ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 1 (2002) с. 133–138

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 1 (2002) p. 133–138

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ВОДНЮ, АЗОТУ ТА ГІДРОКСОГРУПИ OH^- НА ПОВЕРХНІ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

І. В. Стасюк, Р. Я. Стеців, І. Р. Дулепа
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано — 25 травня 2001 р.; в остаточному вигляді — 6 листопада 2001 р.)

Квантово-хемічним методом ZINDO/1 виконано розрахунки потенціяльних енерґій водню, азоту та гідроксогрупи OH^- на поверхні перехідних металів. Отримано залежності адіябатичних потенціялів від віддалі до поверхні та розміщення адсорбату. Вивчено процеси адсорбції та дисоціяції таких молекул залежно від структури поверхні металу. Розраховано заряди на атомах адсорбату і власних атомах поверхні.

Ключові слова: дисоціятивна адсорбція, перехідний метал, адіябатичний потенціял.

PACS number(s): 82.65.Jv; 34.50.Dy

I. ВСТУП

Явища, що відбуваються на поверхні металів, часто є визначальними для промислових процесів. Проходження адсорбції й реакцій на поверхні суттєво залежить від структури поверхні [1–8]. Важливу роль при цьому відіграє будова електронних оболонок поверхневих атомів і особливо їхнє локальне оточення. Можливим є цілеспрямоване керування адсорбційними властивостями поверхні створенням спеціяльних сплавів [9–11]. Так, у праці [10] показана можливість значного підвищення адсорбції водню заміною поверхні Pd сплавом Cu_3Pd. Тепер зовсім новим є використання плівок з перехідних металів, покритих ультратонким шаром іншого металу [12, 13]. Нові властивості поверхні отримані осадженням металу з пари на очищену поверхню оксидів [14]. У зв'язку зі сказаним виникає потреба детальнішого вивчення механізмів поверхневих явищ.

Як правило, потенціяльну енерґію адсорбованих частинок слід визначати з першопринципних розрахунків повної енерґії, хоча і "ab initio" розрахунки містять ряд наближень. Зокрема, не враховують точно електронних обмінних й кореляційних ефектів у обчисленнях повної енерґії в методі функціонала густини, який найчастіше застосовується. Вибір базису у квантово-хемічних методах також впливає на результати розрахунку. Використання великих базисів вимагає суттєвих затрат машинного часу. Тому поверхня потенціяльної енерґії часто моделюється [6, 10]. Зокрема в праці [10] для сплаву Cu_3Pd атоми Pd моделюються анізотропними протяжними еліпсоїдальними ямами з бар'єром, залежним від орієнтації d_{z^2}-функцій, Cu — ізотропними ямами. Для процесу адсорбції дуже важливою є орієнтація поверхневих зв'язків. Цей параметр сильно залежить від типу кристалічної структури. Як відомо, частково заповнені d-орбіталі мають невеликий кут щодо нормалі до поверхні металу, вони є вигіднішими для процесу адсорбції, бо взаємодія атомів чи молекул з нахиленими зв'язками вимагає достатнього наближення до поверхні. Розрахунки потенціяльної енерґії молекули водню на поверхні металів показали, що дисоціятивна адсорбція водню може мати потенціяльний бар'єр: на поверхні міді H_2/Cu (100) він лежить у межах від 0.15 еВ (див. [15]) до 0.6 еВ [16–19] залежно від напряму переміщення молекули водню, для срібла H_2/Ag (001) відповідний бар'єр міняється в межах 1.10–1.63 еВ [20]. Для молекули азоту дисоціятивний бар'єр суттєво більший, і зокрема на поверхні міді N_2/Cu (111) становить ~ 5 еВ [21]. Для перехідних металів бар'єр для дисоціятивної адсорбції водню суттєво менший, а для Pd (001), Rh (001) він зовсім відсутній [22–24], що вказує на високу хемічну активність перехідних металів порівняно з благородними. Результати експериментальних досліджень указують на значну відмінність взаємодій молекул й окремих атомів з поверхнею металів. Зокрема потік атомарного кисню на поверхню Rh (111) дає суттєве зростання адсорбції порівняно з молекулярним O_2 [25].

Мікроскопічна природа багатьох поверхневих явищ на сьогодні вивчена ще недостатньо. Є потреба детальнішого дослідження адіябатичних потенціялів як окремих атомів, так і молекул адсорбованих на поверхні перехідних металів. Не вивчено як слід перерозподіл електронної густини в системі у процесі адсорбції атомів і молекул, їх дисоціяції на поверхні металу та можливі проходження подальших реакцій. У цій роботі квантово-хемічним методом ZINDO/1 виконано розрахунки потенціяльних енерґій водню, азоту та гідроксогрупи OH^- на поверхні паладію, міді, заліза та нікелю. Отримано залежності адіябатичних потенціялів та зарядів адсорбованих частинок від віддалі до поверхні та розміщення адсорбату. Вивчено процеси адсорбції та дисоціяції таких молекул залежно від локалізації частинок на поверхні металу. На підставі отриманих результатів обговорено можливості й недоліки використаного та наявних квантово-хемічних методів.

II. АДІЯБАТИЧНІ ПОТЕНЦІЯЛИ АТОМІВ ВОДНЮ ТА АЗОТУ НА ПОВЕРХНІ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Проведено дослідження адіябатичних потенціялів атомів водню та азоту на поверхні перехідних металів. Розглянуто поверхні Pd (001), Cu (001), Fe (001). Паладій і мідь мають гранецентровану кубічну ґратку з постійною ґратки $a(\mathrm{Pd}) = 3.8824$ Å, $a(\mathrm{Cu}) = 3.6074$ Å. Залізо має об'ємоцентровану кубічну ґратку з постійною ґратки $a(\mathrm{Fe}) = 2.866$ Å.

Поверхню та приповерхневу ділянки кристала моделювали кластером скінчених розмірів двох типів. На першому етапі брали кластери, що містять лише поверхневі атоми, на другому — такі, що містять два верхні шари атомів металу. Останні реальніше описують поверхню металу. Розрахунки проведено квантово-хемічним методом ZINDO/1, у якому, зокрема, враховано електронну кореляцію на атомі. Отримано залежності адіябатичних потенціялів атомів водню та азоту від віддалі до поверхні металу при врахуванні взаємодії атомів адсорбату з двома верхніми шарами металу. Результати розрахунку для адсорбції водню та азоту на поверхні паладію наведено на рис. 1. Розглянуто переміщення атомів адсорбату в напрямку, перпендикулярному до поверхні в точках 1, 2, 3, указаних на рисунку.

На рисунку наведені одновимірні зображення адіябатичних потенціялів. Для кожного з поданих шляхів переміщення атома адсорбату отримані мінімуми потенціялу, проте абсолютний мінімум адіябатичного потенціялу відповідає мінімуму на кривих 3, який і визначає точку локалізації атома адсорбату, решта є сідловими точками.

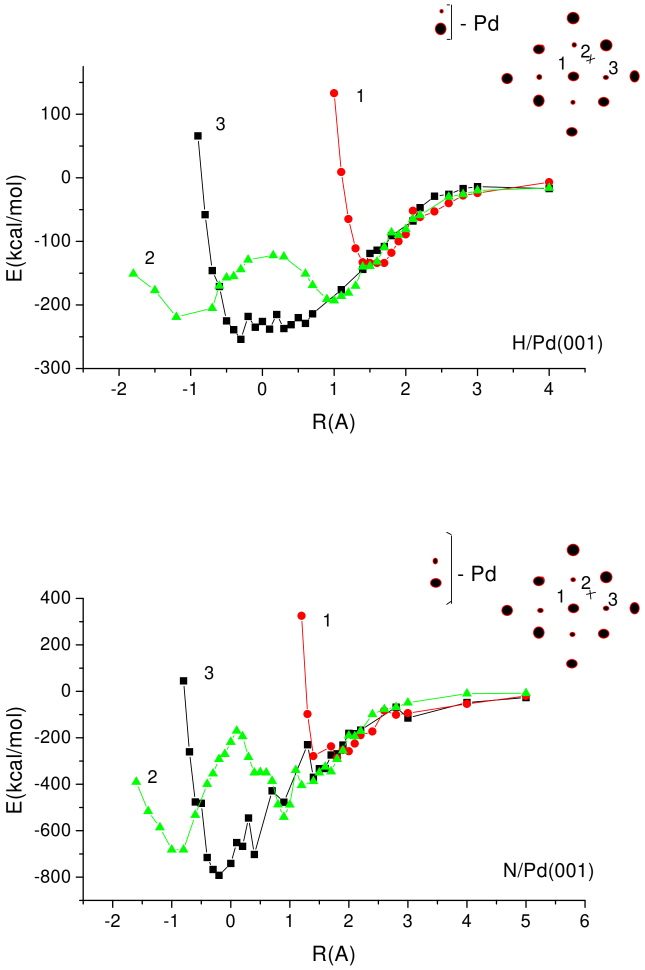

Рис. 1. Залежність адіябатичного потенціялу атомів водню та азоту на поверхні Pd(001) від віддалі до поверхні та шляху переміщення атомів. Ураховано взаємодію атома водню з атомами двох верхніх шарів металу (атоми другого шару позначені на рисунку меншими кружечками). Точки 1, 2, 3 відповідають напрямкам переміщення атомів адсорбату.

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

Для відстаней від поверхні металу $R < 0.9$ Å для атомів водню і $R < 0.8$ Å для атомів азоту атомам адсорбату енерґетично найвигідніше знаходитись над проміжком між чотирма поверхневими атомами металу (криві 3 на рис. 1), досягаючи поверхні металу ($R = 0$ Å), де спостерігається абсолютний мінімум енерґії системи адсорбат–адсорбент. Очевидно, тут і будуть місця локалізації атомів адсорбату.

Подібні результати отримані для атомів водню та азоту на поверхні інших металів. Зокрема для атома водню на поверхні міді також енерґетично вигідно перебувати на самій поверхні ($R = 0$ Å) у проміжку між чотирма поверхневими атомами міді, що відповідає локалізації напроти атома Cu в наступному шарі.

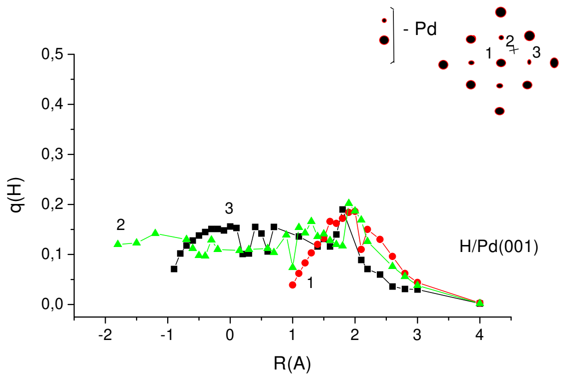

Рис. 2. Залежність заряду атомів водню на поверхні Pd (001) від віддалі до поверхні металу та шляху переміщення адсорбату. Ураховано взаємодію атома водню з атомами двох верхніх шарів металу, атоми другого шару позначені на малюнку меншими кружечками. Точки 1, 2, 3 відповідають напрямкам переміщення атомів адсорбату.

На рис. 2 показано отриману зміну заряду на атомах адсорбату залежно від їхньої віддалі й положення щодо атомів на поверхні металу.

Для атома водню спостерігаємо максимальне значення заряду ($\sim +0.200\ e$) при відстанях від поверхні паладію $R \sim 2$ Å, однакове для всіх положень водню щодо атомів металу. В положеннях мінімуму адіябатичного потенціялу заряд на водні близький до максимального і становить $\sim +0.170\ e$ (див. рис. 2). На поверхні Fe (001) в положенні мінімуму адіябатичного потенціялу водень практично нейтральний, $q_{\mathrm{H}} \sim 0.04\ e$. Для азоту N/Pd(001) отримано, що в точці локалізації атома адсорбату заряд набирає проміжного значення $\sim +0.440\ e$.

III. 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 потенціялів атома адсорбату біля поверхні адсорбенту і знаходити оптимальні місця локалізації адсорбованих частинок. Дисоціятивна адсорбція молекул H_2, N_2 може бути застосована як модельна система для вивчення динаміки дисоціятивної адсорбції й асоціятивної десорбції малих молекул.

У цьому розділі досліджено поведінку молекул H_2, N_2 на поверхні Pd (001). Отримано залежність міжатомної відстані $d_{\mathrm{H-H}}$ у молекулі водню від відстані центра мас молекули H_2 до поверхні металу. У вільному стані молекули H_2, коли відстань від центра мас H_2 до поверхні металу велика, між атомами в молекулі встановлюється рівноважна віддаль $d_{\mathrm{H-H}} = 0.75$ Å. При відстанях $Z > 1.8$ Å від поверхні металу H_2 орієнтується віссю перпендикулярно до площини поверхні, а відстань між атомами $d_{\mathrm{H-H}}$ не змінюється; при подальшому наближенні до поверхні паладію $Z < 1.8$ Å міжатомна відстань зростає (див. рис. 3), а молекулі водню вигідно розміщуватися паралельно до поверхні. При зміні віддалі до поверхні Z у межах від 1,4 Å до 0.6 Å довжина зв’язку H–H зростає від 0.9 Å до 3.6 Å, тобто дисоціяція молекули водню відбувається в достатньо вузькому діяпазоні зміни віддалі Z. Цей результат практично збігається з даними, які отримали інші автори [22, 23, 24]. Так, у [24] показано, що $d_{\mathrm{H-H}}$ у молекулі H_2 значно збільшується на віддалях близько $Z < 1.4$ Å

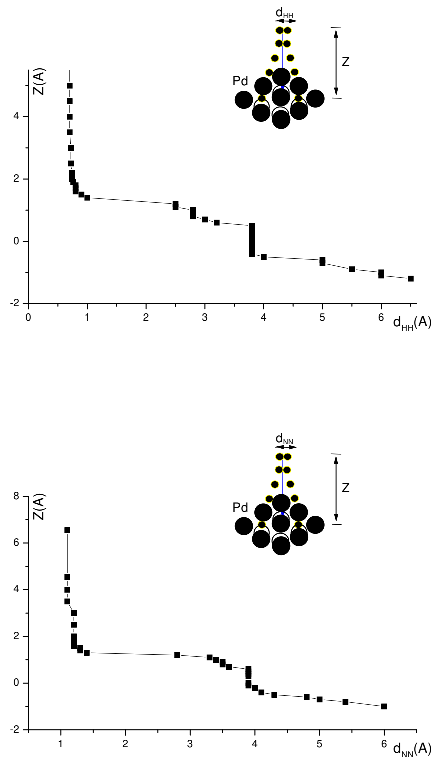

Рис. 3. Залежність міжатомної відстані d у молекулах водню й азоту від відстані центра мас молекули до поверхні Pd (001). Враховується взаємодія молекули водню й азоту з двома найближчими шарами металу (атоми другого шару позначені на малюнку колами).

Подібні результати дослідження дисоціятивної адсорбції N_2 на Pd (001) наведені на рис. 3. У праці [21] отримано, що активний процес дисоціяції молекули азоту на поверхнях Ru (001) і Cu (001) проходить у ще вужчому діяпазоні зміни віддалі Z, ніж для N_2/Pd (001), що розглядаємо в нашій роботі.

Як видно з рис. 4, спостерігається локальний мінімум на кривій адсорбції молекули водню (мінімум 1). Точка перетину 2 дає позицію дисоціяції молекули. Надалі атоми переміщаються в місця локалізації і там адсорбуються ($Z \approx -0.2$ Å) (другий мінімум). З отриманого адіябатичного потенціялу молекули H_2 на поверхні Pd (001) видно, що процес дисоціятивної адсорбції молекули водню на поверхні паладію відбувається без потенціяльного бар'єра, що узгоджується з відомими літературними даними [22, 23, 24]. Аналогічні результати отримані для молекули азоту N_2/Pd (001).

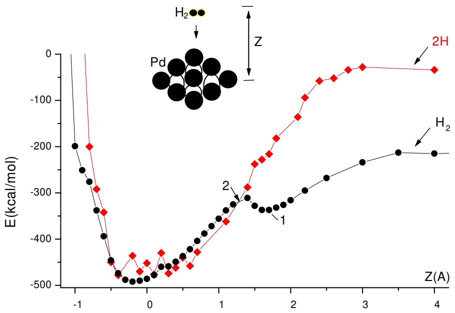

Рис. 4. Потенціяльні енерґії молекули H_2, а також окремих атомів водню на поверхні Pd (001). На кривій потенціяльної енерґії молекули довжина зв'язку міняється згідно рисунку 3. 1 — локальний мінімум; 2 — позиція дисоціяції молекули H_2.

На рис. 5 показано отриману залежність адіябатичного потенціялу структури H–H, розміщеної паралельно до поверхні Pd (001) на відстані $Z = 0.9$ Å від неї при різних відстанях між атомами водню, від кута повороту оси зв'язку H–H, наведеного на рисунку (віддаль $d_{\mathrm{H-H}}$ подана на потенціяльних кривих).

Як випливає з досліджень, мінімуми даних адіябатичних потенціялів отримують, коли кожен з атомів H структури H–H локалізується між чотирма атомами верхнього шару поверхні Pd (001).

Отримана енерґія адсорбції є досить великою, і зокрема для молекули водню на поверхні Pd (001) становить 12.48 еВ, відповідно на один атом водню $E_a(\mathrm{H}) = 6.2$ еВ. Енерґії адсорбції водню й азоту на поверхні перехідних металів, які отримали інші автори, суттєво менші. Так, у праці [2] значення енерґії адсорбції H_2/Fe (110) лежить у межах між 15 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ і 25 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ (0.6 $\frac{\text{еВ}}{\text{част.}}$ і 1.1 $\frac{\text{еВ}}{\text{част.}}$), проте це при покритті воднем $\Theta = 0.5$. Ми розглядали задачу про один атом чи одну молекулу на поверхні, а, як відомо, при зростанні покриття поверхні адсорбатом енерґія адсорбції зменшується, проте цей ефект не настільки значний, щоб дати пояснення завищеним енерґіям адсорбції, отриманим у цій роботі. Суттєво залежить енерґія адсорбції і від точки локалізації 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 праці [2] отримана енерґія адсорбції дорівнює $\sim 50\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$($\sim$ 2.2 еВ). У роботах [26–28] наведено суттєво більше значення енерґії адсорбції N/Ru (0001), яке становить $\sim$ 5.7 еВ. У праці [6] енерґії адсорбції H/Cu (111) дорівнюють: $E_a(\mathrm{top-site}) \simeq 1.8$, $E_a(\mathrm{hollow-site}) \simeq 2.4$ еВ.

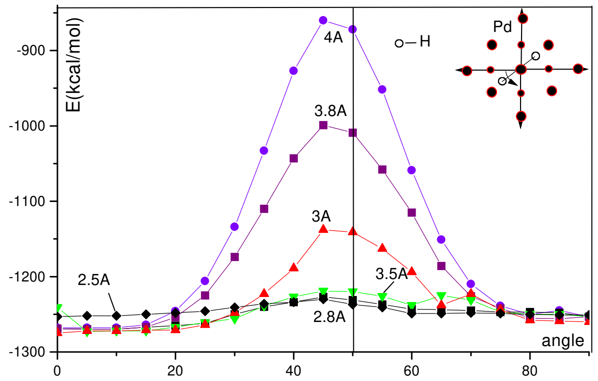

Рис. 5. Залежність адіябатичного потенціялу структури H–H, розміщеної паралельно до поверхні Pd (001) на відстані $Z = 0.9$ Å від неї при різних відстанях між атомами водню, від кута повороту оси зв'язку H–H, наведеного на рисунку (віддаль $d_{\mathrm{H-H}}$ подана на потенціяльних кривих).

У нашій роботі розрахунки проведені з використанням пакета програм HyperChem 5.1, зокрема — методу ZINDO/1. Ми провели тестування квантовохемічних методів з пакета HyperChem 5.1 при розрахунку малих молекул (H_2, N_2, O_2, H_2O і т. д.). За результатами тестування можна стверджувати, що ці методи відлагоджені для оптимізації геометрії досліджуваних об'єктів. У результаті оптимізації отримуємо структури, задовільно близькі до тих, які спостерігаємо експериментально. Водночас абсолютні значення енерґетичних характеристик (повна енерґія, енерґія зв'язку і т. д.) суттєво відрізняються від методу до методу і від експериментальних даних. Ми провели аналогічне тестування і для новішої версії пакета програм HyperChem 6.1. Висновки зроблено подібні. Тому слід думати, що якісні картини шляху проходження адсорбату й розміщення адсорбованих частинок отримано правильно, тоді як для одержання задовільних абсолютних значень енерґетичних характеристик, зокрема енерґії адсорбції, слід застосовувати досконаліші методи, зосібна останні версії методу функціонала густини (див., наприклад, [17, 24]).

IV. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ ГІДРОКСОГРУПИ OH^- НА ПОВЕРХНІ ЗАЛІЗА ТА НІКЕЛЮ

Досліджено адіябатичні потенціяли, а також поведінку групи OH^- при наближенні до поверхні Fe (001) (рис. 6). За $Z = 0$ Å взято площину другого шару атомів металу. Аналогічні дослідження проведено для OH^-/Ni(001).

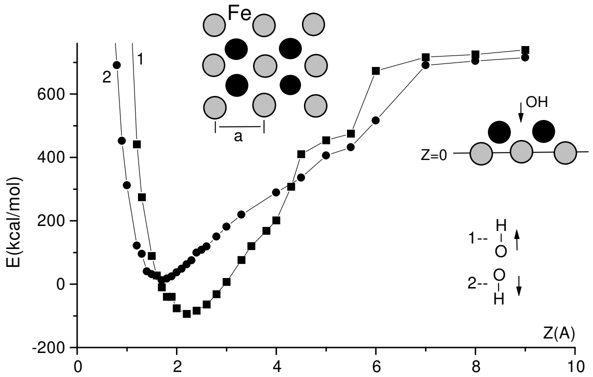

Рис. 6. Залежність адіябатичного потенціялу групи OH від віддалі до поверхні металу. При наближенні групи OH до поверхні в положенні 1, яке вказане на рисунку, отримуємо криву 1, у положенні 2 — криву 2.

Порівняння отриманих потенціяльних енерґій на поверхнях заліза й нікелю дає результат щодо орієнтації групи OH: при відстанях $Z > 4.4$ Å OH вигідно рухатися атомом водню до поверхні сорбенту, при $Z < 4.4$ Å група OH орієнтується атомом кисню до поверхні. Група OH локалізується при цьому в положенні, розташованому напроти атома Fe (Ni) нижнього шару. Таку поведінку OH спостерігаємо над поверхнями обох перехідних металів.

Цікавою є зміна електричного заряду OH при зміні надповерхневої віддалі (рис. 7). На відстанях $Z > 6$ Å (Z відраховується до кисню групи OH) заряд OH дорівнює -1.0 e. У точці мінімуму адіябатичного потенціялу $Z = 2.3$ Å (відстань кисню групи OH від поверхні дорівнює 0.87 Å) для адсорбції групи OH на поверхні Fe(001) заряд OH $\sim +0.24$ e. Відповідно поверхня набуває заряду від'ємного знака. Дипольний момент системи адсорбат–адсорбент орієнтується в напрямку від поверхні. При цьому дипольний момент групи OH дорівнює: для поверхні Fe(001) — 1.46 D, для поверхні Ni(001) — 1.61 D.

Зміну потенціяльної енерґії з ростом кута між віссю групи OH і поверхнею заліза зображено на рис. 8 (група OH узята в положенні 0.7 Å від поверхні, близькому до точки мінімуму адіябатичного потенціялу). Як видно, OH орієнтується віссю близько нормалі до поверхні перехідного металу. Аналогічний результат отримано для поверхні нікелю.

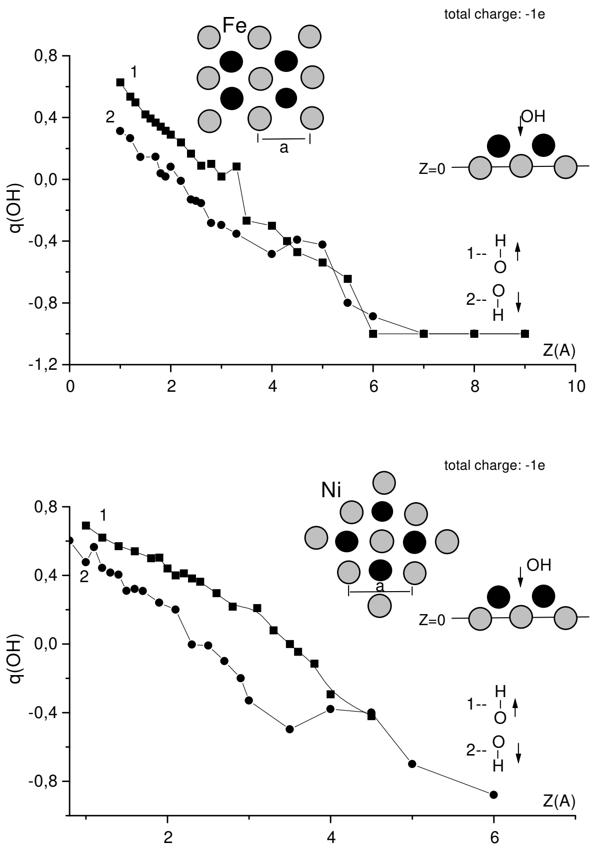

Рис. 7. Залежність заряду OH біля поверхні Fe (001) і Ni (001) від віддалі до поверхні металу. Враховано взаємодію групи OH з атомами двох верхніх шарів металу.

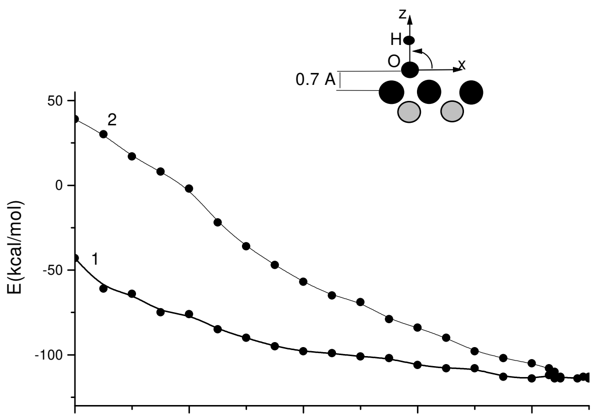

Рис. 8. Залежність адіябатичного потенціялу групи OH від кута між віссю групи OH і поверхнею заліза. Кривій 2 відповідає поворот OH на атом верхнього шару, кривій 1 — між атомами верхнього шару.

Отримано залежність міжатомної відстані у групі OH від віддалі до поверхні металу. На великих відстанях від поверхні довжина зв'язку в гідроксогрупі OH дорівнює 1.038 Å (що збігається з відповідною величиною для вільної групи OH^-). При наближенні OH до поверхні довжина зв'язку зростає, проте дисоціяції не відбувається. Для $Z < 6$ Å спостерігається зменшення d_{OH}. При віддалях $Z < 2.3$ Å довжина зв'язку в гідроксогрупі O–H є незмінною і встановлюється в межах від 1.0 Å до 1.04 Å.

V. ВИСНОВКИ

Результати розрахунків показали, що при адсорбції на поверхні (001) перехідного металу атомам водню й азоту енерґетично вигідно локалізуватися в позицію між чотирма атомами поверхні. При цьому атоми адсорбату набувають позитивного заряду, відповідно поверхня заряджається негативно.

Гідроксогрупам OH^- енерґетично вигідно адсорбуватися на поверхні металу з віссю O–H, перпендикулярною до поверхні, створюючи при цьому суттєвий дипольний момент на поверхні. При великому покритті металу гідроксогрупами дипольний момент поверхні може досягати великих значень.

Напівемпіричні квантово-хемічні методи з пакета програм HyperChem 5.1, відлагоджені для оптимізації геометрії досліджуваних об'єктів, дають задовільні картини для шляху проходження й місця локалізації адсорбату на поверхні металів. Водночас для отримання задовільних абсолютних значень енерґій адсорбції слід застосовувати досконаліші методи розрахунку, зокрема останні версії методу функціонала густини.

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

[1] H. Polzl, G. Strohmeier, A. Winkler, J. Phys. Chem. **110**, No. 2, 1154 (1999).
[2] G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A. **1**, No 2, 1247 (1983).
[3] M. Hildenbrand, A. S. Mikhailov, G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **81**, No. 12, 2602 (1998).
[4] N. D. Lang, S. Holloway, J. K. Norskov, Surf. Sci. **150**, 24 (1985).
[5] F. C. Tompkins, in *Surface Science: Recent Progress and Perspectives*, edited by T. S. Jayadevaiah, R. Vanselow, (CRC Press Inc. Chapter 8, 1974), p. 235–284.
[6] D. V. Shalashilin, B Jackson, J. Chem. Phys. **110**, No. 22, 11038 (1999).
[7] V. P. Zhdanov, Phys. Rev. E. **59**, No. 6, 6292 (1999).
[8] P. Hermann, B. Tardy, D. Siman *et. al*, Surf. Sci. **307–309**, 422 (1994).
[9] P. Samson, A. Nesbitt, J. Chem. Phys. **109**, No. 8, 3255 (1998).
[10] V. G. Litovchenko, A. A. Efremov, Condens. Matter Phys. **2**, No. 3, 561 (1999).
[11] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Yacobsen, H. L. Skriver, J. K. Norskov, F. Besenbarcher, Phys. Rev. B. **56**, No. 10, 5822 (1997).
[12] B. Holst, M. Nohlen, K. Wandelt, W. Allison, Surf. Sci. **377–379**, 891 (1997).
[13] L. J. Whitman, C. E. Bartosch, W. Ho, Phys. Rev. Lett. **56**, No. 18, 1984 (1986).
[14] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 231 (1998).
[15] G. J. Kroes, E. J. Baerends, R. C. Mowrey, J. Chem. Phys. **107**, No. 8, p. 3309 (1997).
[16] B. Hammer, M. Scheffler, K. W. Jacobsen, J. K. Norskow, Phys. Rev. Lett. **73**, 1400 (1994).
[17] A. Gross, Surf. Sci. Rep. **32**, 291 (1998).
[18] P. Kratzer, B. Hammer, J. K. Norskov, Surf. Sci. **359**, 45 (1996).
[19] G. Wiesenekker, G. J. Kroes, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **104**, 7344 (1996).
[20] A. Eichler, J. Hafner, A. Gross, M. Scheffler, Phys. Rev. B. **59**, 13297 (1999).
[21] M. J. Murphy, J. F. Skelly, A. Hodgson, J. Chem. Phys. **110**, No. 14, 6954 (1999).
[22] S. Wilke, M. Scheffler, Surf. Sci. **329**, L605 (1995).
[23] S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. B. **53**, 4926 (1996).
[24] M. Scheffler, C. Stampfl, 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] K. D. Gibson, M. Viste, E. C. Sanchez, S. J. Sibener, J. Chem. Phys. **110**, No. 6, 2757 (1999).
[26] T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **76**, No. 5, 795 (1996).
[27] T. Matsushima, Surf. Sci. **197**, L287 (1988).
[28] H. Shi, K. Yacobi, G. Ertl, J. Chem. Phys. **99**, 9248 (1993).

INVESTIGATIONS OF ADSORPTION OF HYDROGEN, NITROGEN AND OH^- GROUP ON TRANSITION-METAL SURFACES

I. V. Stasyuk, R. Ya. Stetsiv, I. R. Dulepa
Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–79011, Ukraine

Calculations of the potential energies of 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.