

УДК 541.12+541.6+546.57

В.И. АВДЕЕВ, Г.М. ЖИДОМИРОВ

АТОМАРНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОРМЫ КИСЛОРОДА НА ГРАНИ Ag(331). ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ DFT

В кластерном приближении в рамках метода функционала плотности (DFT) проведен анализ адсорбции кислорода на грани Ag(331). На ступенчатой грани Ag(331) выделены адсорбционные центры (АЦ) для мостиковой (S2) и трехцентровой (S3) координаций кислорода и рассчитаны энергии связи Ag—O на этих центрах. Прочность связи Ag—O для атомарной адсорбции в зависимости от АЦ варьирует в пределах 50 — 65 ккал/моль. Теплота молекулярной адсорбции $\Delta H = 5$ ккал/моль для АЦ типа S2(L1 — L2). Молекула ориентирована параллельно грани Ag(110) между террасами с $R(O—O) = 1,34 \text{ \AA}$. Расчеты показали, что основным состоянием системы O₂/Ag20(331) является триплет, но часть спиновой плотности делокализована на атомах серебра, так что спиновая плотность на кислороде $\rho_s(O) = 0,46$ ($\rho_s = 1,0$ для свободной молекулы O₂). Синглетное состояние по энергии выше основного на 9 ккал/моль.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования кинетики адсорбции и десорбции кислорода на поверхности серебра (O₂/Ag) в широком интервале температур $20 < T < 1000$ К и парциальных давлений кислорода ($10^{-8} — 10^2$ Торр) в совокупности с физическими методами исследования (ультрафиолетовая, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия — УФФЭС, РФЭС, дифракция медленных электронов — ДМЭ, фотоэлектронные спектры энергетических потерь электронов — ФЭСЭП, фотоэмиссия электронов с угловым разрешением — ФЭЭУР и др.) позволили определить набор различных состояний кислорода на поверхности и в объеме [1]. Эти формы различаются природой связи Ag—O и соответственно различной реакционной способностью в реакциях полного и парциального окисления этилена и формальдегида. Наиболее детально изучены системы O₂/Ag(110) [2] и O₂/Ag(100) [3]. Менее полно исследована адсорбция на грани Ag(111) [4], хотя высказывается мнение, что эта грань принимает определяющее участие в формировании поверхности сильно дефектных образцов. Такие заключения, в частности, были сделаны в отношении порошков серебра [5] и нанесенных катализаторов Ag/Al₂O₃ [6].

С точки зрения локализации можно выделить три формы кислорода — поверхностный (O_s), подповерхностный (O_{ss}) и растворенный в объеме (O_v) [7]. Все эти формы кислорода при температурах $T > 300$ К интерпретируются как атомарные с различной природой связи Ag—O: от чисто ионной типа связи решеточного кислорода в оксиде серебра Ag⁺—O²⁻—Ag⁺ до ковалентной связи типа Ag—O—Ag. Полагают, что ковалентный тип связи (без разделения заряда) порождает электрофильный хемосорбированный кислород O_s, ведущий реакцию эпоксидирования этилена.

Стабилизация тех или иных форм кислорода на серебре существенно зависит от температуры адсорбции. При низких температурах ($T < 200$ К) кислород адсорбируется в молекулярной форме. Различают три формы молекулярно адсорбированного кислорода. Слабосвязанный физадсорбированный кислород в схеме Кэмпбэлла является предшественником (precursor) хемосорбированного молекулярного кислорода супероксидного типа O_2^- или пероксидного типа O_2^{2-} с теплотами адсорбции $\Delta H = 5 \sim 15$ ккал/моль [8]. Наиболее прямые доказательства молекулярных форм были получены из данных ФСЭЭП и ФЭЭУР. Было установлено, что молекула кислорода на Ag(110) ориентирована вдоль направления [110] и параллельна поверхности с длиной связи $R(O-O) = 1,47 \text{ \AA}$, которая характерна для пероксидной формы O_2^{2-} [9].

При температурах $200 < T < 600$ К наблюдается прочно связанный атомарный (диссоциативный) кислород O_α с теплотой адсорбции $\Delta H = 35 - 40$ ккал/моль [2—4]. Наконец, при температурах $700 < T < 1000$ К, когда весьма вероятно радикальная реконструкция поверхности, появляются новые "термостабильные" формы кислорода. Первые работы на регулярных поверхностях Ag(111) и Ag(110) показали, что этот кислород локализован в подповерхностных слоях (форма O_{ss}) и непосредственно в реакции не участвует, хотя и обменивается с кислородом в форме O_s [7]. Было установлено, что этот кислород более стабильный, чем окись Ag_2O в области температур $T = 400 - 800$ К, и десорбируется при $T_d = 780$ К. В последующих работах удалось установить, что на дефектных поверхностях наряду с кислородом O_{ss} образуется термостабильный кислород с $T_d > 800$ К [4, 5, 10—12]. Так, при адсорбции на порошках серебра наблюдались две формы кислорода с температурой десорбции $T_d = 700$ и 900 К [5]. Авторы предположили, что эти состояния кислорода обусловлены присутствием на порошках микроплоскостей Ag(111) и протяженных дефектов типа "ступеней", которые характерны для высокоиндексных граней. Действительно, в обстоятельной и пока единственной работе по адсорбции кислорода на Ag(331) было установлено, что эта грань обладает высокой стабильностью, сохраняя свои регулярные свойства вплоть до $T = 900$ К [13]. Методом РФЭС было установлено, что для кислорода с $T_d > 800$ К энергия связи $1s$ -электрона $E(O_{1s}) = 529,0 \sim 530,8$ эВ.

Нет единой точки зрения относительно природы термостабильного кислорода. Некоторые исследователи относят эту форму к атомарно адсорбированному кислороду с ковалентной связью Ag—O [10], но допускают, что форма обладает некоторыми свойствами молекулярного кислорода [11]. Другие охарактеризовали эту форму как поверхностно-встроенный кислород O_γ (surface-embedded oxygen) [4, 12] в отличие от O_s и O_{ss} . В литературе иногда формы кислорода O_{ss} и O_v объединяют в одну форму O_β . Таким образом, из трех форм кислорода O_α , O_β и O_γ форма O_γ имеет некоторые характеристики и атомарных, и молекулярных форм, с одной стороны, а с другой — свойства O_s и O_{ss} .

Исследование форм кислорода на серебре было предметом ряда теоретических работ [14—16]. Три типа приближений используют при анализе взаимодействия молекулы с поверхностью твердого тела. Прежде всего, это приближение конечного кластера [14]. Размер кластера чрезвычайно важен. Полагают, что АЦ включает ограниченное число атомов поверхности, но при этом размер кластера часто ограничивают по методическим критериям. Второй метод исходит из небольшого числа атомов поверхности, а остальная часть поверхности учитывается некоторым модельным потенциалом (метод вложенного кластера) [15]. Этот ме-

тод более корректен по сравнению с чисто кластерным, в котором пренебрегают граничными эффектами. Наконец, третий метод включает варианты теории твердого тела в виде трансляции некоторой суперячейки [16]. Большая часть расчетов для системы O_2/Ag выполнена в кластерном приближении в различных вариантах метода Хартри—Фока (HF) [13]. В работе [17] анализировали свойства атомарных и молекулярных форм подповерхностного кислорода в рамках метода HF и теории функционала плотности (DFT) [18].

В литературе не было сообщений о теоретических расчетах взаимодействия кислорода с высокоиндексными поверхностями. Такие грани представляют интерес прежде всего с точки зрения влияния на природу связи Ag—O хорошо охарактеризованных дефектов типа ступеней, террас, глубоких "долин". Такие протяженные дефекты уже присутствуют на грани Ag(110) в виде долин вдоль азимута [110], но наиболее полно такая возможность проявляется на грани Ag(331), которая уже упоминалась выше. В этой связи возникает естественный вопрос, существуют ли на ступенях и террасах АЦ с повышенной прочностью связи кислорода. Подобные АЦ, характерные для Ag(331), могли бы существовать при высоких температурах. В данной работе обсуждается такая возможность на основе расчетов методом DFT в кластерном приближении.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И СХЕМА РАСЧЕТА

Расчеты проведены в рамках метода DFT [18], в котором HF нелокальный обменный функционал F_{xc} заменен на эмпирический обменно-корреляционный функционал, включающий и обмен, и корреляцию электронов:

$$F_{xc}^{HF} = \sum_i A_i [F_x^i + F_c^i]. \quad (1)$$

Параметры A_i обычно определяют эмпирически. Если в (1) не учитываются нелокальные поправки к обменному F_x и корреляционному F_c функционалам явно, то приходим к приближению локальной плотности (LDA) [19]. В литературе был предложен ряд выражений для F_x и F_c . Наиболее известными являются обменный функционал Слэтера $\rho^{2/3}$ и корреляционный функционал Воско — Уилк — Нусар (VWN), более известный как приближение локальной спиновой плотности (LSD) [20]. Обычно считают приближение LSD расширением LDA, так как в LSD используют различные спиновые плотности для спина вверх и спина вниз. Этот уровень теории хорошо описывает структуру молекул, колебательные частоты, дипольные моменты, но неудовлетворительно воспроизводит энергии связи. Так, энергия связи для молекулы O_2 в LSD-приближении превышает экспериментальное значение на 55 ккал/моль [21]. Поэтому были развиты подходы, явно учитывающие нелокальные поправки и к обменному, и корреляционному членам в (1). В этом приближении DFT дает для энергии связи величины, близкие к экспериментальным значениям. Такая схема была реализована Бекке [22] для исходного функционала Слэтера (функционал Becke 88) с включением корреляционных поправок Ли—Янга—Парра (LYP) [23]. В этом варианте, известном как метод B3LYP, в выражение (1) входят только три параметра

$$F_{xc} = AF_x^{\text{Slater}} + (1-A)F_x^{\text{HF}} + (1-A)F_x^{\text{Becke}} + CF_c^{\text{LYP}} + (1-C)F_c^{\text{VWN}}. \quad (2)$$

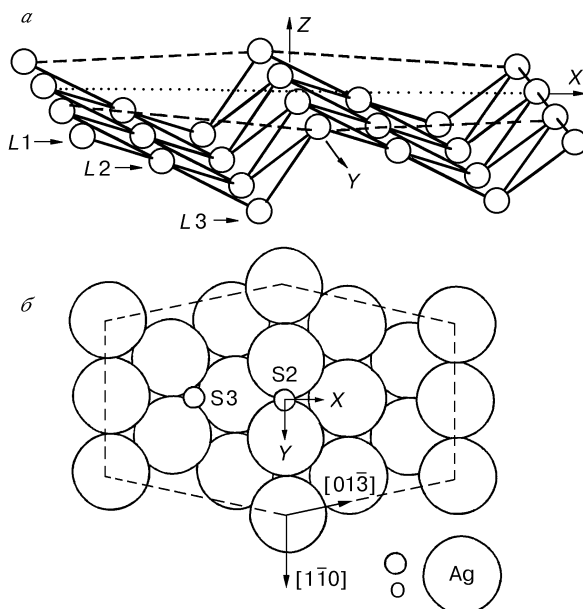
Авторы [24] определили эти параметры через линейную среднеквадратичную интерполяцию значений энергий атомизации 56 молекул и значений потенциалов ионизации 42 молекул, содержащих атомы первых трех периодов. Результирующие оптимальные значения для параметров следующие: $A = 0,80$, $B = 0,72$, $C = 0,81$. С этими параметрами для молекулы кислорода в базе

$(9s5p)+G^{**}\rightarrow O[4s2p2d]$ метод B3LYP дает энергию связи $E(O-O) = 122$ ккал/моль и длину связи $R(O-O) = 1,213 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 118 ккал/моль и $1,208 \text{ \AA}$ соответственно. Популярный метод MP2 в этом базисе дает $E(O-O) = 120$ ккал/моль и $R(O-O) = 1,239 \text{ \AA}$.

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ГРАНИ Ag(331) И СХЕМА РАСЧЕТА

Грань Ag(331) имеет ступенчатую структуру с террасами вдоль направления [110]. На рисунке *a* показан кластер, состоящий из трех слоев $L1$, $L2$, $L3$. Первый слой ($L1$) совпадает с плоскостью XY . Террасы образуются пересечением двух граней (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$. Ступенька образуется двумя гранями (111) и (110), которые пересекаются по линии [110]. Расстояние между слоями $h = \sqrt{2/19}a$; кратчайшее расстояние между террасами $d = (\sqrt{19}/2)a$, а угол между направлениями [110] и [013] равен $102,921^\circ$. Здесь ближайшее расстояние между атомами серебра $a = 2,8894 \text{ \AA}$.

В расчетах выбран кластер Ag₂₀, состоящий из 10 атомов серебра первого слоя, 5 атомов — второго слоя и 5 атомов третьего слоя, показанный на рисунке *b*. Для атомарной адсорбции возможен ряд АЦ с различной координацией кислорода. В расчетах рассмотрены АЦ типа двухцентровой (мостиковой) связи S2 и трехцентровой связи S3. На рисунке *b* для примера показаны два АЦ: мостиковая связь кислорода S2($L1$) с двумя атомами серебра из слоя $L1$ и трехцентровая связь кислорода S3($L2, L3$) с двумя атомами серебра из слоя $L2$ и одного атома серебра слоя $L3$. Проведены расчеты также для S2($L2$) и S3($L1, L3$). Для молекулярной адсорбции анализируется только вариант, когда связь O—O локализована в плоскости XZ . В этом случае при диссоциативной адсорбции молекулы O₂ каждый атом кислорода будет связан с АЦ или S2($L1$) и S2($L2$) или S3($L1, L3$) и S3($L2, L3$).



Ступенчатая структура грани Ag(331), состоящая из трех слоев $L1$, $L2$, $L3$, с террасами вдоль направления [110] и ее проекция на плоскость XY . Показаны два типа центров адсорбции кислорода: S2 и S3

Расчеты проводились на комплексе программ GAUSSIAN92/DFT [25]. Для 6 атомов серебра кластера Ag₂₀, ближайших к адсорбционным центрам кислорода, использовали базисные функции Хейя—Уадга гауссова типа Ag(3s3p4d) → → [2s2p2d] с релятивистским эффективным 11-электронным потенциалом [26]. Для остальных атомов серебра был принят более простой эффективный 1s-электронный потенциал [27]. Для молекулы кислорода учитывались все электроны в базисе Даннинга [28] гауссова типа O(9s,5p)→O[4s,2p] с включением двух поляризационных *d*-функций с экспонентами $\alpha = 1,60$ и $0,40$. Этот базис лучше описывает электронную структуру кислорода по сравнению с известным базисом Попла 6-31G [29]. При оптимизации параметров, связанных с кислородом, релаксация кластера не учитывалась и все параметры Ag₂₀ были зафиксированы при экспериментальном значении параметра решетки металлического серебра. Для анализа спиновой плотности использован метод B3LYP в варианте различных спин-орбиталей для спина вверх и спина вниз.

Хемосорбированный (диссоциативный) кислород на серебре при температурах $300 < T < 600$ К является основной формой. Из экспериментальных данных следует, что при степенях заполнения кислородом $\theta \sim 2/3$ происходит фасетирование поверхности Ag(331) и формирование структуры Ag(110)—(2×1)O [13]. В этих условиях природа связи кислорода с поверхностью аналогична поведению системы O/Ag(110), поэтому экспериментально не представлялось возможным определить влияние дефектов типа "ступеней" и "террас" на адсорбционные свойства кислорода. При $T > 700$ К и высоких давлениях кислорода регулярные поверхности реконструируются и есть основания предполагать, что в этих условиях возможна также большая концентрация пространственных дефектов. В этом смысле выбранный кластер Ag₂₀(331) является прекрасной моделью для теоретического анализа форм кислорода на дефектной поверхности серебра в реальных условиях катализа. В таблице приведены результаты расчета атомарных форм на АЦ четырех типов и молекулярной формы для триплетного и синглетного состояний кислорода на Ag(331). Прочность связи хемосорбированного кислорода ΔE и теплота

Адсорбированные формы кислорода на Ag(331)

Молекулярная форма	$R(\text{O}—\text{O}), \text{Å}$	$\rho_s(\text{O})$	$\Delta E_{1s}(\text{O}_2—\text{O}), \text{эВ}$	$\Delta q_0(\text{O}_2—\text{O})$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$
O ₂ (<i>t</i>)	1,34	0,46	2,5	0,4	5
O ₂ (<i>s</i>)	1,36	0	2,5	0,4	-4
Атомарная форма	АЦ	$X, \text{Å}$	$Z, \text{Å}$	$R(\text{Ag}—\text{O}), \text{Å}$	$\Delta E, \text{ккал/моль}$
O	S2(L2)	2,40	0,19	2,19 (2,42)	50
O	S2(L1)	1,57	0,49	2,19 (2,37)	52
O	S3(L1, L3)	1,74	0,32	2,25	55
O	S3(L1, L2)	-0,35	0,99	2,18	65

Пр и м е ч а н и е: ΔH — теплота молекулярной адсорбции кислорода на Ag(331) для триплетного (*t*) и синглетного (*s*) состояний; ΔE_{1s} — изменение энергии связи 1s-электрона кислорода и соответствующие изменения заряда Δq_0 на кислороде при диссоциативной адсорбции; $\rho_s(\text{O})$ — спиновая плотность на кислороде; ΔE — энергия для атомарной адсорбции кислорода на Ag(331); X, Z, R — оптимизированные координаты кислорода и длина связи Ag—O в приближении B3LYP на АЦ типа S2 и S3. В скобках приведены значения R до ближайшего третьего атома серебра из третьего слоя $L3$.

молекулярной адсорбции ΔH вычислены из соотношений

$$\begin{aligned}\Delta E(O) &= E[\text{Ag}20\text{—O}] - [E(\text{Ag}20) + E(O)]; \\ \Delta H(O_2) &= E[\text{Ag}20\text{—O}_2] - [E(\text{Ag}20) + E(O_2)],\end{aligned}$$

где все энергии определялись методом B3LYP. Для кислорода в газовой фазе в этом приближении $E(O) = E(^3P) = -75,082994$ ат. ед. и $E(O_2) = E(^3\Sigma_{1g}^-) = -150,360455$ ат. ед.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И АТОМАРНАЯ АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА Ag(331)

В рамках принятого приближения атомарная форма кислорода рассмотрена как результат поверхностной диссоциации молекулярной формы $O_2\text{—Ag}20$. Анализировались как синглетные, так и триплетные состояния. Молекулярная форма кислорода представляет интерес в двух аспектах. Прежде всего эта форма является одной из стадий реакции $O_2(\text{газ}) \rightarrow O_2(\text{адс}) \rightarrow 2O(\text{адс})$ при анализе возможных кинетических схем. Второй аспект связан со значительно большей электрофильностью молекулярного кислорода по сравнению с атомарным. Электрофильный кислород способствует реакции парциального окисления этилена, но роль молекулярных форм кислорода пока не ясна.

Из таблицы видно, что происходит существенное уменьшение отрицательного заряда на кислороде в адсорбированной молекуле O_2 относительно атомарной формы на $\Delta q = 0,4$ е. При диссоциативной адсорбции энергия связи $1s$ -электрона кислорода уменьшается и для синглетного, и триплетного состояний на $\Delta E(1s) = 2,5$ эВ. По данным РФЭС атомарным формам кислорода соответствует $E_a(1s) = 528,0 \div 529,0$ эВ, поэтому согласно расчетам для молекулярно адсорбированной формы $E_m(1s) = 530,5 \div 531,5$ эВ. Из анализа спиновой плотности для триплетного состояния следует, что в действительности на кислороде $\rho_s = 0,46$ (см. таблицу), что близко к $\rho_s = 0,5$ для дуплетного состояния иона O_2^- . Следовательно, и по величине эффективного заряда, и по длине связи $R(O\text{—}O) = 1,37 \text{ \AA}$, и по величине спиновой плотности связанную форму кислорода на Ag(331) следует отнести к адсорбированному супероксиду в отличие от грани Ag(110), где молекулярная форма стабилизируется в пероксидной форме O_2^{2-} с $R(O\text{—}O) = 1,47 \text{ \AA}$ [9].

Расчеты показывают, что молекулярные формы кислорода на Ag(331) имеют низкие теплоты адсорбции $\Delta H = 5$ ккал/моль. Это несколько меньше экспериментального значения $\Delta H = 9,2$ ккал/моль [2]. Известные в литературе теоретические значения ΔH или вообще не дают связанного состояния (отрицательное значение теплоты адсорбции) [14], или, напротив, чрезмерно переоценивают $\Delta H = 18$ ккал/моль [15]. В наших расчетах системы $O_2/\text{Ag}8$ также было получено отрицательное значение ΔH для кислорода в базисе LANL1DZ [17]. В данных расчетах приемлемое значение $\Delta H = 5$ ккал/моль получено при добавлении в базис LANL1DZ двух поляризационных d -функций и увеличении размера кластера до Ag20. Только для триплетного состояния процесс является экзотермическим. Синглетная форма выше триплетной по энергии на 9 ккал/моль.

Размер кластера не позволяет детально исследовать ориентацию молекулы относительно плоскости Ag(331). В расчетах была рассмотрена только локализация связи $O\text{—}O$ в плоскости XZ . В этом случае каждый из атомов кислорода O_2 связан с АЦ типа S2, но при диссоциации молекулы атомарные формы образуют АЦ типа S3. Этот канал, как будет показано ниже, является энергетически более благоприятным, поэтому ось молекулы $O\text{—}O$ перпендикулярна азимуту [110]. Этот

результат отличается от адсорбции на грани Ag(110), где ось O—O перпендикулярна азимуту [001] [9].

Расчеты атомарных форм на Ag(331) предсказывают, что наиболее прочная связь кислорода реализуется для АЦ типа S3, причем на "ребне" террасы ($Z = 0,99 \text{ \AA}$) прочность $\Delta E(O) = 65$ ккал/моль заметно выше прочности $\Delta E(O) = 55$ ккал/моль на ступеньке террасы ($Z = 0,32 \text{ \AA}$). В долине реализуются АЦ типа S2, которые по характеру связей можно отнести к поверхностным оксидам Ag₂O. По прочности S2 меньше S3 на 10—15 ккал/моль. Мостиковые связи можно отнести к двухцентровым лишь условно, так как длина связи Ag—O = 2,37 — 2,42 \AA до ближайшего третьего атома серебра из третьего слоя L3 незначительно превышает мостиковую связь Ag—O 2,19 \AA (см. таблицу), поэтому АЦ S2(L1) и S2(L2) близки по структуре АЦ типа S3. Оба центра S2(L1) и S2(L2) находятся в долине на грани Ag(110), поэтому уменьшение Z-координаты соответствует движению кислорода в объем кристалла через поверхность Ag(331). Плоскость S3(L1, L3) отличается от S3(L1, L2) более крутым спуском в долину. Кислород локализован на нормали к этим плоскостям с длинами связи Ag—O 2,25 \AA и Ag—O 2,18 \AA .

Анализ поверхностных структур O/Ag(331) показал [13], что при экспозициях кислорода 10^3 — 10^4 L (1L = 10^{-6} Торр·с) наблюдается структура Ag(331)(1×1)—O. Дальнейшее повышение экспозиции до $2 \cdot 10^4$ L изменяет дифракционную структуру до (2×1)—O. Происходит формирование новой микроструктуры Ag(110). Этот переход Ag(331)(1×1)—O → (110)(2×1)—O зафиксирован при высоких степенях покрытия кислорода $\theta = 2/3$. Никаких промежуточных структур, отличных от (110)(2×1)—O, не образуется [13].

Известно, что на макроскопических образцах Ag(110) Принс и Брендшоу [2] наблюдали целый спектр подобных структур (110)(n×1)—O, ($2 \leq n \leq 7$). Отмеченные экспериментальные особенности формирования адсорбционного слоя на Ag(331) можно объяснить на основе наших расчетов. Действительно, при малых покрытиях кислород заселяет АЦ, которым соответствует наиболее прочная связь Ag—O, т.е. S3. Увеличение покрытия приводит к заселению энергетически менее выгодных АЦ, т.е. S2. Так как АЦ типа S2 локализованы на плоскости (110), а S3 — на плоскости (111), то заселение микроструктур Ag(110) начинается при достижении высоких покрытий кислородом, когда происходит фасетирование поверхности Ag(331). Для макроскопических образцов Ag(110) таких ограничений нет и заселение начинается с малых степеней покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее прочная связь кислорода на грани Ag(331) реализуется на террасах в трехцентровой координации, поэтому адсорбционные центры дефектных поверхностей будут представлены в основном плоскостями Ag(111).

Образование прочных молекулярных форм кислорода на серебре на регулярной грани Ag(331) маловероятно из-за низких теплот адсорбции.

Данное исследование частично поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 96-03-34200 и № 96-15-97571).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Santen R.A., Kuipers H.P.C.E. // Adv. Catal. — 1987. — **35**. — P. 265 — 321; Besebacher F., Norskov J.K. // Prog. Surf. Sci. — 1993. — **44**. — P. 5 — 20.
2. Engelhardt H.A., Menzel D. // Surf. Sci. — 1976. — **57**. — P. 591 — 618; Sexton B.A., Madix R.J. // Chem. Phys. Lett. — 1980. — **76**. — P. 294 — 318; Stuve E.M., Madix R.J.

- Sexton B.A. // Surf. Sci. – 1981. – **111**. – P. 11 – 24; Prince K.C., Paolucci G., Bradshaw A.M. // Ibid. – 1986. – **175**. – P. 101 – 122; Taniguchi M., Tanaka K., Hashizume T., Sakurai T. // Ibid. – 1995. – **330**. – P. L679 – L686; Pai W.W., Bartelt N.C., Peng M.R., Reutt-Robey J.E. // Ibid. – 1986. – **175**. – P. 101 – 116.
3. Mehandru S.P., Anderson A.B. // Surf. Sci. – 1989. – **216**. – P. 105 – 113; Garfunkel E.L., Ding X., Dong G. et al. // Ibid. – 1985. – **164**. – P. 511 – 522; Ricart J.M., Torras J., Illas F., Rubio J. // Ibid. – 1994. – **307–309**. – P. 107; Torras J., Ricart J.M., Illas F., Rubio J. // Ibid. – 1994. – **297**. – P. 57; Fang C.S.A. // Ibid. – 1990. – **235**. – P. L291 – L298; Buatier de Mongeot F., Rocca M., Valbusa U. // Ibid. – 1996. – **363**. – P. 68 – 72.
 4. Grant R.B., Lambert R.M. // Ibid. – 1984. – **146**. – P. 526 – 540; Bao X., Muhler M., Pettinger B. et al. // Catal. Lett. – 1995. – **32**. – P. 171 – 183; Bao X., Muhler M., Schedel-Niedrig Th., Schlogl R. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**. – P. 2249 – 2262.
 5. Bowker M., Pudney P., Roberts G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1989. – **85**. – P. 2635 – 2640; Dean M., Bowker M. // Appl. Surf. Sci. – 1988/89. – **35**. – P. 27 – 41; Dean M., Bowker M. // J. Catal. – 1989. – **115**. – P. 138 – 150.
 6. Трухан С.Н., Иванов В.П., Бальжинимаяев Б.С. // Кинетика и катализ. – 1997. – **38**. – С. 617 – 625.
 7. Rovida G., Pratesi F., Maglietta M., Ferroni E. // Surf. Sci. – 1974. – **43**. – P. 230; Rovida G., Pratesi F. // Ibid. – 1975. – **52**. – P. 542 – 560; Barteau M.A., Madix R.J. // Ibid. – 1980. – **97**. – P. 101 – 115; Backx C., Groot C.P.M., Bilon P. // Ibid. – 1981. – **104**. – P. 300 – 316; Campbell C.T., Paffett M.J. // Ibid. – 1984. – **143**. – P. 517 – 530.
 8. Campbell C.T. // Ibid. – 1985. – **157**. – P. 43 – 55.
 9. Outka D.A., Stohr J., Jark W. et al. // Phys. Rev. – 1987. – **B35**. – P. 4119 – 4123; Guest R.J., Hernas B., Bennich P. et al. // Surf. Sci. – 1992. – **278**. – P. 239 – 245; Pawela-Crew J., Madix R. J., Stohr J. // Ibid. – 1995. – **339**. – P. 23 – 28.
 10. Boronin A.I., Bukhtiyarov V.I., Vishnevskii A.L. et al. // Ibid. – 1988. – **201**. – P. 195 – 212; Bukhtiyarov V.I., Boronin A.I., Savchenko V.I. // J. Catal. – 1994. – **150**. – P. 262 – 267; Bukhtiyarov V.I., Boronin A.I., Prosvirin I.P., Savchenko V.I. // Ibid. – 1994. – **150**. – P. 268 – 274.
 11. Boronin A.I., Koscheev S.V., Malakhov V.F., Zhidomirov G.M. // Catal. Lett. – 1997. – **47**. – P. 111 – 117.
 12. Bao X., Muhler M., Pettinger B. et al. // Catal. Lett. – 1993. – **22**. – P. 215 – 225; Schedel-Niedrig Th., Bao X., Muhler M., Schlogl R. // Ber. Bunzenges. Phys. Chem. – 1997. – **101**. – P. 994 – 1006.
 13. Marbrow R.A., Lambert R.M. // Surf. Sci. – 1978. – **71**. – P. 107 – 120.
 14. Lin J.H., Garrison B.J. // J. Chem. Phys. – 1984. – **80**. – P. 2904 – 2919; Selmani A., Sichel J.M., Salahub D.R. // Surf. Sci. – 1985. – **157**. – P. 208 – 232; McKee M.L. // J. Chem. Phys. – 1987. – **87**. – P. 3143 – 3160; Upton T.H., Stevens P., Madex R.J. // Ibid. – 1988. – **88**. – P. 3988 – 4014; Van den Hoek P.J., Baerends E.J. // Surf. Sci. – 1989. – **221**. – P. L791 – L799; Van den Hoek P.J., Baerends E.J., Van Santen R.A. // J. Chem. Phys. – 1989. – **93**. – P. 646 – 675; Carter E.A., Goddard III W.A. // Surf. Sci. – 1989. – **209**. – P. 243 – 260; Carter E.A., Goddard III W.A. // J. Catal. – 1988. – **112**. – P. 80 – 96; Broomfield K., Lambert R.M. // Mol. Phys. – 1989. – **66**. – P. 421 – 433; Зильберберг И.Л., Жидомиров Г.М. // Журн. структур. химии. – 1997. – **37**. – С. 635 – 644.
 15. Nakatsuji H. // Int. J. Quant. Chem. – 1992. – **26**. – P. 725 – 736; Nakatsuji H., Nakai H. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 2423 – 2436; Nakatsuji H. // Prog. Surf. Sci. – 1997. – **53**. – P. 1 – 68.
 16. Bird D.M., Gravit P.A. // Surf. Sci. – 1997. – **377**. – P. 555 – 562.
 17. Авдеев В.И., Рузанкин С.Ф., Жидомиров Г.М. // Журн. структур. химии. – 1997. – **37**. – С. 625 – 634.
 18. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. – Oxford, N.Y., 1989; Density Functional Theory, NATO ASI Series, Series B: Physics / Ed. E.K.U. Gross, R.M. Dreizicr – N.Y.: Plenum Press, 1995. – **337**.
 19. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 12974 – 12980.

20. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // *Can. J. Phys.* – 1980. – **58**. – P. 1200 – 1211.
21. Becke A.D. // *Phys. Rev.* – 1986. – **A33**. – P. 2786 – 2798.
22. Becke A.D. // *Ibid.* – 1988. – **A38**. – P. 3098 – 4016.
23. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Ibid.* – 1988. – **B37**. – P. 785 – 797.
24. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5653.
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN 92/DFT. – Revision G.2, Gaussian Inc.: Pittsburgh, 1993.
26. Hay P.J., Wadt W.R. // *J. Chem. Phys.* – 1985. – **82**. – P. 270 – 311.
27. Hay P.J., Martin R.L. // *Ibid.* – **83**. – P. 5174 – 5181.
28. Dunning T.H. // *Ibid.* – 1970. – **53**. – P. 2823 – 2840.
29. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // *Ibid.* – 1972. – **56**. – P. 2257 – 2271.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
Новосибирск 630090
E-mail: via@catalysis.nsk.su*

*Статья поступила
9 января 1998 г.*

