



УДК 541.138.2:546.59

## Квантово-химическое моделирование адсорбции аниона хлора и молекулы воды на металлах IV группы

Нечаев И.В., Введенский А.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

### Аннотация

Осуществлено квантово-химическое (DFT+B3LYP) изучение процесса адсорбции  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в вершинную (on top) и луночную (hollow) позиции на бездефектных низкоиндексных гранях Cu, Ag и Au, моделируемых n-атомными кластерами (n=9-17). Тестирование процедуры и подтверждение корректности вычислений, выполненных с привлечением пакета программ Gaussian-03, подтверждено сопоставлением с имеющимися данными по работе выхода электрона в вакуум и представленными в литературе расчетами газофазной адсорбции  $\text{Cl}^-$ .

Выявлен относительный вклад химического (природа металла), макроструктурного (ориентация грани) и координационного (адсорбционное положение) факторов в формировании параметров собственно хемосорбционной связи – энергии адсорбции  $E_{\text{ads}}$  при  $T = 0$ , длины адсорбционной связи  $R(\text{Me}-\text{Cl}^-)$  и  $R(\text{Me}-\text{O})$ , а также молекулярных характеристик сорбата и сорбента – заряда  $Q$  атома хлора и молекулы воды, расстояние O-H и угла  $\angle\text{HOH}$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , отклонение вектора её магнитного момента  $\theta$  от нормали, энергии  $E_{\text{НОМО}}$  верхней заполненной молекулярной орбитали кластеров  $\text{Me}_n$ ,  $[\text{Me}_n\text{Cl}]^-$ ,  $\text{Me}_n\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Me}_n\text{ClH}_2\text{O}]^-$ . Подтверждено, что во внутреннюю гидратную оболочку  $\text{Cl}^-$  входят шесть молекул воды, а самой устойчивой конфигурацией ассоциата  $(\text{H}_2\text{O})_6$  является "prism".

Установлен перенос электронной плотности хлора и молекулы воды на металл в ходе адсорбции, более заметной в случае аниона. Детально обсуждается характер различий в гидрофильности металлов IV группы и их отдельных кристаллических граней. В рамках континуальной, молекулярной и молекулярно-континуальных моделей анализируется роль гидратационных эффектов в хемосорбции  $\text{Cl}^-$  на меди, серебре и золоте.

### Введение

Закономерности газофазной диссоциативной адсорбции  $\text{Cl}_2$  на металлах IV группы привлекают внимание в связи с развитием гетерогенного катализа на хлор-модифицированных поверхностях. В значительной мере это связано с тем, что ряд адсорбционных характеристик, прежде всего структура адсорбционного слоя, энергия и длина связи сорбат-сорбент и сорбат-сорбат стали объектом прямого экспериментального изучения прецизионными методами дифракции медленных электронов [1-3], оже-электронной спектроскопии [2, 3], сканирующей туннельной микроскопии [2, 4], термодесорбции [1, 5] и расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения [3, 6]. В то же время, не менее важная информация о

преимущественной адсорбционной позиции частицы на кристаллической грани того или иного строения, а также зарядовом состоянии адсорбата пока может быть получена лишь при помощи квантово-химических расчетов достаточно высокого уровня [7-11].

Ситуация существенно усложняется, если адсорбция хлора происходит из водного раствора, в котором он присутствует в форме аниона. Поскольку адсорбционное место теперь занято молекулой воды, адсорбция  $\text{Cl}^-$  приобретает обменный характер [12]. Следовательно, необходимо дополнительно учитывать процесс десорбции молекулы воды, строение гидратированного аниона  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ , его структурную перестройку при вхождении в двойной электрический слой с образованием хемосорбционной связи, состояние молекулы воды на поверхности металла и эффекты водородной связи. Сведения об основных параметрах обменной адсорбции могут быть найдены лишь расчетным путем, ибо методы *in situ* измерения локальных характеристик адсорбционных слоев пока не развиты. В то же время эти данные крайне важны не только для развития общей теории ионной хемосорбции на металлах из водных растворов, но и в практическом плане. Так, стадия адсорбционного накопления  $\text{Cl}^-$  на поверхности IV-металлов является начальным этапом их растворения в активном состоянии с образованием хлор-комплексов, а также предшествует появлению вначале 2D-, а затем и 3D-солевой пленки [13], определяющей «солевую» пассивацию металла при его коррозии или анодном окислении.

Задачи работы: сравнительное квантово-химическое исследование процесса адсорбции  $\text{Cl}^-$  из газовой фазы и бесконечно разбавленного водного раствора в вершинную (on top) и луночную (hollow) позиции на бездефектных монокристаллических (001), (011) и (111) гранях г.ц.к. решетки Cu, Ag и Au.

Такой подход позволяет, на наш взгляд, в какой-то мере выявить относительный вклад химического (природа металла), структурного (ориентация грани) и координационного (адсорбционная позиция) факторов в формировании хемосорбционной связи, сопровождаемой частичным переносом заряда, а также установить характер различий в гидрофильности поверхности металлов IV группы. Последняя проблема относится к одной из наиболее сложных в физико-химии систем металл/вода [14, 15].

## МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Металлическая подложка моделировалась в виде двухслойного кластера, характеризуемого симметричным относительно аксиальной оси  $\text{C}_2$ -,  $\text{C}_3$ - или  $\text{C}_4$ -порядка распределением атомов (рис. 1). Минимальные межатомные расстояния в кластерах взяты из экспериментальных данных по параметрах г.ц.к. решеток металлов [16] и составляли:  $R(\text{Cu-Cu}) = 255.6$  пм,  $R(\text{Ag-Ag}) = 288.9$  пм,  $r(\text{Au-Au}) = 288.4$  пм.

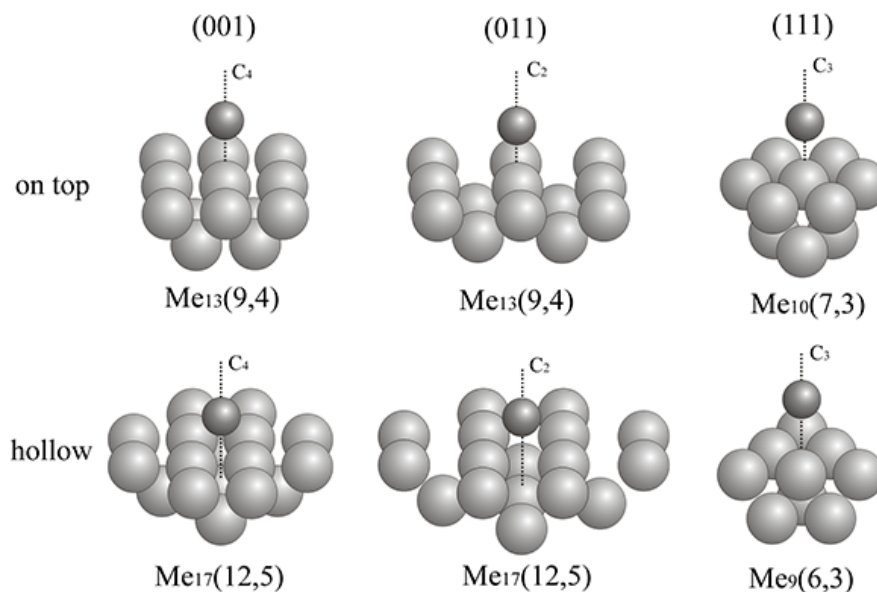


Рис. 1. Кластеры, использовавшиеся в расчетах

Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [17, 18] (обменный функционал Беке-3 в комбинации с нелокальным корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара) с помощью программного пакета Gaussian-03 [19]. Для кислорода и хлора применяли стандартный валентно-расщепленный базисный набор 6-31G(d) с поляризационными 3d-орбиталями, для водорода – базис 6-311G(d,p), дополнительно содержащий 2p-орбитали [20]. Атомы металлов описывались с помощью псевдопотенциала Хэя и Вадта – LanL2MB [21, 22]. Учет полярного диэлектрического окружения проводили в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя – COSMO [23].

Поверхность кластера, как в вакууме, так и в растворе полагалась незаряженной; в последнем случае это формально отвечает потенциалу нулевого свободного заряда. Эффективный заряд на адсорбате рассчитывали, исходя из малликовенского анализа заселенностей молекулярных орбиталей [24].

Характеристические частоты атомных колебаний не вычислялись, что исключало возможность оценки энтропийной составляющей энергии адсорбции  $E_{\text{ads}}$ . Поэтому найденные изменения полной энергии системы в ходе адсорбции фактически отвечает изменению энтальпии процесса при  $T = 0$ .

## Результаты и их обсуждение

### Тестирование расчетной процедуры

С целью тестирования расчетной процедуры и проверки корректности выбранного расчетного метода и базисного набора проведена оценка энергии верхней заполненной молекулярной орбитали металла ( $E_{\text{НОМО}}$ ), значения которой сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными по работе выхода электрона из металла в вакуум, а также результатами некоторых DFT расчетов (табл. 1). Значения  $E_{\text{НОМО}}$  для систем  $\text{Me}_n/\text{vacuum}$  вполне адекватно отражает изменения этого параметра не только при переходе от одного металла к другому, но и смене

грани, причем наблюдается вполне удовлетворительное соответствие большинству опытных данных.

Таблица 1. Работа выхода электрона в вакуум  $A_e$  (эксп.) и энергия верхней заполненной молекулярной орбитали  $E_{НОМО}$  в системах  $Me_n/vacuum$  и  $Me_n/Cl$ .

Me (hkl)	$A_e$ , эВ	$-E_{НОМО}$ , эВ		
		$Me_n/vacuum$	$Me_n/Cl$	
Ag	(001)	4.64 [25, 26], 4.62 [27], 4.22 [28-30], 4.25 [31]	4.32, 4.21 4.22 [7], 4.26 [10], 4.58 [9]	4.49*, 4.25** 6.14 [10]
	(011)	4.14 [28]	4.15, 3.92 4.20 [7]	4.58*, 3.98** 5.33 [10]
	(111)	4.48 [28]	4.00, 3.64 4.54 ÷ 4.69 [7]	4.43*, 4.84** 6.23 [10]
Cu	(001)	4.59 [26, 27, 32-34], 4.70 [31], 5.10 [35], 4.65 [36], 4.77 [37], 4.83 [38]	4.49, 4.31 4.87 [9], 4.49 [10]	4.66*, 4.37**
Au	(001)	5.47 [29], 5.00 [31]	5.23, 5.31 5.02 [10], 5.41[9]	5.53*, 5.37**

\* – on top, \*\* – hollow

Весьма показательны данные о параметрах газофазной адсорбции атома хлора, также используемые нами в качестве тестовых на предварительном этапе работы. В соответствии с формальной схемой протекания этого процесса на  $n$ -атомном кластере:



энергию адсорбции  $E_{ads}$  и длину хемосорбционной связи  $Me-Cl$  определяли путем минимизации изменения энергии процесса (1) в функции  $R(Me-Cl)$ . Пример такой оптимизации отражен на рис. 2. При этом  $R(Me-Cl)$  определяли как расстояние между центром атома  $Cl$  и плоскостью, проходящей через центры атомов металла в верхнем слое кластера.

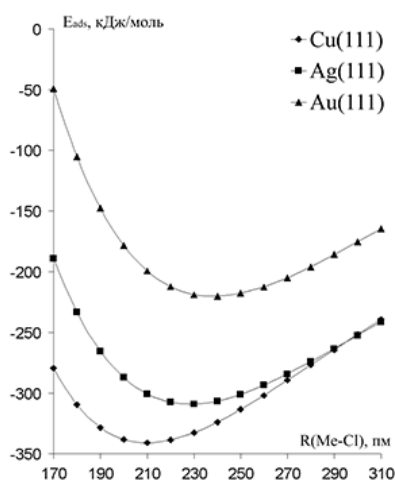


Рис. 2. Изменение энергии взаимодействия в системе  $Me_n/Cl$  в функции расстояния сорбат-сорбент (положение hollow)

Координаты атомов металла, входящих в кластер, фиксировали, т.к. полная оптимизация его структуры в процессе адсорбции  $\text{Cl}^-$  приводит к сильному искажению решетки и утере симметрии. В то же время релаксация межатомного расстояния между первым и вторым слоем в кластере меди, имитирующем грань (111), согласно [39], не превышает 1.7% при адсорбции  $\text{Cl}^-$ . Для поверхности  $\text{Ag}(111)$  наблюдается эффект того же порядка, хотя на грани (011) искажение межатомного расстояния достигает уже  $\sim 7.5\%$  [7]. Индуцируемые адсорбцией изменения в расстоянии между вторым и третьим атомными слоями кластера заметно слабее [7, 39].

Найденные значения  $E_{\text{ads}}$  (табл. 2) в ряде случаев хорошо согласуются с данными других работ, например [8, 10-12, 39, 40], несмотря на использование разных по размерам кластеров, а также различие в системах базисных функций, а зачастую и в расчетном методе. Соответствие по значениям равновесного расстояния  $R(\text{Me}-\text{Cl})$  и заряда атома хлора  $Q(\text{Cl})$  носит больше качественный характер.

Таблица 2. Некоторые характеристики газофазной адсорбции в системе  $\text{Me}/\text{Cl}$

Me (hkl)		$-E_{\text{ads}}$ , кДж/моль		$R(\text{Me}-\text{Cl})$ , пм		$-Q(\text{Cl})$ , ат. ед.	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Ag	(001)	284.8	270.3	245.2	197.1	0.426	0.351
		123.9 [7]	170.1 [7]		238 [7]		180 [7]
			310.5 [10]	280 [10]			0.43 [43]
	(011)	259.5	277.0	250.0	171.5	0.516	0.426
		139.5 [7]	159.5 [7]	241 [7]	156 [7]		
	(111)	242.6	309.1	255.3	228.4	0.466	0.417
		104.5 [7]	148.0 [7]		183.5		
		114.9 [42]	158.1 [41]		[40]		
		247.4 [8]	257 [45]		203 [1]		
		249.0 [40]	283 [41]		202 [8]		
		295 [8]	274 [46]	284 [45]			
Cu	(001)	325.2	309.3	220.0	180.8	0.326	0.223
			332 [12]		250 [10]	0.72 [11]	0.207 [8]
	(111)	271.2		234.0	210.2	0.369	0.329
		310.9 [39]		217.0 [39]	189.0 [39]		
		330 [11]		233.5 [11]	254.5 [11]		
Au	(001)	226.2	198.8	243.0	210.0	0.288	0.245
			299.4 [10]		286.0 [10]		

Судя по значениям  $E_{\text{ads}}$  для меди и серебра, на всех кристаллических гранях энергетически более выгодной для  $\text{Cl}^-$  является hollow-позиция, что соответствует имеющимся для систем  $\text{Cu}/\text{Cl}$  и  $\text{Ag}/\text{Cl}$  опытными данным [3, 6, 41-44]. Результаты расчетов для золота не столь определенные. При этом прочность связи сорбент-сорбент в системе  $\text{Me}_n/\text{Cl}$  снижается в ряду  $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$ , в целом коррелируя с

изменением  $R(\text{Me-Cl})$ . Во всех случаях имеет место частичный перенос электронной плотности с металла на атом хлора.

Опытные данные о работе выхода электрона в системе  $\text{Me}_n/\text{Cl}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) отсутствуют. Тем не менее расчет (табл. 1) верно отражает тенденцию роста  $E_{\text{НОМО}}$  при адсорбции атома хлора на поверхности исследуемых металлов, ранее теоретически выявленную лишь для серебра [7, 10]. Следует отметить, что эта тенденция более выражена при адсорбции Cl в on top позицию; в луночном положении атома хлора влияние адсорбции на  $E_{\text{НОМО}}$  почти не ощущается.

### Газофазная адсорбция аниона хлора

Форма записи процесса адсорбции:



учитывает, что эффективный суммарный заряд кластера в целом равен  $-1$ , при этом заряд на атоме хлора может быть иным. Структуру кластера  $[\text{Me}_n\text{Cl}]^-$  не оптимизировали, как и при адсорбции Cl, полагая, что индуцированные анионом эффекты релаксации решетки невелики и ими можно пренебречь.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что анион хлора при переходе из вакуума на поверхность IV металла образует с его атомами достаточно сильную хемосорбционную связь. Однако ее энергия весьма сложным образом зависит не только от природы металла, но и ориентации кристаллической грани, а также адсорбционной позиции, занимаемой анионом.

Таблица 3. Характеристики газофазной адсорбции аниона хлора

Параметр		Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
$-E_{\text{ads}}$ , кДж/моль	on top	193.6	218.8	177.9	195.9	206.1	153.9	243.5	232.1	171.5
	hol low	240.0	248.9	183.7	193.8	214.3	164.2	223.7	213.2	166.7
$R(\text{Me-Cl}^-)$ , пм	on top	233.5	228.9	238.1	247.3	253.5	260.1	245.1	250.0	259.6
	hol low	181.0	169.5	214.2	210.1	175.4	233.0	211.8	189.3	245.0
$Q(\text{Cl})$ , ат. ед.	on top	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	hol low	0.408	0.484	0.421	0.461	0.553	0.513	0.334	0.426	0.423
$-E_{\text{НОМО}}$ , эВ	on top	0.68	1.31	0.85	1.12	1.55	0.98	2.16	2.57	2.01
	hol low	1.33	1.32	0.24	1.40	1.53	0.45	2.54	2.63	1.32

Так, для обоих изученных адсорбционных положений энергия адсорбции  $\text{Cl}^-$  на Cu и Ag снижается в ряду  $(011) > (001) > (111)$ , а при адсорбции на Au –  $(001) > (011) > (111)$ .

Самую большую склонность к адсорбции  $\text{Cl}^-$  из газовой фазы в позицию hollow (вне зависимости от кристаллической грани) проявляет медь. Значения  $E_{\text{ads}}$  для серебра и золота в целом сопоставимы. Более эффективна медь и при адсорбции  $\text{Cl}^-$  в on top позицию, но лишь для грани (111); для граней (001) и (011) наиболее сильная хемосорбционная связь уже у золота.

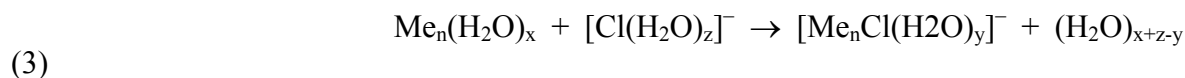
Влияние координации  $\text{Cl}^-$  с атомами металла, определяемой адсорбционным положением аниона таково: для Cu адсорбция в трех-, либо четырехкоординированную луночную позицию наиболее выгодна, тогда как для всех изученных граней Au предпочтительным уже является монокоординированное вершинное положение. В случае Ag разница в адсорбционном положении  $\text{Cl}^-$  практически не ощутима. Равновесные расстояния  $R(\text{Ag}-\text{Cl})$  и  $R(\text{Au}-\text{Cl})$  близки, что согласуется с почти полным совпадением атомных радиусов этих металлов. При этом максимальная длина адсорбционной связи характерна для адсорбции  $\text{Cl}^-$  на грани (111), что согласуется с наименьшими значениями  $E_{\text{ads}}$  на этой грани.

В отличие от атома хлора, адсорбция аниона происходит со значительным переносом заряда на металл. Доля перенесенного заряда на Ag меньше, чем на Cu или Au. Следует отметить, что значение  $Q(\text{Cl})$  далеко не всегда коррелирует с энергией адсорбции и длиной связи (табл. 3). Однако во всех случаях величина  $Q(\text{Cl})$  заметно выше в случае адсорбции в положение on top по сравнению с hollow. Отсюда следует, что рост степени координации аниона способствует переносу электронной плотности на металл; последнее, впрочем, характерно и для атомной формы адсорбата (табл. 2).

В отличие от системы  $\text{Me}_n/\text{Cl}$ , значения  $E_{\text{НОМО}}$  в системе  $\text{Me}_n/\text{Cl}^-$  заметно снижены по сравнению с расчетной характеристикой для металла без адсорбата.

### Адсорбция аниона хлора из водного раствора

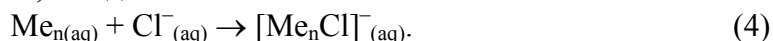
*Особенности модельного подхода.* В отличие от газофазной адсорбции, отраженной схемой (2), при адсорбции из водного раствора следует учитывать наличие молекул воды на поверхности металла, их десорбцию и образование адсорбционного комплекса достаточно сложного строения. С этих позиций адсорбцию гидратированного аниона  $\text{Cl}^-$  целесообразно представить следующим образом:



Здесь  $x$ ,  $y$  и  $z$  – число молекул воды, связанных соответственно с одним адсорбционным центром на поверхности металла, анионом хлора, находящемся на таком центре, а также входящих в первую гидратную сферу аниона в объеме раствора. Ясно, что в рамках любого подхода к расчету характеристик заместительной адсорбции  $\text{Cl}^-$  по схеме (3), в том числе и кластерного, предварительно следует найти характеристики взаимодействия металла (как свободного от адсорбата, так и содержащего на поверхности анион хлора) с водой, а также найти состав и структуру гидратированного аниона хлора и водного ассоциата, вытесняемого с поверхности металла. Полностью самосогласованное совместное решение всех четырех задач оптимизации с одновременным определением  $x$ ,  $y$  и  $z$  в настоящее время не осуществимо. Поэтому в работе использовались три уровня приближения к поиску изменения энергии процесса (3), принимаемого за теплоту жидкофазной адсорбции, базирующиеся на континуальной

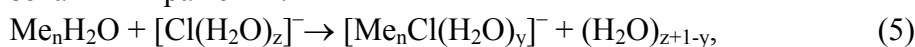
(КМ), молекулярной (ММ) и молекулярно-континуальной (МКМ) моделях. Подобные модели заместительной адсорбции в водных растворах успешно применялись ранее при моделировании адсорбции цианид-иона на металлах подгруппы меди [48].

В рамках подхода, опирающегося на КМ, каждая из рассматриваемых структур погружается в растворитель с объемной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , что позволяет представить (3), с учетом принятого кластерного приближения к описанию свойств металла, в виде:



При этом формально  $x, y, z \rightarrow \infty$ . Расстояние  $\text{Me}-\text{Cl}^-$  не оптимизируется, а берется из данных газофазной адсорбции (табл. 3).

Расчет  $E_{\text{ads}}$  и других параметров адсорбции по ММ базируется на использовании выражения:



т.е. принимается, что  $x = 1$ .

Наконец, использование МКМ обеспечивает одновременный учет как молекулярных параметров, так и роли диэлектрического окружения:



Из (5) и (6) следует, что предпосылкой для проведения расчетов по ММ и МКМ является установление характеристик газофазной адсорбции воды, а также определение состава и структуры не только гидратированного аниона хлора, но и ассоциата из  $(z + 1 - y)$  молекул воды.

*Газофазная адсорбция воды.* Представленные в литературе данные кластерных квантовомеханических расчетов адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  на металлах IV группы в соответствии со схемой:



выполнены, в основном, в рамках молекулярной модели. Их результаты показывают, что адсорбция воды идет через атом кислорода, причем преимущественно в on top-позицию, а молекулярная плоскость отклонена от нормали к поверхности металла на  $50-65^\circ$  [14, 15, 49].

В данной работе расчеты проводились для адсорбционных положений on top и hollow с одновременной оптимизацией длин связей  $R(\text{Me}-\text{O})$  и  $R(\text{O}-\text{H})$ , внутримолекулярного угла  $\angle\text{НОН}$  и угла  $\theta$  наклона вектора дипольного момента молекулы воды  $\vec{D}$  к нормали к поверхности металла (рис. 3).

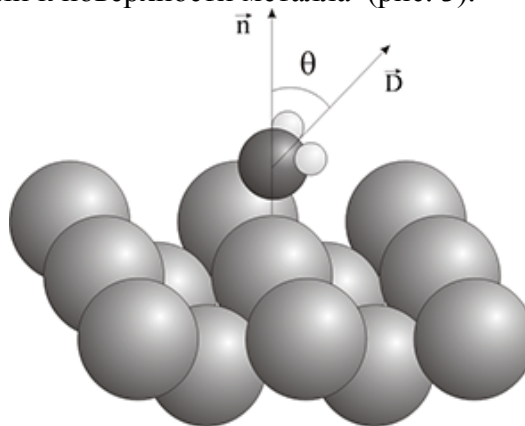


Рис. 3. Адсорбция молекулы воды на поверхности металлов IV группы



Результаты вычислений (табл. 4) показывают, что энергия газофазной адсорбции  $H_2O$  как в вершинном, так и в луночном положении сильно зависит от ориентации кристаллической грани: в обоих случаях значения  $E_{ads}$  для грани (011) у всех металлов значительно выше. По крайней мере, для серебра этот вывод подтверждается результатами электрохимических исследований [50, 51]; соответствующие сведения для меди и золота отсутствуют.

Представленные в табл. 4 данные вполне согласуются с заключением ряда авторов, что адсорбция  $H_2O$  из газовой фазы осуществляется через атом кислорода в позицию on top, а молекулярная плоскость заметно, на  $45-85^\circ$ , отклонена от нормали. Для менее энергетически выгодной позиции hollow расчет предсказывает вертикальную ориентацию вектора дипольного момента воды, причем вне связи с природой металла и типом кристаллической грани.

Таблица 4. Характеристики газофазной адсорбции воды. Данные в скобках получены с учетом полярного окружения в рамках КМ.

Параметр		Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
$-E_{ads}$ , кДж/моль	on top	39.2 30.8* (29.2)	68.4 (67.9)	42.3 35.0** (27.8)	27.0 26.6* (17.2)	47.0 (39.7)	33.4 25.0** (20.5)	35.4 28.7* (50.5)	46.0 (47.2)	31.6 19.6** (21.1)
	hollow	14.4	44.8	10.8	6.7	30.1	7.1	11.8	30.0	11.3
$R(Me-O)$ , пм	on top	232.5 233.0*	219.9	238.8 237.9**	271.3 250.0*	251.9	269.5 268.1**	249.5 260.0*	257.4	279.5 278.1**
	hollow	269.5	203.7	287.7	282.4	216.5	299.7	278.8	220.3	294.8
$R(O-H)$ , пм	on top	96.9	96.6	96.8	96.7	96.5	96.7	96.7	96.5	96.6
	hollow	96.7	96.6	96.5 96.9**	96.6	96.5	96.5 96.8**	96.6	96.5	96.5 96.7**
$\angle NOH$ , град.	on top	105.46	105.96	105.93 105.02**	104.63	105.84	104.47 104.66**	105.70	105.61	104.42 105.65**
	hollow	105.14	105.28	104.86	104.85	104.98	104.79	104.86	105.09	104.58
$\theta$ , град.	on top	66.13 55.0*	53.69	73.69 66.7**	78.05 50.0*	47.85	78.98 69.4**	61.24 65.0*	58.64	82.79 74.9**
	hollow	0.19	1.53	5.37	0.00	0.05	15.14	0.00	0.13	0.00
$Q(H_2O)$ , ат. ед.	on top	0.193 (0.220)	0.179 (0.205)	0.197 0.15** (0.216)	0.134 (0.147)	0.129 (0.147)	0.142 0.11** (0.155)	0.196 (0.228)	0.155 (0.170)	0.156 0.13** (0.165)
	hollow	0.115	0.151	0.092	0.089	0.112	0.078	0.100	0.119	0.086
$-E_{НОМО}$ , эВ	on top	4.06 (4.18)	4.27 (4.19)	4.10 (4.24)	4.03 (4.13)	4.05 (4.20)	3.98 (4.53)	4.97 (5.06)	5.24 (5.35)	5.16 (5.26)
	hollow	4.16	3.89	3.46	4.07	3.85	3.39	5.14	5.09	4.43

\* – [14], \*\* – [48]

Основываясь на детальном анализе опытных данных о потенциалах нулевого заряда, ёмкости плотной части двойного электрического слоя, значениях потенциала десорбции органических молекул и работах выхода электрона, в [31] предложен ряд гидрофильности IV-металлов в виде  $Cu > Ag > Au$ . Проведенные нами вычисления подтверждают: наиболее гидрофильным из IV металлов является медь, причем независимо от ориентации кристаллической грани и степени координации атома кислорода с подложкой. Гораздо сложнее вынести суждение о соотношении гидрофильностей серебра и золота, которое сильно зависит от типа кристаллической грани. В частности, при адсорбции молекул  $H_2O$  в доминирующую on top позицию на самую гидрофильную грань (011) значения  $E_{ads}(Ag) \sim E_{ads}(Au)$ , однако на гранях (001) и (111) уже  $E_{ads}(Ag) > E_{ads}(Au)$ , хотя разница в энергиях адсорбции и невелика.

В отличие от  $\text{Cl}^-$ , адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$  сопровождается гораздо менее заметным переносом электронной плотности с молекулы воды на металл. При этом доля перенесенного заряда, как и для газофазной адсорбции  $\text{Cl}^-$  не коррелирует ни с энергией адсорбции, ни с длиной адсорбционной связи.

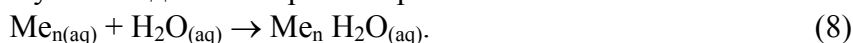
Внутримолекулярный угол  $\angle\text{HOH}$ , как и длина связи  $\text{O-H}$  в адсорбированной молекуле воды, практически не зависят от природы металла и типа грани (табл. 4). Тем не менее, наблюдается очень слабое снижение  $\angle\text{HOH}$  при переходе  $\text{H}_2\text{O}$  из вершинного в луночное положение. Расчетная величина этого угла в ряде случаев слегка больше, чем у изолированной молекулы воды ( $104.52^\circ$ ), а длина связи  $\text{O-H}$  на  $0.8\text{-}1.0$  пм выше ( $95.72$  пм).

Энергия верхней заполненной МО в кластерах  $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})$  несколько снижена (по абсолютному значению) по сравнению с  $E_{\text{НОМО}}$  для чистых металлов в вакууме (табл. 1, 4); для *on top*-позиции  $\text{H}_2\text{O}$  этот эффект выражен ярче. Интересно, что адсорбция атома  $\text{Cl}$ , как отмечалась выше, влияет на  $E_{\text{НОМО}}$  противоположным образом, приводя к слабому росту этого параметра.

Следует отметить хорошее, в целом, соответствие величины  $E_{\text{ads}}$ ,  $Q(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\theta$ ,  $\angle\text{HOH}$ , а также  $R(\text{O-H})$  с расчетными данными [14, 48], полученными на кластерах схожего размера. Близко к экспериментально наблюдаемой величине энергии вакуумной термодесорбции  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхности поликристаллической меди ( $34$  кДж/моль [52]) и значение  $E_{\text{ads}}$ , найденное нами при расчете адсорбции воды в позиции *on top* на грани (111), максимально представленной на поликристаллической поверхности.

Данные о длине адсорбционной связи  $R(\text{Me-O})$  не вполне согласуются с представленными в [14], совпадение с результатами работы [48] практически полное.

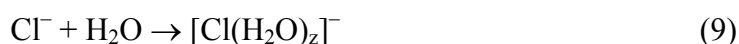
Наличие диэлектрического окружения адсорбированной молекулы воды учтено путем введения поправки в рамках КМ:



Наблюдается незначительное, в целом, снижение энергии связи  $\text{Me-H}_2\text{O}$  при адсорбции воды в более выгодном вершинном положении (табл. 4), которое полностью коррелирует с ростом электрического заряда на молекуле воды и слабым увеличением  $E_{\text{НОМО}}$ . Роль природы металла и ориентации грани при адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  с учетом диэлектрического окружения сохраняются теми же, что и при газофазной адсорбции.

*Структура гидратированного аниона хлора.* Для определения числа молекул воды, входящих в первую координатную сферу  $\text{Cl}^-$ , а также установления пространственного строения гидратной оболочки осуществлена оптимизация геометрии комплекса  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_z]^-$ . Оказалось, что при  $z = 7$  одна из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  переходит во вторую координатную сферу, а значит, значение  $z = 6$  отвечает достижению устойчивой пространственной структуры гидратированного аниона хлора (рис. 4). Координационное число гидратации для  $\text{Cl}^-$ , равное шести, было также установлено ранее [53-55]. Следует отметить, что нам не удалось получить изомеров комплекса  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  в рамках использованной расчетной схемы.

Полученную структуру следует рассматривать лишь как простейшую, позволяющую далее оценить энергию взаимодействия  $\text{Cl}^-$  с ближайшими молекулами воды. Действительно, расчет энергии  $E_f$  образования аквакомплекса по реакции



показывает, что зависимость  $E_f$  от  $z$  практически линейная. Такой результат свидетельствует о значительном вкладе водородных связей, возникающих как между молекулами гидратной оболочки, так и между водой и анионом; последнее подтверждается монотонным снижением заряда на атоме хлора (с  $-0.896$  до  $-0.754$ ) по мере увеличения  $z$  с 1 до 6. Наличие водородных связей между молекулами  $H_2O$ , входящими в первую и вторую координатную сферу аниона, способно привести к определенной коррекции установленной структуры аквакомплекса. Тем не менее, найденное значение координационного числа едва ли изменится, что следует из рассмотрения величины энергии гидратации аниона  $E_h(Cl^-)$ , полученной в рамках трех модельных подходов:



составляющей  $-331.8$ ,  $-154.7$  и  $-308.3$  кДж/моль. Видно, что учет наличия диэлектрического окружения (континуальная и молекулярно-континуальная модели) приводит к существенной коррекции этой величины, обеспечивая вполне приемлемое соответствие с экспериментальным значением энтальпии гидратации аниона хлора ( $-352.0$  кДж/моль [56],  $-347.5$  кДж/моль [57]).

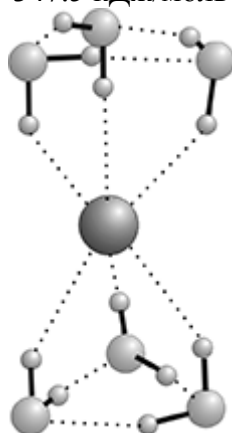


Рис. 4. Рассчитанная равновесная геометрия комплекса  $[Cl(H_2O)_6]^-$ .

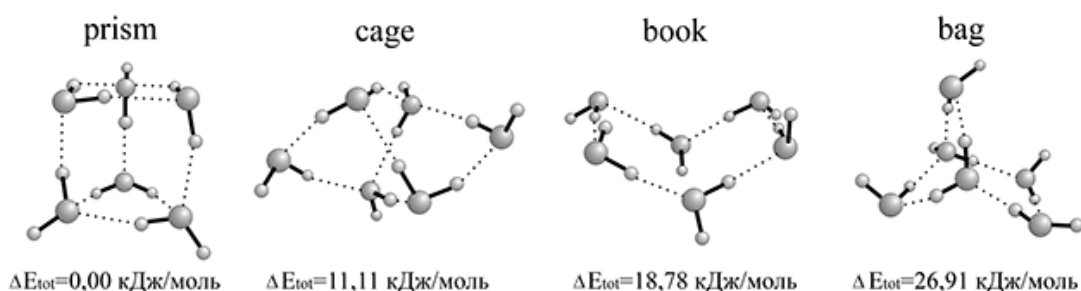


Рис. 5. Структура и изменение полной энергии (относительно "prism") ассоциатов  $(H_2O)_6$ .

*Структура молекулярного водного ассоциата.* Используемые модели учета гидратации (КМ и МКМ) предполагают, в соответствии с (5) и (6), расчет структуры ассоциата  $(H_2O)_{z+1-y}$ . Известно, что в жидкой воде возможно присутствие ассоциатов, содержащих различное число молекул  $H_2O$ , причем в разной пространственной конфигурации [57-59]. Исходя из наличия тетраэдрической координации,

приводящей к появлению областей ближнего упорядочивания, в первом приближении предполагали, что  $z + 1 - y = 6^1$ .

Для ассоциата  $(\text{H}_2\text{O})_6$  было найдено четыре изомера (рис. 5), которые хорошо известны из литературных данных [61] и отличаются по степени устойчивости.

Наиболее энергетически выгодной конфигурацией является *prism*, характеристики которой и использовались в дальнейших расчетах.

*Жидкофазная адсорбция  $\text{Cl}^-$* . Поскольку  $z = 6$ , а  $z + 1 - y$  также принято равным шести, то в выражениях (5) и (6) было использовано значение  $y = 1$ . Тем самым полагается, что адсорбция аниона хлора из водного раствора на поверхности исследуемых металлов сопровождается потерей пяти молекул воды гидратной оболочки и вытеснением одной молекулы воды с поверхности металла, либо его полной дегидратацией.

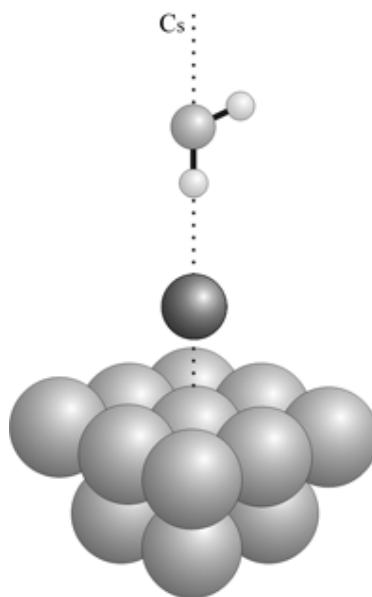


Рис. 6. Структура адсорбционного комплекса  $[\text{Me}_{13}\text{ClH}_2\text{O}]^-$  (грань (001), положение on top)

Структура адсорбционного комплекса приведена на рис. 6. При расчете атомы Cl, O и один из атомов H были ориентированы вдоль нормали к поверхности металла. В рамках ММ оптимизировались координаты атомов хлора, кислорода и водорода с сохранением  $C_s$  симметрии адсорбционного комплекса. Молекулярно-континуальная модель добавляет учет диэлектрической среды и использует полученную в ММ геометрию без дальнейшей оптимизации.

Следуя [48], принимал  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78.4$ , не учитывая, как и при рассмотрении характеристик гидрофильности, эффекта снижения диэлектрической проницаемости воды, находящейся на поверхности металла и в приповерхностном слое.

Анализ полученных результатов (табл. 5 и 6) показывает, что основные параметры процесса адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водных растворов, как и из газовой фазы, достаточно чувствительны не только к химической природе металла и ориентации его кристаллической грани, но и к расположению аниона на поверхности, а также выбору модели учета растворителя. Тем не менее, вполне отчетливо проявляется общая закономерность: вне зависимости от металла подложки, ориентации грани, метода учета гидратации энергия адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водного раствора в несколько раз

<sup>1</sup> Согласно расчетам [60], выполненным в базисе STO-3G, более устойчивым является ассоциат  $(\text{H}_2\text{O})_5$ , однако энергии образования пента- и гексамеров воды были очень близки.

меньше, чем из газовой фазы, тогда как заряд на атоме хлора, напротив, заметно повышен, что и следовало ожидать из общих соображений.

Таблица 5. Энергия адсорбции ( $-E_{ads}$ , кДж/моль)  $Cl^-$  из водных растворов.

ME (HKL)		Модель					
		KM		MM		MKM	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Cu	(001)	35.9	34.1	32.5	90.5	43.1	42.5
	(011)	82.8	67.1	27.7	46.8	51.6	71.2
	(111)	26.3	22.8	15.9	59.1	36.6	17.9
Ag	(001)	29.2	3.1	40.9	59.1	48.8	37.4
	(011)	48.8	32.9	38.2	60.0	46.9	52.8
	(111)	11.6	5.3	2.5	33.5	30.8	41.9
Au	(001)	87.8	24.8	75.2	74.7	69.7	43.6
	(011)	54.6	2.8	59.0	58.1	52.7	54.4
	(111)	20.3	7.6	17.5	30.8	37.2	47.3

Таблица 6. Эффективный заряд атома хлора ( $Q(Cl)$ , ат. ед.) при адсорбции  $Cl^-$  из водного раствора.

ME (HKL)		Модель					
		KM		MM		MKM	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Cu	(001)	-0.525	-0.296	-0.412	-0.290	-0.497	-0.304
	(011)	-0.595	-0.434	-0.494	-0.380	-0.573	-0.434
	(111)	-0.539	-0.453	-0.420	-0.399	-0.508	-0.457
Ag	(001)	-0.586	-0.474	-0.473	-0.407	-0.567	-0.472
	(011)	-0.680	-0.543	-0.558	-0.463	-0.652	-0.529
	(111)	-0.653	-0.564	-0.513	-0.473	-0.618	-0.554
Au	(001)	-0.448	-0.344	-0.359	-0.312	-0.448	-0.382
	(011)	-0.551	-0.490	-0.450	-0.399	-0.561	-0.501
	(111)	-0.561	-0.515	-0.438	-0.417	-0.546	-0.512

Дальнейшее сопоставление параметров газофазной и жидкофазной адсорбции проводилось с использованием данных, полученных в рамках молекулярно-континуальной модели, как наиболее общей.

Найдено, что ориентация кристаллической грани одинаковым образом проявляется в величине  $E_{ads}$  при переходе  $Cl^-$  на поверхность металла как из вакуума, так и водного раствора: наиболее активной для Cu и Ag является грань (011), тогда как для Au – грань (001), причем этот результат не зависит от адсорбционной позиции. У всех изученных металлов минимальной адсорбционной активностью к  $Cl^-$  (как в вершинном, так и в луночном положении) характеризуется плоскость (111).

Заряд, перенесенный с аниона хлора на металл, как и при газофазной адсорбции, наименьший в случае серебра; данное заключение не зависит от выбора грани и адсорбционной позиции. В то же время, природа металла влияет на энергию адсорбции  $Cl^-$  из водного раствора несколько иным, по сравнению с адсорбцией из газа, образом. Так, если  $Cl^-$  располагается в вершинной позиции, то самую высокую адсорбционную активность проявляют все грани золота; при газофазной адсорбции это было характерно только для Au(001) и Au(011). Когда же  $Cl^-$  адсорбируется в

луночной позиции, то лишь две грани золота – (001) и (111) остаются самыми эффективными сорбентами. Среди граней (011) металлов повышенную склонность к образованию хемосорбционной связи проявляет уже медь, что было отмечено и при изучении системы  $\text{Me}_n/\text{Cl}^-$ .

Достаточно неоднозначно, в плане влияния на энергию адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водной среды, проявляется различие в адсорбционной позиции аниона. Доминирующей на грани (001) всех изученных металлов является вершинное положение аниона, а на грани (011) – луночное, тогда как при адсорбции на грань (111) меди более выгодна адсорбционная позиция *on top*, а ту же грань серебра и золота – *hollow* позиция  $\text{Cl}^-$ .

Таким образом, использование квантово-химического моделирования процессов адсорбции  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на металлах IV группы позволяет выявить не только некоторые общие закономерности, но и специфические особенности образования хемосорбционной связи  $\text{Me}-\text{Cl}^-$  и  $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$ , обусловленные различием в химической природе металлов, ориентации их кристаллических граней, адсорбционной позиции аниона и молекулы воды. Кроме того, удастся установить роль гидратационных эффектов в характеристиках адсорбции  $\text{Cl}^-$  на меди, серебре и золоте, а также проанализировать различия в гидрофильности этих металлов и отдельных монокристаллических граней.

### Список литературы

1. Bowker M., Waugh K.C. The adsorption of chlorine and chlorination of Ag(111)// Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 639-664.
2. Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M. and Yurov V. Yu. Atomic structure of saturated chlorine monolayer on Ag(111) surface// Surf. Sci. 1998. V. 407. P. L633-L639.
3. Shard A.G., Dhanak V.R. Chlorine adsorption on silver (111) at low temperatures// J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 2743-2748.
4. Schott J.H., White H.S. Halogen adlayers on silver (111)// J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 291-296.
5. Rovida G., Pratesi F. Chlorine monolayers on the low-index faces of silver// Surf. Sci. 1975. V. 51. P. 270-282.
6. Lamble G.M., Brooks R.S., Ferrer S., King D.A. and Norman D. Surface structural determination for a weakly ordered and a disordered phase of Cl on Ag(111)// Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 2975-2978.
7. Fu H., Jia L. The first-principle study on chlorine-modified silver surfaces// Surf. Sci. 2005. V. 584. P. 187-198.
8. Doll K., Harrison N.M. Theoretical study of chlorine adsorption on the Ag(111) surface// Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 165410- 165415.
9. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. Quantum calculations on the adsorption of halide ions on the noble metals// J. Electroanal. Chem. 1997. V. 420. P. 71-78.
10. Migani A., Sousa C., Illas F. Chemisorption of atomic chlorine on metal surfaces and the interpretation of the induced work function changes// Surf. Sci. 2005. V. 574. P. 297-305.
11. Kuznetsov An.M. Ab initio quantum chemical studies of halogen atoms and halogenide ions chemisorbed on a Cu(111) surface// Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 2483-2485.

12. Bockris J.O'M., Khan S.U.M. Surface electrochemistry: a molecular level approach.: N.-Y. London, Plenum Press. 1993.
13. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products// Corros. Sci. 2003. V. 45. P. 2391-2413.
14. 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.
15. Ribarsky M.W., Luedtke W.D., Landman Uzi Molecular-orbital self-consistent-field cluster model of H<sub>2</sub>O adsorption on copper// Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 1430-1433.
16. Эмсли Дж. ЭЛЕМЕНТЫ. М.: Мир. 1993. 256 с.
17. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories// J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372-1377.
18. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange// J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
19. Frisch M.J., et. al. Gaussian 03 (Rev. C.02). Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003.
20. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A. and Windus T.L. 6-31G\* basis set for atoms K through Zn// J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1223-1229.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. Li H., Quinn J., Li Y.S., Tian D., Jona F. and Marcus P.M. Multilayer relaxation of clean Ag{001}// Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 7305-7307.
26. Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements// Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267-276.
27. Michaelson H.B. The work function of the elements and its periodicity// J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 4729-4733.
28. Chelvayohan M., Mee C.H.B. Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver// J. Phys. C 1982. V. 15. P. 2305-2312.
29. Trasatti S. Prediction of double layer parameters: The case of silver// J. Electroanal. Chem. 1984. V. 172. P. 27-48.
30. Valette G. Silver-water interactions part I. Model of the inner layer at the metal/water interface// J. Electroanal. Chem. 1987. V. 230. P. 189-204.
31. Valette G. Hydrophilicity of metal surfaces. Silver, gold and copper electrodes// J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139. P. 285-301.
32. Gartland P.O., Berge S., Slagsvold B.J. Photoelectronic work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111) and (112) faces// Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 738-739.
33. Rowe J.E., Smith N.V. Photoemission spectra and band structures of d-band metals. V. The (100) and (111) faces of single-crystal copper// Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 3207-3212.
34. Fowler D.E., Barth J.V. Structure and dynamics of the Cu(001) surface investigated by medium-energy ion scattering// Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2117-2124.

35. Strayer R.W., Mackie W., Swanson L.W. Work function measurements by the field emission retarding potential method// *Surf. Sci.* 1973. V. 34. P. 225-248.
36. Самсонов Г.В. Свойства элементов: справочник. Т. 1 М.: Металлургия. 1976.
37. Tibbetts G.G., Burkstrand J.M., Tracy J.C. Electronic properties of adsorbed layers of nitrogen, oxygen, and sulfur on copper (100)// *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15. P. 3652-3660.
38. Haas G.A., Thomas R.E. Work function and secondary emission studies of various Cu crystal faces// *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 86-93.
39. Doll K., Harrison N.M. Chlorine adsorption on the Cu(111) surface// *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 317. P. 282-289.
40. 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.
41. de Leeuw N.H., Nelson C.J, Catlow C.R.A., Sautet P. and Dong W. Density-functional theory calculations of the adsorption of Cl at perfect and defective Ag(111) surfaces// *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 045419(1)-045419(12).
42. Lambie G.M., Brooks R.S, Campuzano J.C. and King D.A. Structure of the c(22) coverage of Cl on Ag(100): A controversy resolved by surface extended x-ray-absorption fine-structure spectroscopy// *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. P. 1796-1798.
43. Goddard P.J., Lambert R.M. Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111)// *Surf. Sci.* 1977. V. 67. P. 180-194.
44. Motai K., Hashizume T., Lu H., Jeon D., Sakurai T. and Pickering H.W. STM of the Cu(111)1x1 surface and its exposure to chlorine and sulfur// *Appl. Surf. Sci.* 1993. V. 67. P. 246-251.
45. Bagus P.S., Paccioni G., Philpott M.R. Bond ionicity of the halogen-silver interaction// *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 4287-4295.
46. Кузнецов А.М., Назмутдинов Р.Р., Шапник М.С. Структура гидратированных галогенид-ионов, адсорбированных на медном и серебряном электродах// *Электрохимия* 1986. Т. 22. С. 776-781.
47. Dominguez-Ariza D., Sousa C., Illas F. A quantum chemical model for electric field induced electron transfer at metal electrodes. application to halide oxidation on Cu(100)// *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 12483-12490.
48. 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.
49. 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)-195404(13).
50. 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.
51. Doubola L.M., Daobio S., Pagura C., De Battisti A. and Trasatti S. Crystal face specificity of incipient oxidation of Ag angle crystal electrodes in acidic aqueous solutions// *Russ. J. Electrochem.* 2002. V. 38. P. 20-26.
52. Andersson S., Nyberg C., Tengstal C.G. Adsorption of water monomers on Cu(100) and Pd (100) at low temperatures// *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 104. P. 305-310.
53. Резников А.А. Структура и гидратация ионообменных мембран. Дис. к-та хим. наук. Воронеж, 2006.
54. Grossfield A. Dependence of ion hydration on the sign of the ion's charge// *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 024506.
55. Химия и периодическая таблица /Под ред. Сайто К. М.: Мир, 1982. 320 с.
56. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.



57. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern electrochemistry (vol. 1). Ionics: N.-Y. London, Plenum Press. 1993.
58. Дамаскин Д.Д., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос. 2006.
59. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды. Л.: Химия. 1975.
60. Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и свойств ассоциатов воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 5. С. 599-604.
61. Su J.T., Xu X., Goddard III W.A. Accurate energies and structures for large water clusters using the X3LYP hybrid density functional// J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10518-10526.

### **Quantum -chemical modelling of chloride - ion and water molecule adsorption on metals IB group**

I.V.Nechaev, A.V.Vvedensky  
Voronezh State University, Voronezh

It is lead quantum-chemical (DFT B3LYP) studying of adsorption  $\text{Cl}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$  processes in on-top and hollow positions on nondefectness low indexes planes of Cu, Ag and Au, modeled by n-atom clusters ( $n=9-17$ ). Testing of procedure and acknowledging of reasonableness of the scaling executed with engaging of software package Gaussian-03. Results are confirmed with comparison to the available data on a work electron function an in vacuum and the calculations presented in the literature about adsorptions Cl-atom.

The relative contribution chemical (the nature of metal), macrostructural (orientation of a plane) and coordination factors (adsorptive position) in formation of parameters actually chemisorptions bands is revealed - adsorption energy  $E_{\text{ads}}$  at  $T = 0 \text{ K}$ , lengths of the adsorptive band  $R$  ( $\text{Me}-\text{Cl}^-$ ) and  $R$  ( $\text{Me}-\text{O}$ ), and also molecular characteristics of adsorbate and adsorbent - charge  $Q$  of atom of chlorine and a molecule of water, distance O-H and angle  $\angle\text{HOH}$  in molecule  $\text{H}_2\text{O}$ , deflections  $\Theta$  of a vector of its electrical dipole moment from a normal, energies  $E_{\text{HOMO}}$  of the overhead filled molecular orbital of clusters  $\text{Me}_n$ ,  $[\text{Me}_n\text{Cl}^-]$ ,  $\text{Me}_n\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Me}_n\text{ClH}_2\text{O}]^-$ . It is shown, that six molecules of water enter into inner hydrated shell of  $\text{Cl}^-$ , and the most stable to configuration of associate  $(\text{H}_2\text{O})_6$  is "prism".

Transmission of electron density of chlorine and molecule of water on metal during adsorption it is found, more apparent in case of anion. Character of differences in hydrophilily of metals IB group and their separate crystalline planes is in details discussed. In frames continual, molecular and continual- molecular models the role of hydration effects in chemisorptions  $\text{Cl}^-$  on copper, silver and gold is analyzed.

*Ключевые слова: адсорбция, анион  $\text{Cl}^-$ , серебро, золото, медь, гидрофильность, кристаллическая грань*