

УДК 541.138:544.636.23

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ $\text{OH}^-$ НА $\text{Au}(111)$

© 2021 г. Н. А. Рогожников<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

\*e-mail: roгна@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2019 г.

После доработки 11.03.2020 г.

Принята к публикации 04.06.2020 г.

На основе кластерной модели поверхности металла методом функционала плотности исследовано взаимодействие иона  $\text{OH}^-$  с поверхностью золота. Оценены геометрические и энергетические характеристики такого взаимодействия. Адсорбция иона  $\text{OH}^-$  энергетически наиболее выгодна в положении “bridge” с углом между нормалью к поверхности и связью  $\text{O}-\text{H}$   $117^\circ$ . При адсорбции анион теряет около половины своего заряда. Оценено участие адсорбированного иона  $\text{OH}^-$  и ближайших к нему атомов золота в формировании молекулярных орбиталей системы. Вклад в их образование обеспечивают преимущественно  $p$ -орбитали атома кислорода и  $d$ -орбитали золота.

*Ключевые слова:* квантовая химия, поверхность, адсорбция, золото, гидроксид-ион

DOI: 10.31857/S0424857021010084

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие гидроксид-ионов с поверхностью металлов способно оказывать влияние на протекание процессов на электродах. Одной из систем, в которых проявляется такое взаимодействие, является поверхность золотого электрода, находящегося в контакте с щелочным электролитом. В частности, адсорбция ионов  $\text{OH}^-$  на поверхности электрода является одной из стадий окисления золота [1, 2]. Адсорбированные гидроксид-ионы способны также катализировать процессы, протекающие на поверхности золота [3]. Первыми количественными указаниями на поверхностную активность ионов  $\text{OH}^-$  на золоте являются исследования влияния рН электролита на потенциал нулевого заряда золота [4, 5]. В [6] продемонстрировано воздействие адсорбции гидроксид-ионов на дифференциальную емкость золотого электрода. Адсорбируемость  $\text{OH}^-$ , судя по опубликованным количественным данным [7–9], сопоставима по такому показателю с адсорбатом средней силы  $\text{Cl}^-$ , но заметно уступает, например, ионам  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$ .

Теоретические исследования взаимодействия между поверхностью золота и  $\text{OH}$ -группой по большей части посвящены адсорбции нейтральной частицы  $\text{OH}$ . В качестве преимущественного

места адсорбции предполагается положение “bridge” (см., например, [10–14]). Адсорбция ионов  $\text{OH}^-$  на золоте изучена в меньшей степени. При этом исследования обычно ограничены по количеству возможных мест адсорбции. В качестве места локализации иона преимущество отдается “bridge” [15–17]. При этом в [16] показано, что различие между “bridge” и “hollow” весьма невелико. В [18] преимущественное место адсорбции для разных граней золота варьируется между “hollow” и “top”, однако вычисления проведены только для этих двух мест. Величины энергий очень сильно различаются по публикациям, и для одного и того же места адсорбции такое различие в ряде случаев оказывается двукратным.

При адсорбции ион  $\text{OH}^-$  теряет значительную часть своего заряда. Оставшийся эффективный заряд оценивается в источниках [15, 16, 18] от  $-0.20$  до  $-0.44$ . Геометрические параметры, характеризующие адсорбцию ионов  $\text{OH}^-$  на золоте, мало различались по публикациям.

Вследствие того, что в цитируемых источниках исследования ограничиваются в основном одним или двумя местами адсорбции на поверхности золота, и вследствие значительного расхождения ряда литературных данных, особенно по энергиям адсорбции, представляется целесообразным

методами квантовой химии проанализировать взаимодействие ионов  $\text{OH}^-$  с незаряженной поверхностью золота.

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводились с помощью программных пакетов GAMESS-US [19] и Orca [20]. Расчеты выполнялись на основе метода функционала плотности [21] с использованием гибридного B3LYP функционала [22, 23], который довольно широко используется для вычисления в молекулярных системах, включающих в себя атомы переходных элементов. Для атомов Au вычисления проводились с использованием псевдопотенциала LANL2DZ и соответствующего ему расщепленного базисного набора для внешних и предвнешних электронных оболочек [24, 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 методам Левдина [28] и натуральных орбиталей (NBO) [29, 30].

Применение использованного расчетного уровня для оценки потенциалов ионизации золота и иона  $\text{OH}^-$  дало значения этих параметров 908 и 171 кДж/моль. Вычисленное сродство к электрону золота составляло 209 кДж/моль. Полученные значения близки к аналогичным экспериментальным величинам 890, 176 и 223 кДж/моль [31].

Для вычисления взаимодействия ионов  $\text{OH}^-$  с поверхностью золота фрагмент последней моделировался кластером. В качестве объекта исследования была выбрана грань (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. Изображение кластера и его более подробное описание приводится в [33, 34]. Характерными адсорбционными местами на поверхности являются: “top”, “bridge”, а также “hollow fcc” и “hollow hcp”.

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 [35]. Координаты атомов кислорода и водорода 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 [36, 37], в которой диэлектрическая полость в растворителе формируется в соответствии с молекулярной поверхностью находящейся в растворителе частицы, а учет пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости среды производится разбиением системы на области, в которых изменение диэлектрической постоянной от низких значений до объемной величины моделируется посредством введения подборочных эффективных атомных радиусов и подгоночных коэффициентов. Описание методики определения таких параметров приведено в данных публикациях [36, 37].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Взаимодействие ионов $\text{OH}^-$ с поверхностью кластера*

Энергия газовой адсорбции гидроксид-ионов  $\Delta E_{\text{ads}}$  на незаряженной поверхности, характеризующая свойства связи металл–ион  $\text{OH}^-$  вычислялась как

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Me}_{18}\text{-OH}^-} - E_{\text{Me}_{18}} - E_{\text{OH}^-}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{Me}_{18}}$ ,  $E_{\text{Me}_{18}\text{-OH}^-}$  и  $E_{\text{OH}^-}$  — полные энергии металлического кластера, поверхностного комплекса с адсорбированным ионом, а также соответствующего свободного иона. Оценка ошибки суперпозиции базисного набора, проведенная по методу противовесов Бойза и Бернарди [38], не превышала 8 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, [39]).

Результаты вычислений энергии взаимодействия иона  $\text{OH}^-$  с кластером золота для четырех положений приведены в табл. 1. В ней представлены также геометрические и зарядовые параметры, соответствующие газовой адсорбции гидроксид-ионов на золоте. Вид адсорбированного иона  $\text{OH}^-$  для положений “hollow”, “bridge” и “top” показан на рис. 1. Из таблицы следует, что ион  $\text{OH}^-$  образует прочную связь с поверхностью золота (энергия от –233 до –254 кДж/моль). Энергетически наиболее выгодной является адсорбция в положении “bridge”. Величина энергии для этого состояния оказалась ближе всего к результатам из [16] (–272 кДж/моль). Наименее выгодной является адсорбция в положении “top”. Однако разница энергий взаимодействия для раз-

**Таблица 1.** Энергии адсорбции иона  $\text{OH}^-$  ( $\Delta E_{\text{ads}}$ ), геометрические параметры ( $z$  – расстояние по нормали от поверхности до атома кислорода,  $R_{\text{Au-O}}$  – расстояние от атома кислорода до ближайшего поверхностного атома золота,  $R_{\text{O-H}}$  – длина связи в ионе  $\text{OH}^-$ ,  $\theta$  – угол между нормалью к поверхности и связью  $\text{O-H}$ ,  $\alpha$  – угол между связью  $\text{O-H}$  и связью между кислородом и ближайшим атомом золота), эффективные заряды адсорбированного иона  $\text{OH}^-$  по Левдину ( $Q_L$ ) и по методу натуральных орбиталей (NBO) ( $Q_{\text{NBO}}$ ) и частоты валентных колебаний связи  $\text{O-H}$   $\nu_{\text{OH}}$  для трех мест адсорбции. В скобках приведены значения энергий адсорбции и эффективных атомных зарядов иона  $\text{OH}^-$ , вычисленные с учетом влияния растворителя

Место адсорбции	$\Delta E_{\text{ads}}$ , кДж/моль	$z$ , нм	$R_{\text{Au-O}}$ , нм	$R_{\text{O-H}}$ , нм	$\theta$ , град	$\alpha$ , град	$Q_L$	$Q_{\text{NBO}}$	$\nu_{\text{OH}}$ , $\text{см}^{-1}$
Bridge	-254 (-24)	0.185	0.235	0.097	117	109	-0.35 (-0.39)	-0.59 (-0.61)	3746
Hollow fcc	-241 (-16)	0.179	0.248	0.097	179	137	-0.37 (-0.38)	-0.66 (-0.68)	3786
Hollow hcp	-237 (-11)	0.181	0.247	0.097	179	137	-0.37 (-0.38)	-0.67 (-0.69)	3783
Top	-233 (-10)	0.219	0.219	0.096	105	105	-0.42 (-0.52)	-0.57 (-0.60)	3814

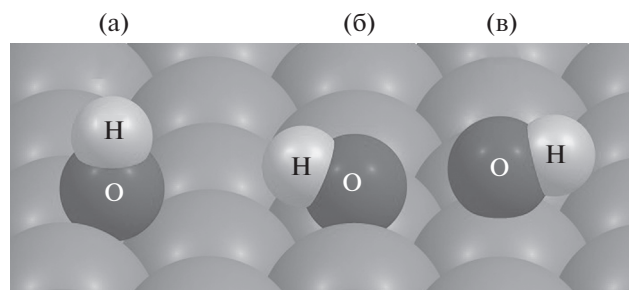
ных мест адсорбции невелика – в интервале около 20 кДж/моль.

В адсорбированном состоянии происходит смещение электронной плотности с аниона на поверхность золота. Величина эффективного заряда, определенного разными способами, дает различающиеся значения. Оценка заряда по Левдину дает более низкое значение. Оценка по методу NBO дает более высокую величину. Однако можно считать, что при адсорбции ион  $\text{OH}^-$  теряет около половины своего заряда и заряд иона в адсорбированном состоянии мало зависит от места локализации на поверхности.

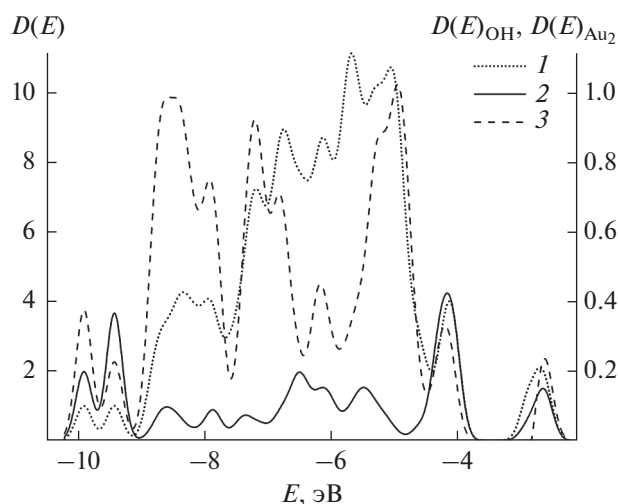
Длина связи золото–кислород  $R_{\text{Me-O}}$  увеличивается при последовательном переходе от “top” к “hollow”, т.е. при увеличении координации атома кислорода в ионе  $\text{OH}^-$  на поверхности. Расстояние по нормали между атомом кислорода и поверхностью  $z$  при этом изменяется противоположным образом. Длина связи кислород–водород  $R_{\text{O-H}}$  остается практически постоянной при вариации места адсорбции и соответствует длине связи в свободном ионе (0.096 нм) [40]. Угол между нормалью к поверхности и связью  $\text{O-H}$   $\theta$  увеличивается по мере увеличения координации атома кислорода. Для положений “hollow” ион адсорбирован перпендикулярно к поверхности. При адсорбции в положении “top” угол  $\theta$  соответствует валентному углу между связью  $\text{O-H}$  и свя-

зью кислорода с ближайшим атомом золота  $\alpha$ . Координационное число атома  $\text{O}$  при этом равно двум, и величина угла  $\alpha$  близка к валентному углу в молекуле воды [35]. При адсорбции в положении “bridge”, когда координационное число кислорода возрастает до трех, величина угла  $\alpha$  приближается к углу между связями  $\text{O-H}$  в ионе  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $111^\circ$ – $114^\circ$ ) [41–43].

Представленные в таблице значения гармонических частот колебания связи  $\text{O-H}$   $\nu_{\text{OH}}$  показывают, что величина  $\nu_{\text{OH}} = 3746 \text{ см}^{-1}$ , вычисленная для адсорбции в положении “bridge”, оказалась ближе всего к экспериментальному значению этого параметра для поликристаллического золота в щелочной среде ( $3750 \text{ см}^{-1}$  [44]).



**Рис. 1.** Вид адсорбированного на золоте иона  $\text{OH}^-$  в положениях “hollow” (а), “bridge” (б) и “top” (в).



**Рис. 2.** Спектр плотности состояний при адсорбции иона  $\text{OH}^-$  на золоте. 1 – Полный спектр плотности состояний ( $D(E)$ ). 2 – Локальная плотность состояний адсорбированного гидроксид-иона ( $D(E)_{\text{OH}^-}$ ). 3 – Локальная плотность состояний двух ближайших к иону  $\text{OH}^-$  атомов золота ( $D(E)_{\text{Au}_2}$ ).

Для анализа электронного строения системы  $\text{OH}^-/\text{Au}(111)$  были рассмотрены спектры плотности состояний. Плотность состояний  $D(E)$  используется для анализа распределения молекулярных орбиталей по энергетическим уровням при их большом количестве и определяется как количество таких уровней  $N$ , находящихся в интервале энергий между  $E$  и  $E + dE$ :  $D(E) = dN/dE$  [45]. График  $D(E)$  строился на основе данных, полученных в результате обработки результатов вычислений с помощью программы GaussSum [46], для поверхности золота с адсорбированным в наиболее устойчивом положении “bridge” ионом  $\text{OH}^-$  и показан на рис. 2. При построении  $D(E)$ -графиков обычно представляют область энергий, относящуюся только к заполненной области перекрывания атомных орбиталей между адсорбентом и адсорбатом. Орбитали с более низкими значениями энергии, относящиеся к внутренним орбиталям компонентов системы и не участвующие в образовании связей, традиционно в спектре плотности состояний не демонстрируются.

Кривая 1 отображает полный спектр плотности состояний. Основная часть энергетических уровней системы сосредоточена в области между  $-8.8$  и  $-4.2$  эВ. За пределами этой области распределение имеет преимущественно дискретный характер. Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) имеет величину  $-2.61$  эВ. Рядом с ней располагаются орбитали с энергиями  $-2.68$  и  $-2.88$  эВ. По этой причине пик в этой области

имеет высоту около 2 и является несколько несимметричным.

Для оценки вклада атома или группы атомов в полную плотность состояний используется локальная плотность состояний. Кривая 2 демонстрирует локальную плотность состояний для адсорбированного иона  $\text{OH}^-$ . Локальная плотность состояний для двух ближайших к иону  $\text{OH}^-$  атомов золота, т.е. атомов Au непосредственно связанных с  $\text{OH}^-$ , показана кривой 3.

Участие иона  $\text{OH}^-$  в формировании системы золото–гидроксид наиболее значительно для орбитали с  $E = -9.41$  эВ. Доля адсорбированного аниона составляет здесь 37%. Для орбитали с  $E = -9.89$  эВ его вклад снижается почти вдвое. Велико участие иона  $\text{OH}^-$  также в узкой области от  $-3.8$  до  $-4.3$  эВ. Она соответствует нескольким близко расположенным орбиталям с долей гидроксид-иона от 2 до 23%. Существенен вклад иона  $\text{OH}^-$  и в области ВЗМО. Самой ВЗМО соответствует доля гидроксид-иона 11%. В области от  $-9$  до  $-5$  эВ участие иона  $\text{OH}^-$  менее значительно. Появление пиков при  $-6.5$  и  $-5.5$  эВ обусловлено наличием в этой области близко расположенных орбиталей с долей ионов  $\text{OH}^-$  в несколько процентов.

Участие в формировании электронной структуры золото–гидроксид непосредственно контактирующих с адсорбированным анионом двух ближайших к нему атомов золота наиболее значительно при  $E = -9.89$  эВ. Здесь их вклад достигает 38%. Доля остальных атомов золота для этой орбитали составляет 32%. Более высокий ход кривой 3 в областях от  $-8.8$  до  $-7.7$  и от  $-7.4$  до  $-6.5$  эВ и в районе  $-5$  эВ связан с наличием здесь орбиталей с близкими значениями энергий с долей двух атомов золота от 0 до 37%. Последняя величина соответствует орбитали с  $E = -8.71$  эВ. Сравнение хода кривых 1 и 3 указывает на то, что роль этих двух атомов золота более значительна при  $E < -8.5$  эВ, чем при менее отрицательных энергиях.

Что касается ВЗМО, то роль иона  $\text{OH}^-$  и контактирующих с ним атомов золота в ее формировании довольно велика. В целом их вклад составляет около 30%, т.е. близок к трети.

Рисунок 3а демонстрирует участие  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей всех атомов золота в формировании системы. В целом рассматриваемая система сформирована  $d$ -орбиталями золота, и ход кривой 1 полного спектра состояний на рис. 2 обусловлен в основном этими орбиталями. В области энергий от  $-8.5$  до  $-4.5$  доля  $d$ -орбиталей колеблется от 99 до 81%. За пределами этой области она уменьшается. Участие  $s$ -орбиталей золота в основном

ограничено несколькими процентами. Только в районе около  $-6.0$ ,  $-6.5$  и отрицательнее  $-8.5$  эВ их вклад превышает 10%. При  $E < -9.0$  и  $E > -4.2$  эВ роль  $s$ -орбиталей золота возрастает. Около  $-9.4$  и  $-4.2$  эВ вклад  $s$ - и  $d$ -орбиталей становится соизмеримым, а на границах рассматриваемой области участие  $s$ -орбиталей золота является преобладающим. Роль  $p$ -орбиталей золота существенно уступает участию остальных орбиталей. В области  $E < -4.3$  эВ доля  $p$ -орбиталей не превышает 2%. Исключение составляют лишь орбитали при  $-9.41$  и  $-9.89$  эВ, когда вклад  $p$ -орбиталей достигает 7 и 13%. Доля  $p$ -орбиталей возрастает и около  $-4.14$  эВ (до 8%) и в области ВЗМО. Для самой ВЗМО вклад  $p$ -орбиталей составляет 13%. В целом  $s$ - и  $p$ -орбитали золота формируют систему при значительных отрицательных энергиях ( $E < -59$  эВ) и являются либо внутренними орбиталями золота, либо связывают атомы золота между собой.

Участие  $s$ - и  $p$ -орбиталей атома кислорода и  $s$ -орбитали атома водорода адсорбированного иона  $\text{OH}^-$  показано на рис. 3б. Преобладающую роль в связывании иона  $\text{OH}^-$  с золотом играют  $p$ -орбитали атома кислорода. Именно они определяют ход кривой 2 на рис. 2. Вклад его  $s$ -орбитали менее значителен и уступает даже  $s$ -орбитали атома водорода. Наиболее значительно участие  $p$ -орбиталей кислорода в области, несколько отрицательнее  $-4$  эВ, в которой близко расположены несколько орбиталей с вкладом от 2 до 23%. Роль  $p$ -орбиталей кислорода велика и при  $E = -9.41$  эВ (24%). Здесь участие  $s$ -орбитали кислорода максимально (3%), как и вклад  $s$ -орбитали водорода (9%). При  $E = -9.89$  эВ роль  $p$ -орбиталей кислорода менее значительна (15%), как и роль  $s$ -орбитали водорода (5%). В области между  $-9.0$  и  $-4.8$  эВ вклад  $p$ -орбиталей кислорода не превышает 7%, однако вследствие близких энергий ряда орбиталей пики в районах  $-6.5$  и  $5.5$  эВ на кривой 5 выглядят довольно внушительно. Участие  $s$ -орбиталей кислорода и водорода в этой области невелико (в пределах 1%). Вблизи ВЗМО вклад  $p$ -орбиталей кислорода весьма заметен (для ВЗМО 12%) при полном неучастии его  $s$ -орбитали и доле водорода около 1%.

Участие  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей, непосредственно контактирующих с атомом кислорода, атомов золота представлено на рис. 3в. Как и в случае всего золота, наибольшую роль у этих двух атомов с большим преимуществом играют  $d$ -орбитали. Наиболее велика их доля в области, соответствующей невысокому и широкому пику в области между  $-9.0$  и  $-7.7$  эВ на кривой 1 на рис. 2. Здесь их участие доходит до 38%. Хотя на кривой 7 наблюдаются высокие пики около  $-7$  и  $-5$  эВ, доля  $d$ -орбиталей рассматриваемых в этом абзаце ато-

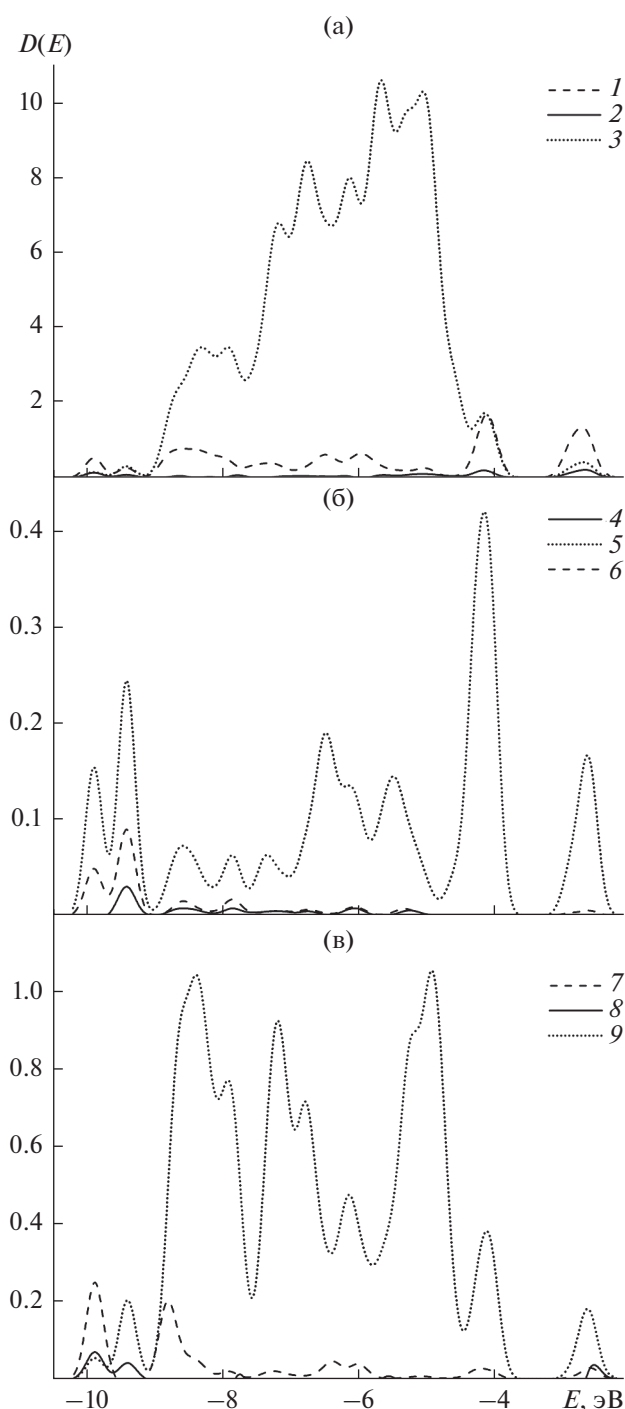


Рис. 3. Локальная плотность состояний. Вклад в плотность состояний  $s$ - (1),  $p$ - (2) и  $d$ -орбиталей (3) всех атомов золота (а); вклад в плотность состояний  $s$ - (4) и  $p$ -орбиталей (5) атома кислорода и  $s$ -орбиталей (6) атома водорода (б); вклад в плотность состояний  $s$ - (7),  $p$ - (8) и  $d$ -орбиталей (9) двух ближайших к иону  $\text{OH}^-$  атомов золота (в).

мов золота в общий спектр при этом ниже, поскольку роль остальных атомов золота в районе этих энергий заметно выше. В области ВЗМО участие *d*-орбиталей снижается до 10%. Вклад *s*-орбиталей в целом существенно менее значителен и проявляется прежде всего в области  $E < -8$  эВ (до 25% при  $-9.89$  эВ). Роль *p*-орбиталей еще менее заметна и также обнаруживается в основном в области наиболее отрицательных энергий (максимально до 7% при  $-9.89$  эВ). В районе ВЗМО доля *s*- и *p*-орбиталей данных атомов золота не превышает 3 и 5% соответственно. При этом *p*-орбитали участвуют только в формировании ВЗМО. Сравнивая спектры локальной плотности состояний на рис. 2, 3б и 3в, можно видеть, что основная корреляция между положением пиков для иона  $\text{OH}^-$  и двух атомов золота наблюдается в районе ВЗМО, около  $-4$  эВ и отрицательнее  $-9$  эВ. Именно здесь располагаются орбитали с наиболее значительным совместным участием гидроксид-иона и ближайших к нему двух атомов золота. Их суммарный вклад достигает 30% для района ВЗМО, от 29 до 39% около  $-4$  эВ, и около 60% отрицательнее  $-9$  эВ. Для других областей максимальное суммарное участие 12–15% наблюдается только при  $-6.50$  и  $-5.45$  эВ при примерно одинаковой доле Au и  $\text{OH}^-$ . Для всех остальных орбиталей вклад группы OH не превышает 3% и область между  $-9.0$  и  $-4.5$  эВ, за упоминаемым выше исключением, представляет собой область связей между данными двумя и остальными атомами золота, сформированных в основном их *d*-орбиталями.

Как отмечалось выше, вклад подсистемы  $\text{Au}_2\text{OH}$  в ВЗМО относительно велик. Он обеспечивается преимущественно за счет *p*-орбиталей кислорода и *d*-орбиталей золота. Участие остальных атомов золота в формировании ВЗМО осуществляется в основном благодаря его *s*-орбиталям (54%) при значительно меньшей роли *p*- и *d*-орбиталей.

#### *Влияние растворителя на адсорбцию ионов $\text{OH}^-$*

Анализ взаимодействия адсорбированных ионов  $\text{OH}^-$  со своим гидратным окружением был выполнен по модели поляризуемого континуума С-РСМ [36–38]. Использование континуальной 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 оболочкой посредством разбиения области растворителя на ближайшую к иону зону и более

дальнюю зону, которые различаются величиной диэлектрической постоянной растворителя [36, 37, 47, 48]. Вклад формирования первичной оболочкой 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 [36, 37], в которых излагается и методология ее проведения. К числу достоинств континуальных моделей следует отметить учет взаимодействия с удаленными слоями растворителя. Эти слои могут оказать значительное влияние на первичную сольватную оболочку вплоть до перевода ее в разупорядоченное состояние [49]. Такое явление проявляется, например, в стоксовских радиусах, величины которых могут оказаться меньше соответствующих кристаллографических радиусов [50], или в положительных энергиях гидратации [51]. В случае сольватации многоатомных систем, когда заряд в большей или меньшей мере оказывается перераспределенным по объемистой системе, игнорирование вторичной сольватной оболочкой может существенно исказить результат. Эти соображения представляются существенными при описании состояния адсорбированных ионов, когда заряд после перехода иона на поверхность принадлежит не только этому иону, а уже большому количеству атомов. Поэтому при описании электрохимической адсорбции на электродах влияние растворителя на процесс адсорбции необходимо учитывать в виде взаимодействия с растворителем как самого иона, так и металлического кластера.

При вычислениях по модели С-РСМ использовалась параметризация на основе метода UAHF [36, 37]. Для атомов неметаллов параметры подбирались в соответствии с методикой, описание которой приведено в [36]. Вычисленная по такой методике энергия гидратации иона  $\text{OH}^-$  составляла  $-438$  кДж/моль и была близка к экспериментальной величине  $-443$  кДж/моль из [36]. Для нейтральных атомов золота в вычислениях использовался ван-дер-ваальсов радиус по [52].

Процесс адсорбции иона из водного раствора сопровождается частичным разрушением его гидратной оболочкой и вытеснением с поверхности молекул воды. Оба эти эффекта, особенно первый, требуют затрат энергии. В результате энергия адсорбции из раствора становится значительно меньше энергии адсорбции из газовой фазы. Вычисления энергии адсорбции из раствора проводились по уравнению (1), с тем отличием, что все три слагаемых этого уравнения вычислялись с использованием метода С-РСМ. Как это видно из таблицы, энергия адсорбции понижает-

ся примерно на 230–220 кДж/моль. Разность энергий адсорбции (между максимальным и минимальным значениями) на разных местах понижается до 14 кДж/моль, но вряд ли можно говорить о сильном нивелировании этой энергии растворителем. Несмотря на значительную прочность химической связи между золотом и ионом  $\text{OH}^-$  вследствие высокой энергии гидратации гидроксид-иона, взаимодействие с растворителем сильно понижает его энергию адсорбции и переводит этот ион в ряд анионов с невысокой поверхностной активностью.

Растворитель делает заряд адсорбированного аниона  $\text{OH}^-$  несколько более отрицательным, но весьма незначительно. Можно считать, что при адсорбции гидроксид-ионов как из газовой фазы, так и из водного раствора группа  $\text{OH}$  существует на незаряженной поверхности золота в заряженной форме, потеряв около половины своего заряда.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование взаимодействия ионов  $\text{OH}^-$  с поверхностью золота показало, что они образуют прочную связь с поверхностью, при этом энергия адсорбции не очень сильно зависит от места локализации (разность энергий менее 10%). Но место “bridge” все же является более предпочтительным. В процессе адсорбции анионы теряют около половины своего заряда. Проанализированы спектры плотности состояний и локальные  $D(E)$ -зависимости для адсорбированного гидроксид-иона и непосредственно связанных с ним двух атомов золота. Участие ионов  $\text{OH}^-$  в формировании молекулярных орбиталей системы наиболее значительно в области менее отрицательных энергий. Гидроксид-ион участвует в образовании общей электронной системы благодаря в основном  $p$ -орбиталям кислорода, соседние атомы золота – за счет  $d$ -орбиталей. Растворитель сильно понижает энергию адсорбции аниона и делает его эффективный заряд несколько более отрицательным.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках направления программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (приоритетное направление V.45, проект V.45.2.4) и тематический план ТП-ХХТ-1\_20.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirk, D.W., Foulkes, F.R., and Graydon, W.F., The electrochemical formation of Au(I) hydroxide on gold in aqueous potassium hydroxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, p. 1069.
2. Horányi, G. and Rizmayer, E.M., Indirect radiotracer study of the electrosorption of  $\text{OH}^-$  ions and the formation of the oxide layer on gold electrodes: A study of the induced adsorption of labelled  $\text{Ca}^{2+}$  ions, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 165, p. 279.
3. Štrbac, S. and Adžić, R.R., The influence of  $\text{OH}^-$  chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 169.
4. Perkins, R.S., Livingston, R.C., Andersen, T.N., and Eyring, H., Voltage transients of freshly produced noble metal electrode surfaces, *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, p. 3329.
5. Bode, D.D., Jr., Andersen, T.N., and Eyring, H., Anion and pH effects on the potentials of zero charge of gold and silver electrodes, *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, p. 792.
6. Бек, Р.Ю., Махнырь, Н.В., Зелинский, А.Г. Емкость двойного слоя обновляемого золотого электрода. *Электрохимия*. 1975. Т. 11. С. 1607. [Bek, R.Yu., Makhnyr', N.V., and Zelinskii, A.G., Capacitance of electric double-layer at a recoverable gold electrode, *Sov. Electrochem.*, 1975, vol. 11, p. 1503.]
7. Chen, A. and Lipkowski, J., Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode, *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, p. 682.
8. Zhichao, S. and Lipkowski, J., Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 225.
9. Zhichao, S., Lipkowski, J., Chen, A., Pettinger, B., and Bilger, C., Ionic adsorption at the Au(111) electrode, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, p. 2875.
10. Liu, R., Shen, W., Zhang, J., and Li, M., Adsorption and dissociation of ammonia on Au(111) surface: A density functional theory study, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, vol. 254, p. 5706.
11. Koverga, A.A., Frank, S., and Koper, M.T.M., Density functional theory study of electric field effects on CO and OH adsorption and co-adsorption on gold surfaces, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 101, p. 244.
12. Liu, R., Adsorption and dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$  on Au(111) surface: A DFT study, *Comput. Theor. Chem.*, 2013, vol. 1019, p. 141.
13. Pessoa, A.M., Fajín, J.L.C., Gomes, J.R.B., and Cordeiro, M.N.D.S., Cluster and periodic DFT calculation of adsorption of hydroxyl on the Au(hkl) surfaces, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2010, vol. 946, p. 43.
14. Santiago-Rodríguez, Y., Herron, J.A., Curet-Arana, M.C., and Mavrikakis, M., Atomic and molecular adsorption on Au(111), *Surf. Sci.*, 2014, vol. 627, p. 57.
15. Liu, S., Ishimoto, T., and Koyama, M., First-principles calculation of  $\text{OH}^-/\text{OH}$  adsorption on gold

- nanoparticles, *Intern. J. Quantum Chem.*, 2015, vol. 115, p. 1597.
16. Pessoa, A.M., Fajín, J.L.C., Gomes, J.R.B., and Cordeiro, M.N.D.S., Ionic and radical adsorption on the Au(hkl) surfaces: A DFT study, *Surf. Sci.*, 2012, vol. 606, p. 69.
  17. Shen, K., Jia, C., Cao, B., Xu, H., Wang, J., Zhang, L., Kim, K., and Wang, W., Comparison of catalytic activity between Au(110) and Au(111) for the electro-oxidation of methanol and formic acid: Experiment and density functional theory calculation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 256, p. 129.
  18. Нечаев, И.В., Введенский, А.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IB группы из водных растворов. *Физикохим. поверхн. защ. матер.* 2009. Т. 45. С. 358. [Nechaev, I.V. and Vvedenskii, A.V., Quantum chemical modeling of hydroxide ion adsorption on group IB metals from aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, vol. 45, p. 391.]
  19. 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.
  20. Neese, F., The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, p. 73.
  21. Koch, W. and Holthausen, M.C., *A chemist's guide to density functional theory*, Weinheim: Wiley-VCH and John Wiley & Sons, 2001. 293 p.
  22. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648.
  23. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chablowski, 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.
  24. Hay, P.J. and Wadt, W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.*, 1985, vol. 82, p. 284.
  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., Allinger, N.L., Clark T., Gasteiger, J., Kollman, P.A., Schaefer, H.F., and Schreiner, P.R., Eds., 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. York: McGraw-Hill, 1999, p. 4.8, 4.24, 4.28.
  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. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции атомов Pb на Au (111) // *Физикохим. поверхн. защ. матер.* 2018. Т. 54. С. 119. [Rogozhnikov, N.A., A quantum-chemical study of the adsorption of Pb atoms on Au(111), *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 161.]
  34. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции ионов Pb<sup>2+</sup> на Au (111). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 60. [Rogozhnikov, N.A., Quantum-chemical study of the adsorption of Pb<sup>2+</sup> on Au(111), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 902.]
  35. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., *Chemistry of Elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, p. 1176, 624.
  36. 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.
  37. 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. Comp. Chem.*, 2003, vol. 24, p. 669.
  38. 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.
  39. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 2007, p. 227.
  40. Rosenbaum, N.H., Owrutsky, J.C., Tack, L.M., and Saykally, R.J., Velocity modulation laser spectroscopy of negative ions: The infrared spectrum of hydroxide (OH<sup>-</sup>), *J. Chem. Phys.*, 1986, vol. 84, p. 5308.
  41. Symons, M.C.R., The hydronium ion (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), pyramidal or planar?, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 3982.
  42. Rodwell, W.R. and Radom L., Definitive theoretical evidence for the nonplanarity of the hydronium ion (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 2865.
  43. Sobolewski, A.L. and Domcke W., Ab initio investigation of the structure and spectroscopy of hydronium-water clusters, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 4166.
  44. Brooker, J., Christensen, P.A., Hamnett, A., and He, R., Combined scanning tunnelling microscopy and in situ fourier-transform infrared study of dioxygen reduction on gold, *Faraday Discuss.*, 1992, vol. 94, p. 339.



45. Schleyer, P.v.R., *Encyclopedia of computational chemistry*, Chichester: John Willey & Sons, 1998, vol. 1, p. 700.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. Desnoyers, J.E. and Jolicoeur, C., *Hydration 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.
50. Robinson, R.A. and Stokes, R.H., *Electrolyte solutions*, London: Butterworth scientific publications, 1959, p. 125.
51. 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.
52. Bondi, A., Van der waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, p. 441.