

УДК 544.227:544.182.4

Компьютерное моделирование адсорбции молекул воды на поверхности кристаллических оксидов титана, олова, циркония и гафния

Р. А. Эварестов, А. В. Бандура

РОБЕРТ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЭВАРЕСТОВ — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой квантовой химии Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: теория твердого тела, симметрия кристаллов, квантовая химия. E-mail re1973i@re1973.spb.edu

АНДРЕЙ ВИЛОВИЧ БАНДУРА — кандидат химических наук, доцент кафедры квантовой химии Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: компьютерное моделирование кристаллических и молекулярных систем, адсорбция молекул на поверхности оксидов.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект, 26, тел. (812)428-67-55, факс (812)428-69-39, E-mail andrei@ab1955.spb.edu

Введение

Компьютерное моделирование поверхности кристаллических твердых тел и процессов ее взаимодействия с атомами и молекулами занимает существенное место в современной квантовой теории твердого тела. С помощью мощных современных компьютеров проводятся неэмпирические расчеты не только электронной, но и атомной структуры поверхности [1, 2], знание которой необходимо для адекватного описания поверхностного состояния и свойств кристаллов. Рассчитываются также геометрические параметры связей, образующихся при взаимодействии молекул с поверхностью кристалла, которые довольно трудно определить экспериментально.

Обстоятельный обзор результатов квантовохимических расчетов адсорбции молекул на стехиометрических и реконструированных поверхностях оксидов металлов представлен в [3]. Авторы [3] приходят к выводу, что в случае адсорбции воды ионный характер оксидов металлов обуславливает преобладание кислотно-основных взаимодействий, в которых катионы металла и анионы кислорода выступают как кислотные и основные центры, соответственно, а их реакционная способность может быть описана в терминах кислотно-основных свойств специфических центров с учетом геометрической структуры их окружения.

Возможности неэмпирических расчетов кристаллов и их поверхностей обычно ограничены использованием периодических моделей, основанных на объемных или поверхностных элементарных ячейках небольшого размера. Некоторые теоретические проблемы не могут быть решены без существенного увеличения элементарной ячейки. К проблемам такого рода можно отнести изучение многослойной адсорбции на кристаллических поверхностях, вычисление частичных функций распределения и других статистико-термодинамических характеристик, а также учет температурных эф-

фектов. Решение подобных проблем требует моделирования достаточно больших систем, к которым не могут быть применены методы расчета *ab initio*. В таких случаях только сочетание квантовохимических методов и подходов, основанных на классическом описании межатомных потенциалов, дает возможность распространить результаты неэмпирических расчетов на крупномасштабные системы и учесть температурные эффекты в рамках тех или иных статистико-термодинамических методов.

В представленной работе рассмотрены методы и модели, используемые для теоретического изучения адсорбции воды на поверхности кристаллических оксидов металлов. Обсуждаются результаты неэмпирических расчетов электронной и атомной структуры адсорбционных слоев на поверхности простых и смешанных оксидов Ti, Sn, Zr и Hf.

Методы и модели для теоретического описания адсорбции молекул на поверхности кристаллов

Неэмпирические методы квантовой химии для изучения поверхностного состояния кристаллов

Большинство квантовохимических расчетов электронной структуры кристаллов и их поверхностей выполняется с использованием двух типов модельных гамильтонианов [1, 2], основанных соответственно на приближении Хартри—Фока и теории функционала плотности. Метод Хартри—Фока строго базируется на «первых принципах» и не содержит никаких эмпирических параметров. К преимуществам методов теории функционала плотности принято относить учет корреляционных эффектов, которые пока не могут быть учтены для кристаллов с использованием пост-хартри-фокских методов, как это делается в теории молекул. Тем не менее приближенный вид обменно-корреляционных функционалов в методах теории функционала плотности, строго говоря, не позволяет

отнести их к полностью неэмпирическим методам. Кроме того, недостатком обычных (негибридных) методов теории функционала плотности является неточная компенсация самовзаимодействия электронов в обменных функционалах, что может быть существенно для корректного описания сильно локализованных состояний электронов. Это обстоятельство следует учитывать при изучении поверхностных явлений, поскольку наибольшие изменения в плотности электронных состояний происходят в результате возникновения локализованных поверхностных состояний в окрестностях вершины валентной зоны или внутри запрещенной зоны кристалла [3]. Так как методы Хартри—Фока и теории функционала плотности в большинстве случаев дают систематические погрешности противоположного знака [4], использование гибридных обменно-корреляционных функционалов может улучшать точность расчетов. Так, Мускат с соавт. [5] показали, что гибридный метод B3LYP [6, 7] дает хорошие результаты при расчетах атомной и электронной структур широкого ряда кристаллических оксидов.

Вторым моментом, определяющим тип квантово-химического расчета поверхностного состояния кристаллов, является выбор базиса для аппроксимации кристаллических орбиталей. В большинстве современных компьютерных программ, предназначенных для расчетов периодических молекулярных систем, используется базис плоских волн, который имеет некоторые технические преимущества перед набором локализованных атомных орбиталей. В то же время достоинством базиса ЛКАО [8], в котором кристаллические орбитали выражаются через линейные комбинации АО, является возможность непосредственного анализа локальных характеристик распределения электронной плотности как в объеме кристалла, так и на его поверхности. В этом случае используемые для молекул процедуры анализа заселенностей легко распространяются на периодические системы [8–10]. Приближение ЛКАО, реализованное в компьютерном коде CRYSTAL [11], позволяет использовать как метод Хартри—Фока, так и метод теории функционала плотности и соответственно гибридные обменно-корреляционные функционалы. Хотя основная масса расчетов кристаллических материалов проводится в базисе плоских волн, приближение ЛКАО также успешно используется для исследования разнообразных кристаллических оксидов и их поверхностей [1, 5, 12]. При учете так называемых суперпозиционных ошибок базиса точность расчетов на основе приближения ЛКАО не уступает точности расчетов на основе базиса плоских волн. Более того, метод ЛКАО позволяет выполнять полноэлектронные расчеты, тогда как метод плоских волн всегда использует псевдопотенциал для описания остовных электронов (валентное приближение).

Ниже дано краткое описание моделей, используемых для теоретического изучения адсорбции молекул на поверхности кристаллов.

Кластерная модель

В кластерных моделях исходят из возможности моделировать поверхность кристалла системой из конечного (обычно небольшого) числа атомов, принадлежащих самой поверхности и ближайшим к ней

атомным плоскостям. Этот прием чрезвычайно популярен для моделирования поверхности благодаря простоте и гибкости модели и возможности ее использования в стандартных методах молекулярной квантовой химии, которые обеспечивают учет корреляционных эффектов.

Применение кластерной модели позволяет использовать мощные компьютерные программы, разработанные для расчета молекул, однако требует тщательного выбора как самого молекулярного кластера, так и его окружения. Для устранения граничных эффектов разорванные связи насыщаются или водородными атомами, или псевдоатомами, при этом сам кластер помещается во внешнее кулоновское поле, моделирующее влияние остальной части кристалла. К сожалению, результаты, получаемые с использованием кластерной модели, критически зависят от размера кластера, его стехиометрии и формы. Тем не менее кластерная модель может давать полезную информацию, если группа включенных в кластер атомов выбрана должным образом [1] и исследовано влияние размера кластера на получаемые результаты.

В качестве примера можно упомянуть кластерную модель, развитую в работе [13] для ионных или частично ковалентных кристаллов. В данной модели рассматриваются три уровня молекулярных взаимодействий и должным образом учитываются вклады действующих кулоновских контактов. Центральная часть кластера включается в неэмпирический расчет. Для насыщения разорванных связей в неэмпирический расчет включаются также дополнительные остовы атомов (псевдоатомы). Вся указанная система атомов и остовов соблюдает условие электронейтральности. Для учета влияния остальной части ионного кристалла строится специальное множество заряженных точек, равномерно распределенных на замкнутой поверхности вокруг кластера, которое воспроизводит маделунговский потенциал этой части кристалла.

Модель двупериодической пластины

В теории поверхностных состояний кристаллов в настоящее время используют две основные модели, учитывающие двумерную периодичность: модель пластины и модель полубесконечного кристалла [1, 14]. Последняя является наиболее последовательной, поскольку учитывает весь кристалл с поверхностью. Однако практическая реализация этой модели для квантовохимических расчетов реальных систем очень сложна.

Наибольшее распространение получила модель пластины, которая позволяет в рамках одних и тех же приближений исследовать объемный кристалл и его поверхность. При этом используют программы зонных расчетов кристаллов для компьютерных кластеров, позволяющие рассчитывать (в параллельном режиме) системы, содержащие в элементарной ячейке десятки (и даже сотни!) атомов.

При расчетах электронных состояний на поверхности кристалла с использованием модели пластины для выбранной ориентировки поверхности стремятся выполнить два условия. Первое — выбранный фрагмент (примитивная ячейка в двупериодической группе трансляций) является электронейтральным (трансляции заряженной ячейки в плоскости физически бессмысленны). Второе — стехиометрический состав

ячейки в модели пластины соответствует стехиометрическому составу объемного кристалла, т.е. пластина состоит из целого числа примитивных ячеек. Это не только обеспечивает выполнение первого условия, но и позволяет рассчитывать энергию поверхности кристалла как разность между энергией, приходящейся на ячейку в выбранной пластине, и энергией объемного кристалла, умноженной на число примитивных ячеек в пластине. В модели пластины приходится исследовать зависимость результатов расчета энергии поверхности от толщины пластины. Кроме условия электронейтральности, в модели пластины целесообразно обеспечить и равенство нулю дипольного момента в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности.

Модель пластины практически всегда используется в расчетах поверхностей и адсорбционных систем в базисе ЛКАО.

Общие принципы выбора модели пластины можно проиллюстрировать на примерах поверхностей (001) в кристаллах MgO и SrTiO₃ (со структурой каменной соли и перовскита, соответственно) и поверхности (110) в кристалле TiO₂ (со структурой рутила). Расчеты для этих систем выполнены методами Хартри—Фока и теории функционала плотности в базисе атомных орбиталей по программе CRYSTAL [11]. Полученные результаты показывают, что для кристаллов MgO [15] и SrTiO₃ [16] (в которых степень ионности относительно высока) сходимость результатов с ростом числа слоев в пластине наступает достаточно быстро: в первом случае для 3—5 атомных плоскостей, во втором случае для 8—9 атомных плоскостей.

Для кристалла TiO₂ приходится выбирать достаточно «толстые» пластины [17]. При этом расчет осложняется необходимостью весьма точного вычисления полной энергии, поскольку энергия образования поверхности получается как малая разность двух больших величин. Сходимость результатов достигается для пластины из 21—24 атомных слоев.

Для понимания природы химической связи на поверхности кристаллов после проведенного по той или иной модели расчета выполняется процедура анализа заселенностей, позволяющая рассчитать заряды на атомах и порядки связей между атомами как на поверхности пластины, так и между атомами в ее объеме. При достигнутой сходимости результатов (с ростом толщины пластины) распределение электронной плотности в центре объема пластины практически не будет отличаться от такового в объемном кристалле. Предложена новая процедура расчета локальных характеристик электронной структуры периодических систем, основанная на построении базиса функций Ванье атомного типа. Применение ее к модели пластины для поверхности (110) рутила [18] обнаруживает некоторые отличия от традиционно применяемой процедуры Маллика при исходном для расчета атомном базисе.

Модель трехпериодической пластины

При использовании в расчетах атомного базиса отсутствие в модели пластины трансляций в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности, не создает принципиальных трудностей. Однако при использовании базиса плоских волн приходится восстанавливать трехмерную периодичность, рассматривая периодическую в третьем направлении систему

[19]. При этом необходимо увеличивать период повторения пластины (так называемую вакуумную щель), стремясь получить в пределе результаты, соответствующие модели одиночной пластины. Сравнение обеих моделей для одной той же поверхности выполнено в работах [15, 17]. В случае рассмотренных кристаллов результаты для трехпериодической пластины совпадают с результатами для двупериодической пластины при размере вакуумного промежутка порядка 10 Å.

Следует отметить, что модель повторяющейся пластины имеет некоторые преимущества при моделировании адсорбции методом молекулярной динамики, так как объем 3D ячейки ограничен и точно определен.

Аналитическая аппроксимация межмолекулярных взаимодействий на поверхности и статистико-термодинамические методы моделирования

Метод атом-атомных потенциалов

Классическое моделирование энергетического состояния твердых тел основано на модели Борна [20], которая предполагает, что ионы взаимодействуют посредством электростатических далекодействующих сил и короткодействующих сил, которые могут быть описаны с помощью простых аналитических функций. Короткодействующие силы включают отталкивание между электронными облаками соседних атомов и дисперсионные взаимодействия. Вклады этих сил в энергию кристаллической решетки наиболее часто передаются с помощью атом-атомных потенциалов Леннард-Джонса и Букингема. Электростатические, кулоновские взаимодействия суммируются по кристаллической решетке с использованием метода Эвальда [21] для трехмерных периодических систем или с помощью метода Пэри [22] в случае двумерной периодичности, например, для поверхностей. Валентные силы (химические связи в молекулах адсорбата и в атомных группах на поверхности) обычно передаются в приближении гармонического осциллятора или с использованием потенциала Морзе. Таким образом, силовое поле определяется набором атомных (ионных) зарядов и параметрами короткодействующих потенциалов, учет которых необходим для достаточно полного описания всех взаимодействий в рассматриваемой системе. Значения параметров обычно выбирают так, чтобы воспроизводился некоторый набор экспериментальных (или рассчитанных квантовохимически) свойств заранее отобранных простых систем.

Следует отметить, что построение адекватного силового поля для адсорбционных систем — не простая задача из-за реализации нескольких физически различных типов взаимодействий. В этом случае использование результатов квантовохимических расчетов становится необходимым, так как достаточно детальные экспериментальные данные о структуре даже для простых адсорбционных систем отсутствуют. Получаемые таким образом силовые поля можно рассматривать как способ экстраполяции данных квантовохимических расчетов на крупномасштабные системы. Как и любая экстраполяция, использование атом-атомных потенциалов всегда сопряжено с некоторым риском получения ошибочных результатов. Следует также отметить, что точная аппроксимация потенциальных поверхностей, рассчитанных неэмпирическими методами, с помощью простых атом-атомных по-

тенциалов невозможна. Силовое поле способно только в среднем удовлетворительно передать некоторый конечный набор свойств указанной поверхности.

Определяющим моментом при конструировании атом-атомных потенциалов является выбор атомных зарядов. Кулоновские силы, как правило, вносят доминирующий вклад в полную потенциальную энергию ионных систем. Поэтому выбранная схема определения атомных зарядов косвенно влияет на значения всех остальных параметров силового поля и в конечном итоге определяет качество разрабатываемой потенциальной модели. Один из возможных вариантов задания кулоновских сил — это использование результатов анализа заселенностей, полученных в ходе квантовохимических расчетов некоторых тестовых систем. Поскольку малликовские заряды сильно зависят от выбора атомного базиса, вместо них могут быть использованы заряды, полученные другими методами, например, в результате локализации АО [18], проектирования кристаллических орбиталей [10], интегрирования электронной плотности по Бейдеру [23] или в результате аппроксимации электростатических потенциалов [24]. Подобные подходы были использованы, например, при разработке силовых полей, описывающих адсорбцию воды на поверхностях оксидов титана [25] и олова [26].

Оболочечная модель для описания поляризации ионных кристаллов

Большинство модельных потенциалов, используемых для описания кристаллов, косвенно учитывает поляризацию ионов с помощью оболочечной модели Дика и Оверхаузера [27]. В этой модели ион разделяется на (электронную) оболочку нулевой массы и остов, которые связаны между собой некоторой гармонической силой. Полный заряд иона обычно приравнивается к формальной степени окисления соответствующего атома и некоторым образом распределяется между оболочкой и остовом. Положение остова представляет положение иона в кристаллической решетке, а положение оболочки влияет только на суммарную потенциальную энергию системы. Короткодействующие силы реализуются между оболочками ионов, в то время как кулоновские силы действуют между остовами и оболочками всех ионов, кроме остова и оболочки одного и того же иона. Подобный подход позволяет, например, правильно воспроизвести большую статическую диэлектрическую проницаемость оксидов титана [28].

В отличие от моделей, приписывающих поляризуемость отдельным атомам или связям, поляризация ионов в оболочечной модели может меняться в зависимости от конфигурации ближайшего окружения, косвенно передавая эффекты перераспределения заряда. Принято считать, что это обеспечивает применимость одних и тех же атомных зарядов к системам различной структуры и состава: объемным кристаллам, поверхностям стехиометрического или нестехиометрического состава, дефектам и т.д. Таким образом, в оболочечной модели проблема выбора заряда упрощается по сравнению с обычными атом-атомными потенциалами. Тем не менее использование формальных зарядов на атомах чревато переоценкой кулоновской составляющей полной потенциальной энергии для кристаллов с частично ковалентными связями.

Классическая и неэмпирическая молекулярная динамика

Подход, основанный на оптимизации геометрии системы с помощью квантовохимических или молекулярно-механических методов, становится малоэффективным при возрастании числа адсорбированных молекул, так как резко увеличивается количество близких по энергии локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии. Кроме того, статический подход не позволяет исследовать термодинамические характеристики поверхностей в кристаллах и не способен передать эффекты, возникающие при изменении температуры и давления. Эти эффекты могут быть описаны в рамках метода молекулярной динамики, как в классическом [29], так и неэмпирическом [30] вариантах. В первом случае потенциальная энергия вычисляется на основе атом-атомных потенциалов, а во втором случае — посредством квантовохимического расчета, либо в приближении Борна—Оппенгеймера [31], либо методом Кара—Паринелло [32]. Детальное обсуждение методов молекулярной динамики выходит за рамки данной работы.

Далее проиллюстрируем применение обсуждавшихся выше моделей и расчетных схем для описания процессов адсорбции молекул воды на поверхности кристаллических оксидов.

Адсорбция воды на поверхности оксидов металлов

Адсорбция воды на поверхности простых оксидов титана, олова и циркония

Адсорбция воды на поверхности TiO_2

Поверхность (110) кристалла TiO_2 (в структуре рутила) — одна из наиболее хорошо изученных с использованием как экспериментальных [33–35], так и теоретических [36–41] методов. Однако до сих пор остается неясным, какой тип адсорбции молекул воды предпочтителен: молекулярный или диссоциативный. Из имеющихся многочисленных теоретических работ отметим лишь одну из самых ранних [36] и работу [37], авторы которых внесли заметный вклад в изучение адсорбционного слоя воды на поверхности (110) рутила.

Для поверхности (110) рутила, которая наиболее устойчива, модель пластины может быть выбрана так, чтобы верхняя атомная плоскость включала только мостиковые атомы кислорода, каждый из которых имеет две химические связи с нижележащими гексакоординированными атомами титана (рис. 1). В такой модели следующая (в случае нерелаксированной поверхности) атомная плоскость содержит также пентакоординированные атомы титана и трикоординированные атомы кислорода. В результате пентакоординированные атомы титана образуют уникальные адсорбционные центры, геометрия которых идеально соответствует размерам молекулы воды. На поверхности (110) рутила возможны два типа адсорбции: молекулярная (рис. 1а) с образованием связи между атомом кислорода воды и пентакоординированным атомом титана и ионная, или диссоциативная (рис. 1б). В последнем случае в результате переноса одного атома водорода от молекулы воды к мостиковому атому кислорода на поверхности кристалла образуются две гидроксильные группы — терминальная и мостиковая. Следует отметить, что и в том и другом случае один из

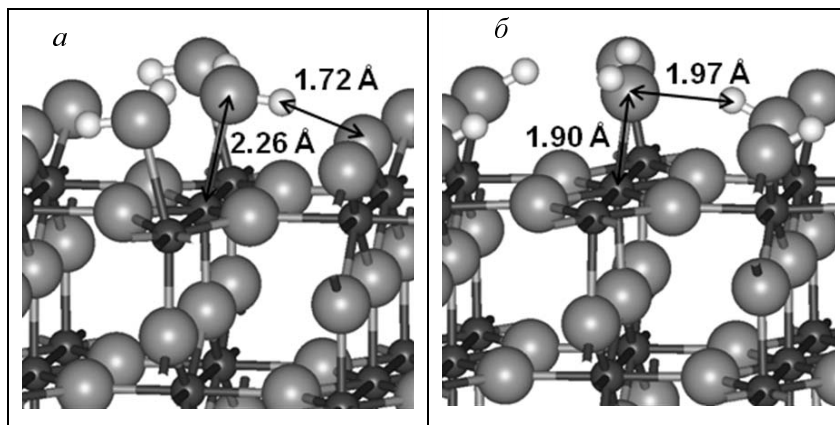


Рис. 1. Молекулярная (а) и диссоциативная (б) формы воды, адсорбированной на поверхности (110) TiO_2 (рутила) [25].

Большие серые сферы — атомы кислорода, малые белые сферы — атомы водорода, темные малые сферы — атомы металла

атомов водорода взаимодействует с мостиковым атомом кислорода, различие между ними заключается только в расстоянии Н(молекулы воды)—О(мостиковый): в первом случае это водородная связь, а во втором — химическая.

Экспериментальные данные [34] однозначно свидетельствуют о присутствии молекулярных форм воды в адсорбционном слое на поверхности (110) оксида титана. Однако первые расчеты [36], выполненные методами теории функционала плотности, указывали на выгодность процесса диссоциации молекул воды, по крайней мере, при низкой степени покрытия поверхности. Расчеты монослойной адсорбции [37] показали, что молекулярная и диссоциативная формы воды могут сосуществовать на этой поверхности, стабилизируя друг друга посредством межмолекулярных водородных связей. Изолированные молекулы воды (не связанные с другими молекулами) по данным расчетов [37] диссоциируют. Этот сценарий в целом удовлетворительно соответствует экспериментальным данным.

Как показано в работе [38], использование различных квантовомеханических приближений (методы теории функционала плотности в базисе плоских волн и ЛКАО или Хартри—Фока—ЛКАО) для периодических моделей приводит к одинаковым качественным результатам, но конкретные значения энергии адсорбции могут зависеть от принятой расчетной схемы (табл. 1). Так, расчеты по методам теории функционала плотности с разными обменно-корреляционными потенциалами дают оценки энергии адсорбции воды для одной и той же структуры адсорбционного слоя, различающиеся на 10—15 кДж/моль. Практически во всех случаях молекулярная адсорбция оказалась энергетически выгодна при полном заполнении адсорбционных центров, что, как отмечалось выше, согласуется с экспериментальными данными [34]. При этом разница между энергиями адсорбции молекулярных и диссоциативных форм адсорбированной воды невелика и также составляет величину 10—15 кДж/моль, однако при увеличении толщины пластины, моделирующей поверхность, энергетическая выгода молекулярной адсорбции возрастает. Этот вывод нахо-

дит подтверждение в недавно опубликованной работе [39], в которой для исследования адсорбции воды на поверхности (110) TiO_2 были использованы пластины, состоящие из 9—21 атомных плоскостей и расширенная (2×3) 2D элементарная ячейка.

Для исследования адсорбции воды на поверхностях кристалла TiO_2 были применены также методы неэмпирической молекулярной динамики [37, 40, 41]. В работе [40] методом Кара—Паринелло исследована стабильность молекулярных и ионных форм воды на стехиометрических и восстановленных поверхностях (110) и (100) рутила на временах порядка 1—2 пс. Исследователи приходят к выводу, что молекулярная форма адсорбированной воды устойчива на обеих стехиометрических поверхностях, тогда как на восстановленной по-

верхности (100) возможна спонтанная диссоциация воды. Заметим, что, согласно экспериментальным данным [35], на поверхности (100) рутила вода адсорбируется в основном диссоциативно. Молекулярно-динамическое моделирование многослойной адсорбции было выполнено в работе [41]. Как отмечают авторы, структура второго адсорбционного слоя характеризуется наличием многих локальных энергетических минимумов вследствие большого числа различных возможных вариантов для образования межмолекулярных водородных связей. Авторы также отмечают, что присутствие третьей молекулы воды создает предпосылки для передачи протона по цепи водородных связей.

Суммируя результаты неэмпирических исследований, можно заключить, что равновесие между молекулярными и диссоциативными формами воды на поверхности (110) TiO_2 обусловлено тонким балансом между взаимодействием адсорбент-адсорбат и адсорбат-адсорбат. При этом пространственное распределение атомов кислорода молекул воды в адсорбированном монослое почти одинаково [38] для обоих типов адсорбции. Чтобы сделать окончательные выводы о структуре адсорбционных слоев воды на поверхности (110) оксида титана, необходимо повысить точность применяемых расчетных методов.

Таблица 1

Энергия адсорбции воды (кДж/моль) на поверхности (110) TiO_2 (рутила).

Расчет для монослойного покрытия методом теории функционала плотности (ТФП) в базисе плоских волн (ПВ) и ЛКАО

Метод расчета	Молекулярная адсорбция	Смешанная адсорбция	Диссоциативная адсорбция	Ссылка
ТФП-ПВ ^a	79	—	104	[36]
ТФП-ПВ	96	97	88	[37]
ТФП-ПВ	97	95	87	[39]
ТФП-ПВ	92	—	77	[38]
ТФП-ЛКАО	147	—	126	[38]

^a Суперпозиционная ошибка базиса составляет около 30 кДж/моль.

Адсорбция воды на поверхности SnO₂

Сопоставление результатов расчетов оксидов титана и олова (элементов, расположенных в одной и той же группе Периодической системы, но принадлежащих разным подгруппам) позволяет количественно оценить различия в электронной структуре и распределении электронной плотности на поверхностях этих оксидов, обусловленные наличием у атома титана валентных *d*-электронов. В сравнении с TiO₂ минерал SnO₂ (касситерит), обладающий той же кристаллической структурой (рутил), имеет намного более низкую статическую диэлектрическую проницаемость (9 против 121). Существует мнение [42], что диэлектрическая проницаемость приповерхностных слоев кристалла может в заметной степени определять характер адсорбции ионов. С этой точки зрения при высоком значении диэлектрической проницаемости кристалла должен стабилизироваться ионный тип адсорбции, хотя, как следует из дальнейшего рассмотрения, при адсорбции молекул воды имеет место скорее обратная картина.

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных неэмпирическим расчетам взаимодействия различных поверхностей SnO₂ с молекулами воды [26, 36, 43–45]. Все расчеты, за исключением [45], выполнены в приближениях теории функционала плотности в базисе плоских волн. Сравнение величин адсорбции воды на поверхностях (110) TiO₂ и SnO₂ проведено в работах [36, 43, 45]. Хотя структуры адсорбционных слоев на этих поверхностях очень схожи (см. рис. 1), тем не менее оказалось, что диссоциация воды на поверхностях SnO₂ энергетически более выгодна, чем на подобных поверхностях TiO₂ как при монослойной адсорбции, так и более низких степенях заполнения адсорбционных центров (табл. 2). Более того, по данным расчетов [43, 44], чисто молекулярная адсорбция воды на поверхности (110) SnO₂ вообще энергетически не выгодна. Линдан [43] объясняет такое различие в поведении адсорбированной воды разницей в параметрах элементарной ячейки TiO₂ и SnO₂. Согласно [43, 44], большие размеры элементарной ячейки кристалла SnO₂ (*a* =

4,737 Å, *c* = 3,186 Å) по сравнению с TiO₂ (*a* = 4,594 Å; *c* = 2,959 Å) обуславливают менее благоприятные геометрические условия для образования межмолекулярных водородных связей между двумя соседними молекулами воды на поверхности SnO₂, что ведет к уменьшению стабилизации молекулярной формы адсорбции.

Как отмечается в работах [43, 45], диссоциации воды и гидролизу с образованием гидроксокомплексов Sn на поверхностях касситерита могут способствовать не только геометрические факторы, но также и более ковалентный характер связей Sn—O по сравнению со связями Ti—O. Так, электроотрицательность олова (1,8) заметно больше электроотрицательности титана (1,4), и как результат, пентакоординированные ионы олова на поверхности касситерита проявляют более сильные кислотные свойства, чем пентакоординированные ионы титана на поверхностях рутила. Следует, однако, заметить, что, судя по экспериментальным данным, первая константа гидролиза в водном растворе по катиону Ti⁴⁺ больше, чем по катиону Sn⁴⁺ (соответствующие значения *pK_a* –4,0 и –0,6 [46]).

При интерпретации экспериментальных и теоретических данных по адсорбции воды необходимо учитывать также основность атомов кислорода на поверхности оксида. Так, анализ плотности электронных состояний, выполненный в работе [45], показывает, что в случае SnO₂ мостиковые атомы кислорода вносят заметно больший вклад в верхнюю часть валентной зоны кристалла с поверхностью (110), чем аналогичные атомы на поверхности TiO₂. Этот факт свидетельствует о большей основности мостиковых атомов кислорода на поверхности касситерита и, как следствие, об их большей ионизирующей способности.

Несмотря на отмеченную выше энергетическую выгодность диссоциации молекул воды на поверхности (110) касситерита, разница между рассчитанными энергиями ионной (диссоциативной) адсорбции и смешанной (ионно-молекулярной) адсорбции оказалась невелика (как и в случае диоксида титана, с той лишь разницей, что соотношение величин обратное). Более того, в работе [45] при использовании гибрид-

Таблица 2

Энергия адсорбции воды (кДж/моль) на различных поверхностях кристалла SnO₂ (касситерита).

Расчет для монослойного покрытия

Поверхность кристалла	Метод расчета	Молекулярная адсорбция	Смешанная адсорбция	Диссоциативная адсорбция	Ссылка
110	ТФП-ПВ	Нестабильная	143	146	[26]
	ТФП-ПВ	75	—	134	[36]
	ТФП-ПВ	Нестабильная	166	171	[43]
	V3LYP-ЛКАО ^a	143	—	177	[45]
	ТФП-ПВ	Нестабильная	141	165	[44]
100	ТФП-ПВ	96	99	106	[26]
	V3LYP-ЛКАО ^a	117	—	145	[45]
001	ТФП-ПВ	Нестабильная	118	137	[26]
101	ТФП-ПВ	Нестабильная	Нестабильная	146	[26]

^a Суперпозиционная ошибка базиса составляет около 18 кДж/моль.

ного обменно-корреляционного функционала V3LYP была найдена стабильная молекулярная конфигурация для монослойной адсорбции воды на поверхности (110) SnO₂. Принимая во внимание тот факт, что приближение V3LYP дает лучшие значения для энергий и расстояний в системах с водородными связями, можно предположить, что и в других случаях негибридные методы теории функционала плотности в базисе плоских волн могут переоценивать выгодность ионной адсорбции.

Отметим, что экспериментальных данных по адсорбции воды на поверхности касситерита значительно меньше, чем по адсорбции воды на поверхности рутила. Здесь можно упомянуть работу [47], авторы которой использовали термодесорбционную спектроскопию и ультрафиолетовую фотоэмиссионную спектроскопию для исследования адсорбции воды на обычных и дефектных поверхностях SnO₂. По данным работы [47], количество диссоциировавших молекул воды составляет приблизительно 10–15% от их общего количества на стехиометрической поверхности (110) SnO₂. Таким образом, эти данные свидетельствуют о том, что молекулярная форма воды может быть устойчива на поверхности (110) касситерита.

В работах [26, 45] впервые были выполнены расчеты адсорбции воды на другой поверхности касситерита — (100), второй по устойчивости после поверхности (110). Мостиковые атомы кислорода, которые присутствуют на этой поверхности, связаны с пентакоординированными атомами олова. Такое расположение делает возможным образование водородной связи между атомом водорода молекулы воды, адсорбированной на пентакоординированном атоме Sn, и мостиковым кислородом в соседней элементарной ячейке кристалла (рис. 2а). Правда, образующиеся при этом водородные связи длиннее, чем в случае поверхности (110). Расчеты [26, 45] подтверждают, что молекулярная и смешанная (рис. 2а) формы адсорбции устойчивы на поверхности (100), несмотря на отсутствие стабилизирующих межмолекулярных водородных связей. Однако, как и в случае поверхности (110), диссоциативная адсорбция (рис. 2б) оказывается более выгодной (примерно на 30 кДж/моль) даже при отсутствии прямых водородных связей адсорбент-адсорбат. В целом, энергия адсорбции воды на по-

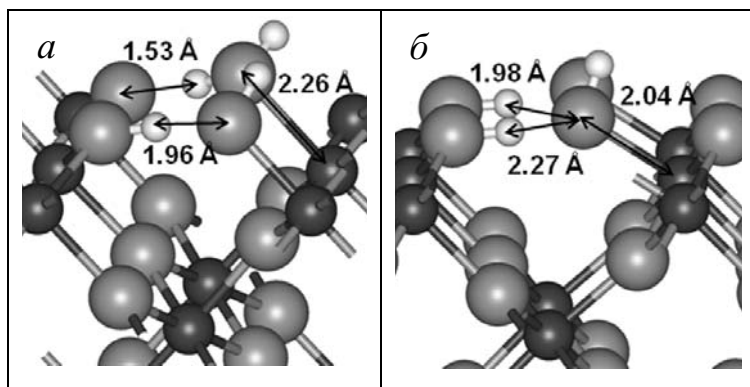


Рис. 2. Смешанная, ионно-молекулярная (а) и диссоциативная (б) формы воды, адсорбированной на поверхности (100) SnO₂ (в структуре рутила) [26].

Обозначение атомов см. на рис. 1

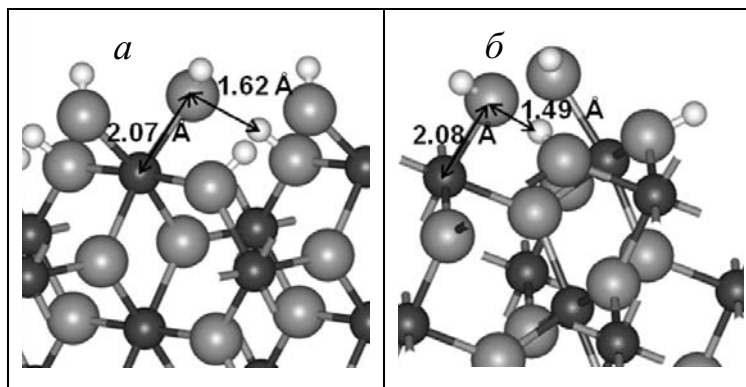


Рис. 3. Диссоциативные формы воды, адсорбированной на поверхностях (001) (а) и (101) (б) SnO₂ (в структуре рутила) [26].

Обозначение атомов см. на рис. 1

верхности (100) меньше, чем на поверхности (110) [26, 45].

Расчеты адсорбции воды на поверхностях касситерита (001) и (101), выполненные в работе [26], указывают на ее диссоциативный характер (см. табл. 2). При диссоциации молекулы воды один из атомов водорода переходит к дикоординированным атомам кислорода, которые присутствуют на данных поверхностях. Ионная структура стабилизируется прочными водородными связями, которые возникают между образовавшимися гидроксильными группами (рис. 3).

Адсорбция воды на поверхности ZrO₂

Адсорбция воды на поверхности диоксида циркония достаточно полно изучена экспериментально [48–51]. Установлено, что молекулы воды диссоциируют на поверхности различных модификаций ZrO₂, образуя гидроксильные группы различных типов. Согласно результатам ИК спектроскопии, большинство поверхностных гидроксильных групп возникает на ди- и трикоординированных мостиковых атомах кислорода в зависимости от конкретной кристаллической фазы. Небольшое количество терминальных гидроксильных групп удалось идентифицировать по наблюдаемым пикам в ИК спектрах диоксида циркония в аморфной фазе и на поверхности моноклинного ZrO₂. Энергия адсорбции на различных поверхностях ZrO₂ была оценена термогравиметрически [50] и составила 95±20 кДж/моль.

Неэмпирические расчеты адсорбции воды на поверхности ZrO₂ [52–55] не столь многочисленны, как для TiO₂. Согласно данным [55], диссоциативная адсорбция энергетически более выгодна на всех рассмотренных поверхностях ZrO₂, особенно при низком содержании адсорбата. Как и в случае оксидов титана, водород молекулы воды при диссоциации переходит на ближайший мостиковый атом кислорода. На поверхностях тетрагонального ZrO₂ идентифицировано [53] два типа адсорбционных центров на атомах Zr, различающихся по энергии адсорбции, 105 и 194 кДж/моль, соответственно. Варианты смешанной (ионно-молекулярной) адсорбции воды изучены в работах [54, 55] на поверхностях (001) и (101) тетрагонального и на поверхности (001) моно-

клинного диоксида циркония. Найдено, что энергия адсорбции сильно зависит от соотношения молекулярных и ионных форм адсорбированной воды.

Адсорбция воды на поверхности смешанных оксидов титана, циркония и гафния

Адсорбция воды на поверхности (001) $SrTiO_3$

Работы последних лет [56–60] по экспериментальному изучению адсорбции воды на поверхности (001) титаната стронция свидетельствуют об актуальности этого вопроса. Обзор более ранних исследований дан в работе [33].

Для всех кристаллов со структурой перовскита AMO_3 (где А — менее электроотрицательный металл, М — более электроотрицательный металл) возможно образование двух типов поверхности (001) в зависимости от состава граничной атомной плоскости. В одном случае состав граничной плоскости представлен оксидами АО, в другом — MO_2 . Для титаната стронция соответствующие поверхности называют SrO - или TiO_2 -терминированными. Оба типа поверхности содержат лишь один ион металла на 2D элементарную ячейку в поверхностном слое. Это означает, что существует только один электроположительный адсорбционный центр и соответственно только одна молекула воды может образовывать связь с поверхностью перовскита посредством своего атома кислорода. Тем не менее размеры 2D элементарной ячейки для поверхности (001) как $SrTiO_3$, так и $SrZrO_3$ вполне достаточны и допускают адсорбцию второй молекулы воды на том же расстоянии от поверхности, на котором находится первая молекула. Однако вторая молекула воды может непосредственно взаимодействовать с поверхностью $SrTiO_3$, образуя только водородную связь с одним из атомов кислорода. Далее мы будем говорить о полностью заполненном монослое, если на 2D элементарную ячейку приходится две адсорбированные молекулы воды.

Экспериментальные данные [56] указывают на то, что адсорбция воды на SrO -терминированной поверхности может сопровождаться ее диссоциацией и образованием поверхностного гидроксокомплекса, в то время как поверхность состава TiO_2 при адсорбции воды остается химически неизменной. Кроме того, сравнение спектров температурно-программируемой десорбции воды на поверхности (001) $SrTiO_3$ с таковыми для поверхностей (110) и (100) TiO_2 [59] указывает на качественные различия в адсорбции и десорбции воды, обусловленные отсутствием мостиковых атомов кислорода на TiO_2 -поверхности перовскита.

Таким образом, по данным экспериментальных исследований вода адсорбируется в молекулярной форме на стехиометрической TiO_2 -терминированной поверхности (100) $SrTiO_3$ [59] и преобладает в молекулярной форме на поверхности (110) TiO_2 [34], тогда как на поверхности (100) TiO_2 вода преимущественно диссоциирует [35].

Результаты неэмпирических исследований адсорбции воды на перовскитах

[61], впервые выполненные для указанных систем, в целом хорошо согласуются с упомянутыми экспериментальными данными. В наиболее выгодной конфигурации на SrO -терминированной поверхности (рис. 4а) молекула воды, непосредственно взаимодействуя с атомом (ионом) Sr, имеет наклонную ориентацию и образует короткую водородную связь с терминальным атомом кислорода. При диссоциации молекулы воды один из атомов водорода перемещается к терминальному атому кислорода, образуя гидроксильную группу, которая ориентирована так, что возникает водородная связь со второй гидроксильной группой, оставшейся на месте молекулы воды. Рассчитанная энергия диссоциативной адсорбции лишь немногим меньше энергии молекулярной адсорбции. Таким образом, неэмпирический расчет показывает, что оба типа адсорбции воды одинаково возможны на SrO -терминированной поверхности $SrTiO_3$.

Расчеты [61] показывают, что при заполнении монослоя на SrO -терминированной поверхности (адсорбция второй молекулы воды), положение первой адсорбированной молекулы H_2O существенно изменяется вследствие образования межмолекулярных водородных связей. При этом остается возможность диссоциации одной из адсорбированных молекул воды. Согласно расчету, энергии молекулярной и смешанной (ионно-молекулярной) адсорбции имеют близкие значения, как и в случае полузаполненного монослоя.

Адсорбция воды на TiO_2 -терминированной поверхности перовскита обусловлена непосредственным взаимодействием кислорода воды с атомами титана на поверхности (рис. 5а) с образованием довольно короткой связи $Ti-O(воды)$. Рассчитанное [61] расстояние $Ti-O(воды)$ практически совпадает с таковым при адсорбции воды на поверхности (110) рутила [25]. Однако на TiO_2 -терминированной поверхности перовскита нет легкодоступных атомов кислорода, положение которых благоприятствовало бы образованию водородных связей с атомами водорода адсорбированной молекулы воды и которые могли бы служить акцепторами протона при ее диссоциации. Следовательно, на этой поверхности диссоциация воды (рис. 5б) энергетически не выгодна, что подтверждается кван-

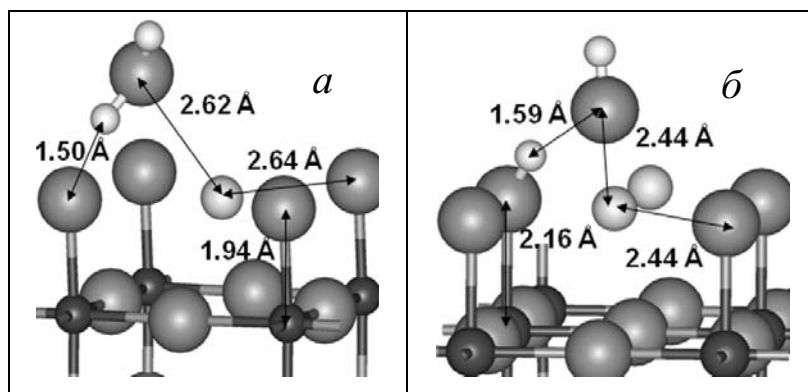


Рис. 4. Формы воды, адсорбированной на SrO -терминированной поверхности (001) кубических перовскитов [61]:

молекулярная форма на поверхности $SrTiO_3$ (а), диссоциативная форма на поверхности $SrZrO_3$ (б).

Светло-серые малые сферы — атомы Sr, обозначения остальных атомов см. на рис. 1

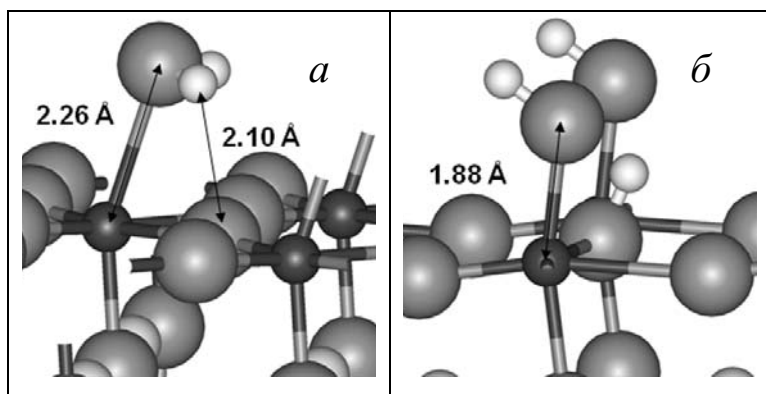


Рис. 5. Молекулярная (а) и диссоциативная (б) формы воды, адсорбированной на TiO_2 -терминированной поверхности (001) SrTiO_3 (куб.) [61].

Обозначение атомов см. на рис. 1 и 4

товохимическими расчетами [61] и экспериментальными измерениями [59].

Адсорбция воды на поверхностях SrZrO_3 и SrHfO_3

Молекулярный тип адсорбции воды энергетически более выгоден и на MO_2 -терминированных поверхностях (001) цирконата и гафната стронция. Энергии адсорбции молекул воды на указанных поверхностях, полученные неэмпирическими расчетами [61, 62], приблизительно равны для всех трех упомянутых перовскитов (табл. 3). Практически одинакова и найденная структура полу- и полностью заполненного адсорбционного слоя. Различаются только расстояния металл–кислород воды: длина связи $\text{Ti}-\text{O}$ (воды) заметно короче, чем длины связей $\text{Zr}-\text{O}$ (воды) и $\text{Hf}-\text{O}$ (воды), которые близки между собой.

Адсорбция воды на SrO -терминированных поверхностях SrZrO_3 и SrHfO_3 (см. рис. 4б) протекает по-другому, чем на соответствующей поверхности SrTiO_3 . Диссоциация воды (полная или частичная) энергетически выгодна при всех рассмотренных степенях заполнения данной поверхности кристаллов SrZrO_3 и SrHfO_3 , причем разница в энергиях ионной и молекулярных форм адсорбированной воды достигает

40 кДж/моль [61]. Надо полагать, что процессу диссоциации благоприятствует высокая основность терминальных атомов кислорода на SrO -поверхностях цирконата и гафната стронция, выявленная в расчетах [16] негидратированных поверхностей этих кристаллов.

Полученные расстояния между ионом Sr^{2+} и кислородами обеих образовавшихся OH -групп на поверхности цирконата стронция одинаковы и заметно короче (2,44 Å), чем соответствующие расстояния (2,61 Å) на поверхности титаната стронция, тогда как длина связи $\text{Zr}-\text{O}$ в гидроксиде больше длины связи $\text{Ti}-\text{O}$: 2,16 Å для $\text{Zr}-\text{O}$ и 1,98 Å для $\text{Ti}-\text{O}$. Уменьшение расстояний $\text{Sr}-\text{O}$ и высокий суммарный отрицательный заряд гидроксильных групп (-0,85) свидетельствуют о формировании гидрокомплекса $\text{Sr}(\text{OH})_2$ на поверхности SrZrO_3 при низком заполнении адсорбата.

Заключение

При адсорбции воды на поверхностях оксидов металлов образование водородных связей между водородными атомами гидроксильных групп и атомами кислорода на поверхности, а также между адсорбированными молекулами воды, играет важную роль в стабилизации того или иного типа адсорбции. Поэтому закономерности диссоциации молекул воды на поверхностях оксидов металлов (гидролиза поверхности) заметно отличаются от процесса в водном растворе. Основное отличие заключается в том, что кислотные свойства катионов на поверхности оксидов могут претерпевать кардинальные изменения по сравнению с их свойствами в водной среде. Так, катионы Ti^{4+} , образующие в растворе гидрокомплексы, адсорбируют воду в молекулярной форме на поверхности (110) рутила. С другой стороны, устойчивые к образованию гидрокомплексов в растворе катионы Sr^{2+} , способствуют диссоциации воды на поверхности (001) SrZrO_3 . Эти изменения, по-видимому связаны и с тем, что такие катионы как Ti^{4+} на поверхности оксидов почти полностью насыщены ковалентными связями с ближайшими атомами кислорода, и в обеспечении устойчивости адсорбированных молекул воды доминируют другие причины.

Таблица 3

Энергия адсорбции воды (кДж/моль) на поверхностях (001) кубических кристаллов SrTiO_3 , SrZrO_3 и SrHfO_3 , рассчитанные [61, 62] методом B3LYP в базисе ЛКАО^а

Кристалл	Поверхность	Полузаполненный монослой		Заполненный монослой	
		Молекулярная адсорбция	Диссоциативная адсорбция	Молекулярная адсорбция	Смешанная адсорбция
SrTiO_3	SrO	91	92	77	76
	TiO_2	84 ^б	74	74	67
SrZrO_3	SrO	(97) ^б	141	94	107
	ZrO_2	80	70	79	78
SrHfO_3	SrO	(91) ^б	134	—	—
	HfO_2	84	74	—	—

^а Суперпозиционная ошибка базиса составляет около 12 кДж/моль. ^б В работе [60] методом ТФП-ПВ для адсорбции одной молекулы воды на поверхности TiO_2 (001) SrTiO_3 получено значение 80 кДж/моль. ^в Метастабильное состояние с двумя симметричными водородными связями между молекулой воды и терминальными атомами кислорода на поверхности, неустойчивое по отношению к диссоциации молекулы воды.

Результаты расчетов *ab initio* указывают на следующие факторы, благоприятствующие диссоциации молекул воды на стехиометрических поверхностях оксидов.

1. Наличие мостикового или терминального атома кислорода в непосредственной близости от адсорбционного центра (атома металла), который способен образовывать прочную водородную связь с протоном адсорбированной молекулы воды.

2. Чем выше основность атома кислорода — потенциального акцептора протона, тем больше вероятность переноса атома водорода от молекулы воды к данному атому кислорода.

3. Чем выше координационная ненасыщенность атома металла на поверхности оксида, тем больше его ионизирующая способность.

4. При низких степенях покрытия поверхности оксида металла энергетическая выгодность диссоциации адсорбированной воды больше, чем при высоких степенях заполнения. Возможность образования прочных водородных связей между соседними молекулами адсорбата ведет к стабилизации его молекулярной формы. Данный фактор зависит от конкретной геометрической структуры поверхностного слоя адсорбента, которая отражается на структуре первого и последующих адсорбционных слоев.

Перечисленные факторы действуют не независимо друг от друга, а в совокупности. При этом реальное состояние молекул воды на поверхности кристалла оксида зачастую определяется тонким балансом между всеми факторами.

Рассмотренные выше примеры убедительно демонстрируют эффективность компьютерного моделирования для понимания тонких особенностей процессов адсорбции на поверхности кристаллов. Такое моделирование дает существенную информацию, поскольку имеющиеся экспериментальные данные о структуре адсорбционных слоев в ряде случаев или вовсе отсутствуют или допускают неоднозначную интерпретацию.

* * *

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку представленной работы (грант № 05-03-32002-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Evarestov R.A.* Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First-Principles Treatment of Crystals. Berlin-Heidelberg: Springer, 2007, 571 p.
2. *Бандура А.В., Эварестов Р.А.* Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе (с использованием Интернет-сайтов и параллельных вычислений). СПб: Изд-во СПбГУ, 2004, 232 с.
3. *Calatayud M., Markovits A., Menetrey M., Mguig B., Minot C.* Catalysis Today, 2003, v. 85, p. 125–143.
4. *Corà F., Alfredsson M., Mallia G., Middlemiss D.S., Mackrodt W.C., Dovesi R., Orlando R.* Struct. Bond., 2004, v. 113, p. 171.
5. *Muscat J., Wander A., Harrison N.M.* Chem. Phys. Lett., 2001, v. 342, p. 397.
6. *Perdew J.P., Wang Y.* Phys. Rev. B, 1992, v. 45, p. 13244.
7. *Lee C., Yang R.G., Parr R.G.* Ibid., 1988, v. 37, p. 785.
8. Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials. Ed. C. Pisani. Berlin: Springer-Verlag, 1996, 328 p.
9. *Evarestov R.A., Leko A.V., Veryazov V.A.* Phys. Solid State, 1999, v. 41, p. 1286.
10. *Evarestov R.A., Tupitsyn I.I., Bandura A.V., Alexandrov V.E.* Int. J. Quant. Chem., 2006, v. 106, p. 2191–2200.
11. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalieri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco Ph., Llunell M.* Crystal06 User's Manual. University of Turin, Turin, 2006, 237 p.
12. *Dovesi R., Civalieri B., Orlando R., Roetti C., Saunders V.R.* Rev. Comput. Chem., 2005, v. 21, p. 1.
13. *Stefanovich E.V.; Truong T.N.* J. Phys. Chem. B, 1998, v. 102, p. 3018–3022.
14. *Evarestov R.A., Bredow T., Jug K.* Solid State Phys., 2001, v. 43, p. 1702.
15. *Evarestov R.A., Bandura A.V.* Int. J. Quant. Chem., 2004, v. 100, p. 452–459.
16. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Alexandrov V.E.* Phys. stat. sol. (b), 2006, v. 243, p. 2756.
17. *Evarestov R.A., Bandura A.V.* Int. J. Quant. Chem., 2004, v. 96, p. 282–291.
18. *Smirnov V.P., Evarestov R.A., Usvyat D.E.* Ibid., 2002, v. 88, p. 642.
19. *Gillan M.J., Lindan P.J.D., Kantorovich L.N., Bates S.P.* Mineralog. Magazine, 1998, v. 65, p. 669–685.
20. *Born M., Mayer J.E.* Z. Physik, 1932, v. 75, p. 1.
21. *Ewald P. P.* Ann. Phys., 1921, v. 64, p. 253.
22. *Parry D.* Surf. Sci., 1976, v. 54, p. 195.
23. *Bader R.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory. New York: Oxford University Press, 1990, 458 p.
24. *Breneman C.M.; Wiberg K.B.* J. Comput. Chem., 1990, v. 11, p. 361–373.
25. *Bandura A.V., Kubicki J.D.* J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, p. 11072–11081.
26. *Bandura A.V., Sofo J.O., Kubicki J.D.* Ibid., 2006, v. 110, p. 8386–8397.
27. *Dick B., Overhauser A.* Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 90.
28. *Akhtar M.J., Akhtar Z., Jackson R.A., Catlow C.R.A.* J. Am. Ceram. Soc., 1995, v. 78, p. 421–428.
29. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford, Clarendon Press, 1987; reprinted 1991, 385 p.
30. *Galli G., Pasquarello A.* In: Computer Simulation in Chemical Physics. Eds M.P. Allen, D.J. Tildesley. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993, p. 261.
31. *Kołos W.* Adv. Quant. Chem., 1970, v. 5, p. 99.
32. *Car R., Parrinello M.* Phys. Rev. Lett., 1985, v. 55, p. 2471.
33. *Henderson M.A.* Surf. Sci. Rep., 2002, v. 46, p. 1–308.
34. *Henderson M.A.* Surf. Sci., 1996, v. 355, p. 151.
35. *Henderson M.A.* Ibid., 1994, v. 319, p. 315.
36. *Goniakowski J., Gillan M.J.* Ibid., 1996, v. 350, p. 145–158.
37. *Lindan P.J.D., Harrison N.M., Gillan M.J.* Phys. Rev. Lett., 1998, v. 80, p. 762–765.
38. *Bandura A.V., Sykes D.G., e.a.* J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, p. 7844.
39. *Perron H., Vandendorre J., e.a.* Surf. Sci., 2007, v. 601, p. 518–527.
40. *Langel W.* Ibid., 2002, v. 496, p. 141–150.
41. *Zhang C., Lindan P.J.D.* J. Chem. Phys., 2003, v. 118, p. 4620.
42. *Sverjensky D.A., Sahai N.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, p. 3773–3797.
43. *Lindan P.J.D.* Chem. Phys. Lett., 2000, v. 328, p. 325–329.
44. *Bates S.P.* Surf. Sci., 2002, v. 512, p. 29–36.
45. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Proskurov E.V.* Phys. stat. sol. (b), 2006, v. 243, p. 1823–1834.
46. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of Cations. New York: Wiley-Interscience, 1976, 176 p.
47. *Gercher V.A., Cox D.F.* Surf. Sci., 1995, v. 322, p. 177.
48. *Jung K.T., Bell A.T.* J. Mol. Catal. A, 2000, v. 163, p. 27.
49. *Cerrato C., Bordiga S., Barbera S., Morreta C.* Surf. Sci., 1997, v. 377/379, p. 50.
50. *Raz S., Sasaki K., Maier J., Riess I.* Solid State Ionics, 2001, v. 143, p. 181.
51. *Ushakov S.V., Navrotsky A.* App. Phys. Lett., 2005, v. 87, p. 164103.
52. *Orlando R., Pisani C., Ruiz E., Sautet P.* Surf. Sci., 1992, v. 275, p. 482.
53. *Haase F., Sauer J. J.* Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 13503.
54. *Hofmann A., Sauer J. J.* Phys. Chem. B, 2004, v. 108, p. 14652.
55. *Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., e.a.* Microelectronic Eng., 2003, v. 69, p. 587–593.
56. *Iwahori K., Watanabe S., Kawai M., Kobayashi K., Yamada H., Matsushige K. J.* Appl. Phys., 2003, v. 93, p. 3223–3227.
57. *Kato H.S., Shiraki S., Nantoh M., Kawai M.* Surf. Sci., 2003, v. 544, L722.
58. *Ferris K.F., Wang L.-Q.* J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, v. 16, p. 956.
59. *Wang L.-Q., Ferris K.F., Herman G.S.* Ibid., 2002, v. 20, p. 239.
60. *Wang L.-Q., Ferris K.F., Azad S., Engelhard M.H.* J. Phys. Chem. B, 2005, v. 109, p. 4507.
61. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Alexandrov V.E.* Surf. Sci., 2007, v. 601, p. 1844–1856.
62. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Blokhin E.N.* In: Abstracts of Int. Baltic Sea Region conf. «Functional materials and nanotechnologies». Riga, 2007, p. 16.