

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ; $n = 1-3$ ; $m = 1, 2$ )

© 2019 И. В. Нечаев\*, А. В. Введенский

*Воронежский государственный университет  
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

**Аннотация.** Моделирование реакции малых кластеров IV металлов с молекулами воды проведено в рамках теории функционала плотности. Рассчитана структура, колебательные частоты, зарядовое распределение и другие характеристики изомеров  $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ;  $n = 1-3$ ;  $m = 1, 2$ ). Показано, что частицы  $\text{Cu}_2$  и  $\text{Cu}_3$  термодинамически способны разлагать воду на водород и гидроксил при стандартных условиях, другие рассмотренные кластеры IV металлов подобной активностью не обладают.

**Ключевые слова:** кластеры IV металлов, вода, ИК спектры, теория функционала плотности, квантово-химическое моделирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы металлов, содержащие единицы или десятки атомов, проявляют повышенную активность в химических процессах, обычно выступая в роли реагентов или катализаторов [1]. Существуют различные методы получения кластеров переходных металлов: лазерное и сверхзвуковое воздействие на материнскую фазу, газовая агрегация, ионное распыление, электровзрыв, испарение из ячеек Кнудсена и др. [2, 3]. Каждая методика позволяет получать частицы с определенным распределением по размеру, который становится термодинамическим параметром в нанодиапазоне [1, 4]. Учитывая слабую разработанность теоретических основ наноматериаловедения [5], представляет интерес изучение простых химических реакций, в частности – диссоциации воды, в присутствии малых кластеров переходных металлов, которые являются перспективными агентами в катализе, оптоэлектронике и других областях [6].

В работах [3, 7] методами квантовой химии и ИК спектроскопии в матрицах из аргона изучено взаимодействие малых кластеров никеля с молекулами воды и установлено, что частицы  $\text{Ni}_2$  и  $\text{Ni}_3$  практически полностью разлагают воду на водород и гидроксил. Подобная активность кластеров никеля, безусловно, может найти практическое применение во многих технологических процессах. В

связи с этим перспективной задачей является установление возможности диссоциации воды при взаимодействии с нанокластерами других металлов, например меди серебра и золота, которые уже используются в фотохимии, гелиотехнике и других областях [8, 9].

При идентификации продуктов взаимодействия металлических кластеров с различными частицами следует учитывать смещение частот колебаний реагентов, обусловленное искажением их геометрии относительно изолированного состояния [10]. Поскольку сдвиг частот нередко превышает  $100 \text{ cm}^{-1}$ , данный эффект потенциально может вызвать неоднозначную трактовку результатов эксперимента, в связи с чем квантово-химическое моделирование этого явления имеет фундаментальное значение. Помимо того, при взаимодействии частицы, в частности  $\text{H}_2\text{O}$ , с металлическим кластером, наблюдается возможное усиление интенсивности ее характеристических колебаний [11]. К примеру, в [10] показано, что по данным квантово-химического моделирования хемосорбции ОН-радикала на кластерах IV металлов, в частности  $\text{Au}_2$  и  $\text{Au}_4$ , интенсивность колебаний связи О–Н увеличивается более чем в десять раз. Исследование данного эффекта также имеет и практическое значение, поскольку добавление металлических нанокластеров в качестве адсорбентов в газообразную систему позволит, на наш взгляд, зафиксировать наличие адсорбированных на них частиц методом ИК спект-

✉ Нечаев Игорь Владимирович,  
e-mail: nechaev\_iv@chem.vsu.ru

роскопии в гораздо меньшей концентрации, чем в случае несвязанного состояния.

## МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности, использован гибридный функционал PBE0 [12]. Атомы Н и О описывали стандартным базисом aug-cc-pVDZ [13], включающим поляризационные и диффузные функции, а атомы металлов – псевдопотенциалом SDD [14]. Оптимизацию геометрии осуществляли со следующими критериями сходимости:  $2 \cdot 10^{-6}$  Хартри·Бор<sup>-1</sup> – для градиента (сил на атомах) и  $6 \cdot 10^{-6}$  Бор – для смещения атомов. Соответствие структур реагентов минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждалось отсутствием мнимых значений в спектре колебательных частот. Заряды на атомах получены в рамках натурального анализа заселенностей [15]. Моделирование проведено с привлечением программного кода, реализованного в пакете Gaussian09 Rev: D.01 [16]. Визуализация структуры частиц осуществлена с помощью программы ChemCraft [17]; использованная расчетная схема протестирована в [10].

Поскольку реальные колебания молекул носят ангармонический характер, расчеты их колебательных частот в приближении гармонического осциллятора неизбежно приводят к погрешности. Для коррекции результата часто используют эмпирический множитель [18]. Недостатком такого подхода является то, что колебания частицы могут иметь разную степень ангармоничности, что зачастую не учитывается.

Альтернативным способом коррекции является использование модели ангармонического осциллятора, требующей огромных затрат компьютерных ресурсов, а потому применяемой только при расчете небольших систем. В программном пакете Gaussian, в котором выполнена данная работа,

ангармоническая задача решается путём расчёта недиагональных компонент в разложении ППЭ вблизи точки равновесия [19]. В табл. 1 приведено сопоставление экспериментальных частот колебаний молекулы воды [20] с рассчитанными в приближениях гармонического и ангармонического осциллятора величинами. Модель гармонического осциллятора даёт соответствие эксперименту для деформационного колебания  $\delta(\text{HOH})$  с точностью  $v_{\text{эксп}}/v_{\text{расч}} = 0.9797$ . Валентные колебания связей O–H моделируются в данном приближении хуже; отношение  $v_{\text{эксп}}/v_{\text{расч}} = 0.9489$  и  $0.9468$  для симметричного и асимметричного колебания соответственно. Учитывая различную точность в вычислениях валентных и деформационных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , введение единого корректирующего множителя в данном случае не является приемлемым способом устранения погрешности. Поэтому принято решение использовать модель ангармонического осциллятора, дающую лучшее согласие с экспериментом и близкую погрешность для всех трех частот колебаний (табл. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Структура и свойства адсорбционных комплексов

Рассмотрено взаимодействие одной и двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с частицами  $Me_n$  IB металлов,  $n = 1-3$ . Структура и свойства таких металлических ассоциатов установлены ранее в [10] в рамках аналогичной расчетной методики. Для частиц  $\text{Ag}_3$  и  $\text{Au}_3$  найдено наличие двух изомеров, отличающихся по энергии на примерно 4.0 и 0.1 kJ/mol соответственно; у других ассоциатов изомеры отсутствуют. В ходе установления возможных изомеров комплексов  $Me_n(\text{H}_2\text{O})_m$  генерировали множество стартовых геометрий, учитывающих возможность диссоциации молекул воды. На рис. 1–3 приведены полученные оптимизированные структуры, однако не более шести наиболее устойчивых изомеров для каждого комплекса. Критерием устойчивости выбрано минимальное значение суммы электронной энергии и энергии нулевых колебаний  $E = E_{\text{el}} + E_0$ . Величины  $E$ , рассчитанные относительно наиболее устойчивого изомера, приведены в табл. 2.

Установлено, что система  $Me\text{H}_2\text{O}$  характеризуется тремя изомерами, имеющими одинаковую геометрическую структуру для всех рассматриваемых металлов (рис. 1). В наиболее устойчивом изомере молекула  $\text{H}_2\text{O}$  связана с атомом металла через атом кислорода, в следующем по устойчивости – через атом водорода. Наименее стабильный изомер со-

**Таблица 1.** Экспериментальные и расчетные частоты колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

[Table 1. Experimental and calculated vibration frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{H}_2\text{O}$  molecule]

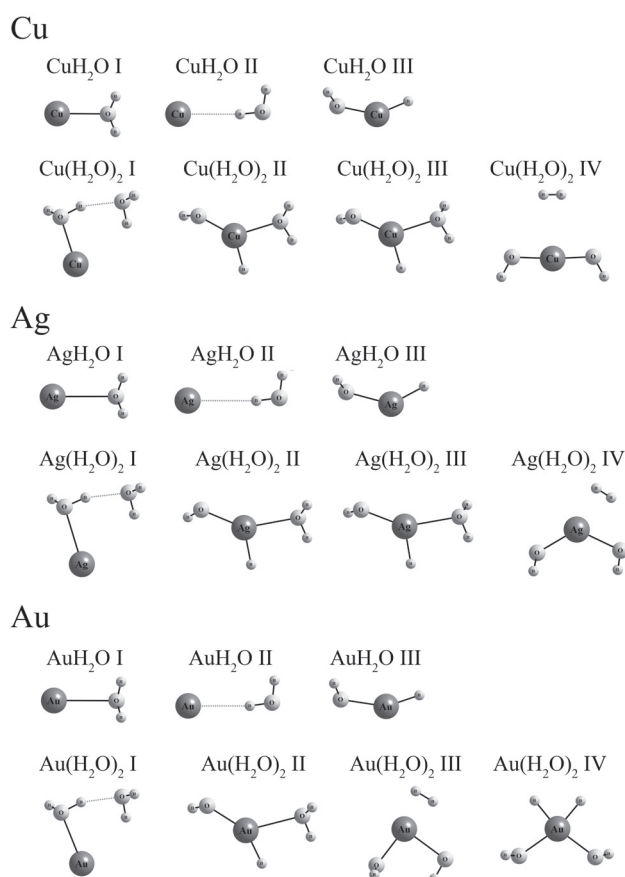
Методика [Technique]	$v_{\text{asym}}(\text{OH})$	$v_{\text{sym}}(\text{OH})$	$\delta(\text{HOH})$
Эксперимент [19] [Experimental [19]]	3756	3657	1595
Расчет (ангарм.) [Calculated (anharm.)]	3777	3675	1575
Расчет (гарм.) [Calculated (harm.)]	3967	3854	1628

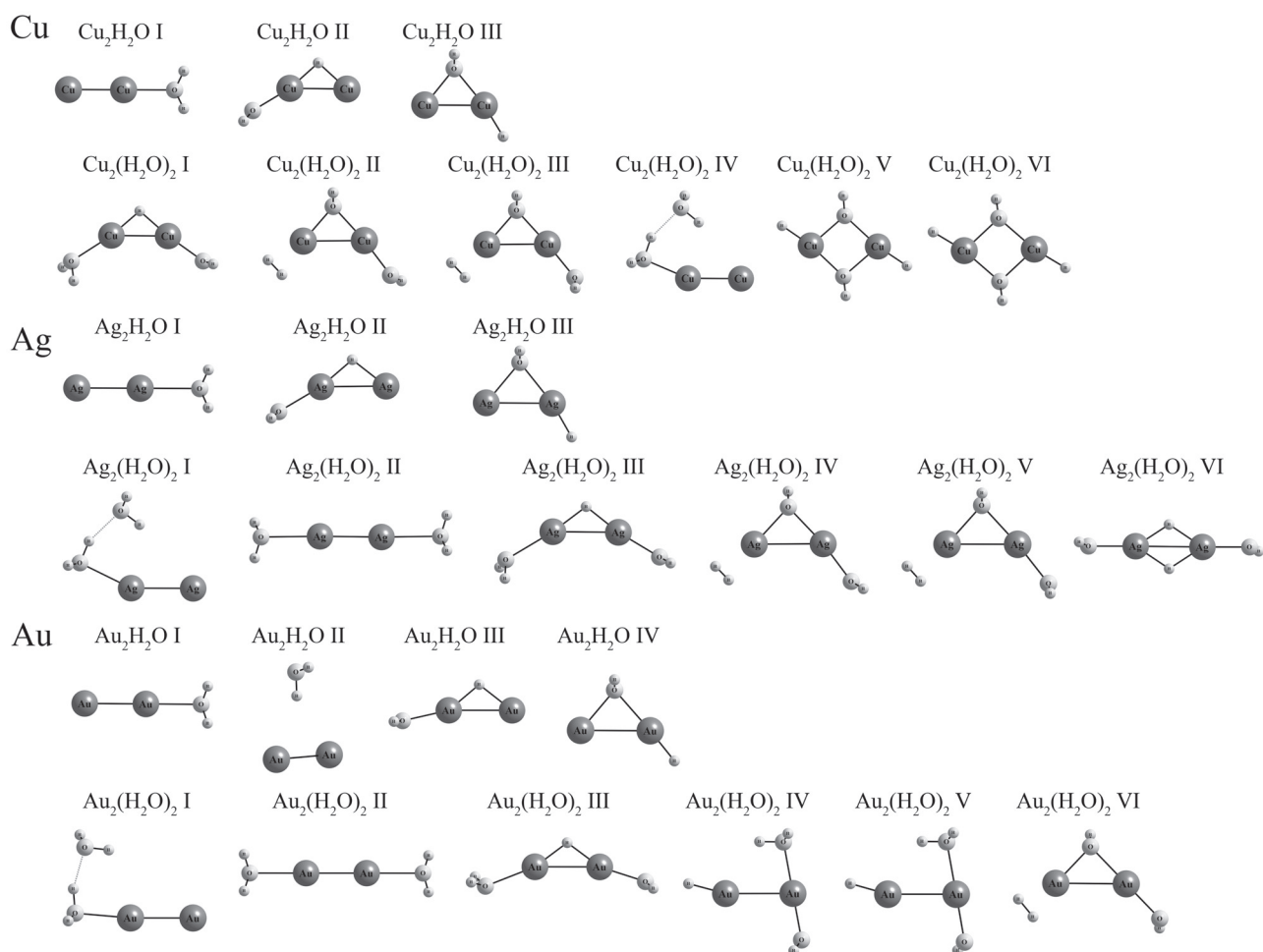
**Таблица 2.** Относительная устойчивость адсорбционных комплексов  $E - E_{\min}$  и энергия адсорбции молекулы воды при 0 К, рассчитанная на одну молекулу  $\Delta E_{\text{ads}}$  на кластерах IB металлов[Table 2. Relative stability of adsorption complexes  $E - E_{\min}$  and adsorption energy of water molecule at 0 K calculated per one molecule  $\Delta E_{\text{ads}}$  on IB metal clusters]

Комплекс [Complex]	$E - E_{\min}$ , кДж/моль [ $E - E_{\min}$ , kJ/mol]						$\Delta E_{\text{ads}}$ , кДж/моль [ $\Delta E_{\text{ads}}$ , kJ/mol]					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
CuH <sub>2</sub> O	0	12	42	–	–	–	–14	–2	29	–	–	–
AgH <sub>2</sub> O	0	3	160	–	–	–	–4	–1	156	–	–	–
AuH <sub>2</sub> O	0	3	88	–	–	–	–5	–2	83	–	–	–
Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	21	22	33	–	–	–20	–9	–9	–3	–	–
Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	153	153	236	–	–	–12	64	64	106	–	–
Au(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	101	222	232	–	–	–14	36	97	102	–	–
Cu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0	14	28	–	–	–	–44	–30	–16	–	–	–
Ag <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0	90	110	–	–	–	–25	65	85	–	–	–
Au <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0	36	83	138	–	–	–44	–8	39	93	–	–
Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	34	34	43	157	158	–61	–45	–44	–40	17	18
Ag <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	9	51	145	145	254	–26	–22	–1	46	46	101
Au <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	1	44	105	105	151	–39	–39	–18	13	13	36
Cu <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0	52	–	–	–	–	–110	–59	–	–	–	–
Ag <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0	18	26	40	91	160	–35	–17	–9	5	56	125
Au <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0	12	40	81	84	84	–49	–36	–9	32	35	35
Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	0	7	8	24	24	–93	–93	–90	–89	–81	–81
Ag <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	2	17	20	20	48	–17	–9	–4	3	28	63
Au <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0	2	15	15	28	38	–49	–48	–42	–42	–35	–30

ответствует диссоциативной адсорбции молекулы воды; энергия адсорбции при этом положительна (табл. 2). Значение энергии адсорбции рассчитывалось как разница  $E$  адсорбционного комплекса и изолированных частиц  $\text{Me}_n$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и может трактоваться как энтальпия адсорбции при 0 К. Для системы  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2$  найдено по четыре изомера для каждого металла, при этом две наиболее устойчивые структуры совпадают для меди, серебра и золота. Изомер I соответствует недиссоциативной адсорбции обеих молекул воды, тогда как в изомере II одна из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  диссоциирована на водород и гидроксил. В структуре изомеров III и IV проявляются индивидуальные особенности каждого металла. Структуры  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$  IV,  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2$  IV, и  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2$  III соответствуют диссоциации обеих молекул воды с образованием молекулы водорода и двух гидроксил-радикалов, тогда как в изомере  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2$  IV две молекулы воды диссоциированы на атом водорода гидроксил. Отрицательной энергией

**Рис. 1.** Оптимизированные структуры комплексов  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ )  
[Fig. 1. Optimized geometries of  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ ) complexes]





**Рис. 2.** Оптимизированные структуры комплексов  $Me_2(H_2O)_m$ , ( $Me = Cu, Ag, Au$ ;  $m = 1, 2$ )  
**[Fig. 2.** Optimized geometries of  $Me_2(H_2O)_m$ , ( $Me = Cu, Ag, Au$ ;  $m = 1, 2$ ) complexes]

адсорбции, приходящейся на одну молекулу воды, характеризуются все изомеры системы  $Cu(H_2O)_2$ , но только один наиболее устойчивый изомер I систем  $Ag(H_2O)_2$  и  $Au(H_2O)_2$ . Из полученных данных можно сделать вывод о том, что атомарные частицы IV металлов не способны разлагать воду.

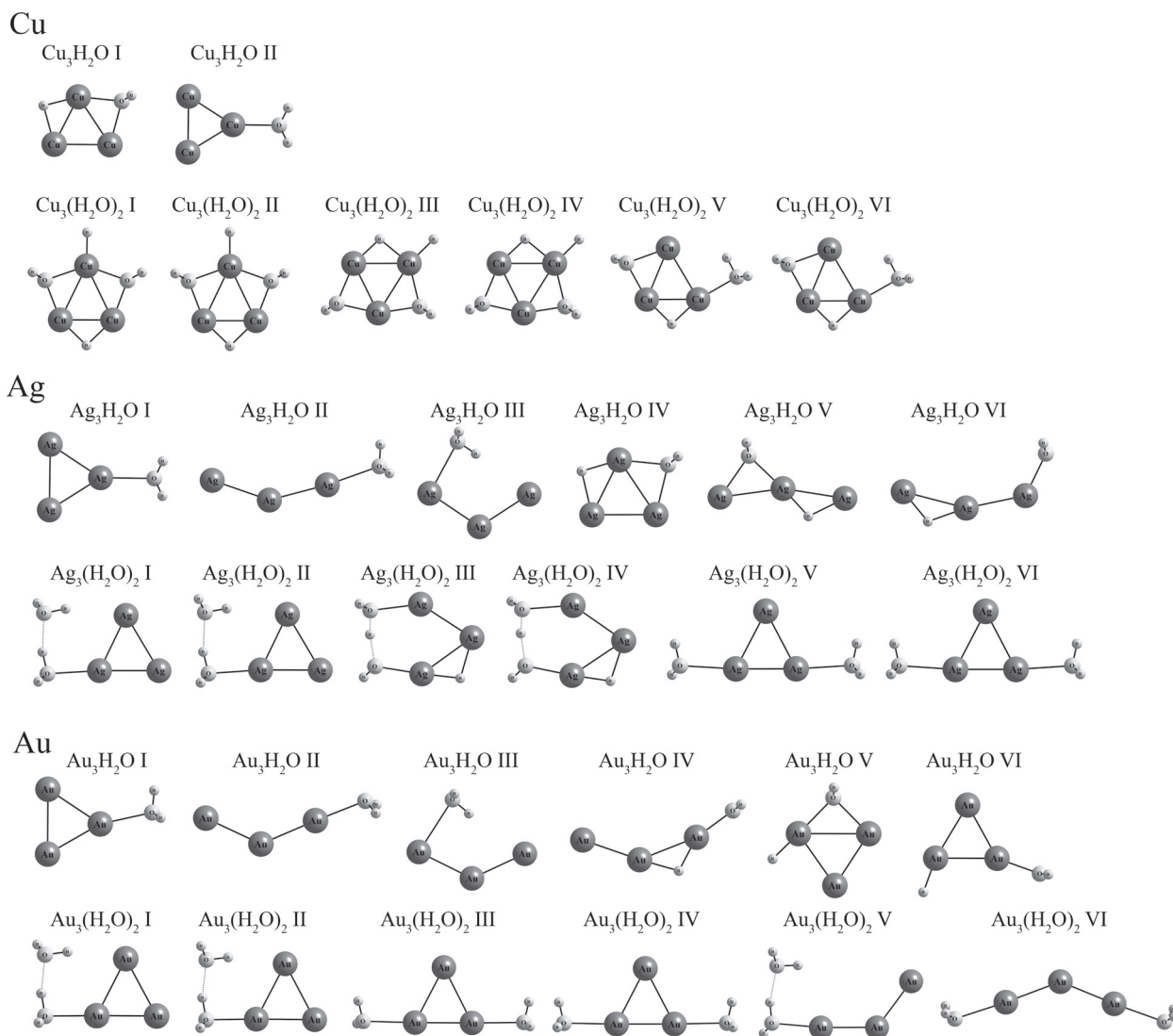
Наиболее устойчивая структура в системе  $Me_2H_2O$  для всех рассмотренных металлов соответствует недиссоциативной адсорбции молекулы воды (рис. 2). В данном изомере молекула  $H_2O$  связана с атомом металла через атом кислорода, аналогично изомеру I в системе  $MeH_2O$ . Изомеры II и III – для меди и серебра, а также изомеры III и IV – для золота отвечают диссоциативной адсорбции  $H_2O$  и являются менее устойчивыми. В структуре  $Au_2H_2O$  II молекула воды ориентирована к частице  $Au_2$  атомом водорода. Данный изомер является уникальным для системы  $Au_2H_2O$  и не обнаружен в системах  $Ag_2H_2O$  и  $Cu_2H_2O$ .

Расчеты показывают, что вторая молекула воды, адсорбирующаяся на биатомном кластере  $Cu_2$ , дис-

социирует на водород и гидроксил. Недиссоциативной адсорбции обеих молекул воды соответствует только четвертый по устойчивости изомер в системе  $Cu_2(H_2O)_2$ , который выше по энергии, чем структура I на  $kJ/mol$ , что позволяет с уверенностью говорить о диссоциации второй молекулы воды на димере  $Cu_2$ . В системах  $Ag_2(H_2O)_2$  и  $Au_2(H_2O)_2$  два наиболее устойчивых изомера соответствуют недиссоциативной адсорбции обеих молекул воды. Адсорбционный комплекс III, в котором одна молекула  $H_2O$  диссоциирована, имеет положительные значения энергии адсорбции; это позволяет говорить о том, что частицы  $Ag_2$  и  $Au_2$  не способны разлагать воду в газовой фазе.

Анализ изомеров в системах  $Me_3H_2O$  и  $Me_3(H_2O)_2$  (рис. 3) приводит к заключению, что частица  $Cu_3$  способствует диссоциации как первой, так и второй адсорбированной молекулы воды, а частицы  $Ag_3$  и  $Au_3$  подобной активностью не обладают. Для системы  $Cu_3H_2O$  найдено два изомера, более устойчивый из которых соответствует диссоциативной адсор-





**Рис. 3.** Оптимизированные структуры комплексов  $\text{Me}_3(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ )  
**[Fig. 3.** Optimized geometries of  $\text{Me}_3(\text{H}_2\text{O})_m$ , ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; m = 1, 2$ ) complexes]

бции  $\text{H}_2\text{O}$  и имеет энергию на 52 kJ/mol ниже, чем изомер II. В системе  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  изомеры I–IV соответствуют диссоциативной адсорбции обеих молекул воды, тогда как изомеры V и VI – только одной. Все приведенные на рис. 3 изомеры систем  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  имеют отрицательную энергию адсорбции (табл. 3) и, таким образом, являются устойчивыми. По итогам проведенных расчетов можно заключить, что среди рассмотренных малых кластеров IB металлов лишь  $\text{Cu}_2$  и  $\text{Cu}_3$  способны разлагать воду на атом водорода и гидроксил, причем если частица  $\text{Cu}_2$  разлагает только вторую адсорбированную молекулу воды, то частица  $\text{Cu}_3$  – уже обе молекулы.

Расчет спектра колебательных частот позволяет вычислить температурные поправки к полной энергии частиц и стандартным величинам

энтальпии и энергии Гиббса адсорбции (табл. 3). Результаты показывают, что если энтальпия адсорбции слабо зависит от температуры: разница значений при 0 К и 298.15 К не превышает 5 kJ/mol, то энтропийный фактор, играет весьма существенную роль. Величина  $T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  достигает –40 kJ/mol и, таким образом, по абсолютной величине сравнима с энтальпией адсорбции. Если рассматривать  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  как критерий самопроизвольного протекания процесса адсорбции при стандартных условиях, то можно заключить, что адсорбция молекулы воды на одноатомных частицах IB металлов, а также на частице  $\text{Ag}_2$  термодинамически не выгодна, поскольку в системах  $\text{MeH}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) и  $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O}$  нет изомеров, характеризующихся отрицательными значениями  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  (табл. 3).

**Таблица 3.** Стандартные энтальпия и энергия Гиббса адсорбции молекулы воды (рассчитанные на одну молекулу) на кластерах IB металлов**[Table 3.** Standard enthalpy and Gibbs free energy of water molecule adsorption (per one molecule) on IB metal clusters]

Комплекс [Complex]	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ , кДж/моль [ $\Delta H_{ads}^{\circ}$ , kJ/mol]						$\Delta G_{ads}^{\circ}$ , кДж/моль [ $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , kJ/mol]					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
CuH <sub>2</sub> O	-17	-2	25	-	-	-	7	12	52	-	-	-
AgH <sub>2</sub> O	-6	-2	153	-	-	-	14	12	178	-	-	-
AuH <sub>2</sub> O	-7	-3	78	-	-	-	14	13	106	-	-	-
Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-23	-12	-12	-5	-	-	7	19	20	22	-	-
Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-14	62	62	103	-	-	13	91	91	133	-	-
Au(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-17	34	93	97	-	-	12	63	126	132	-	-
Cu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	-46	-34	-21	-	-	-	-15	0	16	-	-	-
Ag <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	-26	62	80	-	-	-	2	95	116	-	-	-
Au <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	-47	-8	35	88	-	-	-14	11	71	125	-	-
Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-64	-48	-48	-42	12	13	-30	-10	-10	-8	53	53
Ag <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-28	-22	-3	43	43	97	4	5	30	80	80	134
Au <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-42	-40	-20	10	10	32	-8	-8	15	47	47	72
Cu <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	-115	-60	-	-	-	-	-70	-27	-	-	-	-
Ag <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	-35	-21	-9	1	48	120	-5	5	18	47	94	154
Au <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	-50	-37	-9	29	30	32	-17	-7	17	69	76	75
Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-98	-98	-94	-94	-85	-85	-53	-53	-49	-49	-43	-43
Ag <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-18	-8	-4	0	26	62	-2	3	9	24	47	77
Au <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-52	-51	-43	-43	-37	-31	-12	-11	-8	-9	-4	1

Из рассмотрения наиболее устойчивых изомеров адсорбционных комплексов видно, что геометрия адсорбированной молекулы воды не сильно отличается от ее изолированного состояния (табл. 4). Тем не менее, средняя длина связи O–H увеличивается на 0.1–0.2 пм, валентный угол увеличивается на 0.3–2.4°, а сама молекула H<sub>2</sub>O при адсорбции приобретает частичный положительный заряд, не превышающий 0.1 ат. ед.

#### ИК спектры адсорбционных комплексов

Спектр адсорбционного комплекса формируется из частот, характерных для изолированных частиц адсорбата и адсорбента, а также включает линии, являющиеся уникальными для данного комплекса и позволяющие его экспериментально идентифицировать. Взаимное влияние металлических кластеров и адсорбированных молекул воды проявляется в смещении линий спектров и изменении интенсивности колебаний данных частиц относительно изолированного состояния.

В табл. 5. приведены рассчитанные значения сдвига частот адсорбированной молекулы воды, а

также отношения интенсивностей валентных колебаний H<sub>2</sub>O в адсорбированном и изолированном состоянии. Рассмотрены только системы, содержащие одну молекулу воды, поскольку в данном случае исключено взаимное влияние молекул H<sub>2</sub>O друг на друга. Полученные результаты показывают, что частоты как симметричного, так и асимметричного валентных колебаний связи O–H уменьшаются при адсорбции воды на всех рассмотренных кластерах. Наиболее сильно данный эффект выражен при адсорбции H<sub>2</sub>O на кластерах меди, снижение частоты достигает 86 см<sup>-1</sup>. Однако частота деформационного колебания  $\delta(\text{HOH})$  при адсорбции H<sub>2</sub>O на IB металлах практически не меняется.

Из трех характеристических колебаний молекулы воды существенное увеличение интенсивности при адсорбции наблюдается только у симметричного валентного колебания O–H (табл. 5). Наиболее ярко данный эффект выражен при адсорбции H<sub>2</sub>O на частицах Cu, Au<sub>2</sub> и Au<sub>3</sub>. Интенсивность асимметричного валентного колебания O–H увеличивает-

**Таблица 4.** Суммарный заряд и геометрические характеристики адсорбированной молекулы воды  
 [Table 4. Total charge and structural parameters of the adsorbed water molecule]

Комплекс [Complex]	$Q(\text{H}_2\text{O})$ , ат. ед. [ $Q(\text{H}_2\text{O})$ , at. un.]	Н-О-Н, град. [Н-О-Н, deg.]	$R(\text{OH})_{\text{av}}$ , пм [ $R(\text{OH})_{\text{av}}$ , pm]
$\text{H}_2\text{O}$	0	104.5	96.2
$\text{CuH}_2\text{O I}$	0.027	106.9	96.4
$\text{AgH}_2\text{O I}$	0.016	104.8	96.4
$\text{AuH}_2\text{O I}$	0.037	104.8	96.4
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{O I}$	0.057	105.6	96.5
$\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O I}$	0.042	105.2	96.4
$\text{Au}_2\text{H}_2\text{O I}$	0.085	105.5	96.4
$\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O II}$	0.074	106.2	96.4
$\text{Ag}_3\text{H}_2\text{O I}$	0.053	105.6	96.3
$\text{Au}_3\text{H}_2\text{O I}$	0.093	105.7	96.4

Примечание. Для системы  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}$  рассмотрены характеристики второго по устойчивости изомера II, поскольку наиболее устойчивый изомер I отвечает диссоциированной молекуле воды.

[Remark.  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}$  system is described with isomer II, because the most stable isomer I includes dissociated water molecule]

**Таблица 5.** Сдвиг частот ( $\text{cm}^{-1}$ ) и коэффициент усиления интенсивности колебаний адсорбированной молекулы воды

[Table 5. Frequency shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) and intensity enhancement coefficient of the adsorbed water molecule vibrations]

Комплекс [Complex]	$\Delta\nu_{\text{asym}}(\text{OH})$	$\Delta\nu_{\text{sym}}(\text{OH})$	$\Delta\delta(\text{HOH})$	$\frac{I_{\text{ads}}/I_{\text{iso}}}{\nu_{\text{asym}}(\text{OH})}$	$\frac{I_{\text{ads}}/I_{\text{iso}}}{\nu_{\text{sym}}(\text{OH})}$	$\frac{I_{\text{ads}}/I_{\text{iso}}}{\Delta\delta(\text{HOH})}$
$\text{CuH}_2\text{O I}$	-81	-86	-14	0.93	17.73	0.67
$\text{AgH}_2\text{O I}$	-29	-32	-1	0.90	2.11	0.77
$\text{AuH}_2\text{O I}$	-32	-33	-6	1.08	2.97	0.73
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{O I}$	-48	-42	-4	1.52	2.94	0.94
$\text{Ag}_2\text{H}_2\text{O I}$	-16	-14	6	1.25	2.56	0.90
$\text{Au}_2\text{H}_2\text{O I}$	-43	-38	2	1.72	11.28	0.87
$\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O II}$	-56	-48	-12	1.25	7.78	1.12
$\text{Ag}_3\text{H}_2\text{O I}$	-20	-14	6	1.04	6.63	0.95
$\text{Au}_3\text{H}_2\text{O I}$	-49	-41	-4	1.49	13.92	0.74

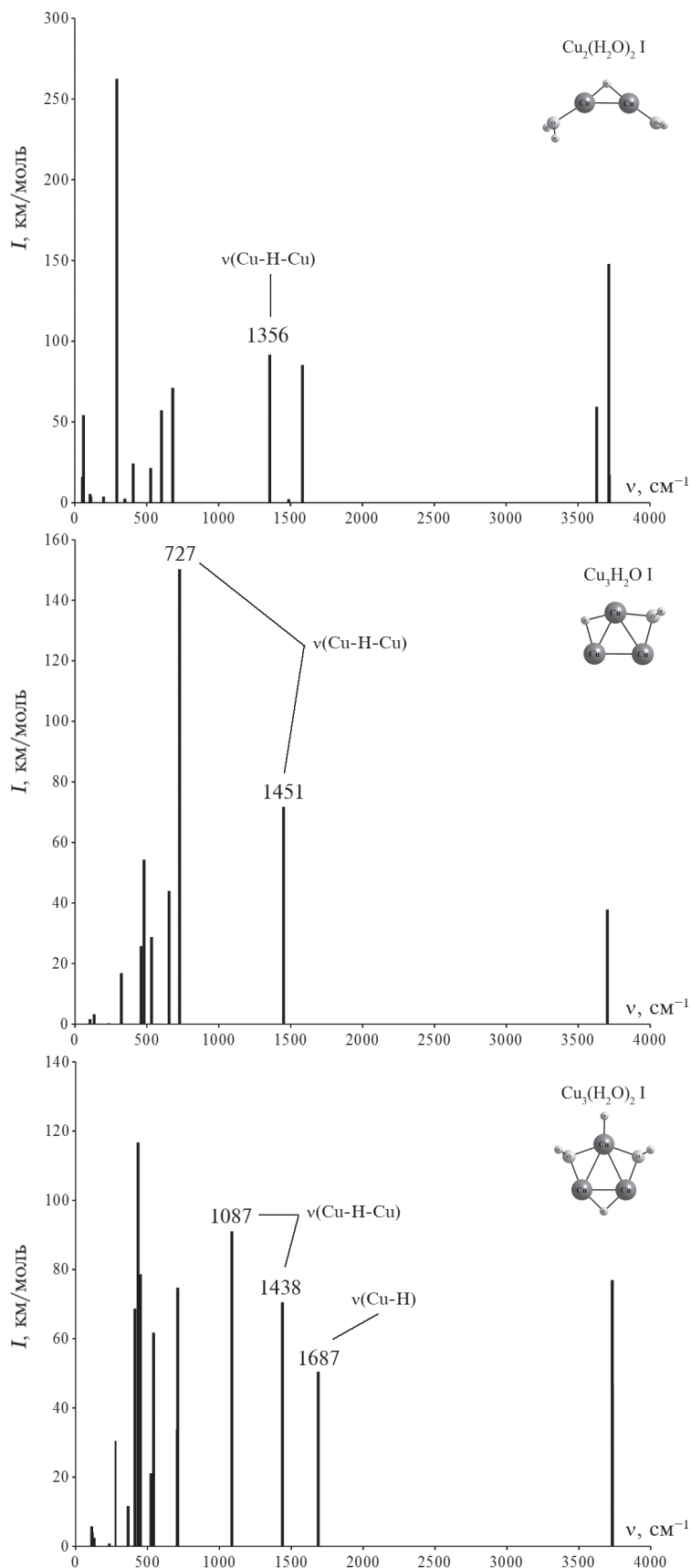
Примечание. см. табл. 3.

[Remark. See Table 3.]

ся в гораздо меньшей степени, а интенсивность деформационного колебания  $\delta(\text{HOH})$  в большинстве случаев уменьшается.

Спектр адсорбционных комплексов  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  и  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ , которые являются наиболее устойчивыми изомерами в своих рядах и содержат диссоциированную молекулу воды, включают две полосы фрагмента Cu-H-Cu – мостикового атома водорода, по которым комплекс может быть идентифицирован. Частица  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$  также содержит фрагмент Cu-H – концевой атом водорода, дающий еще одну характеристическую полосу в ИК

спектре. На рис. 4 приведены спектры комплексов  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  и  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ , на которых отмечены данные полосы. В комплексе  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$  одна из полос фрагмента Cu-H-Cu имеет очень низкую интенсивность, вторая полоса наблюдается на частоте  $1356 \text{ cm}^{-1}$ . В комплексе  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  фрагмент Cu-H-Cu дает две интенсивные полосы с частотами  $727$  и  $1451 \text{ cm}^{-1}$ . В комплексе  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  также наблюдаются две интенсивные полосы фрагмента Cu-H-Cu с частотами  $1087$  и  $1438 \text{ cm}^{-1}$ , а также интенсивная полоса фрагмента Cu-H с частотой  $1687 \text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 4.** ИК спектры адсорбционных комплексов  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  и  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$   
 [Fig. 4. IR spectra  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O I}$  and  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ I}$  complexes]



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты позволяют заключить, что среди рассмотренных малых кластеров IB металлов, содержащих не более трех атомов, лишь частица  $\text{Cu}_3$  способна разлагать адсорбируемые молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на водород и гидроксил. При этом частица  $\text{Cu}_2$  разлагает только вторую адсорбированную молекулу воды, тогда как остальные частицы IB металлов не способны вызвать диссоциацию молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Адсорбционные комплексы меди с диссоциированной молекулой воды экспериментально могут быть идентифицированы по ИК спектрам, на которых должны присутствовать характеристические полосы фрагментов Cu-H-Cu и Cu-H.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, т. 51, № 4, с. 420. DOI: 10.7868/S0044185615040348
2. de Heer W. A. // *Rev. Mod. Phys.*, 1993, vol. 65, pp. 611. DOI: 10.1103/RevModPhys.65.611
3. Serebrennikov L. V., Davlyatshin D. I., Golovkin A. V. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, pp. 2082. DOI: 10.1134/S0036024410120137
4. Tretyakov Y. D., Goodilin E. A. // *Russian Chemical Reviews*, 2009, vol. 78, pp. 801. DOI: 10.1070/RC2009v078n09ABEH004029
5. Мелихов И. В. // *Вестник РАН*, 2007, т. 77, с. 987.
6. Valden M., Lai X., Goodman W. // *Science*, 1998, vol. 281, pp. 1647. DOI: 10.1126/science.281.5383.1647
7. Park M. A. *Thesis Ph.D.* Rice University, 1988, pp. 126–160.
8. Eachus R. S., Marchetti A. P., Muentner A. A. // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, vol. 50, pp. 117. DOI: 10.1146/annurev.physchem.50.1.117
9. Elghanian R., Srorhoff J. J., Mucic R. C., et al. // *Science*, 1997, vol. 277, pp. 1078. DOI: 10.1126/science.277.5329.1078
10. Doroshenko A. A., Nechaev I. V., Vvedenskii A. V. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, pp. 1542. DOI: 10.1134/S003602441409012X
11. Moskovits M. // *Rev. Mod. Phys.*, 1985, vol. 57, pp. 783. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
12. Adamo C., Scuseria G.E., Barone V. // *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 111, pp. 2889. DOI: 10.1063/1.479571
13. Dunning Jr. T. H. // *J. Chem. Phys.*, 1989, vol. 90, pp. 1007. DOI: 10.1063/1.456153
14. Stoll H., Fuentealba P., Schwerdtfeger P., et al. // *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, pp. 2732. DOI: 10.1063/1.447992
15. Reed A. E., Kurtiss L. A., Weinhold F. // *Chem. Rev.*, 1988, vol. 88, pp. 899. DOI: 10.1021/cr00088a005
16. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
17. URL: [www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com).
18. Merrick J. P., Moran D., Radom L. // *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 11683. DOI: 10.1021/jp073974n
19. Barone V. // *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 120, pp. 3059. DOI: 10.1063/1.1637580
20. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под. ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979, 448 с.

UDC 544.1

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/722

Received 12.12.2018

Accepted 15.02.2019

## QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE INTERACTION IN $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (Me = Cu, Ag, Au; $n = 1-3$ ; $m = 1, 2$ ) SYSTEM

© 2019 I. V. Nechaev\*, A. V. Vvedenskii

Voronezh State University  
1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

## Abstract

**Purpose.** Quantum chemical modelling of the interaction of IB metal clusters with water molecules was carried out within the framework of the density functional theory. The aim of this work is to study the adsorption process of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules on small IB metal clusters.

✉ Nechaev Igor V., e-mail: [nechaev\\_iv@chem.vsu.ru](mailto:nechaev_iv@chem.vsu.ru)

**Methods and methodology.** Quantum chemical modeling of the IB metal clusters interaction with water molecules was carried out in terms of density functional theory (hybrid PBE0 functional).

**Results.** The structure, vibration frequencies, charge distribution and other parameters of  $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; n = 1-3; m = 1, 2$ ) isomers were calculated. The paper demonstrates that  $\text{Cu}_2$  and  $\text{Cu}_3$  particles are able to thermodynamically decompose water molecules to hydrogen and hydroxyl under standard conditions, while other examined clusters of IB metal are not able to do so. The standard enthalpy and Gibbs free energy of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption decrease in magnitude in the series  $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag}$ . The results of the study show that if the adsorption enthalpy does not or very slightly depends on the temperature (the difference of values at 0 K and 298.15 K does not exceed 5 kJ/mol), the entropy factor plays a significant role. The value of  $T\Delta S_{\text{ads}}^\circ$  reaches  $-40$  kJ/mol and thus is comparable to the adsorption enthalpy by its absolute value. The geometry of the adsorbed water molecule is not much different from its geometry in an isolated state.

**Conclusion.** It was demonstrated that the frequencies of the symmetric and asymmetric O–H stretches of adsorbed water molecule are decreasing in all the studied clusters. This effect is more visible when  $\text{H}_2\text{O}$  is adsorbed on copper clusters, with frequency reduction reaching  $86 \text{ cm}^{-1}$ . The frequency of the bending mode does not change significantly. An increase in the intensity during adsorption is observed only in the symmetric stretching vibration O–H. Vibration frequencies identifying the Cu–H–Cu and Cu–H fragments of the adsorption complexes containing decomposed water molecule were calculated. Calculations allow to conclude that among studied IB metals clusters only  $\text{Cu}_3$  and  $\text{Cu}_2$  particles are able to decompose adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules into hydrogen atom and hydroxyl.

**Keywords:** metal clusters, water, IR spectra, density functional theory, quantum chemical modelling.

### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

### REFERENCES

- Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Shel' N. V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 567–574. DOI: 10.1134/S2070205115040346
- de Heer W. A. *Rev. Mod. Phys.*, 1993, vol. 65, pp. 611. DOI: 10.1103/RevModPhys.65.611
- Serebrennikov L. V., Davlyatshin D. I., Golovkin A. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, pp. 2082. DOI: 10.1134/S0036024410120137
- Tretyakov Y. D., Goodilin E. A. *Russian Chemical Reviews*, 2009, vol. 78, pp. 801. DOI: 10.1070/RC2009v078n09ABEH004029
- Melikhov V. I. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2007, vol. 77, pp. 563–567. DOI: 10.1134/S1019331607060032
- Valden M., Lai X., Goodman W. *Science*, 1998, vol. 281, pp. 1647. DOI: 10.1126/science.281.5383.1647
- Park M. A. *Thesis Ph.D.* Rice University, 1988, pp. 126–160.
- Eachus R. S., Marchetti A. P., Muentner A. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, vol. 50, pp. 117. DOI: 10.1146/annurev.physchem.50.1.117
- Elghanian R., Srorhoff J. J., Mucic R. C., et al. *Science*, 1997, vol. 277, pp. 1078. DOI: 10.1126/science.277.5329.1078
- Doroshenko A. A., Nechaev I. V., Vvedenskii A. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, pp. 1542. DOI: 10.1134/S003602441409012X
- Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, vol. 57, pp. 783. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
- Adamo C., Scuseria G. E., Barone V. *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 111, pp. 2889. DOI: 10.1063/1.479571
- Dunning Jr. T. H. *J. Chem. Phys.*, 1989, vol. 90, pp. 1007. DOI: 10.1063/1.456153
- Stoll H., Fuentealba P., Schwerdtfeger P., et al. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, pp. 2732. DOI: 10.1063/1.447992
- Reed A. E., Kurtiss L. A., Weinhold F. *Chem. Rev.*, 1988, vol. 88, pp. 899. DOI: 10.1021/cr00088a005
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. *Gaussian 09 Revision D.01*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- URL: [www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com).
- Merrick J. P., Moran D., Radom L. *J. Phys. Chem. A.*, 2007, vol. 111, pp. 11683. DOI: 10.1021/jp073974n
- Barone V. *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 120, pp. 3059. DOI: 10.1063/1.1637580
- Molecular Constants of Inorganic Compounds / Ed. by K. S. Krasnova. Leningrad, Chemistry Publ., 1979, 448 p. (in Russ.)

*Нечаев Игорь Владимирович* – к. х. н., ассистент кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [nechaev\\_iv@chem.vsu.ru](mailto:nechaev_iv@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-1232-8869.

*Введенский Александр Викторович* – д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [alvved@chem.vsu.ru](mailto:alvved@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-003-2210-5543.

*Nechaev Igor V.* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Chemical Faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [nechaev\\_iv@chem.vsu.ru](mailto:nechaev_iv@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-1232-8869.

*Vvedenskii Alexander V.* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [alvved@chem.vsu.ru](mailto:alvved@chem.vsu.ru). ORCID iD 0000-003-2210-5543.