

УДК 544.774.4 : 541.182.4 /.65 : 546.57

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ КЛАСТЕРУ Ag_4

Л. Базиляк^{1*}, О. Пастернак², А. Киця^{1,3}, О. Кунтий⁴

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com; bazylyak.L.I@nas.gov.ua;

² Маріупольський державний університет,
вул. Преображенська, 6, 03037 Київ, Україна;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна;

⁴ Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

За методом *ab initio* в рамках теорії Меллера-Плессе другого порядку проведено квантово-хімічне моделювання елементарних стадій процесу формування кластеру Ag_4 як прототипу процесу нуклеації наночастинок металів. На основі аналізу перерізів поверхонь потенціальних енергій з'ясовано, що асоціація Ag_n^0 з атомами срібла відбувається з помітною (понад 16 ккал/моль) енергією активації. Водночас, під час взаємодії незаряджених кластерів з катіоном срібла перехідний стан неможливо виявити з використанням обраного методу розрахунків, що може свідчити на користь ступеневого механізму формування критичного зародка срібла.

Ключові слова: *ab initio*, елементарні реакції, енергія активації, нанокластери срібла.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.342>

1. Вступ

Формування наночастинок металів (MNPs) за умов їх гомогенної нуклеації є надзвичайно складним і багатостадійним процесом, який супроводжується фазовими перетвореннями в системі. Основними стадіями такого процесу є: *i*) хімічне відновлення іонів металу до атомів; *ii*) утворення зародків частинок та *iii*) автокаталітичний ріст утворених зародків. Водночас, незважаючи на те, що такий спосіб отримання MNPs є, напевно, одним із найвідоміших серед усіх описаних в літературі [1], механізми його окремих стадій сьогодні є предметом досить гострої дискусії [2–4]. Одним із головних моментів є питання щодо механізму формування критичного зародку, а саме: *такий процес відбувається як накопичення критичної концентрації атомів та їх асоціація, чи є поступовим приєднанням іона металу до зростаючого кластера?* На превеликий жаль, наявні сьогодні експериментальні методи як кінетичних досліджень [5], так і прямих спостережень [6] не можуть дати

однозначної відповіді на таке запитання та однозначно підтвердити ту чи іншу гіпотезу. Тому для дослідження процесу нуклеації доцільним є використання методів квантово-хімічних розрахунків. У попередній праці [7] проведено аналіз термодинаміки елементарних стадій формування нанокластера Ag_4 як прототипу процесу нуклеації MNPs, де було показано, що утворення Ag_4 є можливим як завдяки асоціації атомів (чи приєднання атома до незарядженого поліатомного кластера), так і шляхом приєднання іона срібла до незарядженого поліатомного кластера з подальшим відновленням зарядженого поліатомного катіона. Також було виявлено, що приєднання Ag^+ до кластера срібла є більш термодинамічно вигідним, порівняно з асоціацією незаряджених частинок. Такий факт може свідчити на користь ступеневого механізму формування критичного зародку, однак такі розрахунки потребують подальшого доповнення, зокрема оцінки енергетичних бар'єрів елементарних стадій процесу. Тому мета нашої праці – проаналізувати шляхи мінімальних енергій процесів асоціації атома та іона срібла з незарядженим поліатомним кластером Ag_n^0 для порівняння активаційних параметрів таких елементарних стадій процесу.

2. Матеріали та методика проведення квантово-хімічних розрахунків

Квантово-хімічні розрахунки шляхів мінімальної енергії стадій асоціації атома (чи іона) срібла та Ag_n^0 проводили за методом *ab initio* в рамках теорії Меллера-Плессе другого порядку з використанням DGDZVP повноелектронного валентно-розщепленого базисного набору з додавкою поляризаційних функцій (MP2/DGDZVP) [8], який реалізований у комплексі програм структурної хімії GAUSSIAN09. Для візуалізації отриманих результатів використано програму Avogadro [9].

3. Результати досліджень та їх обговорення

У попередній праці [7] було з'ясовано, що найбільш оптимальними конфігураціями молекулярної геометрії заряджених (Ag_n^+) та незаряджених (Ag_n^0) кластерів срібла є трикутна та ромбічна для Ag_3 і Ag_4 , відповідно (рис. 1).

Як бачимо з рис. 1, усі заряджені кластери Ag_n^+ , а також незаряджені Ag_2^0 і Ag_4^0 є симетричними і характеризуються рівномірним (або симетричним) розподілом зарядів атомів. Водночас через наявність неспареного електрона структура Ag_3^0 не є симетричною, а нерівномірний розподіл зарядів на атомах призводить до утворення суттєвого дипольного моменту ($\mu = 2,23$ D). Ймовірно, така незбалансована структура є причиною низького значення ентальпії утворення Ag_3^0 (див. таблицю), яка дорівнює ΔH реакції (1.2).

Отже, для визначення активаційних параметрів елементарних стадій формування кластера Ag_4 вибрано такі варіанти взаємодій:



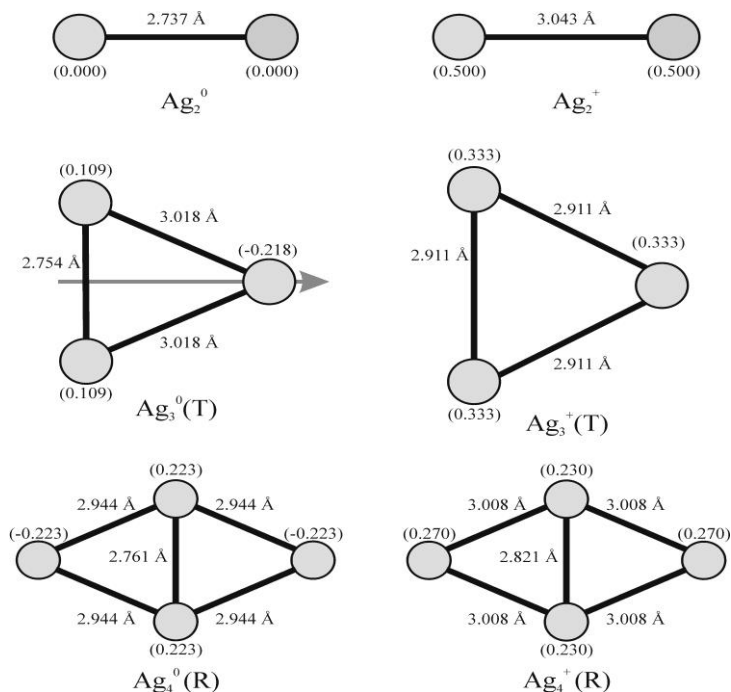


Рис. 1. Геометричні параметри кластерів срібла. В дужках наведено значення зарядів атомів, стрілкою позначено напрямок дипольного моменту
Fig. 1. Geometric parameters of silver clusters. The values of atomic charges are given in parentheses, and the arrow indicates the direction of the dipole moment

На рис. 2–4 наведені розраховані значення перерізів поверхонь потенціальних енергій залежно від координати реакції. Значення повних енергій (E) систем наведено в атомних одиницях, а розраховані за рис. 2–4 значення енергій активації наведено у таблиці.

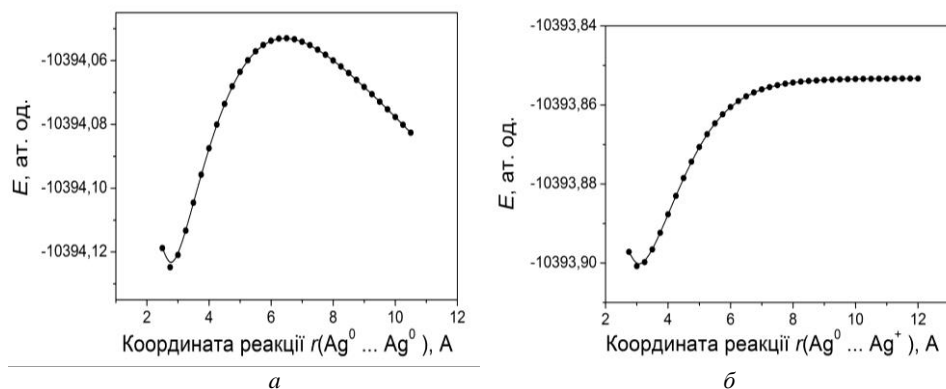


Рис. 2. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення кластерів Ag_2^0 (а) і Ag_2^+ (б)
Fig. 2. Paths of minimum reaction energies for the formation of Ag_2^0 (a) and Ag_2^+ (b) clusters

Розраховані значення енергій активації та ентальпій (ΔH)
 реакцій формування нанокластерів срібла

Calculated values of activation energies and enthalpies (ΔH)
 of silver nanocluster formation reactions

| Реакція | E_A , ккал/ моль | ΔH , ккал/ моль | Реакція | E_A , ккал/ моль | ΔH , ккал/ моль |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| $Ag^0 + Ag^0 \rightarrow Ag_2^0$ | 19,0 | -26,1 | $Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$ | 0 | -29,7 |
| $Ag_2^0 + Ag^0 \rightarrow Ag_3^0$ | 0 | -12,6 | $Ag_2^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_3^+$ | 0 | -51,0 |
| $Ag_3^0 + Ag^0 \rightarrow Ag_4^0$ | 16,7 | -37,9 | $Ag_3^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_4^+$ | 0 | -57,8 |

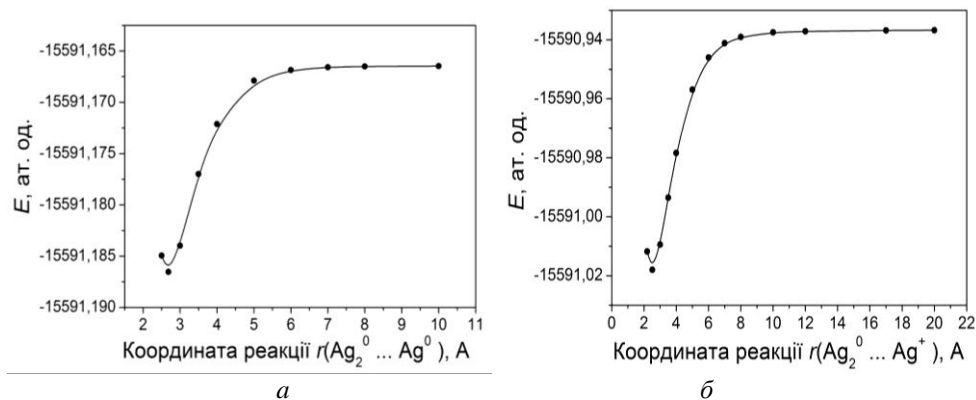


Рис. 3. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення трикутних кластерів Ag_3^0 (а) і Ag_3^+ (б)
 Fig. 3. Paths of minimum reaction energies for the formation
 of triangular Ag_3^0 (a) and Ag_3^+ (b) clusters

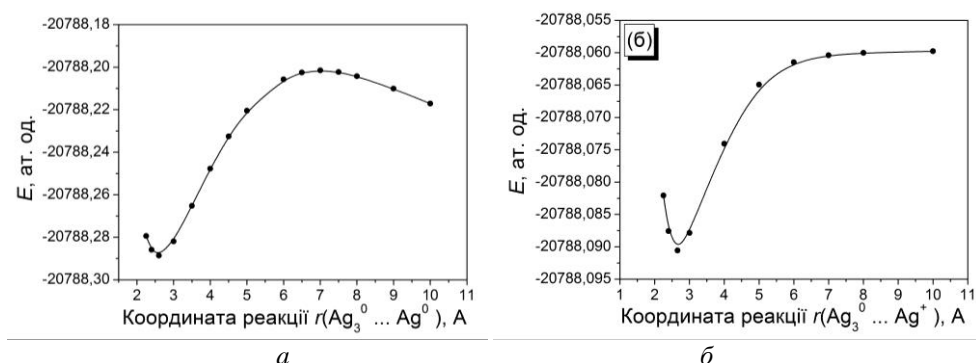


Рис. 4. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення
 ромбічних кластерів Ag_4^0 (а) і Ag_4^+ (б)
 Fig. 4. Paths of minimum reaction energies for the formation
 of rhombic Ag_4^0 (a) and Ag_4^+ (b) clusters

Виявлено, що під час взаємодії незаряджених кластерів Ag_n^0 з катіоном срібла перехідний стан відсутній. Відсутність перехідного стану простежується також і для реакції $\text{Ag}_2^0 + \text{Ag}^0$, яка є реакцією приєднання радикала до незарядженої частинки. Відсутність енергетичного бар'єру, ймовірно, може свідчити про те, що такі реакції взаємодії незаряджених кластерів та заряджених частинок є дифузійно-контрольованими. Водночас реакції Ag_n^0 ($n=1,3$) + Ag^0 відбуваються з помітною (понад 16 ккал/моль) енергією активації (див. таблицю). Ймовірно, таке явище можна пояснити так. Атом срібла і кластер Ag_3^0 володіють одним неспареним електроном, тобто такі частинки можна розглядати як радикали, а їхню взаємодію – як реакцію їх рекомбінації. Варто зазначити, що у цій праці не взято до уваги вплив розчинника під час розрахунків шляхів мінімальних енергій елементарних реакцій. Тому отримані результати дають змогу лише якісно оцінити ймовірність перебігу окремих стадій процесу формування кластера Ag_4 .

Досліджувану послідовність реакцій ми розглядали як початкову стадію утворення критичного зародку срібла (або прототип процесу нуклеації MNPs). Відповідно, зважаючи на відсутність активаційного бар'єра для процесів взаємодії незаряджених кластерів та заряджених частинок, а також урахувавши, що, згідно з літературними даними [10], ΔG сольватації заряджених кластерів срібла є негативним, а незаряджених – позитивним (тобто, в реальних системах більш ймовірним є існування заряджених кластерів типу Ag_n^+), можна припустити, що формування критичного зародку срібла відбувається за ступеневим механізмом, тобто відбувається приєднання катіона срібла до незарядженого кластера Ag_n^0 з подальшим відновленням утвореного поліатомного катіона Ag_n^+ .

4. Висновки

З використанням методу *ab initio* в рамках теорії Меллера-Плессе проведено квантово-хімічне моделювання кінетики утворення кластера Ag_4 . На основі аналізу шляхів мінімальної енергії елементарних стадій процесу з'ясовано, що під час взаємодії незаряджених кластерів з катіоном срібла перехідний стан відсутній; водночас, асоціація Ag_n^0 з атомом срібла відбувається з помітним енергетичним бар'єром.

5. Подяка

У статті наведено результати досліджень, отримані за часткової фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (грант № 2020.02/0309).

1. *Faraday M.* The Bakerian Lecture. Experimental relations of gold (and other metals) to light // *Philos Trans. R. Soc. London*, 1857. Vol. 147. P. 145–181.
DOI: <https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>
2. *Martin J. D.* Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A “Disproof” of the Finke–Watzky (FW) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32. P. 3651–3656.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02839>

3. *Finke R. G., Watzky M. A., Whitehead C. B.* Response to “Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A “Disproof” of the Finke–Watzky (FW) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism” // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32. P. 3657–3672.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02839>
4. *Whitehead C. B., Özkar S., Finke R. G.* LaMer’s 1950 Model for Particle Formation of Instantaneous Nucleation and Diffusion-Controlled Growth: A Historical Look at the Model’s Origins, Assumptions, Equations, and Underlying Sulfur Sol Formation Kinetics Data // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31. P. 7116–7132.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01273>
5. *Kytsya A., Bazylyak L., Kuntiyi O.* Kinetic modeling of metal nanoparticles formation in solutions: A mini review // *Advances in nanotechnology.* New York: Nova Science Publishers, Inc, 2021. Vol. 25. P. 179–204.
DOI: <https://doi.org/10.52305/TANO4731>
6. *Loh N. D., Sen S., Bosman M., Tan S. F., Zhong J.* et al. Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution // *Nat. Chem.* 2017. Vol. 9, Iss. 1. P. 77–82.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.2618>
7. *Kytsya A., Bazylyak L., Pasternak O., Turovskii M.* Molecular modeling of Ag₄ cluster formation // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2021. Vol. 720, Iss. 1. P. 17–25.
DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905269>
8. *Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E.* Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation // *Can. J. Chem.* 1992. Vol. 70, Iss. 2. P. 560–571. DOI: <https://doi.org/10.1139/v92-079>
9. *Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T.*, et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform // *J. Cheminform.* 2012. Vol. 4, Iss. 1. P. 1–17.
DOI: <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
10. *Baetzold R. C.* Silver–water clusters: A computation of Ag_n(H₂O)_m for n = 1–6; m = 1–8 // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, Iss. 21, P 11811–11823.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01648>

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF THE Ag₄ CLUSTER FORMATIONL. Bazylyak^{1*}, O. Pasternak², A. Kytsya^{1,3}, O. Kuntiy⁴

¹Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko of the NAS of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com; bazylyak.L.I@nas.gov.ua;

²Mariupol State University,
Preobrazhenska Str., 6, 03037 Kyiv, Ukraine;

³Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine;
Naukova Str., 5, 79060 Lviv, Ukraine;

⁴"Lviv Polytechnic" National University,
St. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

The mechanism of the nucleation which is the main process determining the characteristics of the formed metal nanoparticles (MNPs) in solutions is still debatable. Nowadays, we can observe a few contrary points of view concerning the formation of a new phase under the conditions of homogeneous nucleation of MNPs. One of these approaches is based on the classical nucleation theory and means the formation of nuclei as a result of supersaturation of solution by metal atoms subsequented by diffusion growth of the nuclei. An opposite approach implies step-by-step addition of the ion of the metal to the growing neutral metallic cluster subsequented by the reduction of the formed polyatomic cation. However, even the use of the high-quality methods of the direct observations cannot provide unequivocal confirmation of one or the other assumption. Therefore, for the modeling of the process of formation of the small metallic clusters the quantum-chemical methods are often used. Thus, herein using the *ab initio* method within the framework of the second-order *Möller-Plesse* theory, quantum-chemical modeling of the elementary stages of the Ag₄ cluster formation process as a prototype of the nucleation process of metal nanoparticles was carried out. It was found that the all charged Ag_n⁺ clusters, as well as uncharged Ag₂⁰ and Ag₄⁰, are symmetrical and characterized by a uniform distribution of atomic charges. But the structure of Ag₃⁰ is not symmetrical, and the uneven distribution of charges on Ag atoms leads to the formation of a significant dipole moment. Based on the analysis of cross-sections of the potential energy surfaces it was established that the association of Ag_n⁰ with silver atoms occurs with a significant (more than 16 kcal/mol) activation energy. At the same time, during the interaction of uncharged clusters with a silver cation, the transition state cannot be detected using the selected method of calculations, which can testify in favor of a stepwise mechanism of the formation of critical nucleus of silver.

Keywords: *ab initio*, elementary reactions, activation energy, silver nanoclusters.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2022
Прийнята до друку 17.05.2022