

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-01-04U

І. В. Стасюк, Р. Я. Стеців, І. Р. Дулепа

Дослідження адсорбції водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$  на  
поверхні перехідних металів

УДК: 539.211; 542.97

PACS: 82.65.Jv; 34.50.D

**Дослідження адсорбції водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$   
на поверхні перехідних металів**

І. В. Стасюк, Р. Я. Стеців, І. Р. Дулепа

**Анотація.** Квантово-хімічним методом ZINDO/1 виконані розрахунки потенціальних енергій водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$  на поверхні перехідних металів. Отримані залежності адіабатичних потенціалів від віддалі до поверхні та напрямку переміщення адсорбату. Вивчено процеси адсорбції та дисоціації таких молекул в залежності від структури поверхні металу. Розраховані заряди на атомах адсорбату і власних атомах поверхні. Отримані енергії адсорбції водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$  на поверхні перехідних металів.

**Investigations of adsorption of the hydrogen, nitrogen and  $OH^-$   
groups on transition-metal surfaces**

I. V. Stasyuk, R. Ya. Stetsiv, I. R. Dulepa

**Abstract.** Calculations of the potential energies of the hydrogen, nitrogen and  $OH^-$  groups on the transition-metal surfaces are performed by the quantum-chemical method ZINDO/1. Dependences of adiabatic potentials on the distance to surface and adsorbate location are obtained. Adsorption and dissociation processes of such molecules are studied as a function of the metal surface structure. The charges of the adsorbed and own surface atoms are calculated. Adsorption energies of the hydrogen, nitrogen and  $OH^-$  groups on the transition-metal surface are obtained.

Подається в Condensed Matter Physics  
Submitted to Condensed Matter Physics

## Вступ

Явища, що відбуваються на поверхні металів часто є визначальними для промислових і технологічних процесів. Проходження адсорбції і реакцій на поверхні суттєво залежить від структури поверхні і її включень [1-8]. Важливу роль при цьому відіграє будова електронних оболонок атомів і особливо їх локальне оточення на поверхні. Можливим є цілеспрямоване регулювання адсорбційними і каталітичними властивостями поверхні створенням спеціальних сплавів [9, 10, 11]. Так, у роботі [10] показана можливість підвищення адсорбції водню заміною поверхні Pd сплавом  $Cu_3Pd$ . Зовсім новим тепер є використання плівок з перехідних металів, покритих ультратонким шаром іншого металу [12, 13]. Нова модель каталізатора отримана осіданням металу з пари на очищену поверхню оксидів [14]. У зв'язку з вищесказаним виникає потреба більш детального вивчення механізмів поверхневих явищ.

Як правило потенціальну енергію адсорбованих частинок слід визначати з першопринципних розрахунків повної енергії, хоча і "ab initio" розрахунки містять ряд наближень. Зокрема, електронні обмінні і кореляційні ефекти не враховуються точно в обчисленнях повної енергії в методі функціоналу густини, який найчастіше застосовується. Вибір базису в квантово-хімічних методах також впливає на результати розрахунку. Використання великих базисів вимагає суттєвих затрат машинного часу. Тому часто поверхня потенціальної енергії моделюється [6, 10]. Зокрема, в роботі [10] для сплаву  $Cu_3Pd$  атоми Pd моделюються анізотропними протяжними еліпсоїдальними ямами з бар'єром, залежним від орієнтації  $d_{22}$  – функцій, Cu – ізотропними ямами. Для процесу адсорбції дуже важливою є орієнтація поверхневих зв'язків. Цей параметр сильно залежить від типу кристалічної структури. Таким чином каталітичні властивості елементів можна класифікувати за орієнтацією і числом вільних d-орбіталей. Як відомо, частково заповнені d-орбіталі мають невеликий кут відносно нормалі до поверхні металу, вони є більш вигідні для процесу адсорбції, бо взаємодія атомів чи молекул з нахиленими зв'язками вимагає достатнього наближення до поверхні. Розрахунки потенціальної енергії молекули водню на поверхні металів показали, що дисоціативна адсорбція водню може мати потенціальний бар'єр: на поверхні міді  $H_2/Cu(100)$  він лежить в межах від 0.15 eV (див. [15]) до 0.6eV [16-19] в залежності від напряму переміщення молекули водню, для срібла  $H_2/Ag(001)$  відповідний бар'єр міняється в межах 1.10-1.63 eV [20]. Для молекули азоту дисоціативний бар'єр

суттєво більший, і, зокрема, на поверхні міді  $N_2/Cu(111)$  становить  $\sim 5eV$  [21]. У випадку перехідних металів бар'єр для дисоціативної адсорбції водню є суттєво менший, а, зокрема, для Pd (001), Rh (001) він зовсім відсутній [22, 23, 24], що вказує на високу хімічну активність перехідних металів в порівнянні з благородними. Результати експериментальних досліджень вказують на значну відмінність взаємодій молекул і окремих атомів з поверхнею металів. Зокрема, потік атомарного кисню на поверхню Rh (111) дає суттєве зростання адсорбції в порівнянні з молекулярним  $O_2$  [25].

Мікроскопічна природа багатьох поверхневих явищ на сьогодні вивчена ще недостатньо. Є потреба більш детального дослідження адіабатичних потенціалів як окремих атомів так і молекул адсорбованих на поверхні перехідних металів. Не вивчено до кінця перерозподіл електронної густини в системі у процесі адсорбції атомів і молекул, їх дисоціації на поверхні металу і можливі проходження подальших реакцій. В даній роботі квантово-хімічним методом ZINDO/1 виконані розрахунки потенціальних енергій водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$  на поверхні паладію, міді та заліза. Отримані залежності адіабатичних потенціалів та зарядів адсорбованих частинок від віддалі до поверхні та напряму переміщення адсорбату. Вивчено процеси адсорбції та дисоціації таких молекул в залежності від структури поверхні металу. Отримані енергії адсорбції водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$  на поверхні перехідних металів, а також досліджено поведінку орієнтації  $OH^-$  при наближенні до поверхні металу.

## 1. Адіабатичні потенціали атомів водню та азоту на поверхні перехідних металів

В даному параграфі досліджені адіабатичні потенціали атомів водню та азоту на поверхні перехідних металів. Досліджувалися поверхні Pd (001), Cu (001), Fe (001). Паладій і мідь володіють гранецентрованою кубічною граткою з постійною ґратки  $a(Pd) = 3.8824\text{\AA}$ ,  $a(Cu) = 3.6074\text{\AA}$ . Залізо володіє об'ємцентрованою кубічною граткою з постійною ґратки  $a(Fe) = 2.866\text{\AA}$ .

Поверхня моделювалася кластером скінчених розмірів двох типів. На першому етапі бралися кластери, що містять лише поверхневі атоми, на другому – такі, що містять два верхні шари атомів металу. Останні більш реально описують поверхню металу. Розрахунки проведені квантово-хімічним методом ZINDO/1, в якому зокрема враховується електронна кореляція на атомі. Результати розрахун-

ку залежності адиабатичних потенціалів атомів водню та азоту від віддалі до поверхні металу при врахуванні взаємодії атомів адсорбату з двома верхніми шарами металу наведено на рисунках 1-3.

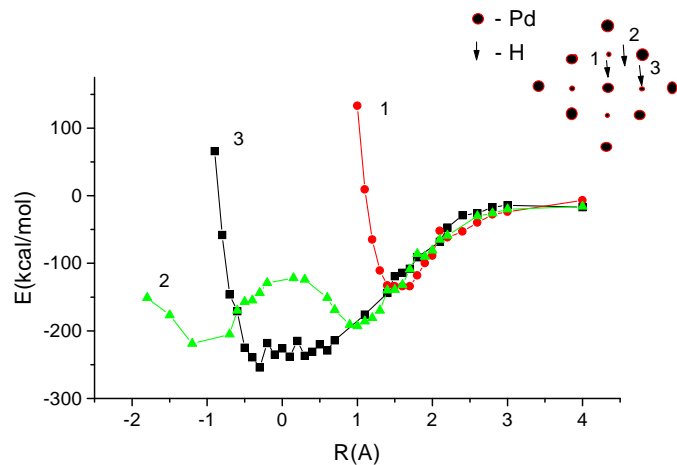


Рис. 1. Залежність адиабатичного потенціалу атома водню на поверхні Pd (001) від віддалі до поверхні металу та напрямку переміщення водню. Враховано взаємодію атома водню з атомами двох верхніх шарів паладію (атоми другого шару позначені на рисунку меншими кружечками)

На рисунках наведені одновимірні зображення адиабатичних потенціалів. Для кожного з поданих напрямів переміщення атома адсорбату отримані мінімуми потенціалу, проте абсолютний мінімум адиабатичного потенціалу відповідає мінімуму на кривих 3, який і визначає енергію зв'язку атома адсорбату, решта є сідловими точками.

Як впливає з досліджень, при проміжних відстанях атомів водню і азоту від поверхні перехідного металу, атому адсорбату вигідно знаходитися прямо над поверхневим атомом металу (*Pd*) (криві 1 на рисунках 1, 2), для водню це відстані  $R > 1.6\text{Å}$ , для азоту –  $R > 2\text{Å}$ . При менших відстанях  $0.9\text{Å} < R < 1.6\text{Å}$  для водню і  $0.8\text{Å} < R < 2\text{Å}$  для азоту атоми адсорбату переміщуються на проміжок між найближчими сусідніми атомами металу (*Pd*) (криві 2 на рисунках 1, 2).

Для відстаней від поверхні металу  $R < 0.9\text{Å}$  для атомів водню

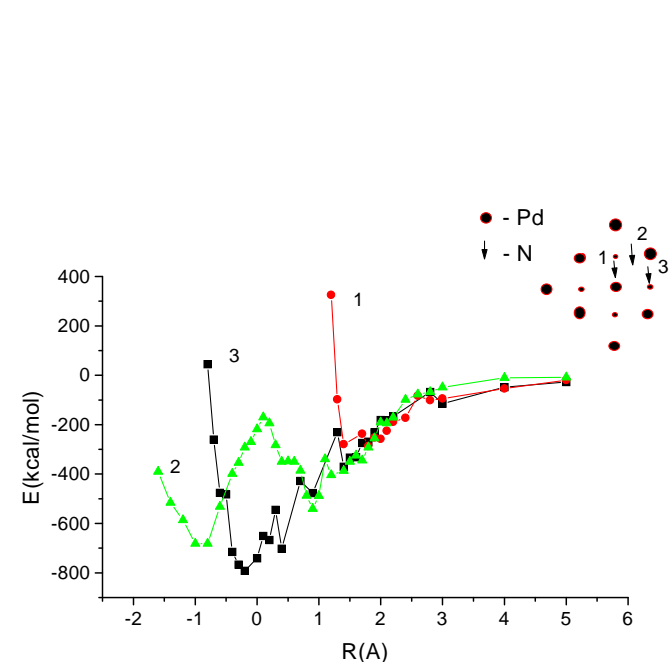


Рис. 2. Залежність адиабатичного потенціалу атома азоту на поверхні Pd (001) від віддалі до поверхні металу та напрямку переміщення азоту. Враховано взаємодію атома азоту з атомами двох верхніх шарів паладію, атоми другого шару позначені на малюнку меншими кружечками (13 атомів Pd)

і  $R < 0.8\text{\AA}$  для атомів азоту атомом адсорбату найбільш енергетично вигідно рухатись над проміжком між чотирма поверхневими атомами металу (криві 3 на рисунках 1-3) досягаючи поверхні металу ( $R = 0\text{\AA}$ ), де спостерігається абсолютний мінімум енергії системи адсорбат – адсорбент. Очевидно, тут і будуть нагромаджуватись атоми адсорбату змінюючи властивості металу. Наведені вище цифрові дані отримані для паладію.

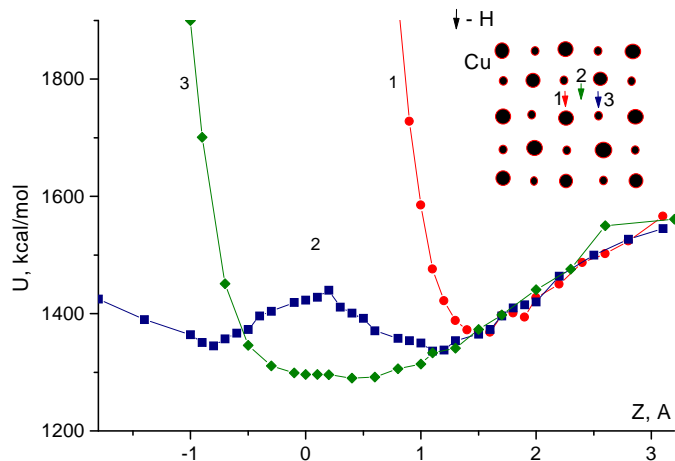


Рис. 3. Залежність адиабатичного потенціалу атома водню від віддалі до поверхні Cu (001) та його напрямів переміщення (положення 1, 2, 3). Враховано взаємодію атома водню з двома верхніми шарами міді, атоми другого шару позначені на малюнку меншими кружечками (25 атомів Cu)

Подібна поведінка атомів водню та азоту спостерігається на поверхні інших металів. Зокрема, як видно з рисунку 3 для атома водню на поверхні міді енергетично вигідно перебувати на самій поверхні ( $R = 0\text{\AA}$ ) в проміжку між чотирма поверхневими атомами міді (крива 3 на рисунку 3), що відповідає локалізації напроти атома Cu в наступному шарі. Результати дослідження потенціальної енергії атома водню на поверхні Fe (001) показані на рисунку 4.

На рисунках 5, 6, 7 представлено отриману зміну заряду на атомах адсорбату в залежності від їх віддалі і положення відносно атомів на поверхні металу.

Для атома водню спостерігається максимальне значення заряду ( $\sim +0.200e$ ) при відстанях від поверхні паладію  $R \sim 2\text{\AA}$  однако-

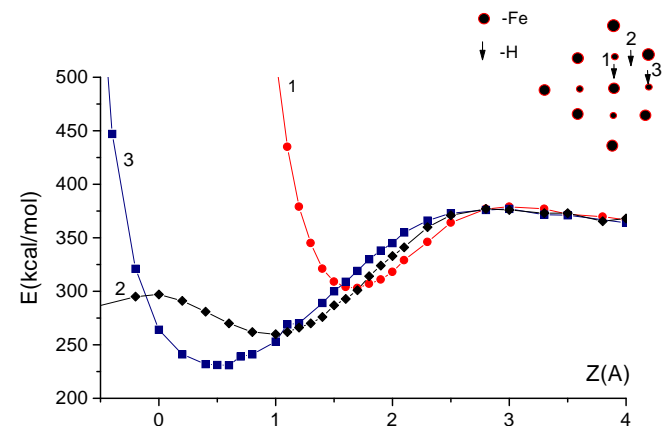


Рис. 4. Залежність адиабатичного потенціалу атома водню від віддалі до поверхні Fe (001) та його напрямів переміщення (положення 1, 2, 3). Враховано взаємодію атома водню з двома верхніми шарами заліза. Меншими кружечками позначені атоми другого шару.

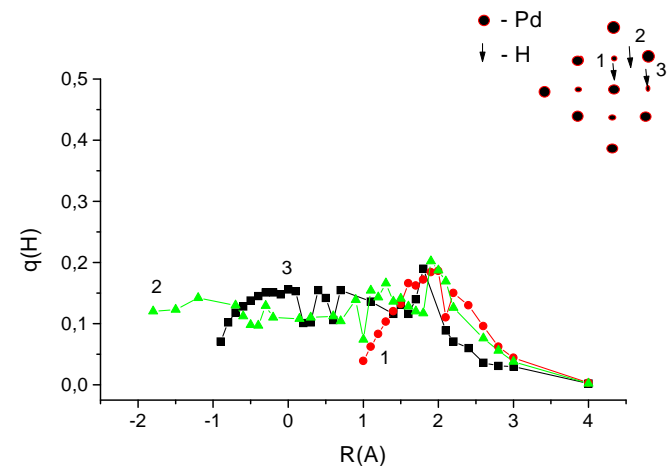


Рис. 5. Залежність заряду атома водню на поверхні Pd (001) від віддалі до поверхні металу та напрямку переміщення водню. Враховано взаємодію атома водню з атомами двох верхніх шарів паладію, атоми другого шару позначені на малюнку меншими кружечками (13 атомів Pd)

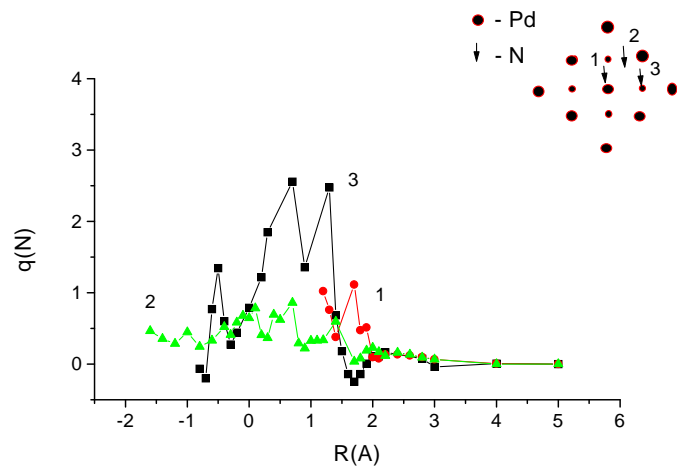


Рис. 6. Залежність заряду атома азоту на поверхні Pd (001) від віддалі до поверхні металу та напрямку переміщення азоту. Враховано взаємодію атома азоту з атомами двох верхніх шарів паладію, атоми другого шару позначені на малюнку меншими кружечками (13 атомів Pd)

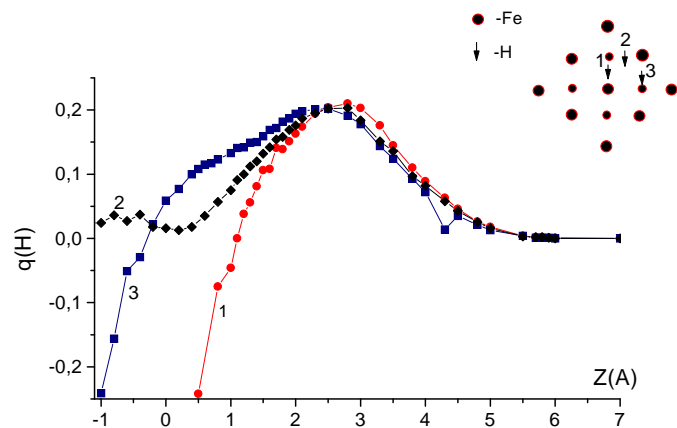


Рис. 7. Залежність заряду атома водню на поверхні Fe (001) від віддалі до поверхні металу та напрямку переміщення водню. Враховано взаємодію атома водню з атомами двох верхніх шарів заліза

во для всіх положень водню відносно атомів металу. В положеннях мінімуму адіабатичного потенціалу заряд на водні близький до максимального і становить  $\sim +0.170e$ , для атома азоту в рівноважному положенні заряд набирає проміжне значення  $\sim +0.440e$ . На поверхні Fe (001) в положенні мінімуму адіабатичного потенціалу водень є практично нейтральний,  $q_H \sim 0.04e$  (див. рис. 7).

Атомам водню і азоту у вибраній моделі поверхні енергетично вигідно проникати всередину у метал, змінюючи його властивості. Енергії адсорбції, отримані з кривих потенціальної енергії атомів водню та азоту на поверхні металів є суттєво завишеними, оскільки на великих відстанях від поверхні реалізуються молекули водню і азоту, а не окремі атоми. Тому оцінювати енергії адсорбції слід за кривими потенціальних енергій відповідних молекул (див. параграф 2).

## 2. Дослідження процесу адсорбції молекул $H_2$ і $N_2$ на поверхні металу

Водень є найпростішою хемосорбною одиницею, що дозволяє на моделі "водень на поверхні металу" тестувати методи обчислення потенціалів атома адсорбату біля поверхні адсорбента і знаходити оптимальні місця локалізації адсорбованих частинок. Дисоціативна адсорбція молекул  $H_2$ ,  $N_2$  може бути застосована як модельна система для вивчення динаміки дисоціативної адсорбції і асоціативної десорбції малих молекул.

В даному розділі досліджується поведінка молекул  $H_2$ ,  $N_2$  на поверхні Pd (001). Отримано залежність відстані від центру мас молекули  $H_2$  до поверхні металу від міжатомної відстані  $d_{H-H}$  у молекулі водню. У вільному стані молекули  $H_2$ , коли відстань від центру мас  $H_2$  до поверхні металу велика, між атомами у молекулі встановлюється рівноважна віддаль  $d_{H-H} = 0.75\text{Å}$ . При відстанях  $Z > 1.8\text{Å}$  від поверхні металу  $H_2$  орієнтується вертикально до площини поверхні, а відстань між атомами  $d_{H-H}$  не змінюється; при подальшому наближенні до поверхні паладію  $Z < 1.8\text{Å}$  міжатомна відстань зростає (див. рис. 8), а молекулі водню вигідно розміщуватися горизонтально до поверхні. При зміні віддалі до поверхні  $Z$  в межах від  $1.4\text{Å}$  до  $0.6\text{Å}$  довжина зв'язку Н-Н зростає від  $0.9\text{Å}$  до  $3.6\text{Å}$ , тобто дисоціація молекули водню відбувається в достатньо вузькому діапазоні зміни віддалі  $Z$ . Цей результат практично співпадає з даними отриманими іншими авторами [22, 23, 24]. Так, у [24] показано, що  $d_{H-H}$  у молекулі  $H_2$  значно збільшується на віддаль

близько  $Z < 1.4\text{\AA}$

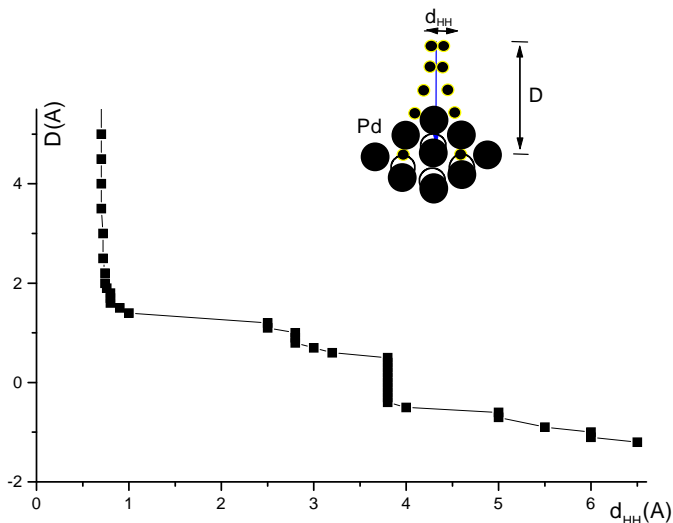


Рис. 8. Залежність відстані від центру мас молекули  $H_2$  до Pd (001) від міжатомної відстані у молекулі водню. Враховується взаємодія молекули водню з двома найближчими шарами металу (атоми другого шару позначені на малюнку колами)

Подібні результати дослідження дисоціативної адсорбції  $N_2$  на Pd (001) представлені на рисунку 9. В роботі [21] отримано, що активний процес дисоціації молекули азоту на поверхнях Ru (001) і Si (001) проходить у ще вужчому діапазоні зміни віддалі  $Z$ , ніж у випадку  $N_2/Pd(001)$ , який розглядається у нашій роботі. Проте, слід зауважити, що процес дисоціації молекул на поверхні металів суттєво залежить від напрямку поширення молекули (див., наприклад,  $H_2/Ag(001)$ ,  $H_2/Pd(001)$  [24]).

Як видно з рисунків 10, 11 спостерігається локальний мінімум на кривій адсорбції молекули водню чи азоту (мінімум 1). Точка перетину 2 дає позицію дисоціації молекули. Надалі атоми переміщуються у місця локалізації і там адсорбуються ( $Z \approx -0.2\text{\AA}$ ) (другий мінімум). Розглядаючи адіабатичні потенціали молекул  $H_2$  і  $N_2$  на поверхні Pd (001), (див. рис. 10, 11) спостерігаємо, що процес дисоціативної адсорбції молекул водню і азоту на поверхні паладію відбувається без потенціального бар'єру, що узгоджується з відомими

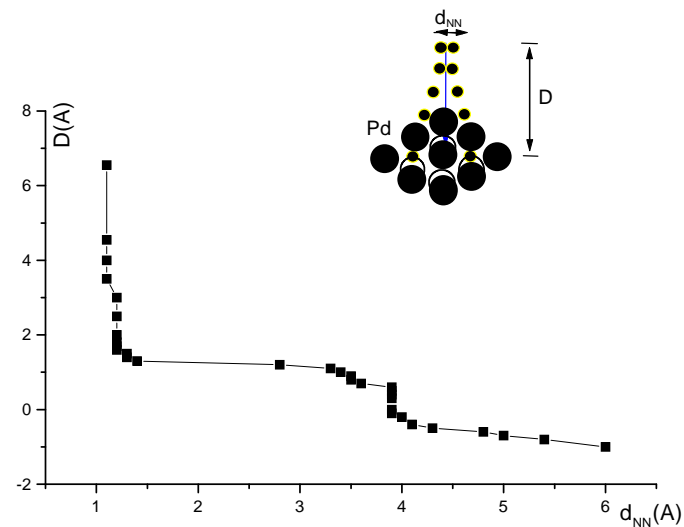


Рис. 9. Залежність відстані від центру мас молекули  $N_2$  до Pd (001) від міжатомної відстані у молекулі азоту. Враховується взаємодія молекули азоту з двома найближчими шарами металу (атоми другого шару позначені на малюнку колами)

літературними даними [22, 23, 24].

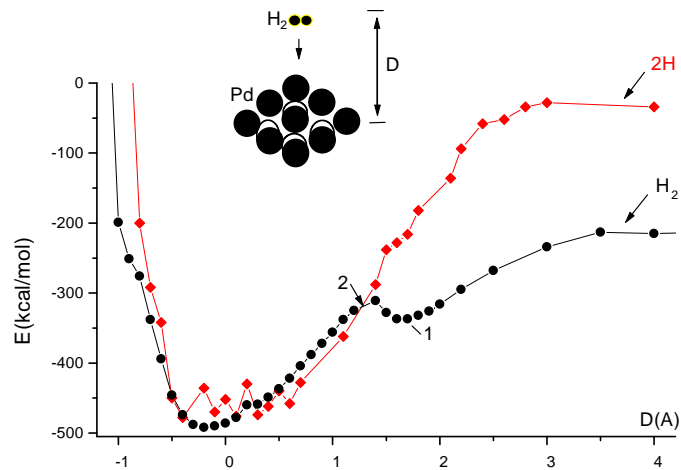


Рис. 10. Потенціальна енергія  $H_2$  і окремих атомів водню на поверхні Pd (001). На кривій потенціальної енергії молекули водню ( $H_2$ ) довжина зв'язку міняється згідно рисунку 8.

На рисунку 12 отримана залежність адиабатичного потенціалу Н-Н на відстані  $Z = 0.9\text{Å}$  від поверхні Pd (001) при різних відстанях між атомами водню від кута повороту осі зв'язку Н-Н наведено на рисунку ( $d_{H-H}$  подана на потенціальних кривих).

Як впливає з досліджень, мінімуми даних адиабатичних потенціалів отримуються, коли кожен з атомів Н структури Н-Н знаходиться між чотирма атомами верхнього шару поверхні Pd (001).

Отримана енергія адсорбції є досить великою і, зокрема, для молекули водню на поверхні Pd (001) становить  $12.48\text{ eV}$ , відповідно на один атом водню  $E_a(H) = 6.2\text{ eV}$ , для молекули азоту на поверхні Pd (001) енергія адсорбції становить  $41.6\text{ eV}$ , відповідно на один атом азоту  $E_a(N) = 20.8\text{ eV}$ . Наведено найглибші значення адиабатичних потенціалів, тобто їх абсолютні мінімуми. При переміщенні адсорбату "на атом" металу відповідні енергії є меншими. Енергії адсорбції водню і азоту, отримані на поверхні перехідних металів іншими авторами дещо менші. Так, у роботі [2] значення енергії адсорбції  $H_2/Fe(110)$  лежить в межах між  $15 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  і  $25 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  ( $0.6 \frac{\text{eV}}{\text{част.}}$  і  $1.1 \frac{\text{eV}}{\text{част.}}$ ), проте це при покритті воднем  $\Theta = 0.5$ . В нас розгляда-

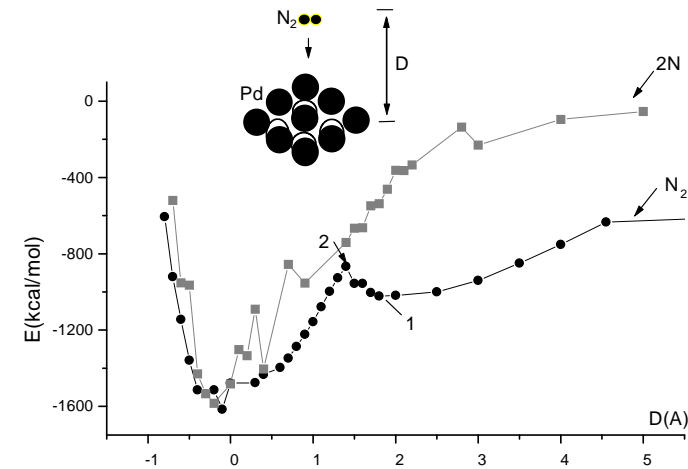


Рис. 11. Потенціальна енергія молекули  $N_2$  і окремих атомів азоту на поверхні Pd (001). На кривій потенціальної енергії молекули азоту ( $N_2$ ) довжина зв'язку міняється згідно рисунку 9.

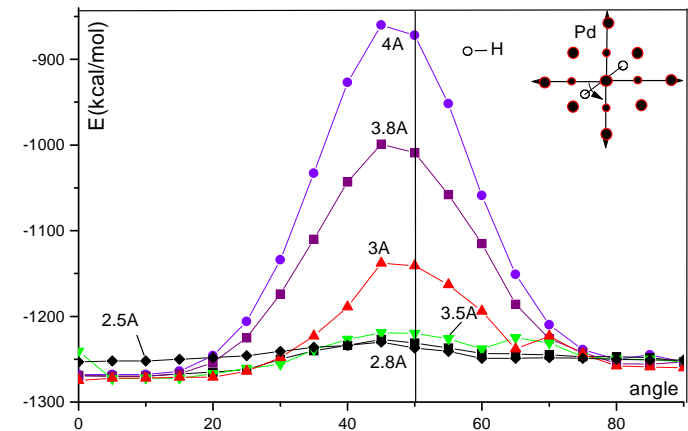


Рис. 12. Залежність адиабатичного потенціалу  $H-H$  від кута повороту, вказаного на малюнку. Відстань до Pd (001)  $0.9\text{Å}$ .

лася задача: один атом чи одна молекула на поверхні, а як відомо при зростанні покриття поверхні адсорбатом енергія адсорбції зменшується, тоді як дисоціативний бар'єр зростає. Суттєво залежить енергія адсорбції і від шляху переміщення адсорбату: чи на атом поверхні (top-site), чи в проміжок між двома атомами (bridge-site), чи в проміжок між чотирма атомами поверхні (hollow-site). Абсолютний мінімум звичайно є в hollow-site. Для  $N_2/Fe(111)$  в роботі [2] отримана енергія адсорбції рівна  $\sim 50 \frac{kcal}{mol}$  ( $\sim 2.2eV$ ). В роботах [26, 27, 28] наведено суттєво більше значення енергії адсорбції N/Ru (0001), яке становить  $\sim 5.7eV$ . В роботі [6] енергії адсорбції H/Cu (111) рівні:  $E_a(top - site) \simeq 1.8$ ,  $E_a(hollow - site) \simeq 2.4eV$ . Слід думати, що отримані в нас дещо завищені значення енергії адсорбції пов'язані з наближеннями застосованого методу ZINDO/1. Для отримання більш точних абсолютних значень енергій адсорбції слід застосовувати більш досконалі методи, зокрема, останні версії методу функціонала густини (див., наприклад, [17, 24]). Проте співвідношення між різними енергетичними характеристиками прості квантово-хімічні методи передають вірно. Тому отримані картини процесу адсорбції якісно не зміняться в більш точному вирішенні задачі.

### 3. Дослідження процесу адсорбції гідроксогрупи $OH^-$ на поверхні заліза та нікелю

Досліджено адиабатичні потенціали, а також поведінка групи OH при наближенні до поверхонь Fe (001), Ni (001) (рис. 13, 14). За  $Z = 0 \text{ \AA}$  береться площина другого шару атомів металу.

Порівняння отриманих потенціальних енергій на поверхнях заліза і нікелю дає результат щодо орієнтації групи OH: при відстанях  $Z > 4.4 \text{ \AA}$  OH вигідно рухатися атомом водню до поверхні сорбента, при  $Z < 4.4 \text{ \AA}$  група OH орієнтується атомом кисню до поверхні. Група OH локалізується при цьому у положенні, розташованому напроти атома Fe (Ni) нижнього шару. Така поведінка OH спостерігається над поверхнями обидвох перехідних металів. Енергія адсорбції OH на поверхні нікелю становить  $26.3eV$ , це на  $8.3eV$  менше, ніж у випадку процесу адсорбції OH на поверхні заліза.

Цікавою є зміна електричного заряду OH при зміні надповерхневої віддалі (рис. 15, 16).

На відстанях  $Z > 6 \text{ \AA}$  заряд OH рівний  $-1.0e$ . У точці мінімуму адиабатичного потенціалу  $Z = 2.3 \text{ \AA}$  заряд OH  $\sim +0.24e$ . Відповідно поверхня набуває заряду від'ємного знаку. Дипольний момент орі-

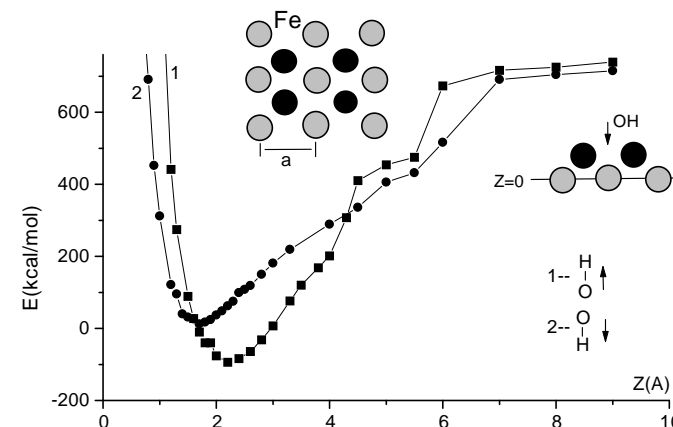


Рис. 13. Залежність адиабатичного потенціалу групи OH від віддалі до поверхні заліза. При наближенні групи OH до поверхні заліза у положенні 1, яке вказане на рисунку, отримується крива 1, у положенні 2 – крива 2.

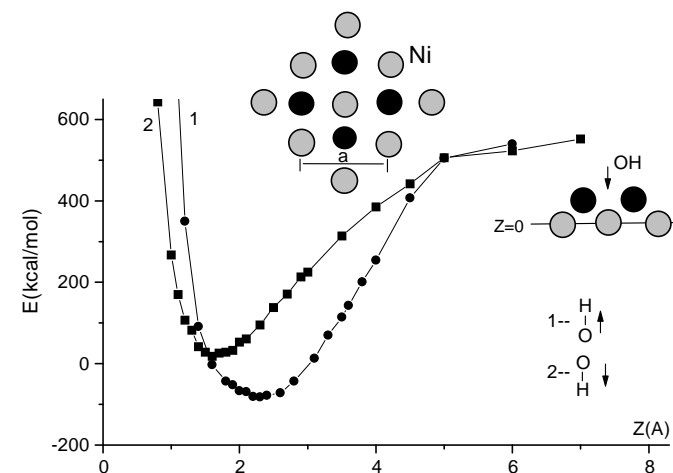


Рис. 14. Залежність адиабатичного потенціалу групи OH від віддалі до поверхні нікелю. При наближенні групи OH до поверхні нікелю у положенні 1, яке вказане на рисунку, отримується крива 1, у положенні 2 – крива 2.



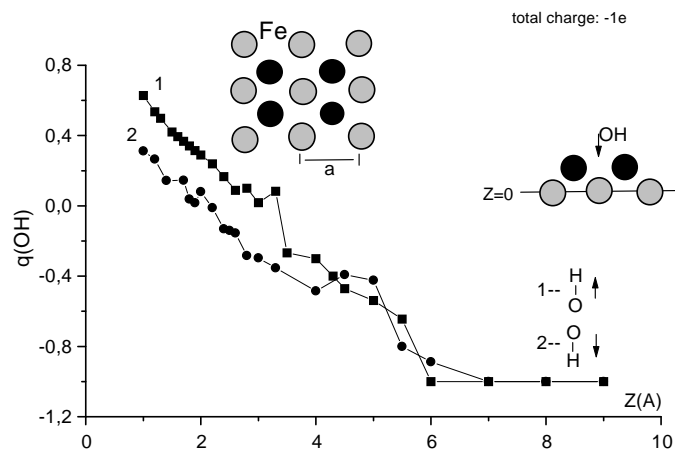


Рис. 15. Залежність заряду OH біля поверхні Fe (001) від віддалі до поверхні металу. Враховано взаємодію групи OH з атомами двох верхніх шарів заліза.

ентується при цьому в напрямку від поверхні. Його значення для поверхні заліза становить  $\sim 5.4D$ , для поверхні нікелю – дорівнює  $\sim 5.6D$ .

Зміну потенціальної енергії з ростом кута між віссю групи OH і поверхнею металу зображено на рисунку 17. Як видно, OH орієнтується близько нормалі до поверхні обидвох перехідних металів.

Залежність міжатомної відстані у групі OH від віддалі до поверхні металу показана на (рис. 18). На великих відстанях  $Z$  від поверхні довжина зв'язку в гідроксогрупі O-H рівна  $1.038\text{\AA}$  (що співпадає з відповідною величиною для вільної групи  $\text{OH}^-$ ). При наближенні O-H до поверхні довжина зв'язку зростає проте дисоціації не відбувається. Як видно з рисунку 18 для  $Z < 6\text{\AA}$  спостерігається зменшення  $d_{\text{OH}}$ . При віддальх  $Z < 2.3\text{\AA}$  довжина зв'язку у гідроксогрупі O-H є незмінною і встановлюється в межах від  $1.0\text{\AA}$  до  $1.04\text{\AA}$ .

## Висновки

Результати розрахунків показали, що атомам водню і азоту енергетично вигідно проникати в міжатомний простір всередину у метал, чим і зумовлене відоме руйнування металів воднем. Саме тому в процесах каталізу застосовують різного роду наповнювачі, типу

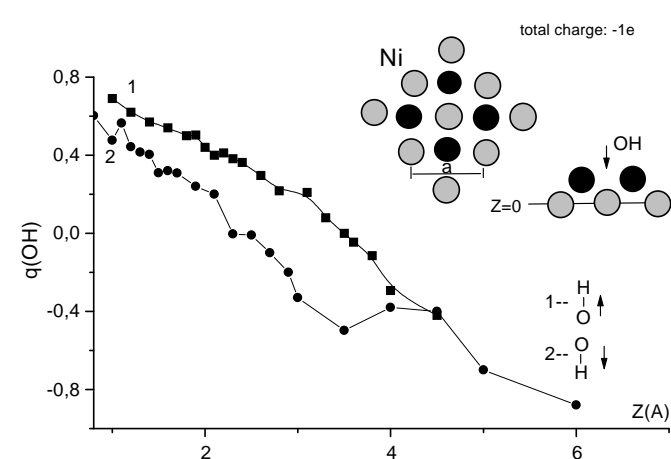


Рис. 16. Залежність заряду OH біля поверхні Ni (001) від віддалі до поверхні металу. Враховано взаємодію групи OH з атомами двох верхніх шарів нікелю.

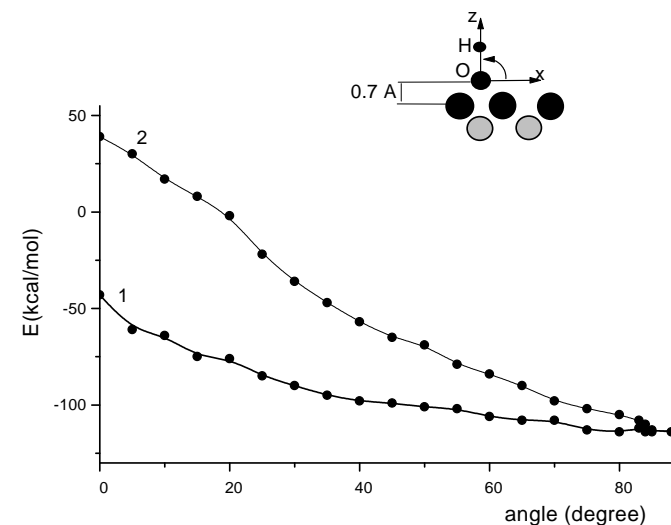


Рис. 17. Залежність адиабатичного потенціалу групи OH від кута між віссю групи OH і поверхнею заліза (крива 1) (поверхнею нікелю (крива 2)).

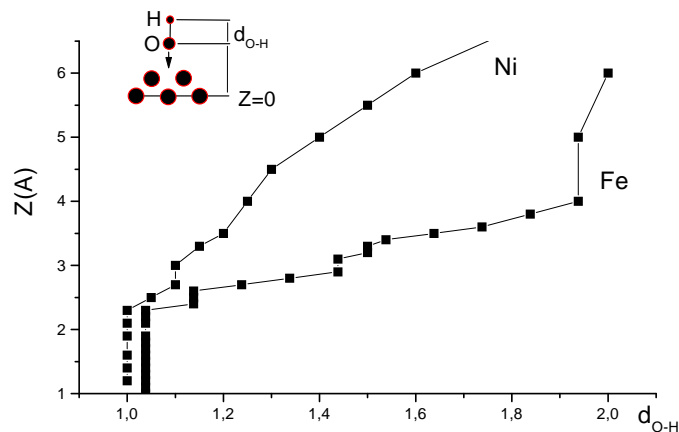


Рис. 18. Залежність міжатомної відстані у групі ОН від віддалі до поверхонь Fe (001), Pd (001).

$K_2O$ ,  $CaO$  і т. д. Пошук оптимальних наповнювачів, які з одного боку не дають проникати водню вглиб у метал, а з іншого боку стимулюють процеси адсорбції і проходження подальших реакцій на поверхні, типу синтезу аміаку, є окремою важливою задачею.

Гідроксогрупам  $OH^-$  енергетично вигідно сидати на метал з вісью О-Н перпендикулярною до поверхні металу, створюючи при цьому суттєвий дипольний момент на поверхні. При великому покритті металу гідроксогрупами дипольний момент поверхні може досягати великих значень. Це приводить до суттєвих змін діелектричних властивостей на поверхні, що можна успішно використовувати в різних технологічних процесах.

Робота виконана за часткової підтримки фонду УНТЦ, проект No. 818.

## Література

1. Polzl H., Strohmeier G., and Winkler A. Adsorption and abstraction of H (D) on clean and modified Al (111) and Ni (111) surfaces. // J. Chem. Phys., 1999, vol. 110, No. 2, p. 1154–1162.
2. Ertl G. Primary steps in catalytic synthesis of ammonia. // J. Vac. Sci. Technol. A., 1983, Vol. 1, No 2, p. 1247–1253.
3. Hildenbrand M., Mikhailov A. S., and Ertl G. Traveling Nanoscale

Structures in reactive adsorbates with attractive lateral interactions. // Phys. Rev. Lett., 1998, Vol. 81, No 12, p. 2602–2605.

4. Lang N. D., Holloway S., Norskov J. K. Electrostatic adsorbate-adsorbate interactions: the poisoning and promotion of the molecular adsorption reaction. // Surface Science, 1985, Vol. 150, p. 24–38.
5. Tompkins F. C. Heterogeneous catalysis. In: Surface Science: Recent Progress and Perspectives (ed. by T. S. Jayadevaiah and R. Vanselow), 1974, CRC Press Inc. Chapter 8, p. 235–284.
6. Shalashilin D. V. and Jackson B. Eley-Rideal and hot-atom reactions of H (D) atoms with D (H)-covered Cu (111) surfaces; quasiclassical studies. // J. Chem. Phys., 1999, vol. 110, No. 22, p. 11038–11046.
7. Zhdanov V. P. Surface restructuring, kinetic oscillations, and chaos in heterogeneous catalytic reactions. // Phys. Rev. E, 1999, vol. 59, No. 6, p. 6292–6305.
8. Hermann P., Tardy B., Siman D. et. al, Surface Science, 1994, vol. 307–309, p. 422–427.
9. Samson P. and Nesbitt A. Deuterium dissociation on ordered Sn/Pt (111) surface alloys. // J. Chem. Phys., 1998, vol. 109, No. 8, p. 3255–3264.
10. Litovchenko V. G., Efremov A. A. The enhanced catalytic dissociation of adsorbed hydrogen containing molecules. // Condensed Matter Physics, 1999, Vol. 2, No 3, p. 561–567.
11. Christensen A., Ruban A. V., Stoltze, Jacobsen K. W., Skriver H. L., Norskov J. K., Besenbacher F. Phase diagrams for surface alloys // Phys. Rev. B., 1997, V. 56, No 10, p. 5822–5834.
12. Holst B., Nohlen M., Wandelt K., Allison W. The growth of ultrathin Cu films on Pt (111), probed by helium atom scattering and scanning tunneling microscopy. // Surf. Science, 1997, Vol. 377–379, p. 891–894.
13. Whitman L. J., Bartosch C. E., and Ho W. Alkali-metal promotion of a dissociation precursor:  $N_2$  on Fe (111). // Phys. Rev. Lett., 1986, Vol. 56, No 18, p. 1984–1987.
14. Henry C. R. Surface studies of supported model catalysts. // Surface Science Reports, 1998, Vol. 31, p. 231–325.
15. Kroes G. J., Baerends E. J., Mowrey R. C. Six-dimensional quantum dynamics of dissociative chemisorption of  $H_2$  on Cu (100) // J. Chem. Phys., 1997, vol. 107, No. 8, p. 3309–3323.
16. Hammer B., Scheffler M., Jacobsen K., W., Norskov J. K. // Phys. Rev. Lett., 1994, Vol. 73, p. 1400.
17. Gross A. Reactions at surfaces studied by ab initio dynamics calculations. // Surface Science Reports, 1998, Vol. 32, p. 291–340.

18. Kratzer P., Hammer B., and Norskov J. K. // Surf. Sci., 1996, Vol. 359, p. 45.
19. Wiesenekker G., Kroes G. J., and Baerends E. J. // J. Chem. Phys., 1996, vol. 104, p. 7344.
20. Eichler A., Hafner J., Gross A. and Scheffler M. // Phys. Rev. B, 1999, Vol. 59, p. 13297.
21. Murphy M. J., Skelly J. F., Hodgson A. Inverted vibrational distributions from  $N_2$  recombination at Ru (001): Evidence for a metastable molecular chemisorption well // J. Chem. Phys., 1999, vol. 110, No 14, p. 6954–6962.
22. Wilke S., Scheffler M. // Surface Science, 1995, Vol. 329, p. L605.
23. Wilke S., Scheffler M. // Phys. Rev. B, 1996, Vol. 53, p. 4926.
24. Scheffler M. and Stampfl C. Theory of Adsorption on metal substrates. In: "Handbook of Surface Science, Volume 2, Electronic Structure", edited by K. Horn and M. Scheffler, (Elsevier, Amsterdam, 2000), chapter 5, p. 286–357.
25. Gibson K. D., Viste M., Sanchez E. C., and Sibener S. J. High density adsorbed oxygen on Rh (111) and enhanced routes to metallic oxidation using atomic oxygen. // J. Chem. Phys., 1999, Vol. 110, No 6, p. 2757–2760.
26. Zambelli T., Trost J., Winterlin J, and Ertl G. Diffusion and Atomic Hopping of N Atoms on Ru (0001) Studied by Scanning Tunneling Microscopy // Phys. Rev. Lett., 1996, Vol. 76, No 5, p. 795–798.
27. Matsushima T. // Surf. Sci., 1988, Vol. 197, p. L287.
28. Shi H., Yacobi K., and Ertl G. // J. Chem. Phys., 1993, Vol. 99, p. 9248.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Васильович Стасюк  
Роман Ярославович Стеців  
Ірина Романівна Дулепа

Дослідження адсорбції водню, азоту та гідроксогрупи  
 $\text{OH}^-$  на поверхні перехідних металів

Роботу отримано 12 квітня 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром ІФКС НАН України

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені