



УДК 541.138.2:546.59

Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IV группы из водных растворов

Нечаев И.В., Введенский А.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Изучено взаимодействие гидроксид-иона с (001), (011) и (111) гранями Cu, Ag и Au в газовой фазе и бесконечно разбавленном водном растворе в рамках теории функционала плотности (DFT B3LYP). Адсорбционные поверхности моделировались n -атомными кластерами ($n = 10-18$), наличие растворителя учитывалось в рамках комбинированной молекулярно-континуальной модели, при этом влияние полярного диэлектрического окружения описывалось с помощью модели самосогласованного реактивного поля растворителя – COSMO. Установлены состав и структура гидратированного аниона OH^- , а также рассчитана его энергия гидратации, неплохо согласующаяся с экспериментальными данными. Выявлен относительный вклад природы металла, ориентации кристаллической грани и адсорбционного положения в формировании адсорбционных характеристик, рассчитаны геометрические параметры хемосорбционной связи и степень частичного переноса заряда. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что адсорбционное положение *on top*, которое в случае газофазной адсорбции является наименее энергетически выгодным, в водном растворе оказывается преимущественным, что объясняется повышенной устойчивостью адсорбционного комплекса для *on top*-позиции

Ключевые слова: хемосорбция, гидроксид-ион, гидрофильность, квантово-химическое моделирование.

The interaction of hydroxide ion with (001), (011) and (111) faces of Cu, Ag and Au in gas-phase and diluted water solution was studied in the framework of the density functional theory (B3LYP). Adsorption surfaces were modeled as n -atomic clusters ($n = 10-18$), solvent presence was taken into account with combined molecular-continuum model and polar dielectric environment effects were described with self-consistent reaction field model (COSMO). Structure of hydrated OH^- was optimized and its adsorption energy was calculated. The role of metal nature, face orientation and adsorption position in OH^- -metal bond formation was established. Geometrical parameters of adsorption bond and charge transfer values were calculated. Results indicated that *on top* position which in gas-phase is less stable becomes preferable in water solution. This can be explained with high stability of adsorption complex for *on top* position

Введение

Процесс адсорбции гидроксид-иона на металлических поверхностях представляет интерес для исследователей, поскольку этот ион принимает активное участие в реакциях, протекающих в топливных элементах [1], восстановлении кислорода [2], а также электроокислении молекулярного водорода [3] и

органических молекул [4]. Процесс адсорбции OH^- и OH^\cdot на различных электродных поверхностях интенсивно изучался электрохимическими и спектроскопическими методами [2-10]. В то же время, этот процесс интенсивно исследовался с помощью методов квантовой химии [11-17], которые позволяют получить информацию о таких адсорбционных характеристиках как зарядовое состояние адсорбата, энергия адсорбции и др., а также позволяют, в определенной степени, смоделировать протекание процесса адсорбции в электрохимических условиях. Поскольку методы *in situ* измерения локальных характеристик адсорбционных слоев пока не развиты, сведения об основных параметрах обменной адсорбции в водных растворах могут быть найдены лишь расчетным путем.

В данной работе проведено сравнительное квантово-химическое исследование процесса адсорбции OH^- из газовой фазы и бесконечно разбавленного водного раствора в *on top* и *hollow* позиции на бездефектных монокристаллических (001), (011) и (111) гранях г.ц.к. решетки Cu, Ag и Au. Задача работы - выявление относительного вклада природы металла, ориентации грани и адсорбционной позиции в формировании хемосорбционной связи, а также установление характера различий в гидрофильности поверхности металлов IV группы.

Модель и методы расчета

Адсорбционная поверхность моделировалась в виде двухслойных кластеров, отражающих особенности расположения атомов на базисных гранях (рис. 1). Межатомные расстояния в кластерах взяты из экспериментальных данных по параметрам г.ц.к. решеток металлов [18] и составляли: $R(\text{Cu-Cu}) = 255.6$ пм, $R(\text{Ag-Ag}) = 288.9$ пм, $R(\text{Au-Au}) = 288.4$ пм. Координаты атомов металла в расчетах не оптимизировали, полагая, что индуцированные адсорбированным анионом эффекты релаксации решетки невелики, и ими можно пренебречь.

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [19, 20] (обменный функционал Бекке-3 в комбинации с нелокальным корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра) с помощью программного пакета Gaussian-03 [21]. Для водорода и кислорода использовали стандартный валентно-расщепленный базисный набор 6-31G(*d,p*) [22]. Основные электроны атомов металлов описывали с помощью псевдопотенциала LanL2MB [23, 24]. Учет полярного диэлектрического окружения проводили в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя с использованием модели COSMO [25]. В рамках этой модели форма диэлектрической полости, образуемой частицей в растворителе, определяется пересечением сфер с радиусами, соответствующими Ван-дер-ваальсовым радиусам атомов, составляющих данную частицу. Эффективный заряд на адсорбате рассчитывали на основе малликеновского анализа заселенностей атомных орбиталей [26]. Поскольку электрический заряд на поверхности металла предполагался отсутствующим, то полученные данные формально относятся к потенциалу нулевого заряда электрода. Все расчеты характеризуют систему при $T = 0$ К.

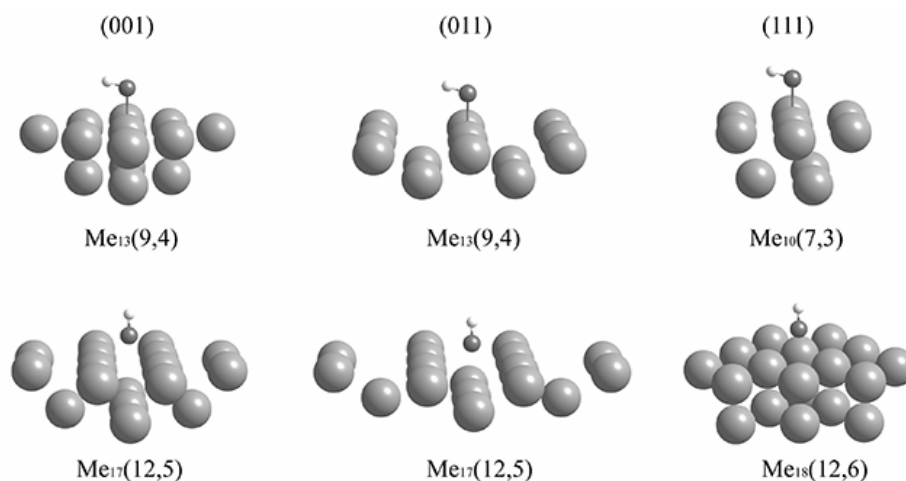


Рис. 1. Кластеры, использованные в расчетах с учетом различий в адсорбционной позиции аниона: вершинной (*on top*) – верхний ряд и луночной (*hollow*) – нижний ряд

Результаты и их обсуждение

Газофазная адсорбция гидроксид-иона

Процесс адсорбции гидроксид-иона из вакуума на поверхность n -атомного кластера можно представить в виде уравнения:



Расчет адсорбционного комплекса $[\text{Me}_n\text{OH}]^-$ проводился с оптимизацией расстояний $R(\text{Me}-\text{O})$, $R(\text{O}-\text{H})$ и угла наклона $\theta(\text{OH})$ между нормалью к поверхности металла и прямой, проходящей через атомы Н и О. Энергия адсорбции рассчитывалась как изменение полной энергии в процессе (1), взятое с обратным знаком.

В табл. 1 приведены рассчитанные адсорбционные характеристики OH^- из газовой фазы. Вне зависимости от кристаллической грани, наибольшей активностью к адсорбции OH^- из газовой фазы проявляет медь, при этом адсорбция в положение *hollow* для меди (как и для серебра) более выгодна.

Таблица 1. Характеристики газофазной адсорбции гидроксид-иона. Данные в скобках получены в [14]

параметр	позиция	Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
E_{ads} , кДж/моль	<i>on top</i>	472.3	463.2	404.9	421.5	412.2	360.2 (322.2)	486.8	460.7	392.2
	<i>hollow</i>	530.1	504.0	486.5	437.2	450.5	439.1 (414.2)	480.7	443.8	440.5
$R(\text{Me}-\text{O})$, пм	<i>on top</i>	186.0	188.4	193.1	210.2	214.1	216.7	209.2	212.6	216.9
	<i>hollow</i>	119.0	100.5	145.6	135.4	105.3	163.6	143.2	122.6	175.6
$R(\text{O}-\text{H})$, пм	<i>on top</i>	96.7	96.5	96.7	96.8	96.7	96.7	96.8	96.8	96.8
	<i>hollow</i>	97.1	97.0	96.9	97.6	97.0	96.8	96.8	97.2	97.1
$\theta(\text{OH})$, град.	<i>on top</i>	68.1	65.1	65.2	70.9	69.6	69.4	74.5	72.5	75.2
	<i>hollow</i>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q(\text{OH})$, ат. ед.	<i>on top</i>	–	–	–	–	–	–0.420	–	–	–
	<i>hollow</i>	0.356	0.419	0.394	0.378	0.432	–	0.289	0.333	0.347
		–	–	–	–	–	–0.362	–	–	–
		0.296	0.312	0.350	0.292	0.348	–	0.280	0.287	0.301

Для (001) и (011) граней золота, напротив, наиболее выгодная адсорбционная позиция – *on top*. Известно, что кристаллические грани различной ориентации имеют разную электрохимическую и адсорбционную активность. Так, (001) грань золота имеет уникальные свойства, проявляя самую высокую активность среди низкоиндексных граней. Кроме того, для этой грани наблюдаются значительные изменения в механизме реакций в зависимости от потенциала [27]. Полученные в данной работе результаты вполне согласуются с имеющимися представлениями о высокой активности (001) поверхности золота: для меди и золота E_{ads} уменьшается в ряду: (001) > (011) > (111), для серебра аналогичная зависимость наблюдается лишь в случае адсорбции в *on top*-позицию. В случае же адсорбции OH^- на серебре в положение *hollow* E_{ads} изменяется: (011) > (111) \approx (001). Как видно из приведенных в табл. 1 данных, структурный фактор (ориентация адсорбционной грани) оказывает не менее существенное влияние на адсорбционные характеристики, чем природа металла. Для меди и серебра адсорбция в трех-, либо четырехкоординированную позицию *hollow* более выгодна, тогда как для золота *on top*-позиция оказывается более предпочтительной (грань (011)) или достаточно близкой в энергетическом отношении с позицией *hollow* (грани (001) и (111)). Полученные в настоящей работе величины E_{ads} для поверхности $\text{Ag}(111)$ качественно согласуются с результатами работы [14], в которой расчеты проводились в рамках теории возмущений Меллера-Плессе (MP2).

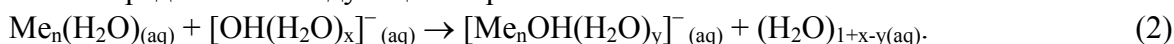
Равновесное расстояние металл-адсорбат $R(\text{Me}-\text{O})$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), рассчитывалось как расстояние между центром атома кислорода и плоскостью, проходящей через центры атомов металла адсорбционной поверхности. Значения $R(\text{Me}-\text{O})$ для серебра и золота достаточно близки, хотя несколько выше, чем в случае адсорбции на меди. Данный результат согласуется с соотношением атомных радиусов исследуемых металлов. Грань (111) характеризуется максимальными значениями длин адсорбционной связи, что согласуется с наименьшими значениями E_{ads} на этой грани. В случае адсорбции в *hollow*-позицию, анион подходит гораздо ближе к поверхности металла, однако в данном случае более короткая адсорбционная связь не всегда означает наиболее выгодную адсорбционную позицию (табл. 1). Для всех металлов рассчитанные расстояния $R(\text{O}-\text{H})$ между центрами атомов O и H в гидроксид-ионе для положения *hollow* оказываются несколько выше, чем для положения *on top*. Из значений угла $\theta(\text{OH})$ следует, что на Cu, Ag и Au гидроксид-ион адсорбируется в положение *hollow* в “вертикальной” ориентации через атом кислорода ($\theta = 0$). В случае адсорбции в положение *on top* OH^- отклоняется от нормали к поверхности металла на угол 65-76°, при этом $\theta(\text{Au}) > \theta(\text{Ag}) > \theta(\text{Cu})$; влияние природы грани здесь практически не ощущается.

Адсорбция гидроксид-иона из вакуума происходит со значительным переносом заряда на металл. При этом значения $Q(\text{OH})$ далеко не всегда коррелируют с энергией адсорбции и длиной связи (табл. 1). Однако во всех случаях величина $Q(\text{OH})$ несколько выше в случае адсорбции в положение *on top* по сравнению с *hollow*. Таким образом, рост степени координации аниона, стимулируя его приближения к поверхности, способствует переносу электронной плотности на металл, как того и следовало ожидать.

Адсорбция гидроксид-иона из водного раствора

Молекулярно-континуальная модель адсорбции. В водной среде адсорбция растворенных веществ принимает конкурентный характер и сопровождается вытеснением одной, либо нескольких молекул растворителя с адсорбционного

центра. В достаточно общем виде адсорбцию гидратированного гидроксид-иона можно представить следующим образом:



Здесь x и y – число молекул воды, соответственно входящих в первую гидратную сферу аниона в объеме раствора и связанных с анионом в адсорбционном комплексе. Приведенная схема предполагает, что как молекула воды, так и гидроксид-ион занимают один адсорбционный центр на поверхности металла, однако уровень координации частицы адсорбата с атомами металла может быть различна в зависимости от рассматриваемой адсорбционной позиции – *on top* или *hollow*. Принимается, кроме того, что удаление молекул воды в элементарном акте адсорбции происходит “одномоментно”, при этом состав и строение металлического кластера не изменяется. Индекс “_(aq)” указывает, что соответствующая частица находится в водной среде. Таким образом, для определения энергии адсорбции гидроксид-иона из водного раствора в соответствии со схемой (1) предварительно следует найти характеристики взаимодействия металла с молекулой воды, установить состав и структуру гидратированного аниона в объеме раствора и на поверхности металлического кластера, а также учесть особенности структурного состояния растворителя. Кроме того, во всех случаях, для более корректного описания процесса, помимо непосредственно участвующих в процессе заместительной адсорбции молекул воды необходимо учесть наличие дальнего диэлектрического окружения. В рамках использованного подхода, каждая из рассматриваемых структур погружается в растворитель с объемной диэлектрической проницаемостью ϵ , принятой равным 78.4, что соответствует объемному значению ϵ для воды. Подобную модель, предложенную в [28], можно назвать молекулярно-континуальной, поскольку молекулы H_2O , участвующие в акте заместительной адсорбции, непосредственно включены в расчетный процесс, а учет дальнейшего полярного диэлектрического окружения осуществляется в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя.

Адсорбция молекулы воды. Взаимодействие воды с поверхностью металлов представляет самостоятельный научный интерес и широко изучается различными экспериментальными методами [29-43]. В зависимости от условий эксперимента, вода образует различные структуры на поверхности – от изолированных мономеров и кластеров до одномерных цепочек и упорядоченных двумерных слоев [31]. Подобные двумерные слои были зафиксированы методом дифракции медленных электронов [32, 33], а отдельные кластеры и момеры – методом сканирующей туннельной микроскопии [34-36]. Теоретические исследования адсорбции молекулы воды на металлах IV группы относятся, в основном, к случаю газофазной адсорбции изолированной молекулы [44-50]. Результаты данных работ качественно согласуются в том, что молекула воды адсорбируется преимущественно в позицию *on top* через атом кислорода, а молекулярная плоскость отклонена от нормали к поверхности металла на 50-65°. В данной работе модель адсорбции молекулы воды на поверхности Cu, Ag и Au представлялась в виде:



т.е. с непосредственным включением в расчет одной молекулы воды. Вначале проводился расчет изменения полной энергии процесса (3) с оптимизацией длин связей $R(\text{Me}-\text{O})$ и $R(\text{O}-\text{H})$, внутримолекулярного угла $\angle\text{НОН}$ и угла $\theta(\text{H}_2\text{O})$ между вектором дипольного момента молекулы воды D и нормалью к поверхности металла (рис. 2) в вакууме. Затем для учета межмолекулярных водородных связей

полученная структура рассчитывалась в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя без дальнейшей оптимизации.

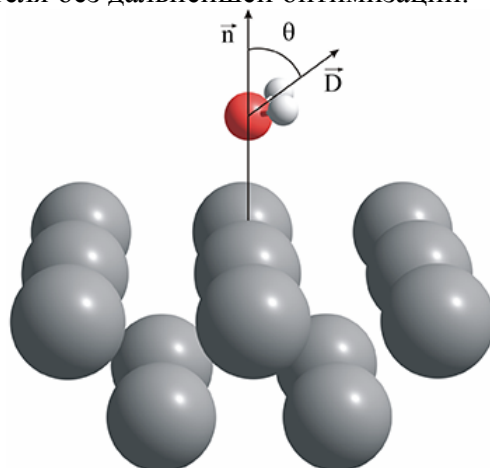


Рис. 2. Адсорбция молекулы воды на поверхности металлов IV группы

Из полученных результатов (табл. 2) можно сделать вывод, что на поверхности исследуемых металлов вода адсорбируется в положение *on top* вне зависимости от ориентации кристаллической грани, при этом молекулярная плоскость отклонена от нормали к поверхности металла на $57-76^\circ$, что согласуется с рядом теоретических и экспериментальных работ. Для энергетически менее выгодной позиции *hollow* для всех металлов характерна “вертикальная” ориентация вектора дипольного момента молекулы воды.

Таблица 2. Характеристики адсорбции молекулы воды

параметр	позиция	Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
E_{ads} , кДж/моль	<i>on top</i>	19.0	55.0	18.8	10.8	30.6	14.4	40.5	31.7	14.0
	<i>hollow</i>	3.4	22.1	9.1	8.5	17.3	6.4	-0.6	15.9	9.6
$R(Me-O)$, пм	<i>on top</i>	231.9	220.0	238.9	268.0	253.0	269.1	249.6	257.8	278.1
	<i>hollow</i>	273.6	209.4	265.2	289.6	224.9	280.0	280.8	228.0	287.9
$R(O-H)$, пм	<i>on top</i>	97.0	96.8	97.0	96.8	96.6	96.8	96.8	96.6	96.7
	<i>hollow</i>	96.8	96.8	96.7	96.7	96.7	96.7	96.7	96.7	96.6
$\angle NOH$, град.	<i>on top</i>	105.6	105.7	105.0	104.9	105.8	104.7	105.7	105.7	104.6
	<i>hollow</i>	104.9	104.7	105.7	104.6	104.5	105.2	104.8	104.6	105.1
$\theta(H_2O)$, град.	<i>on top</i>	65.6	63.1	71.2	69.0	57.9	72.3	65.6	63.3	75.4
	<i>hollow</i>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q(H_2O)$, ат. ед.	<i>on top</i>	0.170	0.179	0.162	0.116	0.129	0.116	0.195	0.156	0.131
	<i>hollow</i>	0.110	0.144	0.124	0.084	0.104	0.100	0.094	0.115	0.101

В работе [40] предложен следующий ряд гидрофильности металлов IV группы: $Cu > Ag > Au$. Данный результат был получен исходя из анализа опытных данных о потенциалах нулевого заряда, емкости плотной части двойного электрического слоя, значениях потенциала десорбции органических молекул и работах выхода электрона. Однако на основании полученных в данной работе результатов достаточно сложно сделать однозначный вывод о соотношении гидрофильности исследуемых металлов, поскольку энергия адсорбции достаточно сильно зависит от ориентации кристаллической грани. Более того, структурный фактор в данном случае играет более существенную роль, чем природа металла. В частности, для меди и серебра поверхность (011) является более активной, и энергия адсорбции воды на ней выше, чем на гранях (001) и (111). Для серебра этот вывод

подтверждается результатами электрохимических исследований [51, 52]. Для золота вновь проявляются уникальные свойства грани (001), адсорбция молекулы воды на которой более предпочтительна, а потому ряд гидрофильности в случае этой монокристаллической грани иной: $\text{Au}(001) > \text{Cu}(001) > \text{Ag}(001)$. Заметим, что все это относится лишь к случаю адсорбции в более выгодную *on top*-позицию.

Интересно отметить тот факт, что длина адсорбционной связи $R(\text{Me}-\text{O})$ на гранях (001) и (111) для положения *hollow* заметно выше, чем для положения *on top*, хотя на грани (011) напротив, несколько ниже. Внутримолекулярный угол $\angle\text{НОН}$, как и длина связи $\text{O}-\text{H}$ адсорбированной молекулы воды немного выше, чем соответствующие характеристики, рассчитанные в вакууме (104.0° и 96.5 нм) и весьма слабо зависят от природы металла и ориентации грани. Адсорбция H_2O сопровождается небольшим переносом электронной плотности на металл. Как и ожидалось, во всех случаях величина перенесенного заряда выше для более энергетически выгодной *on top*-позиции.

Структура гидратированного гидроксид-иона. Для определения числа гидратации и структуры гидратированного гидроксид-иона была проведена оптимизация геометрии комплексов $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ с последовательным увеличением числа молекул воды. Расчет показывает, что при $x = 3$ происходит насыщение первой гидратной оболочки гидроксид-иона (рис. 3а), причем все три молекулы воды связаны с атомом кислорода гидроксида. При добавлении следующих молекул H_2O в расчет они переходят во вторую координационную сферу, образуя водородные связи с первыми тремя молекулами. Тем не менее очевидно, что в водном растворе гидроксид-ион окружен большим числом молекул растворителя, которые взаимодействуют также и с атомом водорода. Исходя из этого, был проведен расчет комплекса $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$, в котором одна молекула воды фиксирована на прямой, проходящей через атомы O и H гидроксид-иона. Как видно из структуры комплекса (рис. 3б), четвертая молекула воды повернута атомами водорода к гидроксид-иону, что можно объяснить повышенной электронной плотностью на входящих в него атомах. Другими словами, атом водорода гидроксид-иона не принимает участия в образовании водородной связи с молекулами растворителя, а их взаимодействие сводится к электростатическому. Тем не менее, есть основания считать, что комплекс $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ более корректно отражает реальную ситуацию в водном растворе, чем структура $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, поэтому именно его характеристики были использованы в дальнейших расчетах. Соответственно в уравнении заместительной адсорбции (2) было принято $x = 4$.

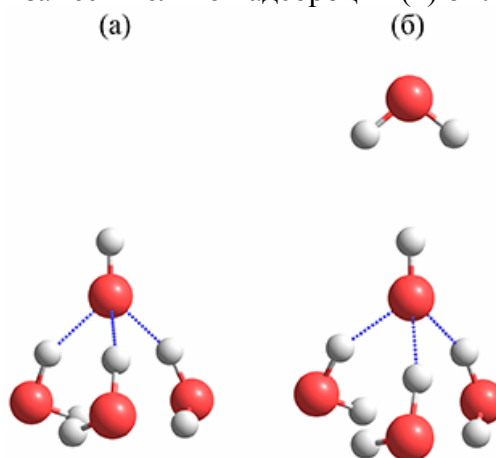


Рис. 3. Равновесная структура комплексов $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (а) и $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ (б)

Энергия гидратации гидроксид-иона рассчитываемая как энергия процесса $\text{OH}^- + (\text{H}_2\text{O})_{4(\text{aq})} \rightarrow [\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-_{(\text{aq})}$ (4) составляет 517.7 кДж/моль. Экспериментальные значения энтальпии гидратации OH^- , равные 510 кДж/моль [53] и 489 кДж/моль [54], неплохо согласуются с рассчитанным значением, но несколько ниже, поскольку расчет относится к температуре 0 К. Структуры $(\text{H}_2\text{O})_4$ и $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ оптимизировались в вакууме, а затем для учета диэлектрического окружения к полученной геометрии применялась модель поляризационного континуума – COSMO.

Структура водно-молекулярного ассоциата. Известно, что жидкая вода сложным образом структурирована и в ней возможно присутствие ассоциатов, содержащих различное число молекул [55-57]. Для учета структуры воды при расчете энергии гидратации гидроксид-иона использованы характеристики ассоциата $(\text{H}_2\text{O})_4$, для которого было найдено две конфигурации (рис. 4). Наиболее энергетически выгодной является циклическая конфигурация (а), в которой каждая молекула воды образует две водородные связи с ближайшими соседями. Ассоциаты $(\text{H}_2\text{O})_n$, включающие различное число молекул воды ранее были детально изучены с помощью *ab initio* квантово-химических расчетов [58-60]; при этом для ассоциата $(\text{H}_2\text{O})_4$ была получена структура, отвечающая глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, аналогичная представленной на рис. 4 (а). Поэтому в дальнейших расчетах были использованы характеристики именно этой конфигурации.

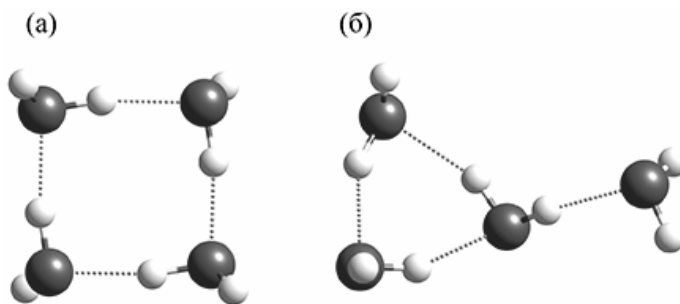
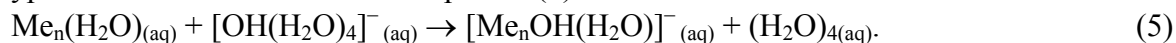


Рис. 4. Структура ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_4$

Адсорбция OH^- из водного раствора. Поскольку гидроксид-ион при адсорбции координируется с металлом через атом кислорода, было сделано предположение, что в водном растворе при этом происходит частичная дегидратация аниона с потерей трех молекул воды, связанных с атомом О. Таким образом, уравнение заместительной адсорбции (2) можно окончательно записать в виде:



Структура адсорбционного комплекса приведена на рис. 5. Расчет проводился с оптимизацией расстояний $R(\text{Me}-\text{O})$, $R(\text{O}-\text{H})$ в гидроксид-ионе и молекуле воды, внутримолекулярного угла $\angle\text{НОН}$, а также углов наклона между нормалью к поверхности металла и векторами дипольного момента гидроксид-иона $\theta(\text{OH})$ и молекулы воды $\theta(\text{H}_2\text{O})$.

Полученные результаты (табл. 3) показывают, что энергия адсорбции гидроксид-иона из водных растворов значительно ниже, чем из газовой фазы. Кроме того, для всех исследуемых металлов адсорбционная позиция *on top* в водном растворе оказывается более выгодной, чем *hollow*. Единственное исключение – (001) грань меди, где значения E_{ads} для *on top* и *hollow* позиций близки. Данный результат можно объяснить за счет особой устойчивости адсорбционного комплекса для *on top*-позиции (рис. 5), где молекула воды координируется с атомом кислорода гидроксид-иона. Напротив, при адсорбции в положение *hollow* атом О гидроксид-

иона недоступен для образования водородной связи с молекулой воды, а потому взаимодействие OH^- и H_2O носит преимущественно электростатический характер.

Таблица 3. Характеристики адсорбции гидроксид-иона из водного раствора

параметр	позиция	Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
E_{ads} , кДж/моль	<i>on top</i>	128.4	107.3	87.3	96.8	81.0	62.9	132.1	99.2	75.0
	<i>hollow</i>	132.7	96.2	78.1	56.4	37.6	27.5	27.9	40.2	31.9
$R(\text{Me-O})$, пм	<i>on top</i>	189.3	193.6	198.2	213.9	219.1	222.9	212.4	217.2	222.5
	<i>hollow</i>	120.7	101.4	146.4	129.5	106.9	164.8	143.1	123.8	176.8
$R(\text{O-H})$, пм	<i>on top</i>	97.2	97.1	97.1	97.1	97.1	97.0	97.1	97.1	97.0
	<i>hollow</i>	97.0	96.7	96.6	96.4	96.8	96.7	96.6	96.9	97.0
$\theta(\text{OH})$, град.	<i>on top</i>	77.7	79.4	79.0	80.2	81.6	82.3	80.3	81.1	82.5
	<i>hollow</i>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Q(\text{OH})$, ат. ед.	<i>on top</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	<i>hollow</i>	0.405	0.461	0.431	0.453	0.497	0.487	0.361	0.417	0.420
		–	–	–	–	–	–	–	–	–
		0.317	0.350	0.399	0.355	0.410	0.435	0.260	0.359	0.371

Из приведенных в табл. 3 результатов можно сделать вывод, что в водных растворах, как и в вакууме, медь является в целом более активной к адсорбции OH^- , чем остальные металлы. Единственное исключение – (001) грань золота, для которой E_{ads} для *on top* позиции выше, чем на меди. При адсорбции в более выгодную *on top* позицию E_{ads} для OH^- уменьшается в ряду: (001) > (011) > (111), т.е. таким же образом, как и в газовой фазе. В случае адсорбции в положение *hollow* данная зависимость сохраняется только для меди и серебра, а для золота получен ряд: (011) > (111) > (001).

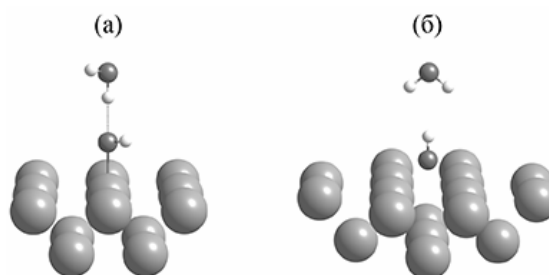


Рис 5. Структуры адсорбционных комплексов для *on top* (а) и *hollow* (б) позиций грани (001)

Равновесные расстояния металл-адсорбат $R(\text{Me-O})$ в водном растворе несколько выше, чем в газовой фазе ($\sim 0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$), независимо от природы металла и ориентации кристаллической грани. Как и при адсорбции из газовой фазы, в водном растворе грань (111) характеризуется наибольшими значениями $R(\text{Me-O})$. Интересно отметить, что, в отличие от адсорбции из вакуума рассчитанные расстояния $R(\text{O-H})$ в гидроксид-ионе для положения *hollow* в водном растворе оказываются ниже, чем для положения *on top*. Угол наклона гидроксид-иона $\theta(\text{OH})$ для положения *on top* в водном растворе несколько выше (на $\sim 12^\circ$), чем в газовой фазе, а для положения *hollow* остается неизменным – 0° независимо от природы металла и ориентации кристаллической грани.

В водном растворе гидроксид-ион при адсорбции сохраняет более высокий заряд, чем в газовой фазе. Это объясняется частичной компенсацией перенесенного на металл заряда за счет молекулы воды, непосредственно связанной с гидроксид-

ионом. Как и в случае газовой адсорбции, величина $Q(\text{OH})$ несколько выше в случае адсорбции в положение *on top* по сравнению с *hollow*.

Заключение

Проведено квантово-химическое моделирование адсорбции OH^- на металлах IV группы из газовой фазы и водного раствора в рамках теории функционала плотности. Наличие растворителя учитывалось с помощью комбинированной молекулярно-континуальной модели с привлечением теории самосогласованного реактивного поля растворителя (COSMO).

В газовой фазе гидроксид-ион преимущественно адсорбируется в *hollow*-позицию, при этом влияние таких факторов как природа металла и ориентация кристаллической грани весьма специфично и вполне сопоставимо по величине соответствующего воздействия на параметры адсорбции. В водном растворе адсорбционное положение *on top* для OH^- оказывается более выгодным по сравнению с *hollow*-позицией за счет повышенной стабильности адсорбционного комплекса с водородной связью вода – гидроксид-ион. Медь является в целом наиболее активным металлом к адсорбции гидроксид-иона, в то время как для золота проявляются уникальные свойства (001) грани, характеризующейся повышенными значениями энергии адсорбции из газовой фазы и в *on top*-позицию в водном растворе. Рассчитанные равновесные расстояния металл-адсорбат $R(\text{Me-O})$ соотносятся так же, как и атомные радиусы металлов: $\text{Ag} \approx \text{Au} > \text{Cu}$. Малликеновский анализ заселенностей показывает, что адсорбция OH^- протекает со значительным переносом заряда на поверхность металла, причем в водном растворе этот эффект немного компенсируется за счет молекулы воды, связанной с гидроксид-ионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 06-03-32274 и 08-03-00194).

Список литературы

1. Fleischer A., Lander J.J. Zink-silver oxide batteries. N.-Y.: Wiley. 1971.
2. Strbac S., Adzic R.R. The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 403. P. 169-181.
3. Angerstein-Kozłowska A., Conway B.E., Hamelin A. Electrocatalytic mediation of oxidation of H_2 at gold by chemisorbed states of anions // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 277. P. 233-252.
4. Sun S.-G., Chen A. Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrode in EG oxidation – a comparison study with adjacent planes of platinum single crystals situated in [110] and [011] crystallographic zones // Electrochim. Acta 1994. V. 39. P. 969-973.
5. Canepa M. [et. al] Coexistence of OH phases on Ag(110) // Surf. Sci. 1995. V. 343. P. 176-184.
6. Borbach M., Stenzel W., Conrad H., Bradshaw A.M. Hydroxyl formation on Ag(110) studied by HREELS // Surf. Sci. 1997. V. 377-379. P. 796-801.
7. Bedurftig K. [et. al] Vibrational and structural properties of OH adsorbed on Pt(111) // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 11147-11154.

8. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 682-691.
9. Berna A., Climent V., Feliu J.M. New understanding of the nature of OH adsorption on Pt(111) electrodes // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 2789–2794.
10. Magnussen O.M. Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 679-725.
11. Yang H., Whitten J.L. The adsorption of water and hydroxyl on Ni(111) // *Surf. Sci.* 1989. V. 223. P. 131-150.
12. Hu Z., Nakatsuji H. Adsorption and disproportionation reaction of OH on Ag surfaces: dipped adcluster model study // *Surf. Sci.* 1999. V. 425. P. 296–312.
13. Koper M.T.M., van Santen R.A. Interaction of H, O and OH with metal surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 472. P. 126–136.
14. Patrito E.M., Paredes-Olivera P. Adsorption of hydrated hydroxide and hydronium ions on Ag(111). A quantum mechanical investigation // *Surf. Sci.* 2003. V. 527. P. 149–162.
15. Roques J., Anderson A.B. Theory for the potential shift for OH_{ads} formation on the Pt skin on Pt₃Cr(111) in acid // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. E85-E91.
16. Kokh D.B., Buenker R.J., Whitten J.L. Trends in adsorption of open-shell atoms and small molecular fragments on the Ag(111) surface // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 5104–5113.
17. Taylor C.D., Kelly R.G., Neurock M. A first-principles analysis of the chemisorption of hydroxide on copper under electrochemical conditions: A probe of the electronic interactions that control chemisorption at the electrochemical interface // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 607. P. 167–174.
18. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир. 1993. 256 с.
19. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1372-1377.
20. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
21. Frisch M.J. [et. al] Gaussian 03 (Rev. C.02). Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003.
22. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A., Windus T.L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 1223-1229.
23. Wadt W.R., Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 284-298.
24. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 299-310.
25. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102. P. 1995-2001.
26. Mulliken R.S. Criteria for the construction of good self-consistent field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 36. P. 3428-3439.
27. Adzic R.R. Structural effects in electrocatalysis. Oxygen reduction on the Au(100) single crystal electrode // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 165. P. 105-120.
28. Кузнецов А.М., Маслий А.Н., Шапник М.С. Молекулярно-континуальная модель адсорбции цианид-иона на металлах подгруппы меди из водных растворов // *Электрохимия* 2000. Т. 36. С. 1477-1482.
29. Thiel P.A., Madey T.E. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects // *Surf. Sci. Rep.* 1987. V. 7. P. 211-385.

30. Henderson M.A. interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited // *Surf. Sci. Rep.* 2002. V. 46. P. 1-308.

31. Morgenstern M., Michely T., Comsa G. Anisotropy in the adsorption of H₂O at low coordination sites on Pt(111) // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 703-706.

32. Firment L.E., Somorjay G.A. Low-energy electron diffraction studies of molecular crystals: the surface structures of vapor-grown ice and naphthalene // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. P. 1037-1038.

33. Firment L.E., Somorjay G.A. Low-energy electron diffraction studies of the surfaces of molecular crystals (ice, ammonia, naphthalene, benzene) // *Surf. Sci.* 1979. V. 84. P. 275-294.

34. Morgenstern K., Nieminen J. Intermolecular bond length of ice on Ag(111) // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 066102(1-4).

35. Morgenstern K., Rieder K.-H. Formation of the cyclic ice hexamer via excitation of vibrational molecular modes by the scanning tunneling microscope // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 5746-5752.

36. Mitsui T. [et. al] Water diffusion and clustering on Pd(111) // *Science.* 2002. V. 297. P. 1850-1852.

37. Haq S., Harnett J., Hodgson A. Growth of thin crystalline ice films on Pt(111) // *Surf. Sci.* 2002. V. 505. P. 171-182.

38. Meng S., Xu L.F., Wang E.G., Gao S. Vibrational recognition of hydrogen-bonded water networks on a metal surface // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 176104(1-4).

39. Stuve E.M., Madix R.J., Sexton B.A. The adsorption and reaction of H₂O on clean and oxygen covered Ag (110) // *Surf. Sci.* 1981. V. 111. P. 11-25.

40. Valette G. Hydrophilicity of metal surfaces. Silver, gold and copper electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 139. P. 285-301.

41. Klaua M., Madey T.E. The adsorption of H₂O on clean and oxygen-dosed silver single crystal surfaces // *Surf. Sci. Lett.* 1984. V. 136. P. L42-L50.

42. Bange K., Madey T.E., Sass J.K., Stuve E.M. The adsorption of water and oxygen on Ag (110): a study of the interaction among water molecules, hydroxyl groups, and oxygen atoms // *Surf. Sci.* 1987. V. 183. P. 334-362.

43. Au C.-T., Breza J., Roberts M.W. Hydroxylation and dehydroxylation at Cu(111) surfaces // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 66. P. 340-343.

44. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. A theoretical study of the interaction of water molecules with the Cu(100), Ag(100) and Au(100) surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 420. P. 209-218.

45. Ribarsky M.W., Luedtke W.D., Landman U. Molecular-orbital self-consistent-field cluster model of H₂O adsorption on copper // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. P. 1430-1433.

46. Meng S., Wang E.G., Gao S. Water adsorption on metal surfaces: a general picture from density functional theory studies // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 195404(1-13).

47. Holloway S., Bennemann K.H. Study of water adsorption on metal surfaces // *Surf. Sci.* 1980. V. 101. P. 327-333.

48. Kuznetsov An.M., Nazmutdinov R.R., Shapnik M.S. Water adsorption – quantum chemical approach // *Electrochim. Acta.* 1989. V. 34. P. 1821-1828.

49. Neves R.S. [et. al] Modelling water adsorption on Au(210) surfaces. I. A force field for water–Au interactions by DFT // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 609. P. 140-146.

50. Ranea V.A. [et. al] Density functional theory study of the interaction of monomeric water with the Ag(111) surface // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 205411(1-9).

51. Trasatti S. Systematic trends in the crystal face specificity of interfacial parameters: the cases of Ag and Au // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 329. P. 237-246.

-
52. Doubova L.M. [et. al] Crystal face specificity of incipient oxidation of Ag angle crystal electrodes in acidic aqueous solutions // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 20-26.
53. Васильев В.П. и др. Наиболее вероятные значения химических теплот, энергий и энтропий гидратации отдельных ионов при бесконечном разбавлении и 25° С // Ж. Физ. Химии. 1960. т. 34 № 8. с. 1763-1767.
54. Химия и периодическая таблица. Под ред. Сайто К. М.: Мир, 1982. 320 с.
55. Vockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern electrochemistry (vol. 1). Ionics: N.-Y. London, Plenum Press. 1993.
56. Дамаскин Д.Д., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос. 2006.
57. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды. Л.: Химия. 1975.