

УДК 541.138:544.636.23

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Bi^{3+} НА $\text{Au}(111)$

© 2019 г. Н. А. Рогожников^{a, b, *}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, 630128 Россия

^bНовосибирский государственный технический университет
Новосибирск, просп. К. Маркса, 20, 630073 Россия

*e-mail: rogna@mail.ru

Поступила в редакцию 16.01.2018 г.

После доработки 26.06.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

На основе кластерной модели поверхности металла методом функционала плотности исследовано взаимодействие иона Bi^{3+} с золотом. Оценены геометрические и энергетические характеристики взаимодействия этого иона с поверхностью золота. При адсорбции происходит перенос значительной части заряда на поверхность золота. Проанализировано электронное строение системы $\text{Au}-\text{Bi}_{\text{ads}}^{3+}$. Оценено участие адсорбированного иона висмута и ближайших к нему атомов золота в формировании молекулярных орбиталей системы. Установлено, что вклад в их образование обеспечивают *s*- и *p*-орбитали иона висмута, а также *d*-орбитали золота при небольшом участии его *s*-орбиталей. Взаимодействие с растворителем уменьшает перенос заряда с адсорбированного иона висмута на золото. Показано, что способность иона висмута гидролизываться уменьшается при его переходе из фазы электролита на поверхность.

Ключевые слова: квантовая химия, поверхность, адсорбция, золото, висмут

DOI: 10.1134/S0424857018130467

ВВЕДЕНИЕ

Изменение адсорбционных и каталитических свойств металлов при модификации их поверхности катионами чужеродных металлов неоднократно было описано в литературе, например, [1–3]. Одной из систем, для которой известен такой каталитический эффект, является поверхность золотого электрода, контактирующего с раствором, содержащим ионы висмута при низкой концентрации [3–9].

Исследования, выполненные традиционными электрохимическими методами для системы золото/раствор, содержащий ионы Bi^{3+} , продемонстрировали сложную форму циклических вольтамперограмм [7, 10–16]. В адсорбированном состоянии ион висмута частично разряжен [10–17]. В ряде публикаций заряд адсорбированного иона висмута оценивается в величину, близкую к 2 [14, 16]. Также приводятся и его более низкие значения – около 0.5 [11, 13, 15, 17]. Хотя допускается, что при более отрицательных потенциалах заряд может быть и полным [10, 11, 13].

Теоретический анализ взаимодействия висмут–золото немногочислен и ограничивается рассмотрением только нейтральных систем. Ис-

следование димеров $\text{Au}-\text{Bi}$ при использовании методики функционала плотности [18] дало энергию связи висмут–золото -234 кДж/моль при ее длине $R_{\text{Au}-\text{Bi}} = 0.264$ нм и эффективном атомном заряде висмута 0.21. В этой же публикации приводится значение полученной полуэмпирическим методом энергии адсорбции атомарного висмута на золоте, равное -216 кДж/моль. Вычисленная неэмпирическим методом аналогичная энергия адсорбции на 18-ти атомном двухслойном кластере золота составляла -156 кДж/моль при эффективном заряде адсорбированного висмута 0.78 [19]. Исследования подобного рода, касающиеся взаимодействия катионной формы висмута с золотом, в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – методами квантовой химии проанализировать взаимодействие ионов Bi^{3+} с незаряженной поверхностью золота для изучения свойств системы Au/Bi^{3+} на микроскопическом уровне.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводились с помощью программных пакетов GAMESS-US [20] и Orca [21]. Расчеты выполнялись на основе

метода функционала плотности [22] с использованием гибридного B3LYP функционала [23, 24], который довольно широко используется для вычисления в молекулярных системах, включающих в себя атомы переходных элементов. Для атомов Au и Bi вычисления проводились с использованием псевдопотенциала LANL2DZ и соответствующего ему расщепленного базисного набора для внешних и предвнешних электронных оболочек [25]. Атомы кислорода и водорода описывались с помощью расширенного базисного набора 6-311+G(d, p) [26, 27], который включал в себя диффузные и поляризационные функции. Эффективные атомные заряды на адсорбированных ионах определялись на основе анализа заселенностей орбиталей по Левдину [28] и по методу натуральных орбиталей (NBO) [29, 30].

Применение данного расчетного уровня для оценки вычисления потенциалов ионизации атомов висмута ($\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$) и золота ($\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$) и сродства к электрону атома золота дало оценки этих величин в 4729, 908 и 209 кДж/моль. Полученные значения близки к аналогичным экспериментальным данным 4779, 890 и 223 кДж/моль из [31].

Для вычисления взаимодействия ионов висмута с поверхностью металла фрагмент последней моделировался кластером. В качестве объекта исследования была выбрана грань золота (111). Эта грань менее склонна к изменениям вследствие ее большей термодинамической стабильности [32]. Исследования проводились на двухслойном 18-атомном кластере, содержащем 12 атомов в первом и 6 атомов во втором поверхностных слоях. На рис. 1 показан вид сверху на точки локализации адсорбированного иона для однокоординатного взаимодействия иона с кластером (1), двухкоординатного адсорбции (2) и трехкоординатных положений (3') и (3''). Два последних положения отличаются расположением адсорбированного иона относительно атомов второго слоя кластера. Адсорбированная частица находится либо над атомом второго слоя (3'), либо над точкой между тремя атомами этого слоя (3'').

Положение атомов металла в кластере было принято фиксированным и соответствующим их положению в объеме металла. Межатомное расстояние для золота было принято равным экспериментальной величине 0.288 нм, соответствующей кристаллам этого металла [33]. Координаты иона висмута в процессе вычислений варьировались.

Для расчетов, в которых рассматривалось влияние растворителя на поверхностные процессы, учет взаимодействия частиц с растворителем проводился на основе модели поляризуемого континуума C-PCM [34–36], в которой диэлектрическая полость в растворителе формируется в соответ-

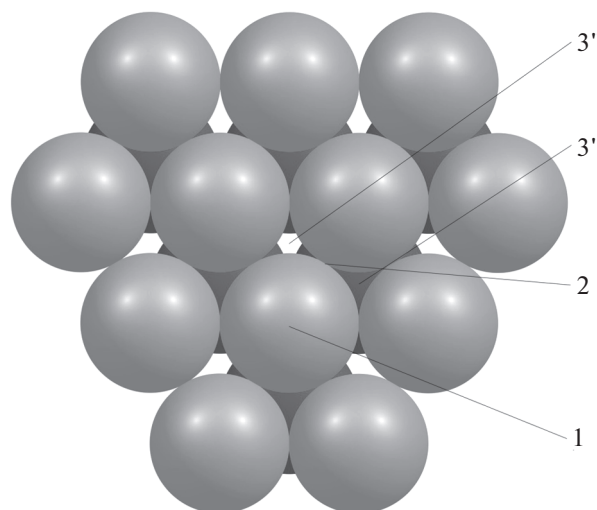


Рис. 1. Модель фрагмента грани (111) металла в виде 18-атомного кластера. Атомы второго слоя показаны более темным цветом. Точками показана локализация адсорбированного иона в верхнем однокоординатном положении (1), в мостиковом двухкоординатном положении (2) и трехкоординатном положении (3') и (3'').

ствии с молекулярной поверхностью находящейся в растворителе частицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ионов висмута с поверхностью кластера

Энергия газовой адсорбции ионов Bi^{3+} ΔE_{ads} на незаряженной поверхности, характеризующая свойства химической составляющей связи иона с металлом-субстратом вычислялись как

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Au}_{18}\text{-Bi}^{3+}} - E_{\text{Au}_{18}} - E_{\text{Bi}^{3+}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{Au}_{18}}$, $E_{\text{Au}_{18}\text{-Bi}^{3+}}$ и $E_{\text{Bi}^{3+}}$ — полные энергии кластера золота, поверхностного комплекса с адсорбированным ионом Bi^{3+} , а также соответствующих свободных ионов. Оценка ошибки суперпозиции базисного набора проведенная по методу противовесов Бойза и Бернарди [37] не превышала 11 кДж/моль и находилась в пределах погрешности расчетов квантово-химических вычислений. По этой причине все значения энергий приводятся без учета этой ошибки, что часто делается при выполнении квантово-химических вычислений для систем с сильным связыванием (см., например, [38, 39]).

Результаты вычислений энергии взаимодействия иона Bi^{3+} с кластером золота для четырех положений приведены в табл. 1. В ней представлены также геометрические и зарядовые парамет-

Таблица 1. Энергии адсорбции иона висмута (ΔE_{ads}), геометрические параметры ($R_{\text{Au-Bi}}$ – расстояние висмут–ближайший поверхностный атом золота, z – расстояние по нормали от поверхности до адсорбата) и эффективные заряды висмута по Левдину ($Q_{\text{Bi,L}}$) и по методу натуральных орбиталей (NBO) ($Q_{\text{Bi,NBO}}$) для четырех мест адсорбции. В скобках приведены значения энергий адсорбции и эффективных атомных зарядов иона висмута, вычисленные с учетом влияния растворителя

Место адсорбции	ΔE_{ads} , кДж/моль	z , нм	$R_{\text{Au-Bi}}$, нм	$Q_{\text{Bi,L}}$	$Q_{\text{Bi,W}}$
1	–2103 (–134)	0.264	0.264	1.27 (2.21)	1.11 (2.31)
2	–2196 (–148)	0.235	0.276	1.36 (2.08)	1.11 (2.07)
3'	–2186 (–149)	0.229	0.283	1.39 (2.06)	1.03 (2.08)
3''	–2224 (–154)	0.229	0.283	1.37 (2.00)	1.11 (1.99)

ры, соответствующие газофазной адсорбции ионов висмута на золоте.

Из табл. 1 следует, что катион висмута образует очень прочную связь с золотом (энергия от –2224 до –2103 кДж/моль). Наиболее выгодным местом адсорбции катиона Bi^{3+} на кластере является трехцентровое положение (3''), наименее же выгодным местом – вершинное положение (1). Разница энергий взаимодействия для мест с координацией иона висмута от 3 до 2 невелика – не более 38 кДж/моль. Энергетическое преимущество этих мест над местом (1) более значительно (от 111 до 83 кДж/моль). Сравнение энергий адсорбции ионного висмута из представленной публикации и атомарного висмута из [18, 19] (–156...–216 кДж/моль) показывает, что ионная форма образует значительно более прочную химическую связь с поверхностью золота.

Величина эффективного заряда адсорбированного иона висмута, оцененного разными способами, дает сравнимые значения. Этот заряд мало зависит от места локализации адсорбированного иона. Вариация заряда при изменении места адсорбции происходит в интервале шириной около 0.1. При адсорбции иона висмута происходит значительное смещение электронной плотности с поверхности золота на трехзарядный катион. Ион Bi^{3+} теряет более половины своего заряда. В целом при адсорбции катиона висмута на золоте перенос заряда далек от полного. Последнее предполагается в [10, 11, 13, 14, 16].

Межатомная длина связи золото–висмут $R_{\text{Au-Bi}}$ при адсорбции катиона висмута сопоставима с длиной связи в нейтральном димере Au–Bi 0.264 нм [18]. $R_{\text{Au-Bi}}$ при адсорбции Bi^{3+} в положении (1) равна этой величине. Но при увеличении координации иона висмута на поверхности $R_{\text{Au-Bi}}$ растет. Расстояние по нормали между адсорбированным ионом и поверхностью z при этом, напротив, уменьшается.

Для характеристики распределения энергетических уровней в системе Bi^{3+}/Au (111) были рассмотрены спектры плотности состояний. Понятие плотности состояний $D(E)$ используется для

анализа распределения молекулярных орбиталей по энергиям при их большом количестве и определяется как количество уровней N , находящихся в интервале энергий между E и $E + dE$: $D(E) = dN/dE$ [40]. График плотности состояний для поверхности золота с адсорбированным ионом в оптимальном положении (3'') строился на основе обработки результатов вычислений посредством программы GaussSum [41]. Зависимость $D(E)$ от E для области заполненной электронами, которые участвуют в образовании связей между висмутом и золотом, показана на рис. 2. Более низким энергиям соответствуют орбитали, которые полностью принадлежат золоту и в образовании связей висмут–золото не участвуют. На графике они не показаны. Рисунок 2а отображает полный спектр плотности состояний. Основная часть энергетических уровней сосредоточена в области между –21.3 и –16.0 эВ. Вне этой области распределение имеет дискретный характер. Наименее отрицательным энергиям соответствуют сразу две орбитали при $E = -14.68$ эВ, которые имеют смысл высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО).

Для оценки вклада атома или группы атомов в полную плотность состояний используется локальная плотность состояний. Рисунок 2б демонстрирует локальную плотность состояний для адсорбированного иона висмута. Локальная плотность состояний для трех ближайших к висмуту атомов золота, т.е. атомов Au непосредственно связанных с висмутом, показана на рис. 2в.

Участие иона Bi^{3+} в формировании орбиталей системы золото–висмут наиболее значительно при $E = -25.8$ эВ. Доля висмута в этой области составляет 88%. Весьма существенен вклад висмута и в области двух ВЗМО, составляющий 24%. Около $E = -15.6$ эВ доля висмута менее значительна. Однако вследствие того, что в узком интервале шириной 0.08 эВ располагаются сразу 4 орбитали с долей висмута от 8 до 2%, пик на кривой 2 в этой области энергий выглядит довольно представительно. При $E = -21.6$ и 20.4 эВ вклад висмута составляет около 5%. В интервале от –20.3 до –16.2 эВ вклад висмута почти отсутствует. Четыре неболь-

ших пика в этой области появляются вследствие сложения долей висмута от 1 до 3%, пересекающихся в узких интервалах энергий.

Участие в формировании электронной структуры висмут–золото непосредственно контактирующих с ионом висмута трех атомов золота наиболее значительно в области от -21.3 до -19.5 эВ. В этой области доля этих атомов золота составляет около половины. Вследствие малого вклада висмута (не более 5%) можно считать, что образуются главным образом внутренние связи Au–Au в самом кластере. Около -19.5 эВ наблюдается значительный спад, коррелирующий с общим спадом на рис. 2а. В области от -19.5 до -16.2 эВ вклад трех атомов золота также значителен, но в меньшей степени. При $E = -25.8$ эВ вклад этих атомов золота составляет 9%. Доля остальных атомов золота в формировании этого энергетического уровня равна 3%. Поэтому данную орбиталь можно рассматривать в качестве внутренней орбитали подсистемы Vi–Au_3 . При $E = -21.6$ эВ вклад трех атомов золота составляет 56%. Участие висмута при образовании этой орбитали составляет несколько менее 5%, поэтому ее можно также рассматривать, как внутрикластерную орбиталь золота. Предшествующие ВЗМО четыре орбитали при $E = -15.6$ эВ с вкладом рассматриваемых атомов золота от 3 до 12% и несколько меньшей доле висмута можно рассматривать как орбитали, охватывающие всю систему, но со значительным преимуществом остальных атомов золота. В области ВЗМО доля трех атомов золота составляет 16%. Вместе с ионом висмута их вклад равен 40% и, следовательно, ВЗМО охватывают всю систему.

Рисунок 3 демонстрирует вклад s - и p -орбиталей адсорбированного иона висмута (рис. 3а) и s -, p - и d -орбиталей непосредственно связанных с висмутом трех атомов золота (рис. 3б) в общую плотность состояний. Как видно из графика, участие s - и p -орбиталей висмута в формирование электронной структуры сопоставимо, но проявляется в различающихся областях энергии. Со стороны рассматриваемых атомов золота образование молекулярных орбиталей системы обеспечивается со значительным преимуществом d -орбитальями. Участие s -орбиталей существенно менее значительна. Роль p -орбиталей еще менее существенна.

Орбиталь при $E = -25.8$ эВ на 87% сформирована s -орбиталью висмута при 6- и 3%-ном вкладе s - и d -орбиталей связанных с висмутом трех атомов золота соответственно. Уровень при $E = -21.6$ эВ образуют s - и d -орбитали связанных с висмутом атомов золота (30 и 15%). Участие их p -орбиталей менее значительно – 11%. Доля висмута сводится до 5% за счет s -орбиталей. Участие остальных атомов золота при этом довольно значительно (40%). Широкая область от -21.3 до

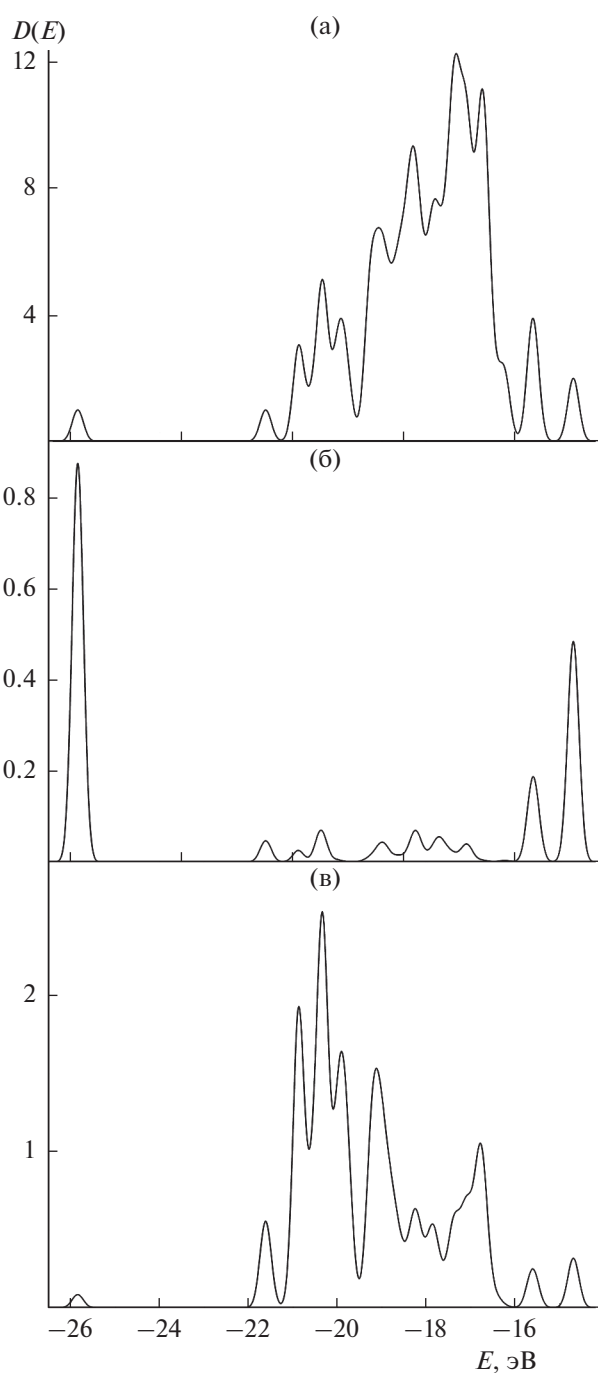


Рис. 2. Спектр плотности состояний $D(E)$ при адсорбции иона висмута на золоте. а – Полная плотность состояний. б – Локальная плотность состояний для адсорбированного Bi^{3+} , в – локальная плотность состояний для трех атомов золота, связанных с висмутом.

-16.2 эВ сформирована при значительном вкладе d -орбиталей связанных с висмутом атомов золота. При $E < -19.5$ эВ он составляет примерно половину. Участие s -орбиталей проявляется здесь только при наиболее отрицательных энергиях. Доля остальных атомов золота для этой области

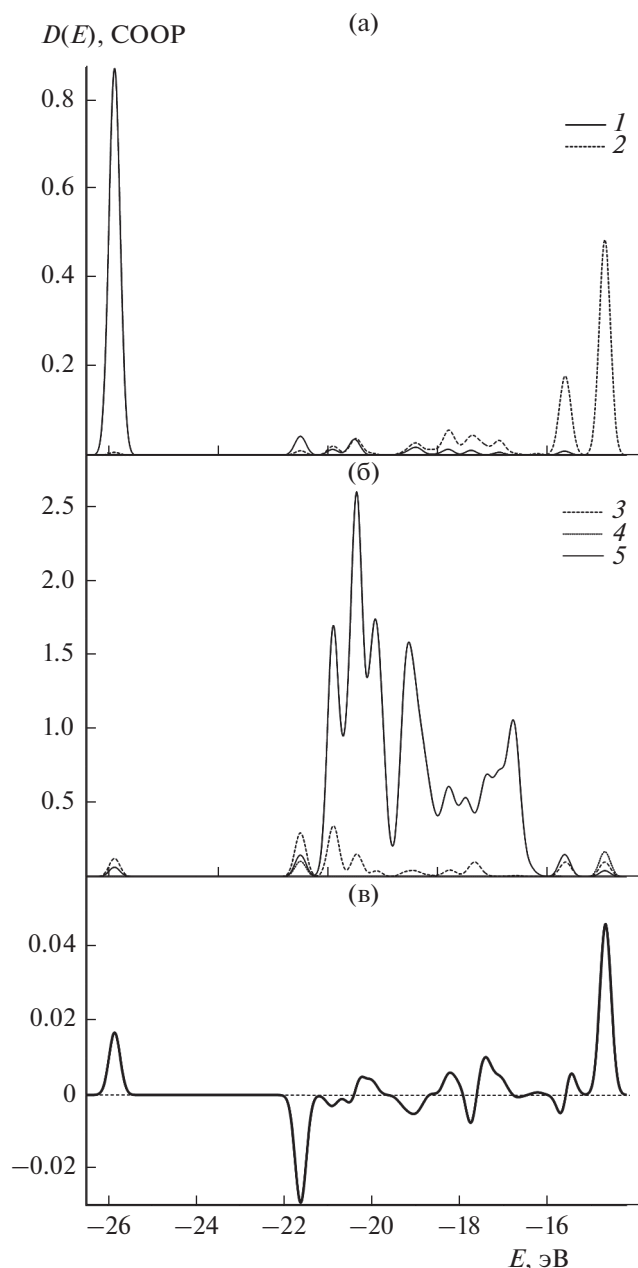


Рис. 3. Адсорбция Bi^{3+} на золоте. а – Вклад в плотность состояний s -орбиталей (1) и p -орбиталей (2) иона висмута. б – Вклад в плотность состояний s -орбиталей (3), p -орбиталей (4) и d -орбиталей (5) трех ближайших к висмуту атомов золота. в – Заселенность перекрытия кристаллических орбиталей COOP для адсорбированного иона висмута и связанных с ним атомов золота.

также около половины. В интервале энергий от -19.5 до -16.2 эВ вклад d -орбиталей связанных с висмутом атомов золота снижается. Только около $E = -19.2$ эВ он составляет примерно треть. При более положительных энергиях он менее значителен. Доля s - и p -орбиталей трех атомов золота и орбиталей иона висмута в этой области не превы-

шает нескольких процентов. Эта область в значительной мере сформирована остальными атомами золота (от 70 до 100%). Вблизи ВЗМО (четыре орбитали при E около -15.6 эВ) участие d -орбиталей связанных с висмутом атомов золота не превышает 4–6%. Доля s -орбиталей здесь немного ниже, вклад p -орбиталей отсутствует. Висмут участвует в образовании этого уровня только своими p -орбиталями (до 8%). Вклад орбиталей остальных атомов золота весьма велик (82–94%). ВЗМО на 24% сформирована p -орбиталями висмута при полном неучастии его s -орбиталей. Связанные с висмутом атомы золота предоставляют в первую очередь свои p -орбитали (9%). Роль s -орбиталей здесь ниже (5%). Вклад d -орбиталей сведен до 2%. Доля остальных атомов золота в ВЗМО составляет 60%, что является наименьшим их вкладом при $E > -20$ эВ.

Дополнительную информацию о связи между атомами можно получить из анализа малликовенской заселенности связи между ними, получившей название “заселенность перекрытия кристаллических орбиталей” и обозначаемую как “COOP” (от англ. crystal orbital overlap population). Положительные значения COOP соответствуют связывающему характеру орбиталей, отрицательные – разрыхляющему. Зависимость COOP для взаимодействия между адсорбированным ионом висмута и ближайшими тремя атомами золота от энергии E показана на рис. 3в. Как следует из него, орбиталь при $E = -25.8$ эВ, образованная практически полностью висмутом и тремя атомами золота, является связывающей. Орбиталь при $E = -21.6$ эВ, для которой вклад этих атомов составляет 61% при доле висмута 5%, по отношению к ним имеет характер разрыхляющей. В интервале от -21.2 до -16.2 эВ, когда участие висмута в формировании системы очень мало и орбитали этой области можно рассматривать преимущественно как внутренние орбитали кластера золота, орбитальное взаимодействие между ионом висмута и его ближайшими соседями носит попеременно, как связывающий, так и разрыхляющий характер. Около $E = -15.6$ эВ, когда в интервале шириной 0.1 эВ располагаются сразу четыре орбитали (см. рис. 2а), уровням с более отрицательной энергией соответствует разрыхляющее взаимодействие висмут–золото. Для орбиталей с менее отрицательной энергией характерно связывание. Для ВЗМО взаимодействие висмута с его ближайшими соседями является связывающим.

Влияние растворителя на адсорбцию ионов висмута

Рассмотрение взаимодействия адсорбированных ионов Bi^{3+} со своим гидратным окружением было выполнено по модели поляризуемого континуума С-PCM [34–36]. Использование конти-

нуальной модели для отображения влияния растворителя на энергетику процессов, протекающих на поверхности, представляется достаточно оправданным. В качестве недостатка такой модели нередко называют пренебрежение образованием первичной сольватной оболочкой. Но за исключением простейших континуальных моделей их более развитые варианты учитывают образование первичной оболочки посредством разбиения области растворителя на ближайшую к иону зону и более дальнюю зону, которые различаются величиной диэлектрической постоянной растворителя [34, 36, 42, 43]. Вклад формирования первичной оболочки в процесс сольватации учитывается посредством параметризации, основанной на сопоставлении с экспериментальными данными. Важность правильного подбора количественных характеристик для отдельных атомов при выполнении такой параметризации подчеркивается, например, в публикациях [34, 35], в которых излагается также и методология ее проведения. К числу достоинств континуальных моделей следует отнести учет взаимодействия с удаленными слоями растворителя. Эти слои могут оказать значительное влияние на первичную сольватную оболочку вплоть до перевода ее в разупорядоченное состояние [44]. Такое явление проявляется, например, в стоксовских радиусах, величины которых могут оказаться меньше соответствующих кристаллографических радиусов [45], или в положительных энергиях гидратации [46]. Если при описании гидратации одноатомных многозарядных ионов молекулярная модель представляется дающей приемлемые результаты, то в случае сольватации многоатомных систем, когда заряд в большей или меньшей мере оказывается перераспределенным по объемистой системе, игнорирование вторичной сольватной оболочки может существенно исказить результат. Эти соображения представляются существенными при описании состояния адсорбированных ионов, даже многозарядных, когда заряд после перехода иона на поверхность принадлежит не только этому иону, а уже большому количеству атомов.

При вычислениях по модели С-РСМ использовалась параметризация на основе метода УАНФ [34, 36]. Для атомов неметаллов параметры подбирались в соответствии с методикой, описание которой приведено в [34]. Вычисленные по методу УАНФ энергии гидратации H_2O и H_3O^+ составляли соответственно -27 и -441 кДж/моль и были близки к экспериментальным величинам -26 и -435 кДж/моль, которые приводятся в сводке из [34]. Для нейтральных атомов золота в вычислениях использовался ван-дер-ваальсов радиус по [47]. Что касается параметризации для ионов висмута, то в [34] подчеркивается, что, если в системе присутствуют заряженные атомы, то требуется коррекция радиусов соответствующих элемен-

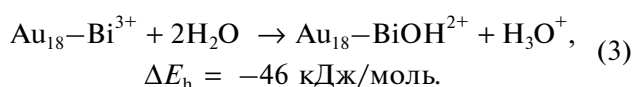
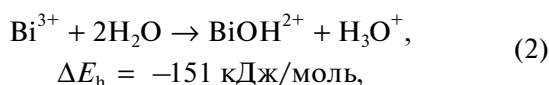
тов, обусловленная величиной формального заряда. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о параметрической поправке на заряд для ионов Bi^{3+} , для расчетов по модели С-РСМ, был проведен поиск величины радиуса, дающего величину вычисленной энергии гидратации наиболее близкой к экспериментальному значению для иона висмута -3480 кДж/моль [46]. Наилучшее согласие между экспериментальной и расчетной энергиями имело место при использовании радиуса 0.152 нм, который был близок к величине ковалентного радиуса висмута из [33]. Данная величина использовалась далее в расчетах гидратационных эффектов по модели С-РСМ.

Процесс адсорбции иона из водного раствора сопровождается частичным разрушением его гидратной оболочки и вытеснением с поверхности молекул воды. Оба эти эффекта, особенно первый, требуют затрат энергии. В результате энергия адсорбции из раствора становится меньше энергии адсорбции из газовой фазы. Вычисление энергии адсорбции из раствора проводилось по уравнению (1), с тем отличием, что все три слагаемых этого уравнения вычислялись с использованием метода С-РСМ. Как это видно из табл. 1, энергия адсорбции Bi^{3+} из электролита понижается по сравнению с адсорбцией из газовой фазы почти на 2000 кДж/моль. Такое значительное изменение энергии можно связать, в первую очередь, с потерей при адсорбции части сольватной оболочки сильно гидратированного трехзарядного катиона висмута, экспериментальная полная энергия гидратации которого составляет -3480 кДж/моль [46]. Величина энергии частичной дегидратации ионов при их адсорбции в [48] оценивается примерно в половину полной энергии гидратации. Помимо этого адсорбция иона наряду с разрушением части его гидратной оболочки требует десорбции нескольких молекул воды с поверхности. Энергия десорбции одной молекулы воды с поверхности Au (111) в фазу электролита, согласно [49], составляет 22 кДж/моль. Данная довольно приближенная оценка суммарных потерь энергии на частичную дегидратацию иона и десорбцию воды объясняет значительное понижение энергии при адсорбции иона Bi^{3+} из водного раствора. Помимо сильного понижения энергии адсорбции взаимодействие с растворителем также сильно нивелирует энергию адсорбции на разных местах поверхности.

Вычисления также показали, что растворитель препятствует изменению заряда катиона висмута при его переходе из раствора на поверхность. Эффективный заряд адсорбированного иона висмута близок к 2, что заметно выше, чем при газовой адсорбции, и висмут существует на незаряженной поверхности в ад-ионной форме. Данная величина соответствует оценке, сделанной на ос-

нове электрохимических измерений в [14, 16]. Можно полагать, что при электрохимической адсорбции катионов висмута из водного электролита растворитель стабилизирует заряд адсорбированного иона, поскольку энергия взаимодействия ион-растворитель возрастает при росте заряда иона. При адсорбции на местах с координацией 2 и 3 величина заряда висмута практически не зависит от точки локализации. При адсорбции висмута в положении (1) величина эффективного заряда несколько выше. Можно предположить, что, поскольку при этом адсорбированный ион висмута в меньшей степени “прижат” к поверхности, он в большей степени окружен растворителем и оказывается под его большим воздействием. Последнее и приводит к росту заряда адсорбированного иона висмута.

Ион Bi^{3+} , являясь катионом слабого основания, способен в результате гидролиза образовывать гидроксосоединения, которые появляются даже в сильноокислых растворах [50, 51]. Уже при рН 1.3 доля простых ионов Bi^{3+} в разбавленных по висмуту электролитах понижается до 50% и появляются гидроксокаатионы с преимущественным составом BiOH^{2+} [51, 52]. По этой причине возникает вопрос о возможности реакции гидролиза адсорбированного на поверхности золота катиона висмута. Для оценки возможности такого явления были рассчитаны энергии гидролиза по первой ступени катиона висмута в фазе раствора и в виде адсорбированного в точке (3'') иона. Энергетические эффекты (с учетом влияния растворителя по модели С-РСМ) соответствующих реакций обозначены, как ΔE_h :



Отрицательное значение энергии реакции (3) говорит о том, что адсорбированный на золоте катион Bi^{3+} также подвергается гидролизу. Однако менее отрицательное значение энергии этой реакции относительно энергии реакции (2) указывает на то, что адсорбированный ион висмута менее склонен к гидролизу, чем ион в растворе. Образующийся в объеме раствора продукт гидролиза BiOH^{2+} также способен к адсорбции на поверхности золота. Однако энергия его адсорбции составляет только -35 кДж/моль , что заметно ниже энергии адсорбции простого катиона (-154 кДж/моль) и появление BiOH^{2+} на поверхности можно ожидать, в первую очередь, в результате поверхностного гидролиза простого катиона висмута. Можно полагать, что область существования висмута на поверхности в форме

простого катиона сдвинута к более высоким рН по сравнению с областью существования такого иона в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена высокая прочность химической связи висмут–золото при адсорбции ионов Bi^{3+} на золоте. В процессе адсорбции происходит значительный перенос заряда с адсорбированного иона на поверхность золота. Проанализированы полные и локальные спектры плотности состояний для системы $\text{Bi}^{3+}\text{-Au}$. Участие орбиталей висмута в формировании общих молекулярных орбиталей системы наиболее значительно в области наиболее отрицательных энергий (за счет s -орбитали) и в области ВЗМО (за счет p -орбиталей). Участие орбиталей непосредственно связанных с висмутом трех атомов золота в формировании системы наиболее существенно в области средних энергий. Имеет место большое преимущество d -орбиталей этих атомов в формировании системы. Роль s - и p -орбиталей гораздо менее заметна. Участие последних наиболее значительно в области ВЗМО. Растворитель препятствует смещению положительного заряда с адсорбированного иона на электрод. При адсорбции из раствора висмут существует на поверхности в ад-ионной форме с эффективным зарядом около +2. Катион висмута обладает очень высокой склонностью к гидролизу в растворе, но при адсорбции на поверхности золота эта его способность уменьшается.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках направления программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (приоритетное направление V.45, проект V.45.2.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haissinsky, M., Mécanisme des dépôts électrolytiques et expériences avec les radioéléments, *J. Chim. Phys.*, 1946, vol. 43, p. 21.
2. Kolb, D.M., Przasnysky, M., and Gerischer, H., Underpotential deposition of metals and work function differences, *J. Electroanalyt. Chem.*, 1974, vol. 54, p. 25.
3. Kolb, D.M., Leutloff, D., and Przasnysky, M., Optical properties of gold electrode surfaces covered with metal monolayers, *Surf. Sci.*, 1975, vol. 47, p. 622.
4. McJntyre, J.D.E. and Peck, W.F., Electrodeposition of gold, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, p. 1800.
5. Nicol, M.J., The anodic behaviour of gold. P.II. Oxidation in alkaline solutions, *Gold. Bull.*, 1980, vol. 13, p. 105.
6. Sandenberg, R.F. and Miller, J.D., Catalysis of the leaching of gold in cyanide solutions by lead, bismuth and thallium, *Min. Eng.*, 2001, vol. 14, p. 1379.

7. Tamura, K., Ocko, B. M., Wang, J. X., and Adžić, R.R., Structure of active adlayers on bimetallic surfaces: oxygen reduction on Au(111) with Bi adlayers, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, vol. 106, p. 3896.
8. Ben Aoun, S., Dursun, Z., Sotomura, T., and Taniguchi, I., Effect of metal ad-layers on Au(111) electrodes on electrocatalytic reduction of oxygen in an alkaline solution, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, p. 747.
9. Бек, Р.Ю., Зелинский, А.Г., Овчинникова, С.Н., Вайс, А.А. Сравнительная характеристика каталитической активности адатомов таллия, свинца и висмута в реакции растворения золота в цианидных растворах. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 143. [Bek, R. Yu., Zelinskii, A. G., Ovchinnikova, S. N., and Vais, A. A., Catalytic activity of thallium, lead and bismuth adatoms in the gold dissolution reaction in cyanide solutions: A comparative characterization, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 123.]
10. Niece, B.K. and Gewirth, A.A., Potential-step chronocoulometric investigation of the surface coverages of coadsorbed Bi and hydroxide on Au(111) electrodes, *Langmuir*, 1996, vol. 12, p. 4909.
11. Stafford, G.R. and Bertocci, U., In situ stress and nanogravimetric measurements during underpotential deposition of bismuth on (111)-textured Au, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, p. 15495.
12. Thiel, K.-O., Hintze, M., Vollmer, A., and Donner, C., Bismuth UPD on the modified Au(111) electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 638, p. 143.
13. Schultze, J.W. and Dickertmann, D., Kinetic investigations of structural changes and desorption of metal adsorption layers on single crystal planes, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 1977, vol. 12, p. 36.
14. Salić, G. and Bartels, K., Partial charge transfer and adsorption at metal electrodes. The underpotential deposition of Hg(I), Tl(I), Bi(III) and Cu(II) on polycrystalline gold electrodes, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, p. 1057.
15. Adžić, R., Jovancević, V., and Podlavicky, M., Optical and electrochemical study of underpotential deposition of bismuth on gold electrode, *Electrochim. Acta*, 1980, vol. 25, p. 1143.
16. Garland, J.E., Assiombon, K.A., Pettit, C.M., Emery, S.B., and Roy, D., Kinetic analysis of electroadsorption using fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy: underpotential deposition of Bi³⁺ in the presence of coadsorbing ClO₄⁻ on gold, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 4113.
17. Deakin, M.R. and Melroy, O., Underpotential metal deposition on gold, monitored in situ with a quartz microbalance, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 239, p. 321.
18. Pershina, V., Borshevsky, A., Anton, J., and Jacob, T., Theoretical predictions of trends in spectroscopic properties of gold containing dimers of the 6p and 7p elements and their adsorption on gold, *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 133, p. 104304.
19. Рогожников, Н.А. Модификация поверхности золота атомами висмута. Квантово-химическое изучение, *Материалы международной российско-казахстанской школы-конференции студентов и молодых ученых "Химические технологии функциональных материалов"*, Новосибирск: Изд. НГТУ, 2015. С. 172. [Rogozhnikov, N.A., Modification of gold surface by bismuth atoms. Quantum-chemical study, *Proceeding of the international russian-kazakhstan school-conference of students and young scientist "Chemical technologies of functional materials"* (in Russian), Novosibirsk: NSTU publ., 2015, p. 172.
20. Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., and Montgomery, J.A., General atomic and molecular electronic structure system, *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, p. 1347.
21. Neese, F., The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, p. 73.
22. Koch, W. and Holthausen, M.C., *A chemist's guide to density functional theory*, Weinheim: Wiley-VCH and John Wiley & Sons, 2001. 293 p.
23. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648.
24. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabrowski, C.F., and Frisch, M.J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 11623.
25. Hay, P.J. and 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, vol. 82, p. 299.
26. McLean, A.D. and Chandler, G.S., Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 5639.
27. Krishnan, R., Binkley, J.S., Seeger, R., and Pople, J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, p. 650.
28. Löwdin, P.-O., On the nonorthogonality problem, *Adv. Quantum Chem.*, 1970, vol. 5, p. 185.
29. Weinhold, F., *Natural bond orbital method*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer, P. v. R., Ed., Chichester: John Wiley & Sons, 1998. vol. 3, p. 1792.
30. Glendening, E.D., Landis, C.R., and Weinhold, F., Natural bond orbital methods, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, p. 1.
31. Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, N.Y.: McGraw-Hill, 1999, pp. 4.7, 4.24.
32. Titmuss, S., Wander, A., and King, D.A., Reconstruction of clean and adsorbate-covered metal surfaces, *Chem. Rev.*, 1996, vol. 96, p. 1291.
33. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., *Chemistry of the elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, p. 550, 1176-1177.
34. Barone, V., Cossi, M., and Tomasi, J., A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model, *J. Chem. Phys.*, 1997, vol. 107, p. 3210.
35. Barone, V. and Cossi, M., Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a

- conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, p. 1995.
36. Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., and Barone, V., Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comput. Chem.*, 2003, vol. 24, p. 669.
37. Boys, S.F. and Bernardi, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.*, 1970, vol. 19, p. 553.
38. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 2007, p. 227.
39. Pyykkö, P., Theoretical chemistry of gold, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol. 43, p. 4412.
40. Schleyer, P. v. R., *Encyclopedia of computational chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 1998, vol. 1, p. 700.
41. O'Boyle, N.M., Tenderholt, A.L., and Langner, K., Software news and updates cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.*, 2008, vol. 29, p. 839.
42. Chambers, C.C., Hawkins, G.D., Cramer, C.J., and Truhlar, D.C., Model for aqueous solvation based on class IV atomic charges and first solvation shell effects, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 16385.
43. Da Silva, E.F., Svendsen, H.F., and Merz, K.M., Explicitly representing the solvation shell in continuum solvent calculations, *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, p. 6404.
44. Desnoyers, J.E. and Jolicoeur, C., *Hydratation effects and thermodynamic properties of ions, in Modern aspects of electrochemistry*, Bockris, J. O'M. and Conway, B.E., Eds, N. Y.: Plenum Press, 1969, vol. 5, p. 26.
45. Robinson, R.A. and Stokes, R.H., *Electrolyte solutions*, London: Butterworth scientific publications, 1959, p. 125.
46. Marcus, Y., Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *J. Chem. Soc. Trans. Farad.*, 1991, vol. 87, p. 2995.
47. Bondi, A., Van der waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, p. 441.
48. Schmickler, W., Electron and ion transfer reactions on metal electrodes, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, p. 2329.
49. Нечаев, И.В., Введенский, А.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции хлорид-иона и молекулы воды на металлах IV группы. *Физикохим. Поверхн. Зап. Матер.* 2009. Т. 45. С. 150. [Nechaev, I.V. and Vvedenskii, A.V., Quantum chemical modeling of the adsorption of chloride ion and water molecule on group IV metals, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, vol. 45, p. 137.]
50. Миланов, М., Реш, Ф., Халкин, В., Хеннингер, Ю., Чанг, К.Х. Гидролиз висмута(III) в водных растворах. *Радиохимия*. 1987. Т. 29. С. 21. [Milanov, M., Rosch, F., Khalkin, V.A., Henniger, U., and Hung, T.K., Electromigration of ions of radionuclides without carriers in electrolytes. Hydrolysis of Bi(III) in aqueous solutions, *Sov. Radiochem.*, 1987, vol. 29, p. 18.]
51. Billing, C. and Cukrowski, I., Measurements and modeling to determine the reduction potential of uncomplexed Bi(III) in nitrate solutions for application in Bi(III)-ligand equilibria studies by voltammetry, *J. Phys. Chem. B*, 2016, vol. 120, p. 4268.
52. Юхин, Ю.М., Михайлов, Ю.И. *Химия висмутовых соединений и материалов*, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 25. [Yukhin, Yu.M. and Mikhailov Yu.I., *Chemistry of Bismuthic Compounds and Materials* (in Russian), Novosibirsk: SB RAS publ., 2001, p. 25.]