Ni₆. На рисунке показаны результаты адсорбции водорода на сайтах si трех кластеров из шести исследованных, поскольку качественные тенденции к изменению электронной структуры кластеров Au₇Cu₆ и Cu₇Au₆, Au₇Ni₆ и Ni₇Au₆, Cu₇Ni₆ и Ni₇Cu₆, соответственно, совпадают. В табл. 3 представлены величины изменения энергии связей сайтов адсорбции атома водорода на поверхности биметаллических кластеров и сайтов адсорбции с тем же числом центров атома водорода на поверхности монометаллического кластера. Согласно резонансной модели хемосорбции расширение распределения плотности состояний будет приво-

дить к уменьшению энергии связи, а сжатие, напротив, – к ее увеличению [27].

Расчет плотностей состояний показал, что изменения энергетических спектров в янус-кластерах AuCu и AuNi заключаются в расширении и сдвиге вниз по энергии плотности состояний атомов золота (рис. 2а, в). Распределение плотности состояний атомов меди, напротив, сужается и сдвигается вверх по энергии (рис. 2б). Плотность состояний атомов никеля практически не меняется (рис. 2г) по сравнению с этими же параметрами в соответствующих монометаллических кластерах. Очевидно, что поскольку равновесное расстояние между атомами Au больше, чем между атомами Cu и Ni, основная тенденция к изменению плотности состояний обусловлена трансформацией атомной структуры и заметней проявляется для атомов с заполненной *d*-оболочкой, Au и Cu. В янус-кластере CuNi плотность состояний атомов Cu и Ni не меняется существенно по сравнению с плотностями состояний в монометаллических Cu- и Ni-кластерах, поскольку равновесные расстояния между атомами Cu и Ni отличаются не сильно (рис. 2д, е).

Указанные тенденции к изменению плотности состояний в целом коррелируют с изменениями энергии связей сайтов адсорбции атома H на поверхности биметаллических кластеров и сайтов адсорбции с тем же числом центров атома H на поверхности монометаллического кластера, представленными в табл. 3. Согласно результатам расчетов,

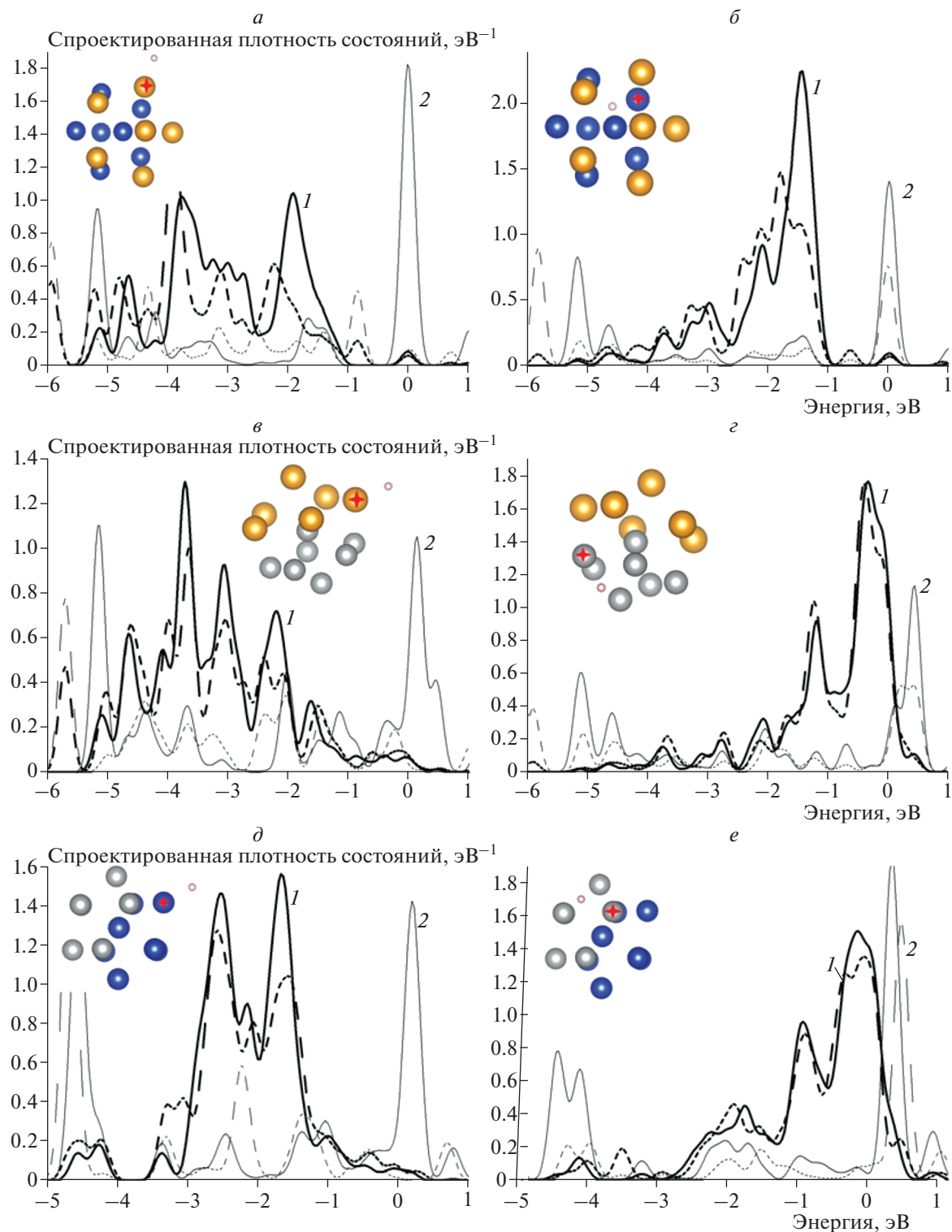


Рис. 2. Спроектированные плотности состояний d - и s -орбиталей атомов кластеров AuCu, AuNi и CuNi при адсорбции атома H для различных сайтов: *a* – сайт si(Au) кластера Cu_7Au_6 , *б* – сайт si(Cu) кластера Cu_7Au_6 , *в* – сайт si(Au) кластера Ni_7Au_6 , *г* – сайт si(Ni) кластера Ni_7Au_6 , *д* – сайт si(Cu) кластера Cu_7Ni_6 , *е* – сайт si(Ni) кластера Cu_7Ni_6 . На всех графиках: сплошные линии – до взаимодействия с атомом H, штриховые – после взаимодействия с атомом H; 1 (черная кривая) – плотность состояний d -орбиталей, 2 (серая кривая) – плотность состояний s -орбиталей. На вставках – атомные структуры кластеров биметаллов.

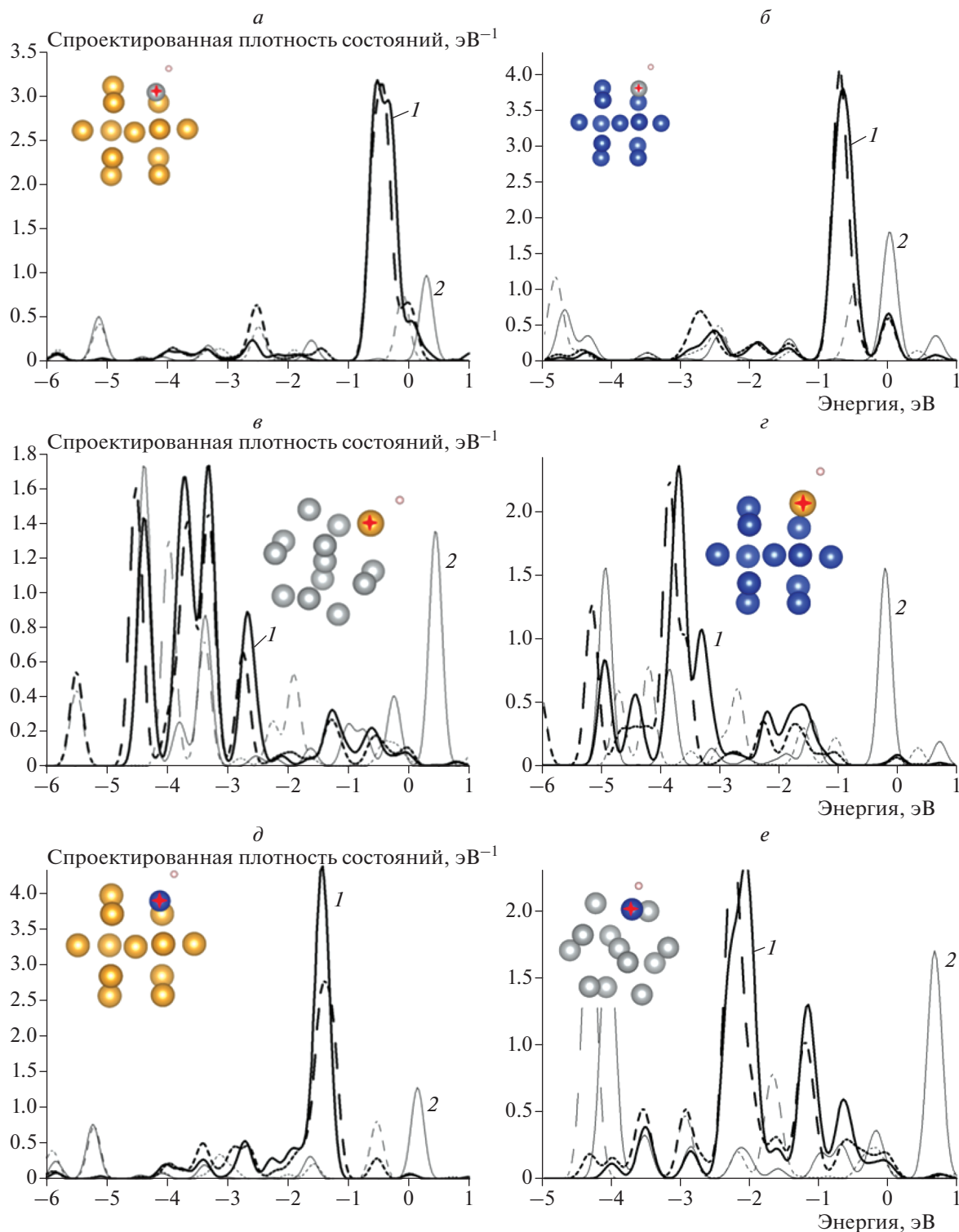


Рис. 3. Спроектированные плотности состояний d - и s -орбиталей атомов кластеров $\text{Au}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Au}_{12}\text{Cu}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Cu}_1$ при адсорбции атома Н для различных сайтов: *a* – сайт s1 кластера $\text{Au}_{12}\text{Ni}_1$, *б* – сайт s1 кластера $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$, *в* – сайт s1 кластера $\text{Ni}_{12}\text{Au}_1$, *г* – сайт s1 кластера $\text{Cu}_{12}\text{Au}_1$, *д* – сайт s1 кластера $\text{Au}_{12}\text{Cu}_1$, *е* – сайт s1 кластера $\text{Ni}_{12}\text{Cu}_1$. На всех графиках: сплошные линии – до взаимодействия с атомом Н, штриховые – после взаимодействия с атомом Н; 1 (черная кривая) – плотность состояний d -орбиталей, 2 (серая кривая) – плотность состояний s -орбиталей. На вставках – атомные структуры кластеров биметаллов.

энергия связи атома водорода на подсистеме Au уменьшается, а на подсистемах Cu и Ni увеличивается по сравнению с монометаллическими кластерами, что коррелирует с изменениями энергетических спектров под влиянием трансформации атомной структуры. В янус-кластере CuNi энергия связи атома H на медной подсистеме увеличивается, а на никелевой — уменьшается. Однако плотность состояний при этом практически неизменна. Видимо, в таком биметаллическом кластере с близкими значениями равновесных расстояний между атомами большую роль будет играть перераспределение электронной плотности. Действительно, согласно данным табл. 2, подсистема Cu приобретает отрицательный заряд, а подсистема Ni — положительный, что согласуется с изменениями энергии связей.

При адсорбции водорода плотность состояний в янус-кластерах AuCu и AuNi качественно изменяется так же, как и в монометаллических кластерах. Происходит сдвиг плотности состояний d -орбиталей вниз по энергии и снижение плотности состояний s -орбиталей в околофермиевской области для атомов золота (рис. 2а, в) и меди в кластере AuCu (рис. 2б), при этом энергетический спектр атомов никеля не меняется (рис. 2г). В янус-кластере CuNi плотность состояний атомов Ni (рис. 2е) и атомов Cu в кластере CuNi (рис. 2д) практически не меняется. Полученные результаты моделирования коррелируют с результатами СТМ/СТС-экспериментов [20–22, 28]. Согласно им, после экспозиции в водороде наблюдалось снижение проводимости туннельного контакта для подсистемы Au в биметаллическом покрытии AuNi, причем вольт-амперные характеристики подсистемы Ni не менялись. При экспозиции в водороде биметаллического покрытия AuCu происходило снижение проводимости подсистем и золота и меди. На проводимость структуры CuNi экспозиция в водороде не оказывала заметного влияния.

На рис. 3 приведены кривые рассчитанных спроектированных плотностей состояний d - и s -орбиталей биметаллических кластеров $\text{Au}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Au}_{12}\text{Cu}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Cu}_1$. Для краткости показаны результаты адсорбции атома H на сайтах $s1$, поскольку изменения энергетических спектров на сайте $s2$ практически аналогичны изменениям в соответствующих монометаллических кластерах. Ниже представлены изменения энергии связей сайтов адсорбции атома водорода на поверхности биметаллических кластеров и сайтов адсорбции с тем же числом центров атома водорода на поверхности монометаллического кластера:

Кластер	$\text{Au}_{12}\text{Ni}_1$	$\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$	$\text{Cu}_{12}\text{Au}_1$	$\text{Ni}_{12}\text{Au}_1$	$\text{Au}_{12}\text{Cu}_1$	$\text{Ni}_{12}\text{Cu}_1$
ΔE_b , эВ	0.170	0.069	0.079	0.013	–0.024	–0.137

Поскольку на единственном замещенном атоме в биметаллическом кластере накопление заряда больше, можно предположить отклонения от резонансной модели хемосорбции.

Действительно, расчеты показали, что плотность состояний атома Ni^+ сдвинута вниз (рис. 3а, б) и энергия связи с атомом H меньше, чем в монометаллическом кластере. Как можно заключить, здесь проявляется влияние заряда, при доминирующей трансформации атомной структуры плотность состояний должна была сдвигаться вверх по энергии. Плотность состояний внедренного атома Au^- сдвинута вниз по энергии (рис. 3в, г) и энергия связи с атомом H меньше, чем в монометаллическом кластере, что говорит о преобладающем по-прежнему влиянии трансформации атомной структуры. Энергия связи внедренного атома Cu с атомом H всегда больше, чем в монометаллическом кластере, при этом плотность состояний атома Cu^+ в окружении атомов Au сдвигается вверх по энергии (рис. 3д), что указывает на преобладающее влияние трансформации атомной структуры, а плотность состояний атома Cu^- в окружении атомов Ni сдвигается вниз по энергии (рис. 3е), что может быть связано с влиянием заряда.

ВЫВОДЫ

Для определения взаимосвязи изменений атомной и электронной структур наночастиц биметаллов и их адсорбционных свойств в данной работе с помощью ТФП-моделирования исследовано взаимодействие атома водорода с кластерами биметаллов AuNi, AuCu, CuNi. Установлено, что:

1. Изменения электронной структуры кластеров биметаллов зависят как от трансформации атомной структуры кластера, так и от переноса заряда между атомами кластера.
2. Преобладающий фактор при изменении электронной структуры обусловлен элементарным составом кластеров и разностью равновесных межатомных расстояний монометаллических кластеров.
3. В кластерах, содержащих атомы с большой разностью равновесных межатомных расстояний, а именно AuCu, AuNi, основное влияние оказывает трансформация атомной структуры.
4. В кластерах CuNi межатомные расстояния отличаются незначительно, поэтому изменения адсорбционных свойств, главным образом, связаны с переносом заряда между атомами кластера.
5. Результаты численного моделирования коррелируют с данными экспериментов по адсорбции атома водорода на биметаллических структурированных на наноуровне покрытиях AuNi, AuCu, CuNi, выполненными с помощью методик сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии.

Все расчеты выполнены с использованием ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (МСЦ РАН).

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер госрегистрации темы АААА-А20-120013190076-0), а также при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-03-00060).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu W.Z., Xu X.J., Wang Y.J. et al.* // Chin. Sci. Bull. 2010. V. 55. № 4–5. P. 373.
2. *Sharma R.P., Raut S.D., Jadhav V.V. et al.* // Mater. Lett. 2019. V. 237. P. 165.
3. *Ling X.Y., Yan R.X., Lo S. et al.* // Nano Res. 2014. V. 7. № 1. P. 132.
4. *Khan S.B., Rahman M.M., Akhtar K. et al.* // Plos One. 2014. V. 9. № 10. P. 7.
5. *Zhou G., Zhu J., Chen Y.J. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 123. P. 450.
6. *Свиридова Т.В., Антонова А.А., Бойков Е.В. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 4. С. 29.
7. *Матвеева В.Г., Степачёва А.А., Шиманская Е.И. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 77.
8. *Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р.* // Сверхкритич. флюиды. 2018. Т. 13. № 2. С. 40.
9. *Gross A.* // Top. Catal. 2006. V. 37. № 1. P. 29.
10. *Яржемский В.Г., Дьяков Ю.А., Изотов А.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1057.
11. *Яржемский В.Г., Казарян М.А., Дьяков Ю.А. и др.* // Там же. 2017. Т. 62. № 1. С. 69.
12. *Яржемский В.Г., Изотов А.Д., Казарян М.А. и др.* // ДАН. 2015. Т. 462. № 1. С. 55.
13. *Yuan D.W., Wang Y., Zeng Z.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 11. P. 11.
14. *Ranjan P., Chakraborty V.* // J. Nanopart. Res. 2020. V. 22. № 2. P. 11.
15. *Nigam S., Sahoo S.K., Sarkar P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 584. P. 108.
16. *Ma L., Laasonen K., Akola J.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 20. P. 10876.
17. *Montejo-Alvaro F., Rojas-Chavez H., Herrera-Rivera R. et al.* // Physica E. 2020. V. 118. P. 6.
18. *Baraiya B.A., Mankad V., Jha P.K.* // Spectrochim. Acta A. 2020. V. 229. P. 8.
19. *Ayodele O.B., Cai R.S., Wang J.G. et al.* // ACS Catal. 2020. V. 10. № 1. P. 451.
20. *Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др.* // Рос. Нанотехнол. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 17.
21. *Гатин А.А., Гришин М.В., Дохликова С.В. и др.* // Росс. Нанотехнол. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 3.
22. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др.* // Росс. Нанотехнол. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 49.
23. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. № 46. P. 30.
24. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 19.
25. *Assadollahzadeh B., Schwerdtfeger P.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 6. P. 11.
26. *Hammer B., Norskov J.K.* // Adv. Catal. 2000. V. 45. P. 71.
27. *Hammer B., Norskov J.K.* // Surf. Sci. 1996. V. 359. № 1–3. P. 306.
28. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.