

**Тема работы:** Моделирование биметаллических кластеров перспективных для применения в катализе

**Состав коллектива:**

Байдышев Виктор Сергеевич, кфмн, доцент, ФГБОУ ХГУ им. Н.Ф. Катанова

Чепкасов Илья Васильевич, кфмн, доцент, ФГБОУ ХГУ им. Н.Ф. Катанова

**Информация о гранте:** РНФ № 22-23-20042 «Биметаллические кластеры перспективные для применения в катализе», рук. Байдышев В.С., 2022-2023.

**Научное содержание работы:**

**1. Постановка задачи**

Увеличивающийся с каждым годом спрос на возобновляемые источники энергии стимулирует развитие современных технологий. Среди них технологии, основанные на катализе, такие как топливные элементы и электролизеры, которые генерируют, хранят и преобразовывают чистую энергию посредством расщепления и образования химических связей. Однако высокая стоимость, проблемы эффективности и долговечности препятствуют широкому внедрению этих технологий. Использование наночастиц снижает затраты, так как их высокое отношение площади поверхности к объему позволяет снизить затраты дорогостоящего материала. Задача состоит в том, чтобы найти подходящие размеры и морфологию катализаторов для конкретных каталитических целей. Экспериментально - это создание простых и эффективных методов синтеза, позволяющих получать наночастицы с заранее определенными свойствами. С теоретической точки зрения требуются простые и надежные модели, имеющие прочную физико-химическую основу и прогностическую силу, то есть они должны быть способны однозначно локализовать новую информацию в рамках существующих тенденций. Использование современных методов предсказания кластерных структур в совокупности с разработанной нами методикой оценки каталитической активности наночастиц, позволит найти новые и возможно более эффективные в гетерогенном катализе частицы сплавов.

**2. Современное состояние проблемы**

Открытая Харутой [1] в 1987 году каталитическая активность наночастиц золота в процессе окисления монооксида углерода при низких температурах нарушила традиционную точку зрения согласно которой золото не обладает каталитической активностью, что привлекло большой интерес ученых к исследованию нанокатализаторов. Харута обнаружил, что именно небольшой размер наночастиц, менее 5 нм, является важным для эффективности гетерогенного катализа на оксидных подложках. Прогресс в синтезе наночастиц благородных металлов позволил активно исследовать их каталитическую активность, в частности было показано, что наночастицы Pt и Pd размером 2-3 нм являются эффективными в гетерогенном катализе [2]. Наночастицы на основе Cu оказались эффективными катализаторами при производстве метанола [3]. Плазменные наночастицы, такие как Ag и Au могут быть использованы в качестве катализаторов для фотокаталитического расщепления воды под действие солнечной энергии, восстановление CO<sub>2</sub>, и разложение органических загрязнений [4]. Наночастицы на основе Pt, Ir, Ru показали эффективность в реакциях электрокаталитического выделения водорода (HER), реакции восстановления кислорода (ORR) и реакции выделения кислорода (OER) которые являются важными реакциями для превращения и хранения возобновляемых источников энергии [5].

Ученые на протяжении последних тридцати с небольшим лет пытаются выявить четкую взаимосвязь структуры и активности нанокатализаторов. Благодаря развитию теории роста и технологии синтеза наноматериалов в последнее время контролируемым образом синтезируются все больше наноматериалов необходимой формы и размера [6], что обеспечивает хорошие возможности для выяснения взаимосвязи между структурой и химическим поведением катализатора во время каталитического процесса. Однако, точное экспериментальное описание структуры частиц остается еще очень трудной задачей [7]. По этой причине основная часть структурной информации о кластерах получается с помощью расчетов из первых принципов [8] в основном это делалось либо для одноатомных кластеров, либо для бинарных кластеров стехиометрического состава, существующего объемного соединения, тогда как кластеры общего состава изучены лишь в нескольких публикациях [9, 10]. Такой акцент в исследованиях *ab-initio* игнорирует тот факт, что химия кластеров намного богаче, чем химия твердых тел, из-за большой доли поверхностных атомов. Многокомпонентные кластеры часто имеют стабильный состав, далекий от химических соединений, представленных на объемной фазовой диаграмме  $x - T$ . Это представляет интерес не только для фундаментальной химии кластеров, это значительно расширяет круг возможных наноматериалов для

практического применения, например, для разработки эффективных и доступных катализаторов [11,12,13], исследование сложных процессов зарождения и роста частиц [14]. Одной из проблем исследования нанокластеров из первых принципов является вычислительная стоимость предсказания кластерной структуры, которая представляет собой глобальную оптимизацию полной энергии среди всех возможных атомных конфигураций. Существует несколько методов прогнозирования структуры (basin and minima hopping [15, 16], моделирование отжига [17], эволюционный алгоритм [18]), однако все они включают тысячи локальных оптимизаций (релаксации) даже для поиска структуры одного кластера. Учитывая наличие и важность неожиданных составов кластеров, прогнозирование структуры кластеров и проверка стабильности и свойств требуются в широких регионах, включая сотни составов кластеров; поэтому такие исследования из первых принципов оказываются чрезвычайно сложными.

Чтобы снизить вычислительные затраты, глобальная оптимизация часто выполняется в сочетании с полуэмпирическими методами или силовыми полями [19, 20]. Успех во многом зависит от потенциала модели, который часто бывает трудно сделать достаточно точным. Для поиска новых кластерных структур, в частности, применяется недавно разработанный пересмотренный алгоритм оптимизации роя частиц (revised particle swarm optimization - RPSO) в рамках процедуры случайного обучения, операции конкуренции и механизма путаницы (confusion mechanism) [21]. Этот подход требует только размера и химического состава для данного кластера, чтобы предсказать стабильные или метастабильные структуры при заданных внешних условиях. В этом разработанном методе процедура случайного обучения значительно повышает производительность RPSO, такую как скорость сходимости и эффективность оптимизации. Более того, конкурентная операция может обеспечить превосходство наилучших вариантов кластеров. Результаты оптимизации на основе тестовых функций показывают, что сходимость RPSO значительно быстрее и надежнее, чем у ряда других алгоритмов. Однако данный подход не позволяет производить поиск частиц с различным составом кластеров, а стехиометрию частицы нужно задавать вручную.

Для поиска новых структур нанокластеров также активно применяется методом предсказания структуры CALYPSO. В частности, в недавней работе [22] было показана эффективность данного метода в совокупности с машинным обучением, при предсказании структур V36 и V40. Однако, как и в случае предыдущего подхода в данном методе возможен поиск только в заранее определенной стехиометрии, что значительно сужает возможность предсказания кластерных структур таким методом. Так же применение машинного обучения хоть и позволяет рассчитывать системы большего размера, но такой метод не является универсальным, и обучается под каждую определенную систему индивидуально, что ограничивает его масштабное применение при поисках нанокластеров различных элементов или их сплавов. Этих недостатков лишен метод, реализованный в программном пакете USPEX, который одновременно предсказывает все кластеры во всей заданной области составов высокоэффективным способом, который включает обмен структурной информацией, то есть обучение между кластерами разного состава. Эффективность такого подхода основана на частом сходстве структурных мотивов в кластерах близкого состава. Данный метод, в отличие от предыдущих методов с фиксированным составом позволяет осуществлять поиск кластерных структур переменного состава, что значительно расширяет возможности такого метода. Понимание влияния размера, формы и состава частиц и связывание молекул с поверхностными атомами металлов имеет ключевое значение для рационального проектирования функциональных материалов с максимальной эффективностью и долговечностью.

В последние годы было предпринято множество попыток сопоставить энергии связи адсорбента на металлических поверхностях с электронными и геометрическими факторами места адсорбции (называемые дескрипторами) [23-30]. Моментные характеристики протекруемой плотности состояний на валентные орбитали атома переходного металла, например центр d-зоны (d-band center method) [22], успешно использовались в качестве дескрипторов для плоских поверхностей переходных металлов, в то время как перенос этой концепции на системы нанометрового размера проблематичен из-за дискретной природы электронных состояний и/или огромных вычислительных затрат. Mourmpakis et al. предложили модель с двумя дескрипторами с координационным числом и углом кривизны поверхностных атомов металла для учета структурных и реакционных свойств нанокластеров Au [28]. В работе Calle-Vallejo et al., введено обобщенное координационное число CN' в качестве единственного дескриптора реакционной способности для нанокатализаторов Pt, которое может быть легко вычислено по локальному атомному расположению адсорбционного узла [30-32]. Хотя оба рассмотренных метода подсчета связей за пределами атомов первых ближайших соседей отражают общую тенденцию адсорбционных свойств плоских поверхностей и специфических по

форме наночастиц нетронутых металлов, их применение к сложным системам с различными деформациями решетки и металлическими лигандами недоступно из-за отсутствия явного учета межатомных взаимодействий. В недавней работе Ma et al. [33] предложили орбитальное координационное число CN(a) (a – s или d орбиталь) как дескриптор реакционной способности металлических нанокластеров. Орбитальное координационное число количественно определяет степень координационного насыщения атомов металлов и их склонность к образованию новых связей через (a) орбиталь адсорбционного узла. В химии поверхности координационное насыщение является часто используемым понятием для понимания предпочтений сайтов адсорбции [34], тенденций поверхностной реактивности [35] и масштабных соотношений между энергиями адсорбции водородсодержащих видов [36]. Например, гидрирование электроотрицательного атома А, который первоначально адсорбируется на поломанном участке поверхности металла путем создания связи А–Н, уменьшит его прочность связи с поверхностными атомами и, вероятно, переместит адсорбат в менее скоординированный мостик или поверх него, подчиняясь принципу сохранения порядка связи [34, 35]. С другой стороны, насыщение поверхностного атома металла введением дополнительных соседей того же типа или заменой более реакционноспособными атомами металла уменьшит его химическую реактивность по отношению к адсорбирующим частицам. Интуитивно понятно, что изменение энергий связи адсорбата в неоднородных участках поверхности металла сильно зависит от локальной координационной среды. Тем не менее, строгое определение дескриптора реактивности на основе координации, которое опирается на прочную теоретическую основу и двусмысленно различает неэквивалентные участки металлических нанокатализаторов, остается неуловимым. По сравнению с полуэмпирическими методами подсчета связей, новый дескриптор (орбитальное координационное число) показал улучшенные характеристики для описания поверхностной реакционной способности металлических наночастиц различного размера, формы и состава, что объясняется явным учетом деформаций решетки и металлических лигандов. Более того, CN(a) имеет прочную физическую основу через прямую связь с электронной структурой сайта адсорбции и, таким образом, обеспечивает интуитивно понятную связь со сложной природой химической связи на поверхностях. Данная модель открывает возможность разработки специфичных для адсорбатов дескрипторов и нового способа выявления тенденций поверхностной реакционной способности металлических нанокатализаторов с дефектами, примесями, добавками сплавов, носителями и т. д. Таким образом современные численные методы позволяют с различной степенью детализации исследовать каталитические свойства наночастиц различных составов и размеров. А развитие методов предсказания кластерных структур показывают свою эффективность и добротность в поиске новых структур кластеров как чистых металлов, так и сплавов. Таким образом, предложенная нами в данном проекте цель, поиск новых каталитически активных наночастиц сплавов, является логическим продолжением развития вычислительных методов в исследовании нанообъектов перспективных в катализе.

1. Haruta, Masatake, et al. "Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C." *Chemistry Letters* 16.2 (1987): 405-408.
2. Reetz, Manfred T., and Johannes G. De Vries. "Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading." *Chemical Communications* 14 (2004): 1559-1563.
3. Prieto, Gonzalo, et al. "Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles." *Nature materials* 12.1 (2013): 34-39.
4. Liu, Xueqin, et al. "Noble metal–metal oxide nano hybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation." *Energy & Environmental Science* 10.2 (2017): 402-434.
5. Seh, Zhi Wei, et al. "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design." *Science* 355.6321 (2017).
6. Du, Yuanxin, et al. "Atomically precise noble metal nanoclusters as efficient catalysts: a bridge between structure and properties." *Chemical reviews* 120.2 (2019): 526-622.
7. Foster D. M., Ferrando R., Palmer R. E. Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters // *Nature communications*. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-6.
8. Catlow C. R. A. et al. Modelling nano-clusters and nucleation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Т. 12. – №. 4. – С. 786-811.
9. Bhattacharya S. et al. Stability and metastability of clusters in a reactive atmosphere: Theoretical evidence for unexpected stoichiometries of MgO clusters // *Physical review letters*. – 2013. – Т. 111. – №. 13. – С. 135501.
10. Lepeshkin S. et al. Super-oxidation of silicon nanoclusters: magnetism and reactive oxygen species at the surface // *Nanoscale*. – 2016. – Т. 8. – №. 44. – С. 18616-18620.

11. Petkov V. et al. Evolution of Active Sites in Pt-Based Nanoalloy Catalysts for the Oxidation of Carbonaceous Species by Combined in Situ Infrared Spectroscopy and Total X-ray Scattering //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – T. 10. – №. 13. – C. 10870-10881.
12. Petkov V. et al. Nanoalloy catalysts inside fuel cells: An atomic-level perspective on the functionality by combined in operando x-ray spectroscopy and total scattering //Nano Energy. – 2018. – T. 49. – C. 209-220.
13. Çelik Ö., Fırat T. Synthesis of FeCo magnetic nanoalloys and investigation of heating properties for magnetic fluid hyperthermia //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – T. 456. – C. 11-16.
14. Mattei J. G. et al. Gas-Phase synthesis of trimetallic Nanoparticles //Chemistry of Materials. – 2019. – T. 31. – №. 6. – C. 2151-2163.
15. Wales D. J., Doye J. P. K. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms //The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – T. 101. – №. 28. – C. 5111-5116.
16. Goedecker S. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems //The Journal of chemical physics. – 2004. – T. 120. – №. 21. – C. 9911-9917.
17. Deem M. W., Newsam J. M. Determination of 4-connected framework crystal structures by simulated annealing //Nature. – 1989. – T. 342. – №. 6247. – C. 260-262.
18. Oganov A. R., Glass C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications //The Journal of chemical physics. – 2006. – T. 124. – №. 24. – C. 244704.
19. Li X. P. et al. Structures and Stabilities of Pb<sub>n</sub> (n ≤ 20) Clusters //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 22. – C. 6217-6221.
20. Hur Rehman H., Springborg M., Dong Y. Structural and Electronic Properties of Si<sub>n</sub>, Ge<sub>n</sub>, and Si<sub>n</sub>Ge<sub>n</sub> clusters //The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – T. 115. – №. 10. – C. 2005-2015.
21. Zhou Y., Zhao Z., Cheng D. Cluster structure prediction via revised particle-swarm optimization algorithm //Computer Physics Communications. – 2020. – T. 247. – C. 106945.
22. Tong Q. et al. Accelerating CALYPSO structure prediction by data-driven learning of a potential energy surface //Faraday discussions. – 2018. – T. 211. – C. 31-43.
23. Hammer B., Nørskov J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces //Surface Science. – 1995. – T. 343. – №. 3. – C. 211-220.
24. Mavrikakis M., Hammer B., Nørskov J. K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces //Physical Review Letters. – 1998. – T. 81. – №. 13. – C. 2819.
25. Kitchin J. R. et al. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces //Physical review letters. – 2004. – T. 93. – №. 15. – C. 156801.
26. İnoğlu N., Kitchin J. R. Simple model explaining and predicting coverage-dependent atomic adsorption energies on transition metal surfaces //Physical Review B. – 2010. – T. 82. – №. 4. – C. 045414.
27. Xin H., Linic S. Communications: Exceptions to the d-band model of chemisorption on metal surfaces: The dominant role of repulsion between adsorbate states and metal d-states. – 2010.
28. Mpourmpakis G., Andriotis A. N., Vlachos D. G. Identification of descriptors for the CO interaction with metal nanoparticles //Nano letters. – 2010. – T. 10. – №. 3. – C. 1041-1045.
29. Xin H. et al. Effects of d-band shape on the surface reactivity of transition-metal alloys //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 11. – C. 115114.
30. Calle-Vallejo F. et al. Fast prediction of adsorption properties for platinum nanocatalysts with generalized coordination numbers //Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53. – №. 32. – C. 8316-8319.
31. Calle-Vallejo F. et al. Finding optimal surface sites on heterogeneous catalysts by counting nearest neighbors //Science. – 2015. – T. 350. – №. 6257. – C. 185-189.
32. Calle-Vallejo F. et al. Introducing structural sensitivity into adsorption–energy scaling relations by means of coordination numbers //Nature chemistry. – 2015. – T. 7. – №. 5. – C. 403-410.
33. Ma X., Xin H. Orbitalwise coordination number for predicting adsorption properties of metal nanocatalysts //Physical review letters. – 2017. – T. 118. – №. 3. – C. 036101.
34. Shustorovich E. Activation barrier for adsorbate surface diffusion, heat of chemisorption, and adsorbate registry: theoretical interrelations //Journal of the American Chemical Society. – 1984. – T. 106. – №. 22. – C. 6479-6481.
35. Shustorovich E., Sellers H. The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces //Surface science reports. – 1998. – T. 31. – №. 1-3. – C. 1-119.
36. Abild-Pedersen F. et al. Scaling properties of adsorption energies for hydrogen-containing molecules on transitionmetal surfaces //Physical review letters. – 2007. – T. 99. – №. 1. – C. 016105.

### 3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Предсказание кристаллической структуры новых соединений представляет собой задачу нахождения глобального минимума (или нескольких самых глубоких локальных минимумов) на поверхности потенциальной энергии среди огромного количества возможных структур различного состава. Для поиска атомной структуры кластеров использовался эволюционный алгоритм предсказания кристаллических структур USPEX [1–3]. Алгоритм основан на аналогии с естественной эволюцией: первая популяция структур (первое поколение) создается случайным образом и локально оптимизируется. Определенный процент лучших структур служит родителями для следующего поколения, которое создается с использованием так называемых операторов вариации: кроссовер, мутации и т.д. Затем новое созданное поколение оптимизируется локально и так далее, пока не будет найден глобальный минимум. Данный метод одновременно выполняет совместный эволюционный поиск всей заданной области композиции. В отличие от стандартного метода USPEX, для кластерного поиска было произведено несколько нововведений. Во-первых, выбор наиболее приспособленных конфигураций (отбор лучших родителей) производится на равных для кластеров всех составов. Во-вторых, были разработаны новые операторы вариации для передачи структурной информации между кластерами разного состава. Данный метод демонстрирует ускорение в 5–50 раз, что позволило проводить массовые расчеты нанокластеров *ab-initio* по разумной цене (затраты вычислительных ресурсов). Наличие такого эффективного инструмента открывает дверь к широкому исследованию тенденций в химии многокомпонентных нанокластеров: изучить особенности кластера, поиск новых нестехиометрических «островков устойчивости», которые могут быть интересны для различных приложений. Для релаксации сгенерированных кластерных структур применялся метод теории функционала электронной плотности (DFT) [4,5]. Для расчетов будут использоваться функционал GGA (метод обобщенного градиентного приближения) в параметризации PBE [6,7] (Perdew–Burke–Ernzerhof) и ряда его обобщений, реализованный в программных пакетах VASP [8–10]. Метод теории функционала электронной плотности позволяет с хорошей точностью рассчитывать необходимые свойства кристаллов, является рекомендованным и стандартным методом исследования в современном теоретическом материаловедении. Метод теории функционала электронной плотности позволяет исследовать различные свойства кристаллов с хорошей точностью. Использование данного метода позволяет получать атомную структуру материала с ошибкой порядка 1%. Электронные и фононные спектры кристаллов также воспроизводятся с очень высокой точностью, что подтверждается сравнением экспериментальных и теоретических данных. После нахождения наиболее стабильных кластеров различного состава, будет проводиться оценка их каталитических свойств. Данная оценка будет проводиться через расчет энергии связи адсорбентов с поверхностью частицы. Для этого в рамках данного проекта был разработан программный код, который используя несколько основных подходов в оценке взаимодействия частиц и адсорбентов будет давать информацию о энергии адсорбции различных молекул с частицами различного стехиометрического состава. Данный программный модуль является завершающим этапом поиска частиц с наилучшими каталитическими свойствами. Данный модуль включает в себя расчет сразу нескольких дескрипторов а также возможность напрямую рассчитывать энергию адсорбции различных молекул на всех неэквивалентных участках поверхности частиц. В коде реализована возможность рассчитать энергию взаимодействия атомов и молекул H, O, O<sub>2</sub>, CO, NO, CH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> с поверхностью частицы. Код автоматически генерирует структуры и проводит расчеты энергии взаимодействия в VASP. В качестве основного дескриптора, позволяющего оценивать энергию адсорбции молекул с частицей без проведения квантово-механических расчетов использовался «орбитальное координационное число». Данный дескриптор продемонстрировал свою эффективность [11]. Также реализована возможность расчета дескриптора «обобщенное координационное число» которое намного проще в расчете. Возможность выбора дескриптора реализована в коде и выбирается пользователем программного комплекса USPEX на начальном этапе моделирования.

1. Lyakhov A.O. et al. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comput. Phys. Commun.* 2013. Vol. 184. P. 1172–1182.

2. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why // *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44. P. 227–237.

3. Oganov A.R. et al. Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials // *Rev Miner. Geochem.* 2010. P. 271–298.

4. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys Rev.* 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.

5. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys Rev. 1965. Vol. 140, № 4. P. A1133–A1138.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys Rev Lett. 1997. Vol. 78, № 7. P. 1396–1396.
7. Paier J. et al. The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional applied to the G2-1 test set using a planewave basis set // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122, № 23. P. 234102.
8. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
9. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 558–561.
10. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 14251–14269.
11. Ma X., Xin H. Orbitalwise coordination number for predicting adsorption properties of metal nanocatalysts // Physical review letters. – 2017. – Т. 118. – №. 3. – С. 036101.

#### 4. Полученные результаты

### 1 Поиск новых кластерных структур металлов Pt, Au используя метод USPEX

С использованием программного пакета USPEX был проведен поиск наиболее стабильных нанокластеров Au и Pt размером от 2 до 80 атомов. Для оптимизации структуры сгенерированных генераторами USPEX использовался программный пакет Lammmps. Для описания межатомного взаимодействия применялись межатомные потенциалы EAM и Gupta, данные потенциалы хорошо описывают взаимодействия между атомами металлов, которые изучались в данном проекте. На рисунке 1.1 представлена зависимость потенциальной энергии в расчете на один атом от размера нанокластера. Увеличение количества атомов в нанокластере

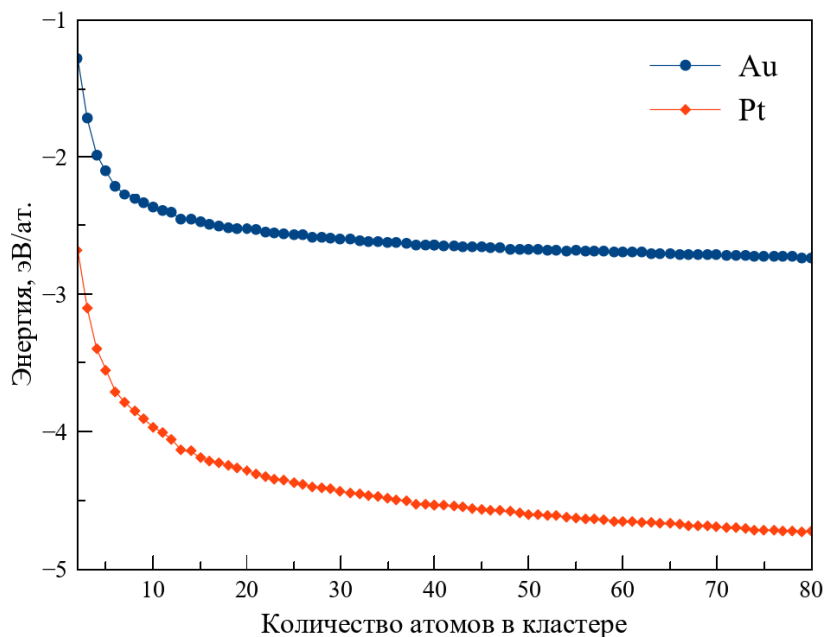


Рисунок 1.1. Зависимость энергии нанокластеров Au и Pt от количества атомов приводит к уменьшению данной энергии. На рисунке 1.2 представлены структуры кластеров Au и Pt размером от 3 до 80 атомов, полученные в рамках реализации проекта. Хорошо видно, что

при малых размерах нанокластеров, наиболее выгодными являются икосаэдрические структуры. При размерах больше примерно 50 атомов наиболее выгодными становятся ГЦК структуры нанокластеров.

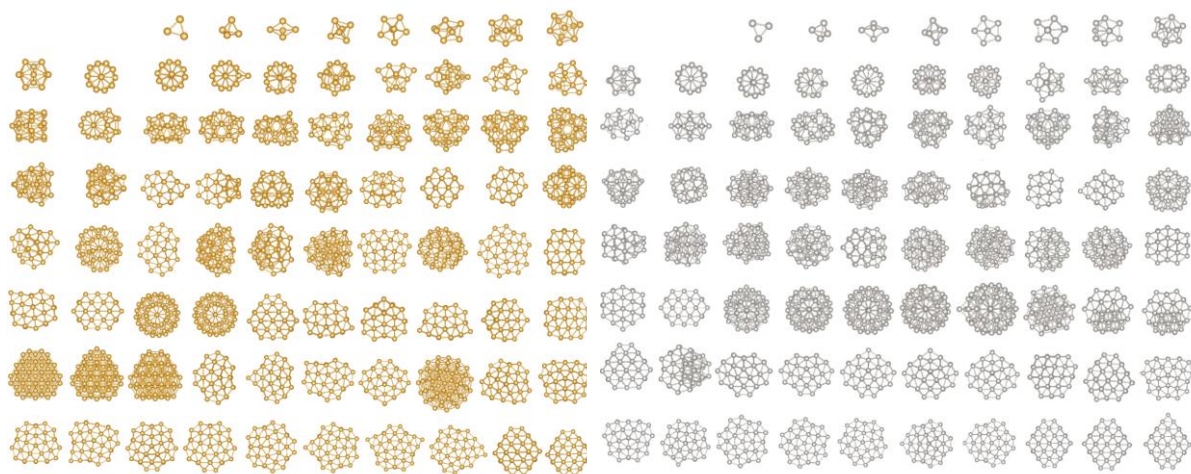


Рисунок 1.2. Структуры кластеров Au и Pt размером от 3 до 80 атомов, предсказанные методом USPEX.

В ходе данной работы был настроен интерфейс работы USPEX с LAMMPS. LAMMPS – код для моделирования атомных систем, позволяющий использовать большее количество межатомных потенциалов взаимодействия (в данной работе был использован потенциалы EAM и Gupta). Была проведена глобальная оптимизация различных металлических кластеров  $Pt_n$ ,  $Au_n$  ( $2 \leq n \leq 80$ ). Полученные результаты полностью совпадают с литературными данными, что подтверждает эффективность использованного алгоритма глобальной оптимизации структур металлических кластеров в широком диапазоне составов. Среди полученных результатов были найдены структуры кластеров ( $Au_{33}$ ,  $Au_{49}$ ,  $Au_{50}$ ,  $Au_{55}$ ,  $Au_{56}$ ), которые оказались энергетически выгоднее по сравнению с найденными ранее частиц.

## 2 Разработка программного кода расчета каталитических свойств наночастиц

Координационные числа используются в катализе как первое приближение для описания электронной среды в которой находится атом. Для ГЦК-кристалла максимальная скоординированные атомы находятся в объеме наночастицы и имеют двенадцать ближайших соседей ( $cn=12$ ). Координационные числа ниже двенадцати типичны для поверхностей и соответствуют атомам с тенденцией к образованию новых связей, что является целью катализа (рисунок 2.1). Следовательно, поиск наименее скоординированных чисел на поверхности наночастиц позволит оценить возможные места адсорбции адатомов и определить наиболее благоприятные позиции.

Используя язык программирования python 3.0 разработан программный код, рассчитывающий координационное число и обобщенное координационное число каждого атома нанокластера.

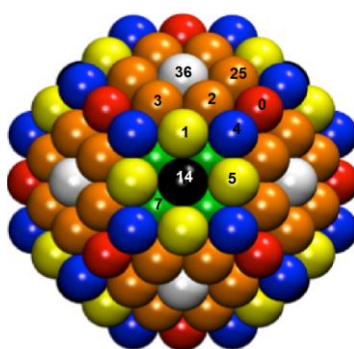


Рисунок 2.1. Нанокластер имеющий ГЦК структуру и состоящий из 201 атома.

В качестве тестовой модели был рассмотрен идеальный кластера Pt<sub>201</sub>. На рисунке 2.1 показана модель данного кластера, где разными цветами указаны атомы, имеющие разные координационные числа (пояснение приведены в таблице 1).

Обобщенное координационное число было рассчитывалось по следующей формуле

$$\overline{CN}(i) = \sum_{j=1}^{n_i} \frac{cn(j)n_j}{cn_{\max}}, \quad (1)$$

где  $cn(j)$  – координационное число ближайшего атома,  $n_j$  – количество атомов с координационным числом  $cn(j)$ ,  $cn_{\max}$  – нормирующий множитель, для плоскости (111)  $cn_{\max} = 22$ , для плоскости (100)  $cn_{\max} = 26$ .

Результаты расчета координационного числа и обобщенного координационного числа для разных уникальных поверхностных атомов приведены в таблице 1.

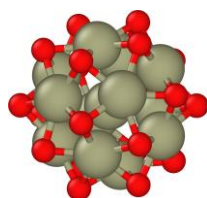


Таблица 1. Рассчитанные координационные числа атомов  $ci$  и обобщенное координационное число  $CN$ , энергия адсорбции атома  $Ed^*$  для кластера Pt201, \* - отмеченный данные взятые из [1].

Цвет атома	Номер атома	$ci$	$ci^*$	$CN$	$CN^*$	$Ed^* (VASP)$
Зеленый	7	11.99	12	9.83	9.9	-3.16
Белый	36	8.99	9	7.5	7.5	-2.52
Оранжевый	3, 2, 25	8.99	9	6.92	6.92	-2.55
Черный	14	8.00	8	6.33	6.33	-2.34
Желтый	1, 5	7.00	7	5.17	5.17	-2.33
Красный	0	7.00	7	5.0	5	-2.47
Голубой	4	6.00	6	4.25	4.25	-2.36

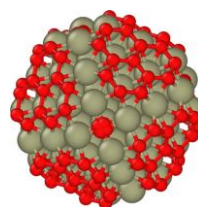
На следующем этапе был разработан программный модуль позволяющий помещать атомы и молекулы адсорбент на поверхности наночастиц. В модуле реализован интерфейс посадки как отдельных атомов, так и молекулами O<sub>2</sub>, CO, NO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>. Программный модуль путем полного перебора рассчитывает все возможные положения на поверхности наночастицы и помещает туда адсорбент на заданном расстоянии, затем формирует задание для расчета энергии структуры в программном пакете VASP. Кроме того в программном модуле реализованна возможность расчета координационного числа и обобщенного координационного числа, как для поверхностных атомов, так и для пустот (лунок) образованных тремя (четырьмя) атомами металла. На рисунке 2.2 показан результат работы программного модуля например кластеров Pt, полученных в программном пакете USPEX, содержащих 13 и 79 атомов. На поверхности кластера Pt13 имеется 30 возможных положений атома кислорода, представляющих собой «пустоты» из трех атомов (см. рисунок 1а.), при расчете среднего координационного числа было показано, что для всех рассматриваемых позиций оно равно  $CN=3.5$ , таким образом достаточно рассчитать энергию адсорбции в одном положении, чтобы оценить каталитическую активность для атомарного кислорода на данном кластере.

а) Pt13



в) Pt13

б) Pt79



г) Pt79



Рисунок 2.2 Результат работы программного модуля, позиции предполагаемой адсорбции атома О на поверхности нанокластера Pt (адсорбция в полость), А) – все возможные позиции на поверхности икосаэдрического кластер состоящий из 13 атомов (Pt13), Б) – все возможные позиции на поверхности ГЦК кластера состоящего из 79 атомов (Pt79), В, Г) – позиции адсорбента в неэквивалентные интерфейсы на поверхности нанокластера Pt13 и Pt79 отличающиеся различным координационным числом.

Для кластера Pt79 общее количество возможных позиций атома кислорода составляет 128 (см. рисунок 2.2.б). При расчете среднего координационного числа для данных позиций было показано, что имеется 5 возможных вариантов, которые продемонстрированы на рисунке 2.2.д. В таблице 2 приведены численные значения среднего координационного числа неэквивалентных “пустот” для кластера Pt79.

Таблица 2. Среднее обобщенное координационное число для позиции "полость" на поверхности кластера платины (Pt79)

CN
4.94
5.25
5.72
6.11
6.67

В качестве результатов работы программного модуля на рисунке 2.3 показаны различные начальные положения молекулы CO и CH<sub>3</sub> на кластерах Pt.

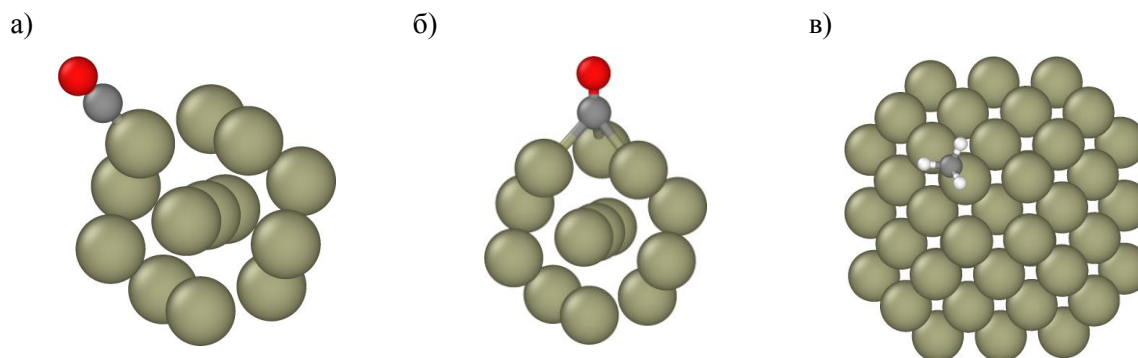


Рисунок 2.3. Результат работы программного модуля, адсорбция молекулы CO а,б и молекулы СН<sub>3</sub> в положение на атоме (top) и в положении “полость” (hollow) на кластере Pt<sub>13</sub> и Pt<sub>79</sub>.

Таким образом, разработанный программный модуль позволяет производить расчет координационных чисел и обобщенных координационных чисел, для всех атомов нанокластера. Значения координационных чисел позволяют определять уникальные поверхностные атомы и именно для этих позиций производить расчет энергии адсорбции. Кроме того, в данном модуле реализована функция определяющая неэквивалентные позиции на вершинах атомов (top) и на полостях (hollow) образованных либо тремя, либо четырьмя атомами металла. С небольшой доработкой возможно включения интерфейсов адсорбции образованных двумя атомами (bridge). При теоретическом поиске перспективных катализаторов построенных на основе наночастиц применение данного программного модуля может существенно повысить производительность получения конечных результатов.

### 3 Апробация разработанного кода на полученных наночастицах Pt и Au.

#### Оценка эффективности работы дескрипторов

В качестве апробации программного кода были рассмотрены наночастицы ГЦК металлов Ag, Cu, Pd содержащие 79 атомов. Данные частицы имеют диаметр порядка 1 нм и широко применяются в катализе. С помощью разработанного программного модуля были рассчитаны все неэквивалентные позиции на поверхности нанокластеров Ag, Cu, Pd, и проводился расчет энергии адсорбции атомарного кислорода. Для сайтов на которых адсорбировался кислород были рассчитаны два дескриптора оценки каталитической активности нанокластеров. Это обобщенные координационные числа CN и значение *d-band center*.

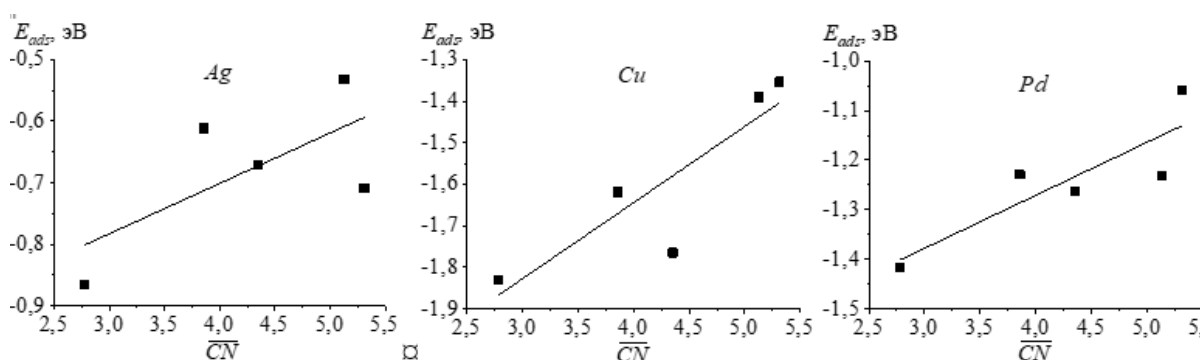


Рисунок 3.1. Энергия адсорбции атома кислорода в зависимости от обобщенного координационного числа CN для разных сайтов на поверхности наночастиц Ag, Cu, Pd содержащих 79 атомов.

На рисунке 3.1 и 3.2 показана зависимости энергии адсорбции от обобщенного координационного числа и значения *d-band center*. Хорошо видно, что оба дескриптора могут описывать реакционную способность наночастиц переходных металлов. Однако первый подход, основанный лишь на анализе структуры частицы и расчете CN представляется более предпочтительным, чем расчет *d-band center*, в котором необходимо проводить анализ электронной структуры для понимания химической активности чистых металлов.

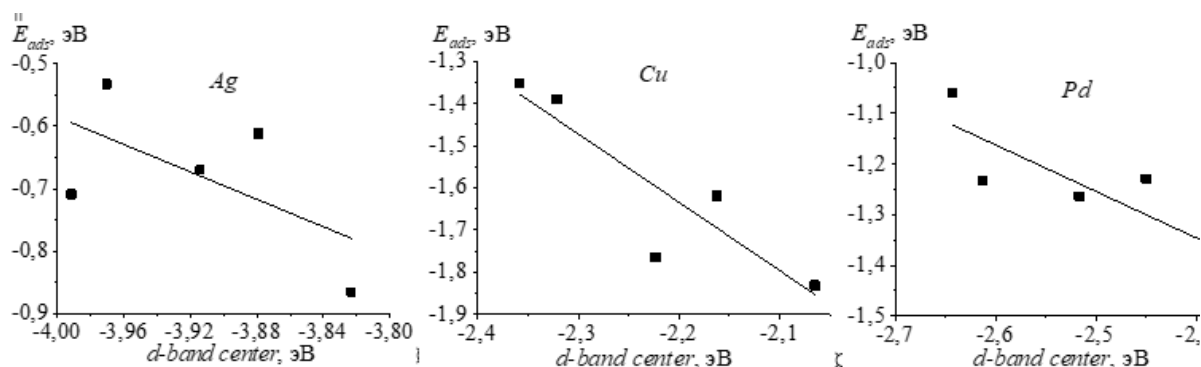


Рисунок 3.2. Энергия адсорбции атома кислорода в зависимости от *d-band center* для разных сайтов на поверхности наночастиц *Ag, Cu, Pd* содержащих 79 атомов

Разработанный программный модуль был апробирован при изучении каталитических свойств нанокластеров на основе Au. В частности, были рассмотрены нанокластеры биметаллического сплава AuCu, различного размера и различной геометрии. Для анализа электронной структуры и реакционной способности данных нанокластеров, была проведена начальная оптимизация геометрии структуры отдельных нанокластеров с использованием теория функционала плотности (DFT). В рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) использовался пересмотренный функционал Perdew-Burke-Erzenhof (рPBE). Ион-электронное взаимодействие описывалось расширенным метод плоских волн (PAW), энергия отсечки которого была установлена на 480 эВ. Занятости орбит были размыты с помощью метод Метфесселя–Пакстона первого порядка с шириной размытия 0,05 эВ. Использовались поправки Гримме (DFT-D3) для учета дисперсионной Ван-дер-Ваальсовой интерференции. Локальная оптимизация геометрии кластера проводилась до тех пор, пока максимальная сила, действующая на каждый атом, не становилась менее 0,03 эВ/Å. Переходные состояния окисления CO были рассчитаны с помощью метода эластичной ленты (CI-NEB). Нанокластеры помещались в ячейку моделирования с вакуум не менее 10 Å. Расчеты проводились в программном пакете VASP. Результат расчеты были обработаны и визуализированы с помощью (OVITO) [77] и VESTA. Энергии адсорбции молекул CO и атомов O рассчитывалась по формулам (1-2).

$$E_{\text{ads}}[\text{CO}] = E[\text{CO/Cu}_x\text{Au}_y] - E[\text{CO}] - E[\text{Cu}_x\text{Au}_y], \quad (1)$$

$$E_{\text{ads}}[\text{O}] = E[\text{O/Cu}_x\text{Au}_y] - E[\text{O}_2]/2 - E[\text{Cu}_x\text{Au}_y], \quad (2)$$

где  $E[\text{CO/Cu}_x\text{Au}_y]$  и  $E[\text{O/Cu}_x\text{Au}_y]$  — энергии адсорбционных комплексов CO и O на нанокластерах  $\text{Cu}_x\text{Au}_y$ ,  $E[\text{CO}]$ ,  $E[\text{O}_2]$  и  $E[\text{Cu}_x\text{Au}_y]$  — энергии газо-фазовых молекулы CO и O<sub>2</sub> и рассматриваемых нанокластеров  $\text{Cu}_x\text{Au}_y$  соответственно.

Применение большинства катализаторов окисления CO осложняется их легким отравлением CO, которое дезактивирует их при комнатной и умеренной температурах. Отравление CO происходит из-за недостаточного покрытия поверхности O, вызванного конкурентной адсорбцией молекул кислорода и CO на поверхности катализатора, которая определяется разницей их энергии адсорбции. Таким образом, сила связывания катализатора с CO и кислородом важна для описания кинетики окисления CO. Были рассмотрены кластеры  $\text{Cu}_{34}\text{Au}_4$  с ГЦК-структурой, а также икосаэдрические кластеры  $\text{Cu}_{50}\text{Au}_6$  и аморфные кластеры  $\text{Cu}_{56}\text{Au}_7$ . Отметим, что все эти кластеры состоят примерно из 11 % Au. Рассмотренные кластеры  $\text{Cu}_{50}\text{Au}_6$  и  $\text{Cu}_{56}\text{Au}_7$  также имеют очень близкие размеры — 1 нм, что позволяет напрямую сравнивать их свойства, тогда как кластер  $\text{Cu}_{34}\text{Au}_4$  немного меньше — 0,8 нм.

Используя разработанный программный модуль были получены начальные структуры нанокластеров с адсорбантом для всех неэквивалентных позиций на поверхности нанокластеров.

Рассматривалась адсорбция непосредственно к поверхности атома, и адсорбция в полость образованная группой атомов. Энергии связи атомов О и молекул СО с различными участками (интерфейсами) этих кластеров представлены на рисунке 3.3. Результаты расчетов показали, что смешанные Cu-Au позиции адсорбции связывают О и СО менее сильно, чем позиции, состоящие только из атомов Cu.

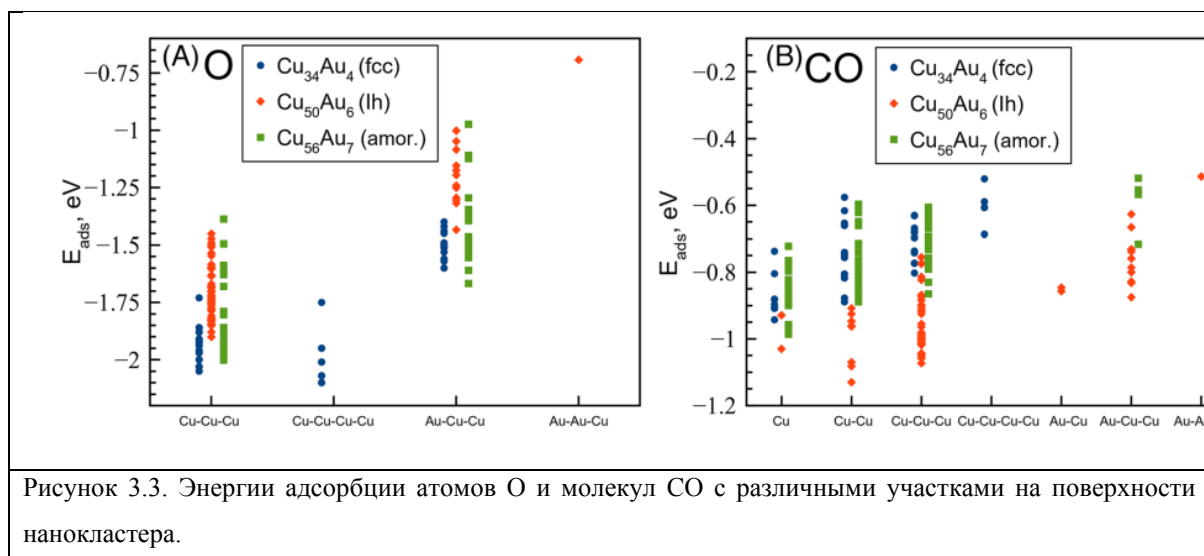


Рисунок 3.3. Энергии адсорбции атомов О и молекул СО с различными участками на поверхности нанокластера.

Более интересна зависимость рассчитанных энергий адсорбции от структуры рассматриваемых нанокластеров. Например, кластеры  $\text{Cu}_{34}\text{Au}_4$  с ГЦК-структурой имеют сайты связывания  $\text{Cu}_3$  с самым сильным связыванием О, тогда как связывание О со смешанными сайтами  $\text{Au}_1\text{Cu}_2$  считается самым сильным в аморфном кластере  $\text{Cu}_{56}\text{Au}_7$ . В свою очередь, икосаэдрический  $\text{Cu}_{56}\text{Au}_7$  кластер не имеет поверхностных участков с сильными энергиями связи О. Тем не менее, последний кластер обнажает места наиболее прочного связывания молекул СО, которые предпочитают адсорбироваться на мостиках  $\text{Cu}_2$  на этих кластерах. Хотя расчетные энергии связи молекул СО на аморфном  $\text{Cu}_{56}\text{Au}_7$  и ГЦК  $\text{Cu}_{34}\text{Au}_4$  близки, можно заметить, что только первые могут адсорбировать СО на смешанных центрах  $\text{Au}_1\text{Cu}_2$ , тогда как только последние могут предоставлять центры  $\text{Cu}_4$  для адсорбции СО. Чтобы лучше понять влияние структуры и состава нанокластеров Cu-Au на их реакцию способность, были рассчитаны энергии адсорбции СО и О на ГЦК, икосаэдрических и аморфных кластерах с измененным составом и распределением элементов (рисунок 3.4). А именно, мы рассматривали эти кластеры с чисто Cu или чисто Au составами, а также со структурами ядро-оболочка  $\text{Cu}@Au$  и  $\text{Au}@Cu$ . Отметим, что рассмотренные ГЦК-, икосаэдрический и аморфный кластеры содержат на своей поверхности 84%, 77% и 76% атомов соответственно, что повлияло на состав кластеров со структурой ядро-оболочка.

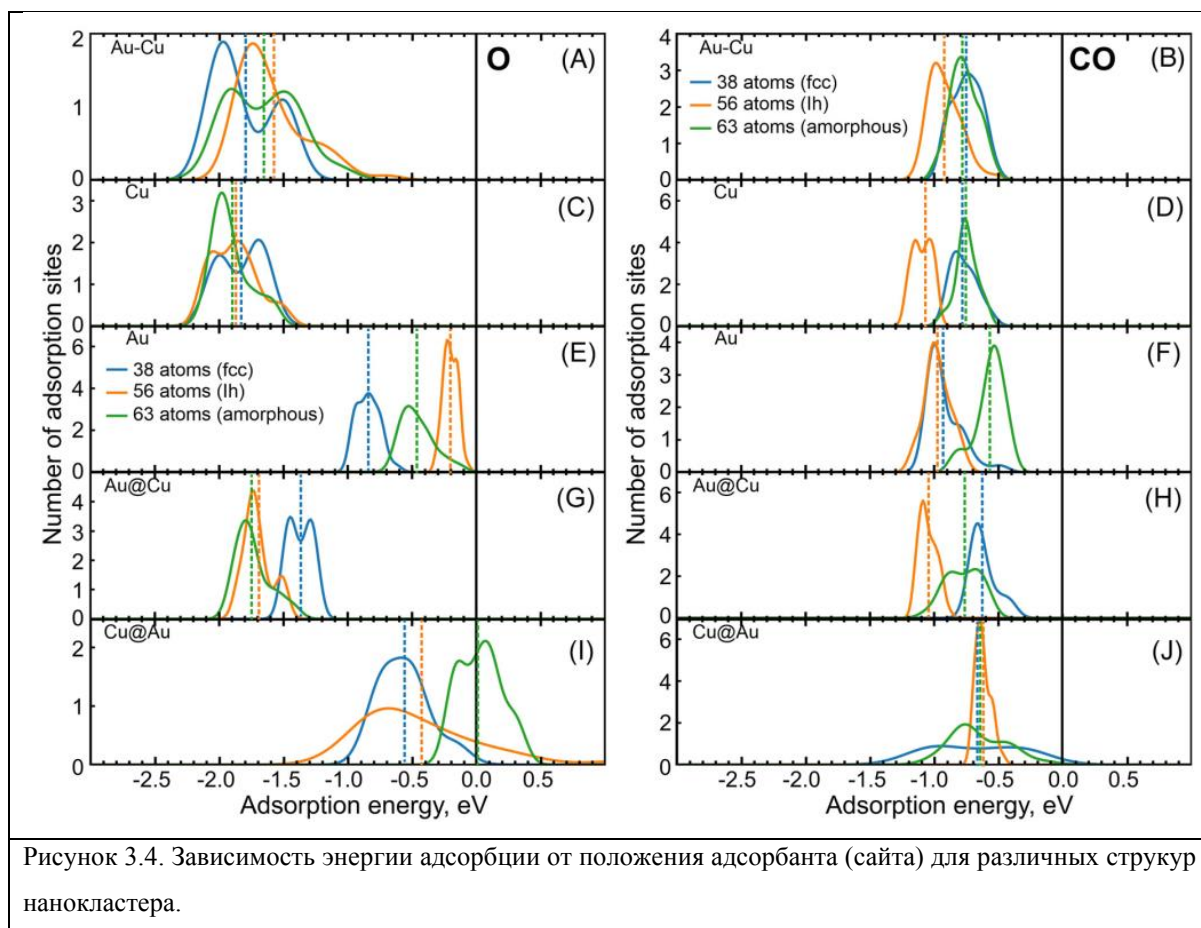


Рисунок 3.4. Зависимость энергии адсорбции от положения адсорбента (сайта) для различных структур нанокластера.

Наши результаты показывают, что энергии связи O на кластерах CuAu, аналогичны энергиям связи O, рассчитанным на нанокластерах из чистого Cu или структуры Au@Cu, хотя распределение энергий связи значительно шире для первого нанокластера.

В качестве второго дескриптора оценки каталитической активности, были рассчитаны энергии *d-band center* для различных кластерных структур ГЦК, икосаэдрическая, аморфная. Результаты представлены на рисунке 3.5. В целом наши результаты показывают, что энергии связи атомов O и молекулы CO с кластерами Cu-Au становятся менее экзотермическими с увеличением глубины их *d-зон* ниже уровня Ферми, что хорошо согласуется с тенденциями предыдущих исследований. Однако различия между энергиями связи атомов O с икосаэдрическими Cu<sub>50</sub>Au<sub>6</sub> и другими кластерами гораздо меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из различий между соответствующими центрами *d-зон* адсорбционных центров.

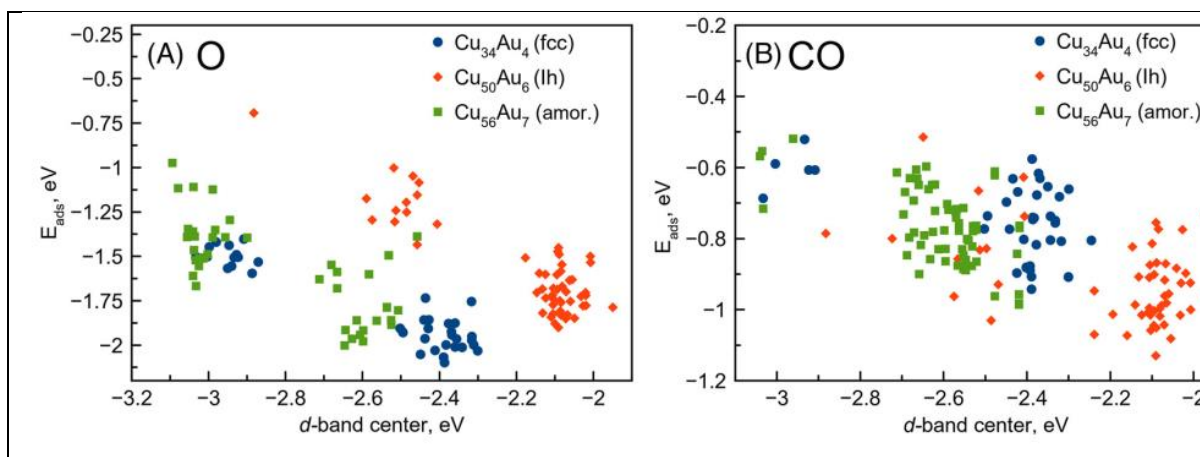


Рисунок 3.5. Зависимость энергии адсорбции от энергии *d-band center*, для кластеров различной структуры.

Отметим, что рассматриваемый Cu<sub>50</sub>Au<sub>6</sub> — не единственный икосаэдрический кластер с менее отрицательным положением центра *d*-зоны. Более того, энергии связи CO на Cu<sub>56</sub>Au<sub>7</sub> практически такие же, как и на ГЦК-кластерах Cu<sub>34</sub>Au<sub>4</sub>, несмотря на заметный сдвиг в положении их центров *d*-полос. Таким образом, расчет структуры кластеров вносит существенные отклонения в хорошо установленную корреляцию между адсорбционными свойствами центров и положением их центров *d*-полос, которая широко используется для рационального конструирования и анализа гетерогенных структур.

Таким образом, с использованием разработанного программного модуля были рассчитаны все возможные позиции адсорбантов на поверхности заданных нанокластерах. Произведен расчет энергии адсорбции O и молекулы CO, для нанокластеров CuAu следующего строения: ГЦК, икосаэдр, аморфная структура. Исследовались такие дескрипторы, как значение *d*-band center, средний заряд сайта. Показано, что структура нанокластеров вносит существенные отклонения в хорошо установленную корреляцию между адсорбционными свойствами и положением их центров *d*-полос, которая широко используется для рационального конструирования и анализа гетерогенных катализаторов.



#### 4 Поиск новых кластерных структур сплавов металлов PtM (M-Au, Ag, Cu, Pd) используя метод USPEX

Для поиска биметаллических частиц PtM (M-Au, Ag) с использованием метода USPEX [3] для оптимизации структур применялись как методы DFT, так и методы молекулярной динамики в программных пакетах VASP и Lammmps [5] соответственно. Были рассмотрены размеры наночастиц от 2 до 80 атомов. Использовался эволюционный алгоритм поиска, реализованный в программном пакете USPEX. Шаг поиска структур составлял 5 атомов. Для каждого набора размеров было рассчитано 100 эволюционных поколений. В результате для каждого сплава получено по 1600 структур, каждая из которых является наиболее стабильной в своем размере. На основе этих данных были построены карты стабильности в выбранном диапазоне размеров, которые по энтальпии образования кластера позволяют оценить наиболее стабильные структуры, которые следует ожидать в экспериментальных работах.

Для системы PtAu поиск производился с оптимизацией геометрии как квантово-механическими методами (DFT) в программном пакете VASP, так и методами молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS. В случае DFT оптимизации были рассмотрены кластеры размером до 40 атомов. На рис. 1 представлена карта стабильности полученных кластеров и структуры имеющие наименьшую энергию образования. По полученным результатам можно сделать вывод, что кластеры системы PtAu стремятся к образованию ядро-оболочечных структур [6, 7], то есть атомы Pt образуют между собой ядро, а атомы Au располагаются на поверхности кластера. Из анализа наиболее энергетически выгодных структур, показанных на рисунке 4.1, можно сделать вывод, что атомы Au располагаются симметрично по поверхности нанокластера, образуя как правило, несколько связей с атомами Pt. Что, по нашему мнению, подтверждает тенденцию к образованию ядро-оболочечных частиц, в отличии от янус-частиц, где должна происходить сегрегация фаз [8]. На рисунке 4.1 стрелками показаны нанокластеры имеющие наибольшую стабильность в данной системе размеров. К данным кластерам можно отнести следующие структуры Pt11Au3, Pt15Au6, Pt12Au8, Pt10Au7. В данных структурах явно прослеживается тенденция к преобладанию атомов Pt внутри нанокластере, а атомов Au на поверхности.

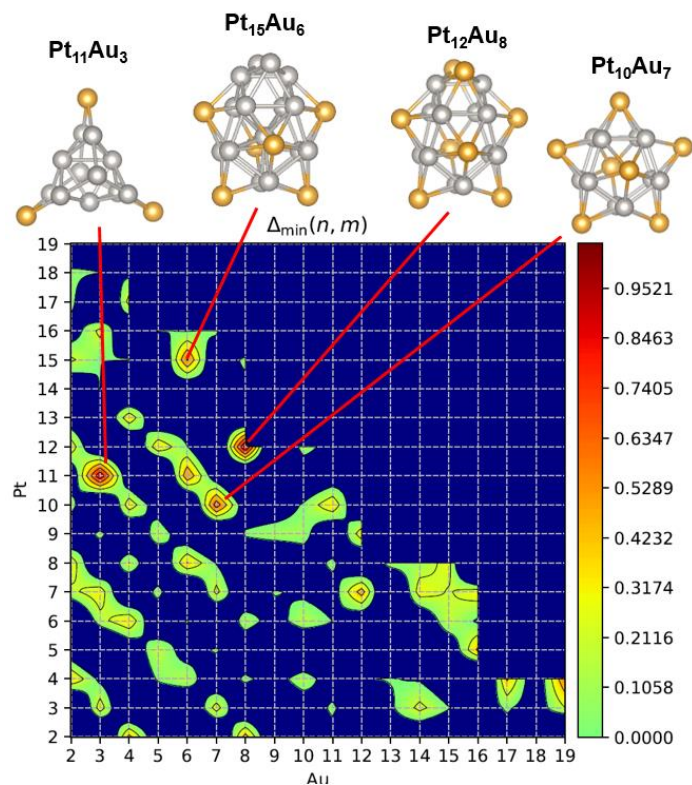


Рисунок 4.1. Карта стабильности нанокластеров сплава PtAu рассчитанных с использованием DFT оптимизации,  $n$ ,  $m$  – количество атомов Pt, Au в нанокластере.

Для системы PtAu глобальный поиск кластерных структур, также был выполнен с оптимизацией геометрии методами молекулярной динамики в программном пакете USPEX, были подробно рассмотрены системы размером до 80 атомов. В качестве межатомного потенциала использовался потенциал Gupta. На рисунке 4.2 представлена карта стабильности полученных кластеров PtAu в рамках данного подхода. Сравнение карт стабильности, полученных в рамках DFT и молекулярно-динамических методов, показывает довольно хорошее согласие полученных результатов. Использование менее ресурсоемких методов (молекулярная динамика) позволило рассмотреть системы большего размера, что позволило оценить влияние размера нанокластера на его состав. Было показано, что с увеличением размера тенденция к образованию ядро-оболочечных частиц [6, 7] в системе PtAu сохраняется.

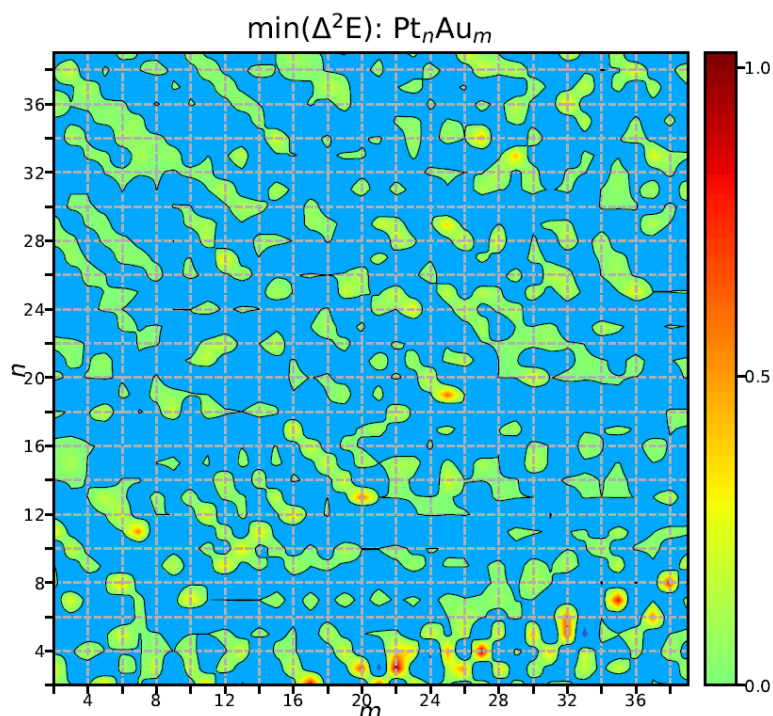


Рисунок 4.2. Карта стабильности нанокластеров системы PtAu полученная в рамках оптимизации молекулярно-динамическими методами,  $n$ ,  $m$  – количество атомов Pt, Au в нанокластере.

Для системы PtAg были рассчитаны карты стабильности нанокластеров размером до 80 атомов. В качестве методов оптимизации использовали метод молекулярной динамики. На рисунке 4.3 представлена карта стабильности системы PtAg и наиболее энергетически выгодные нанокластерные структуры. Особенность данной системы является явная тенденция к сегрегации атомов Ag на поверхности нанокластера. Отметим, что даже в случае икосаэдрических структур, близких к аморфным, атомы Ag располагались симметрично атомам Pt, образуя единый нанокластер.

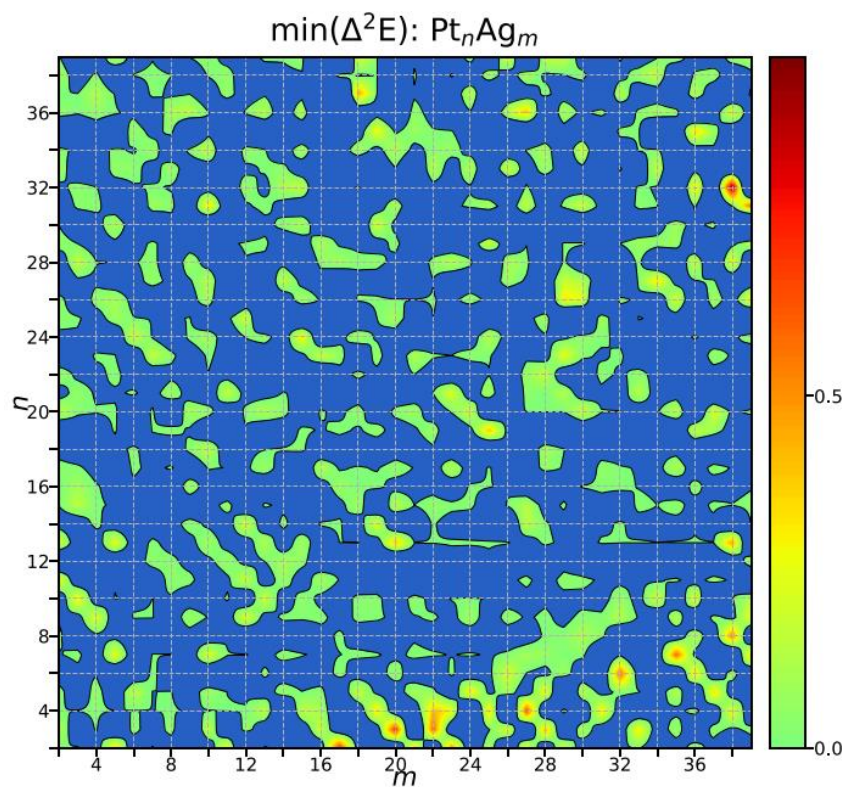


Рисунок 4.3. Карта стабильности нанокластеров системы PtAg полученная в рамках оптимизации молекулярно-динамическими методами,  $n$ ,  $m$  – количество атомов Pt, Ag в нанокластере.

Для биметаллического сплава PtCu был произведен поиск методом глобальной оптимизации в программном пакете USPEX. Оптимизация проводилась молекулярно-динамическими методами с использованием потенциала Gupta. На рисунке 4.4 представлена энергетическая карта стабильности полученных нанокластеров сплава PtCu.

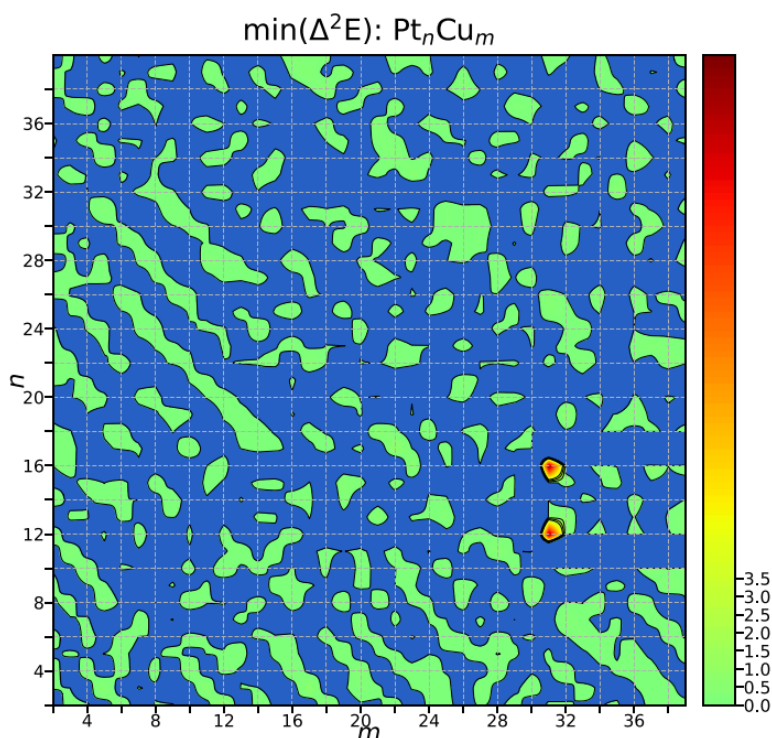


Рисунок 4.4. Карта стабильности нанокластеров системы PtCu полученная в рамках оптимизации молекулярно-динамическими методами,  $n$ ,  $m$  – количество атомов Pt, Cu в нанокластере.

Таким образом, в ходе данного проекта были рассмотрены системы биметаллических сплавов PtAu, PtAg, PtCu, PtPd. Используя метод эволюционного поиска в программном пакете USPEX были найдены стабильные кластерные структуры для рассмотренных систем сплавов. На основе полученных данных были построены карты стабильности кластеров для рассмотренных систем размером от 2 до 80 атомом включительно. Для системы PtAu найдена тенденция к образованию кластеров, в которых атомы Au встраиваются в кластер преимущественно на поверхности, образуя несколько связей с атомами Pt. Для системы PtAg явно прослеживается тенденция к образованию ядро-оболочечных частиц, где ядро кластера представлена атомами Pt, а оболочка формируется из атомов Au.

1. Chaturvedi S., Dave P.N., Shah N.K. Applications of nano-catalyst in new era // J. Saudi Chem. Soc. – 2012. – V. 16. – №3. – P. 307-325.
2. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. / H. Häkkinen, R.N. Barnett, Uzi Landman e.a. // ACS Catalysis. – 1999. – V. 103. – P. 9573-9578.
3. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 2006. Vol. 124, № 24. P. 244704.
4. Lepeshkin S.V. et al. Method for Simultaneous Prediction of Atomic Structure and Stability of Nanoclusters in a Wide Area of Compositions // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2019. Vol. 10, № 1. P. 102–106.
5. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for shot-range molecular dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. – 1995. – V. 117. – I. 1. – P. 1-19.
6. Zeng, H. Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles / H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu // Applied physics letters. – 2004. – V. 85. – №. 5. – P. 792-794.

7. Wang, J. Geometrical Effects on Sintering Dynamics of Cu–Ag Core–Shell Nanoparticles / J. Wang, S. Shin, A. Hu //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Т. 120. – №. 31. – С. 17791-17800.
8. Li X. et al. Preparation and application of Janus nanoparticles: Recent development and prospects //Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – Т. 454. – С. 214318.

#### **6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы**

Большая часть выполненных работ была проведена с использованием пакета для молекулярнодинамических исследований LAMMPS, который позволяет эффективно использовать многопроцессорные вычисления, в том числе технологию GPU. В частности, проведение численного моделирования методом молекулярной динамики на обычных рабочих станциях является трудновыполнимой задачей вследствие большого времени счета. Поэтому использование кластера является определяющим для успешного достижения поставленных целей.

#### **7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

1. Leybo D. et al. Ball-Milled Processed, Selective Fe/h-BN Nanocatalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation //ACS Applied Nano Materials. – 2022. – Т. 5. – №. 11. – С. 16475-16488. (WoS, IF-6.14)
2. Sukhanova E. V. et al. Hydrogen production from H<sub>2</sub>S on metal-doped FeS Mackinawite monolayer via DFT calculations //Applied Surface Science. – 2023. – Т. 609. – С. 155322. (WoS, IF-7.3)
3. Chepkasov I. V. et al. Cu–Au nanoparticles produced by the aggregation of gas-phase metal atoms for CO oxidation //Aggregate. – 2022. – С. e273. (WoS)
4. Manakhov A. M. et al. Biodegradable Nanohybrid Materials as Candidates for Self-Sanitizing Filters Aimed at Protection from SARS-CoV-2 in Public Areas //Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 4. – С. 1333. (WoS, IF-4.9)
5. Manakhov A. M. et al. Electrospun biodegradable nanofibers coated homogenously by Cu magnetron sputtering exhibit fast ion release. Computational and experimental study //Membranes. – 2021. – Т. 11. – №. 12. – С. 965. (WoS, IF-4.5)
6. Chepkasov I. V. et al. Computational Design of Gas Sensors Based on V<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Monolayer //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. 774. (WoS, IF-5.7)