

УДК 539.192

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ DFT РАСЧЕТЫ ХЕМОСОРБЦИИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ NO НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ Cu(100)**© 2007 **И.И. Захаров<sup>1,2\*</sup>, А.В. Суворин<sup>2</sup>, А.И. Колбасин<sup>2</sup>, О.И. Захарова<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Восточноукраинский национальный университет, Технологический институт, Северодонецк

Статья поступила 29 мая 2007 г.

На основании DFT квантовохимических исследований адсорбции и реакционной способности NO на металлических кластерах меди Cu<sub>20</sub> и Cu<sub>16</sub> показано, что на поверхности меди стабилизируется только молекулярная форма NO. Рассчитанная теплота мономолекулярной адсорбции составляет  $\Delta H_m = -49,9$  кДж/моль, тогда как диссоциативная адсорбция NO энергетически невыгодна  $\Delta H_d = +15,7$  кДж/моль и процесс диссоциации требует очень высокой энергии активации  $E_a = +125,4$  кДж/моль. Из-за отсутствия диссоциации NO на поверхности меди механизм образования продуктов восстановления N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O вызывает множество вопросов, так как поверхностная реакция в конечном счете приводит к разрыву связи N—O. Учитывая, что реакция протекает с очень низкой энергией активации  $E_a = 7,3$  кДж/моль, интерпретация механизма реакции прямого восстановления NO является проблемой не только важной, но и интригующей, поскольку энергия связи в молекуле NO составляет существенную величину (630 кДж/моль), а экспериментальные методы исследования фиксируют на поверхности меди только *физически адсорбированные формы*. Установлено, что механизм образования продуктов восстановления N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O включает формирование на поверхности меди димерного интермедиата (O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub>), *хемосорбированного* через атомы кислорода и характеризующегося прочной связью N—N ( $r_{N-N} \sim 1,3$  Å). Связывание N—N между адсорбированными молекулами NO формируется за счет электронно-акцепторного взаимодействия атомов кислорода в NO с атомами металла на "дефектной" поверхности меди. Характерной особенностью электронной структуры поверхностного димера (O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub>) является наличие избыточной электронной плотности (ON—NO)<sup>δ-</sup> и высокой реакционной способности к диссоциации связи N—O<sub>ad</sub>. Очень низкая рассчитанная энергия активации ( $E_a = 5-10$  кДж/моль) деструкции хемосорбированного интермедиата (O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub>) характеризует его кинетическую неустойчивость к мгновенному выбросу продуктов восстановления N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O в газовую фазу и не позволяет идентифицировать его современными экспериментальными методами исследования на поверхности металла. В то же время на поверхности окисла MgO и в индивидуальном комплексе (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) стабильный димер (O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub>) экспериментально зафиксирован.

**Ключевые слова:** квантовохимические расчеты, метод DFT, молекулярная структура, поверхностный димер ON—NO, металлический кластер, Cu<sub>20</sub>, Cu<sub>16</sub>.

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование адсорбции и реакционной способности NO на поверхности металлов имеет важный научный и технологический интерес. Знание механизма восстановления NO на поверхности металлов является фундаментальной задачей в подборе эффективных катализаторов для обезвреживания отходящих газов, содержащих оксиды азота NO<sub>x</sub>. Окись азота NO является

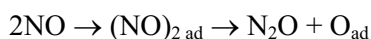
\* E-mail: zvonu@rambler.ru

также промежуточным продуктом в промышленном процессе окисления аммиака для производства азотной кислоты.

С электронной точки зрения, молекула NO характеризуется наличием на вырожденной  $2\pi^*$ -молекулярной орбитали (МО) неспаренного электрона, локализованного преимущественно на атоме азота. Это приводит нас к пониманию, что на поверхности металлов NO должен выступать в первую очередь как акцептор, заполняя  $2\pi^*$ -МО и координируясь через атом N. При образовании связи с поверхностью металлов NO может также отдавать свой неспаренный электрон. Все это указывает на широкие возможности NO в химии поверхности, что должно приводить к образованию различных структур на поверхности металлов.

При рассмотрении процессов восстановления NO на переходных металлах медь занимает особое положение. Хотя благородные металлы Pt, Pd и Rh являются более активными в процессах деструкции NO, медь наряду с серебром проявляет интересную реакционную способность. Современные исследования [ 1 ] показывают, что адсорбция NO на Cu при низких температурах характеризуется только молекулярной формой. В области температур до 100 К после адсорбции в газообразных продуктах фиксируются  $N_2$  и  $N_2O$  [ 2 ]. Как отмечается в работе [ 1 ], из-за отсутствия диссоциации NO при этих условиях интерпретация механизма поверхностных реакций с разрывом связи N—O вызывает множество вопросов, поскольку энергия связи в молекуле NO составляет существенную величину 630 кДж/моль. Поэтому образование на Cu поверхностного переходного состояния для реакции с разрывом связи N—O должно сопровождаться большим компенсационным эффектом. В литературе наиболее признана точка зрения, что механизм диссоциации связи N—O при низких температурах включает предварительное взаимодействие двух молекул NO, хемосорбированных через атомы N. Многочисленными экспериментами показано, что поверхностный димер  $(NO)_2$  является предшественником в реакциях до продуктов восстановления:  $N_2$  и  $N_2O$  [ 1, 2 ]. В работе [ 3 ] проанализированы экспериментальные данные об образовании димера  $(NO)_2$  на кристаллографических гранях различных металлов. Авторы приходят к выводу, что во всех экспериментах димер  $(NO)_2$  характеризуется как физически адсорбированная форма, так как после адсорбции NO в ИК спектре фиксируются полосы  $1765\text{—}1780\text{ см}^{-1}$  и  $1860\text{—}1865\text{ см}^{-1}$ , которые хорошо соответствуют ИК спектру  $(NO)_2$  в газовой фазе:  $\nu_5\ 1788$  и  $\nu_6\ 1860\text{ см}^{-1}$  [ 3 ].

В работе [ 4 ] экспериментально обоснован детальный механизм реакции восстановления NO на Ag(111):

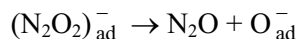


и определена энергия активации образования  $N_2O$  из димера  $(NO)_2$ . Низкий энергетический барьер  $E_a = 7,3$  кДж/моль хорошо соответствует реакции, которая протекает при очень низкой температуре  $\sim 70$  К. С другой стороны, авторы поднимают вопросы: почему отрыв атома кислорода из *физически* адсорбированного димера  $(NO)_2$  происходит с такой легкостью? каким образом димер  $(NO)_2$ , связанный с поверхностью через атомы N, трансформируется в продукты с адсорбированным  $O_{\text{ad}}$ ?

Прежде чем попытаться ответить на эти вопросы, в данной работе обратимся к представлению о *химически* адсорбированной форме димера  $(NO)_2$ . В работе [ 5 ] авторами впервые отмечено различие в реакционной способности инертного молекулярного димера  $(NO)_2$  и его реакционно-активных анионных форм:  $(N_2O_2)^-$  и  $(N_2O_2)^{2-}$ . Особенностью электронной структуры нейтрального *цис*-димера ONNO является наличие низколежащей свободной  $\pi$ -МО [ 6 ], так что в системах с высокой электронно-донорной способностью на активных центрах можно ожидать образования аниона  $\pi$ -радикала  $(ONNO)^-$  или дианиона  $(N_2O_2)^{2-}$ . Квантовохимические расчеты показывают, что при переходе от нейтрального димера к его анионным формам должно наблюдаться существенное перераспределение энергии связей с сильным упрочнением связи N—N. Длина связи  $r(N\text{—}N) = 2,23\text{ \AA}$  для нейтрального молекулярного димера резко уменьшается до  $r(N\text{—}N) = 1,44\text{—}1,32\text{ \AA}$  в анионных формах  $(N_2O_2)^-$  и  $(N_2O_2)^{2-}$  соответственно [ 5, 6 ].

Как отмечается в работе [ 1 ], до сих пор не существует экспериментальных подтверждений о хемосорбированных формах димера  $(N_2O_2)^{\delta-}$  на металлах. Заметим, что на других системах

такие свидетельства существуют. Например, в работе [ 7 ] при адсорбции NO на нанесенном цирконий-органическом поверхностном комплексе авторы наблюдали спектр ЭПР, который характеризует образование  $\pi$ -радикала  $(N_2O_2)^{\cdot-}$ . Как показано в [ 8 ], движущей силой формирования хемосорбированной формы  $(N_2O_2)^-$  является высокое сродство к электрону ( $E_a = -1,55$  эВ) для молекулярного димера ONNO. С другой стороны, образование прочной связи атомов азота в таком димере ( $N-N \approx 1,4 \text{ \AA}$ ) определенно свидетельствует о том, что распад



является наиболее предпочтительным. На основе таких представлений в работе [ 8 ] показано, что начальной и, вероятно, лимитирующей стадией низкотемпературного восстановления NO является формирование димера  $(N_2O_2)^-$  на электронно-донорных поверхностных центрах меди в катализаторе Cu-ZSM-5.

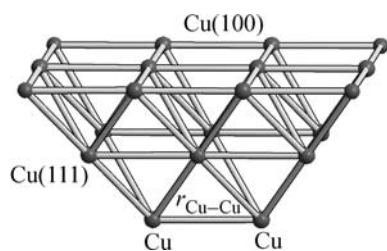
Что касается дианиона  $(N_2O_2)^{2-}$ , то его изоэлектронная структура аналогична стабильной молекуле  $N_2F_2$ , и он существует в солях  $Na_2N_2O_2$ ,  $Ag_2N_2O_2$  и  $CaN_2O_2$ . Стабильный поверхностный дианион  $(N_2O_2)^{2-}$  охарактеризован в ИК спектрах при адсорбции NO на MgO [ 9 ]. Квантовохимические DFT исследования хемосорбированных форм  $(N_2O_2)^{\delta-}$  на Cu-содержащих активных центрах показали [ 8, 10, 11 ], что наиболее прочная стабилизация *цис*-димера  $(ONNO)^{\delta-}$  осуществляется через O-координацию. Это хорошо соответствует кристаллографическим данным [ 12 ] о том, что комплекс платины  $(Ph_3P)_2Pt(O_2N_2)$  имеет лиганд *цис*-ONNO, который координирован к платине через атомы кислорода и образует циклическую структуру с относительно короткой связью N—N ( $1,2-1,3 \text{ \AA}$ ).

В данной работе для квантовохимического расчета электронной структуры молекулярных кластеров  $Cu_{20}$  и  $Cu_{16}$ , моделирующих "идеальную" и "дефектную" поверхности металлической меди Cu(100), мы использовали метод функционала плотности. Проведены теоретические исследования возможности формирования *хемосорбированной* формы *цис*-димера (ON—NO), характеризующей прочной связью N—N и координацией с поверхностью металла через атомы O. Рассчитаны энергетические характеристики деструкции  $(O_{ad}N-NO_{ad})$  в продукты низкотемпературного восстановления  $N_2$  и  $N_2O$ . На основе сравнения рассчитанных энергетических профилей для процессов диссоциативной адсорбции NO и деструкции хемосорбированного димера (ON—NO) предложена интерпретация механизма разрыва связи N—O на металлической поверхности с очень низкой энергией активации.

#### МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО КЛАСТЕРА И МЕТОД РАСЧЕТА

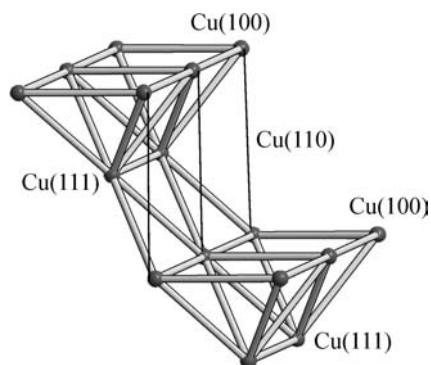
Все квантовохимические расчеты в данной работе проводили с помощью комплекса программ GAUSSIAN-92/DFT [ 13 ] с использованием эффективного потенциала (LANL2) для внутренних оболочек атомов Cu и расширенного базиса double- $\xi$  (DZ) для валентных орбиталей 3d, 4s, 4p [ 14 ]. Для атомов кислорода и азота использован double- $\xi$  базис 6-31G. Метод функционала плотности [ 15 ] является одним из методов, который особенно эффективен для систем с высокой степенью электронной корреляции, что характерно для металлических систем. В расчетах использован гибридный обменный функционал Бекке [ 16 ] и корреляционный функционал Ли—Янга—Парра [ 17 ]. Все расчеты проведены для замкнутых электронных оболочек ( $S = 0$ ). Заряды атомов рассчитывали на основе анализа электронной плотности по Малликену.

Для исследования химических процессов на поверхности твердого тела в настоящее время используют две различные теоретические модели. Одни модели являются *ограниченными* или кластерными (cluster model), когда поверхность твердого тела моделируется конечным числом атомов, находящихся в позициях кристаллической решетки [ 18, 21—24 ]. Другие модели (slab model) включают периодические условия кристаллической структуры и являются *неограниченными* [ 3, 19, 20 ]. Исторически металлические кластеры являются наиболее популярным подходом в моделировании поверхности, что обосновано идеей о локальном характере поверхностных явлений. Характерным недостатком кластерной модели металлической решетки является эффект концевых атомов. Его полностью удастся избежать в модели с периодическими гранич-



*Рис. 1.* Рассчитанный методом B3LYP/LANL2DZ кластер  $\text{Cu}_{20}$  как модель "идеальной" поверхности  $\text{Cu}(100)$  гранецентрированной решетки меди.

$\text{Cu}_{20}$  — трехслойный кластер (симметрия  $C_{2v}$ ) с двенадцатью атомами меди в первом (поверхностном) слое, шестью во втором и двумя в третьем слое



*Рис. 2.* Рассчитанный методом B3LYP/LANL2DZ кластер  $\text{Cu}_{16}$  как модель "дефектной" поверхности  $\text{Cu}(100)$  гранецентрированной решетки меди.

В рамках кластера  $\text{Cu}_{16}$  она сформирована двумя горизонтальными гранями-террасами  $\text{Cu}(100)$  и вертикальной гранью  $\text{Cu}(110)$ , обозначенной тонкими сплошными линиями. Боковые грани кластера соответствуют  $\text{Cu}(111)$

ными условиями, а в случае кластерной модели его стараются свести к минимуму за счет увеличения размера кластера. В настоящее время квантовохимические кластерные расчеты поверхностных явлений на металлах стали более плодотворными [ 8, 10, 18, 21—24 ] в связи с использованием теории функционала плотности (DFT), которая наиболее полно учитывает электронную корреляцию.

В данной работе "идеальную" поверхность гранецентрированной решетки с гранью  $\text{Cu}(100)$  моделировали трехслойным кластером  $\text{Cu}_{20}$  (симметрия  $C_{2v}$ ) с двенадцатью атомами меди в первом (поверхностном) слое, шестью — во втором и двумя атомами — в третьем слое (рис. 1). Для моделирования "дефектной" поверхности  $\text{Cu}(100)$  со ступенькой и террасами нами использован кластер  $\text{Cu}_{16}$  (рис. 2). Расчеты кластеров проводили с оптимизацией положения атомов меди в решетке, так как учет релаксации атомов в кластере приводит к существенно лучшим результатам расчета по адсорбции [ 24 ]. Оптимизированные значения параметров решетки для  $\text{Cu}_{20}$  и  $\text{Cu}_{16}$  составили  $a_0 = 3,59 \text{ \AA}$  ( $r(\text{Cu—Cu}) = 2,54 \text{ \AA}$ ) и  $a_0 = 3,52 \text{ \AA}$  ( $r(\text{Cu—Cu}) = 2,49 \text{ \AA}$ ) соответственно, что хорошо соответствует экспериментальному значению  $a_0 = 3,60 \text{ \AA}$  ( $r(\text{Cu—Cu}) = 2,55 \text{ \AA}$ ). При расчете взаимодействия NO с  $\text{Cu}_{20}$  и  $\text{Cu}_{16}$  расстояния  $r(\text{Cu—Cu})$  оставались фиксированными, т.е. релаксацию параметра решетки при хемосорбции не учитывали.

#### МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ДИССОЦИАТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ NO НА Cu

После обнаружения прямого разложения NO [ 25 ], а также после открытия селективного каталитического восстановления NO углеводородами [ 26 ] на цеолитах Cu-ZSM-5 резко возрос интерес к каталитическим формам активации адсорбированного NO (см. обзорные работы [ 1, 27 ] и ссылки в них).

Согласно экспериментальным данным адсорбция NO на кристаллической [ 1 ] и нанесенной [ 2 ] поверхности Cu протекает преимущественно в молекулярной форме, хотя реализация процесса диссоциации связи N—O на поверхности Cu также очевидна, так как поверхностные реакции приводят к образованию продуктов  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  при низких температурах. Взаимодействие NO с поверхностью Cu сильно зависит от температуры и степени покрытия, а механизм диссоциации связи N—O считается очень сложным и до сих пор не выясненным. Детальные экспериментальные исследования позволили авторам [ 2 ] обосновать, что механизм разрыва связи N—O включает предварительное формирование димера  $(\text{NO})_2$ , который является предшественником процесса диссоциации NO:



Т а б л и ц а 1

Результаты квантовохимического DFT расчета адсорбции NO на "идеальной" поверхности Cu(100) металлического кластера Cu<sub>20</sub>

Молекулярная система	Расчет B3LYP/LANL2DZ (6-31G)		
	Характеристика		
	геометрическая, Å	электронная	энергетическая
Кластер Cu <sub>20</sub> (Рис. 1)	$a_0 = 3,59$	—	$E = -3923,68854$ ат. ед.
+ 2NO	$r(\text{Cu—Cu}) = 2,54$		
↓	$r(\text{N—O}) = 1,183$	$q(\text{N}) = +0,16$ $q(\text{O}) = -0,16$	$E = -259,66950$ ат. ед.
Cu <sub>20</sub> —2NO	$h_{\text{N}} = 1,268$	$q(\text{N}) = -0,11$	$E = -4183,39612$ ат. ед.
Молекулярная адсорбция (Рис. 3, а)	$r(\text{N—O}) = 1,263$	$q(\text{O}) = -0,23$	Теплота адсорбции $\Delta H_{\text{M}} = -49,9$ кДж/моль
↓	$h_{\text{N}} = 1,007$	$q(\text{N}) = -0,21$	$E = -4183,26252$ ат. ед.
Переходное состояние (ПС) диссоциации NO (Рис. 3, б)	$h_{\text{O}} = 1,363$	$q(\text{O}) = -0,36$	Энергия активации $E_{\text{a}} = +125,4$ кДж/моль
↓	$r(\text{N—O}) = 2,041$		
Конечное состояние диссоциации NO (Рис. 3, в)	$h_{\text{N}} = 0,336$	$q(\text{N}) = -0,73$	$E = -4183,34608$ ат. ед.
	$h_{\text{O}} = 0,974$	$q(\text{O}) = -0,50$	Теплота адсорбции $\Delta H_{\text{д}} = +15,7$ кДж/моль

Пр и м е ч а н и я.  $a_0$  — параметр кристаллической решетки;  $E$  — полная энергия;  $\Delta H_{\text{M}}$  и  $\Delta H_{\text{д}}$  — теплоты молекулярной и диссоциативной адсорбции. Теплота адсорбции  $\Delta H$  рассчитана в приближении  $\Delta H \approx \Delta E$ . Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.



Энергетическая предпочтительность молекулярной формы адсорбции NO на Cu следует и из наших расчетов. Результаты DFT расчета адсорбции NO на монокристаллической поверхности Cu(100) для кластера Cu<sub>20</sub> представлены на рис. 3, а также в табл. 1. В своих расчетах мы основывались на результатах исследований [21, 23], что наиболее прочная молекулярная и атомарная адсорбция реализуется на 4-атомных поверхностных позициях (four-fold hollow site) грани Cu(100). Рассчитанная теплота мономолекулярной адсорбции составляет  $\Delta H_{\text{M}} = -49,9$  кДж/моль, тогда как диссоциативная адсорбция NO энергетически невыгодна  $\Delta H_{\text{д}} = +15,7$  кДж/моль и процесс диссоциации требует высокой энергии активации  $E_{\text{a}} = +125,4$  кДж/моль. Отметим, что полученные результаты в кластерной модели Cu<sub>20</sub> хорошо соответствуют результатам DFT расчета энергии активации диссоциации NO на Cu(111) в неограниченной модели с периодическими граничными условиями:  $E_{\text{a}} = +115,8$  кДж/моль [19].

Таким образом, результаты расчета хорошо отражают экспериментальные данные, что на монокристаллической меди адсорбция NO протекает с образованием молекулярной формы без диссоциации на атомы N и O [1]. Отметим, что адсорбция NO происходит через координацию атома N с поверхностью (см. рис. 3, а) и характеризуется существенным переносом электрона-

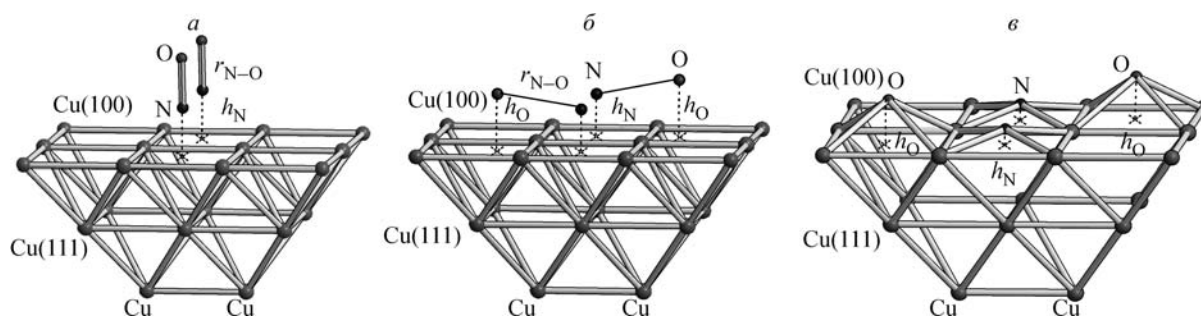


Рис. 3. Рассчитанные методом B3LYP/LANL2DZ(6-31G) структуры молекулярной адсорбции (а), переходного (б) и конечного (в) состояний диссоциативной адсорбции двух молекул NO на кластере  $\text{Cu}_{20}$  в 4-атомных позициях грани Cu(100). Значения геометрических параметров приведены в табл. 1

ной плотности на молекулу ( $\Delta q = -0,35e$ ). Рассчитанное значение теплоты адсорбции  $\Delta H_{\text{м}} = -49,9$  кДж/моль сравнимо с результатами DFT расчета адсорбции NO на Ag(111):  $\Delta H_{\text{м}} = -45,3 \div -65,6$  кДж/моль [20]. Это подтверждает аналогию химического поведения NO на поверхности Cu и Ag при низких температурах, характерной особенностью которого является формирование молекулярного димера  $(\text{NO})_2$  [1, 2].

#### ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО ДИМЕРА (ON—NO)

Наиболее часто предполагаемая структура димера на поверхности металлов включает две молекулы NO, хемосорбированные через атомы N (см. [1] и ссылки в ней). В такой *цис*-структуре димера с симметрией  $C_2$ , атомы кислорода направлены от поверхности металла в газовую фазу. В то же время все известные квантовохимические исследования показывают [8, 10, 11], что на Cu-содержащих одноатомных моделях наиболее прочная стабилизация *цис*-димера ONNO осуществляется через координацию атомов O димера к металлу в соответствии с экспериментальными данными для комплекса платины  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}_2\text{N}_2)$  [12].

Механизм формирования димера  $(\text{NO})_2$  на кристаллической Pt [3] и Cu [19] детально исследован в рамках DFT метода и неограниченной модели поверхности металла с периодическими граничными условиями. В работе [3] исследована возможность стабилизации адсорбированного *цис*-димера  $(\text{ONNO})_{\text{ад}}$  через N-координацию с поверхностью различных граней металлической Pt. Показано, что на идеальной грани Pt(111) образование *цис*-димера через N-координацию не происходит. Оптимизация геометрии такого димера приводит к двум молекулам NO, хемосорбированным на соседних 3-атомных позициях "гексагональной" поверхности Pt(111). Рассчитанная энергия хемосорбции двух NO составляет  $\sim 145$  кДж. Авторам все же удалось обнаружить слабую стабилизацию N-координированного *цис*-димера (связь N—N  $\sim 1,9$  Å) на выступах поверхности Pt(211). Однако последующее превращение такого димера



требует существенной перестройки структуры димера, чтобы реализовать координацию атома O димера с поверхностью Pt. Рассчитанная энергия активации такой деструкции *цис*-димера составляет существенную величину  $E_{\text{а}} = 115,8$  кДж/моль, что, по мнению авторов [3], делает невозможным процесс протекания реакции (5) при низких температурах. Ведь экспериментальная энергия активации деструкции поверхностного димера составляет очень малую величину  $E_{\text{а}} = 7,3$  кДж/моль [4]. Это согласуется с нашими представлениями о том, что физически адсорбированный димер  $(\text{N}_2\text{O}_2)$ , координированный с поверхностью через атомы N, характеризуется очень слабой связью N—N ( $r(\text{N—N}) \sim 2,0$  Å) и не является активным в реакции восстановления до  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ .

В связи с этим можно предположить, что реальным предшественником в реакции низкотемпературного восстановления NO на металлах является формирование на поверхности хемосорбированной формы *цис*-димера  $(\text{ON—NO})^{\delta-}$ . Согласно теоретическим расчетам [8, 10, 11] и

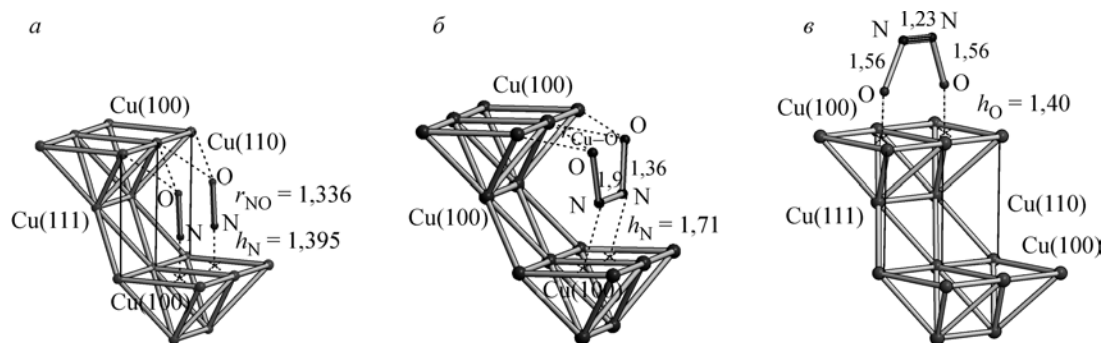


Рис. 4. Рассчитанная модель молекулярной адсорбции NO в 4-атомных позициях на нижней террасе Cu(100) кластера  $\text{Cu}_{16}$  — а, DFT-рассчитанная структура переходного состояния для формирования хемосорбированной формы димера  $(\text{ON}-\text{NO})^{\delta-}$  через O-координацию с атомами меди на верхней террасе Cu(100) — б, DFT-рассчитанная структура *цис*-димера  $\text{O}_{\text{ad}}\text{N}-\text{NO}_{\text{ad}}$ , стабилизированная на верхней террасе Cu(100) кластера  $\text{Cu}_{16}$  — в. Все значения геометрических параметров приведены в Å (см. табл. 2)

экспериментальным данным [ 9, 12 ], стабилизация реакционно-способного димера  $(\text{ON}-\text{NO})^{\delta-}$  на поверхности должна осуществляться через координацию его O-атомов, а структура такого димера должна характеризоваться существенно короткой связью N—N ( $r(\text{N}-\text{N}) \sim 1,3 \text{ \AA}$ ).

Возможность образования такого *цис*-димера  $(\text{ON}-\text{NO})$ , реакционно-способного к низкотемпературному образованию  $\text{N}_2\text{O}$  на Pt, впервые была продемонстрирована в работе [ 3 ]. Методом DFT в рамках неограниченной модели поверхности металлической Pt показано, что на террасе Pt(111) около ступеньки поверхности Pt(211) две молекулы NO адсорбируются на соседних 3-атомных поверхностных позициях с большей энергией хемосорбции, чем на "идеальной" Pt(111). Одна из молекул NO, при адсорбции через атом N на террасе, может эффективно взаимодействовать через свой атом O с атомами Pt ступеньки, образуя связь Pt— $\text{O}_{\text{ad}}$ . В результате DFT расчетов авторы установили структуру *хемосорбированного* димера  $\text{ON}-\text{NO}_{\text{ad}}$  с существенно прочной связью N—N ( $r(\text{N}-\text{N}) = 1,332 \text{ \AA}$ , см. рис. 4 в [ 3 ]) и высокой реакционной способностью к диссоциации связи N— $\text{O}_{\text{ad}}$ . Рассчитанная энергия активации деструкции димера  $\text{ON}-\text{NO}_{\text{ad}}$  с разрывом связи N— $\text{O}_{\text{ad}}$  и образованием  $\text{N}_2\text{O}$  составляет всего 30,9 кДж.

Анализируя полученные в работе [ 3 ] результаты, отметим, что рассчитанная энергия хемосорбции  $\sim 108$  кДж для димера  $\text{ON}-\text{NO}_{\text{ad}}$  оказалась меньше, чем энергия хемосорбции двух NO ( $\sim 145$  кДж). Учитывая, что процесс димеризации всегда связан с уменьшением энтропии, можно заключить, что предложенный в [ 3 ] эндотермический процесс формирования димера  $\text{ON}-\text{NO}_{\text{ad}}$  не может протекать самопроизвольно. Это приводит нас к пониманию того, что формирование более энергетически стабильного *хемосорбированного* димера  $\text{O}_{\text{ad}}\text{N}-\text{NO}_{\text{ad}}$  должно быть связано с возможностью O-координации обеих молекул NO при адсорбции через атомы N на террасе. Именно такая модель молекулярной адсорбции двух NO на нижней террасе Cu(100) около поверхностной ступеньки с гранью Cu(110) кластера  $\text{Cu}_{16}$  и представлена на рис. 4, а.

**1. Формирование, структура и декомпозиция поверхностного димера  $\text{O}_{\text{ad}}\text{N}-\text{NO}_{\text{ad}}$  на металлическом кластере  $\text{Cu}_{16}$ .** Результаты расчета в кластерной модели  $\text{Cu}_{16}$  (табл. 2) показывают, что энергия хемосорбции двух NO на нижней террасе Cu(100) существенно больше ( $\Delta H_{\text{м}} = -139,1$  кДж), чем на "идеальной" Cu(100) ( $\Delta H_{\text{м}} = -99,8$  кДж). Это соответствует результатам расчета адсорбции NO на Pt(111) в рамках неограниченной модели металлической поверхности [ 3 ]. Из сравнения рассчитанных характеристик молекулярной адсорбции NO на "идеальной" Cu(100) и на нижней террасе Cu(100) (см. табл. 1, 2) видно, что при адсорбции на террасе происходит существенно большая активация NO: равновесное расстояние N—O увеличивается от 1,263 до 1,336 Å; перенос электронной плотности на две адсорбированные молекулы NO увеличивается от 0,69 до 1,0 е. Из этих результатов можно заключить, что молекулярная адсорбция NO на нижней террасе Cu(100) создает предпосылки для формирования анионной

Результаты квантовохимического DFT расчета адсорбции двух молекул NO и формирования димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  на "дефектной" поверхности Cu(100) металлического кластера  $Cu_{16}$

Молекулярная система	Расчет B3LYP/LANL2DZ (6-31G)		
	Характеристика		
	геометрическая, Å	электронная	энергетическая
Кластер $Cu_{16}$ (Рис. 2)	$a_0 = 3,52$	–	$E = -3138,86015$ ат. ед.
+ 2NO	$r(Cu-Cu) = 2,49$		
⇓	$r(N-O) = 1,183$	$q(N) = +0,16$ $q(O) = -0,16$	$E = -259,66950$ ат. ед.
$Cu_{16}-2NO$ Молекулярная адсорбция (Рис. 4, а)	$h_N = 1,395$ $r(N-O) = 1,336$	$q(N) = -0,127$ $q(O) = -0,373$	$E = -3398,58264$ ат. ед. Теплота адсорбции $\Delta H_M = -139,1$ кДж
⇓ ПС Формирования димера (Рис. 4, б)	$h_N = 1,713$ $r(N-N) = 1,910$ $r(N-O) = 1,363$ $r(Cu-O) = 2,07 \div 2,17$	$q(N) = -0,067$ $q(O) = -0,421$	$E = -3398,56030$ ат. ед. Энергия активации $E_a = +58,6$ кДж
⇓ $Cu_{16}-O_2N_2$ (Рис. 4, в)	$h_O = 1,402$ $r(N-O) = 1,555$ $r(N-N) = 1,229$ $r(Cu-O) = 2,22$	$q(N) = +0,083$ $q(O) = -0,446$	$E = -3398,61907$ ат. ед. Теплота формирования димера $\Delta H_{дим} = -95,6$ кДж

П р и м е ч а н и я.  $a_0$  – параметр кристаллической решетки;  $E$  — полная энергия. Теплота  $\Delta H$  рассчитана в приближении  $\Delta H \approx \Delta E$ .

формы димера  $(ON-NO)^{\delta-}$  и возможность его стабилизации через O-координацию с атомами меди на верхней террасе Cu(100), как это показано на рис. 4, а. Согласно результатам нашего расчета (см. табл. 2), энергия активации формирования *цис*-димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  относительно молекулярной адсорбции двух NO составляет  $E_a = +58,6$  кДж. Структура переходного состояния для процесса перехода от двух N-координированных молекул NO к *цис*-димеру с O-координацией на Cu(100) приведена на рис. 4, б. Из квантовохимического анализа следует, что **в переходном состоянии (см. рис. 4, б) формируется связь N—N между адсорбированными молекулами NO за счет сильного электронно-акцепторного характера взаимодействия кислорода с атомами металла на "дефектной" поверхности металла.** Оптимизированные значения длин связей Cu—O в переходном состоянии составляют  $2,07 \div 2,17$  Å (см. табл. 2).

Последующая стабилизация адсорбционной связи Cu— $O_{ad}$  на поверхности верхней террасы Cu(100) и приводит к образованию устойчивой формы *цис*-димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$ , которая представлена на рис. 4, в. **Рассчитанная энергия хемосорбции димера больше энергии хемосорбции двух молекул NO на 95,6 кДж, что указывает на термодинамическую возможность самопроизвольного формирования димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  на "дефектной" поверхности Cu(100).**

Характерной особенностью электронной структуры хемосорбированного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  является наличие прочной связи N—N ( $\approx 1,23$  Å) и избыточной электронной плотности  $\Delta q \approx -0,7$  e (см. табл. 2). Все это находится в соответствии с электронной структурой реакционно-способных анионных форм  $(N_2O_2)^-$  и  $(N_2O_2)^{2-}$ , которые могут быть предшественниками в процессе разрыва связи N—O и активными в реакции восстановления до  $N_2$  или  $N_2O$ . Как пока-



Т а б л и ц а 3

Результаты квантовохимического DFT расчета стабилизации димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  и его деструкции в продукты низкотемпературного восстановления на поверхности Cu(100) металлического кластера  $Cu_{16}$ :  $Cu_{16}-O_2N_2 \rightarrow Cu_{16}-2O + N_2 \uparrow$

Молекулярная система	Расчет B3LYP/ LANL2DZ (6-31G)		
	Характеристика		
	геометрическая, Å	электронные	энергетическая
$Cu_{16}-O_2N_2$ (Рис. 5, а)	$h_O = 1,402$ $r(N-O) = 1,555$ $r(N-N) = 1,229$ $r(Cu-O) = 2,22$	$q(N) = +0,083$ $q(O) = -0,446$	$E = -3398,61907$ ат. ед.
↓ Переходное состояние $Cu_{16}-2O-N_2$ (Рис. 5, б)	$h_O = 1,292$ $r(N-O) = 1,690$ $r(N-N) = 1,194$	$q(N) = +0,06$ $q(O) = -0,43$	$E = -3398,61549$ ат. ед. Энергия активации деструкции димера $E_a = +9,4$ кДж
↓ $Cu_{16}-2O$ + $N_2$ (Рис. 5, в)	$h_O = 0,987$  $r(N-N) = 1,118$	$q(O) = -0,51$  $q(N1) = 0$ $q(N2) = 0$	$E = -3289,20647$ ат. ед.  $E = -109,47104$ ат. ед. Теплота реакции* $Cu_{16}-O_2N_2 \rightarrow Cu_{16}-2O + N_2$ $\Delta_r H = -153,4$ кДж

\* Теплота реакции деструкции димера  $\Delta_r H$  рассчитана в приближении  $\Delta_r H \approx \Delta_r E = E(Cu_{16}-2O) + E(N_2) - E(Cu_{16}-O_2N_2)$ .

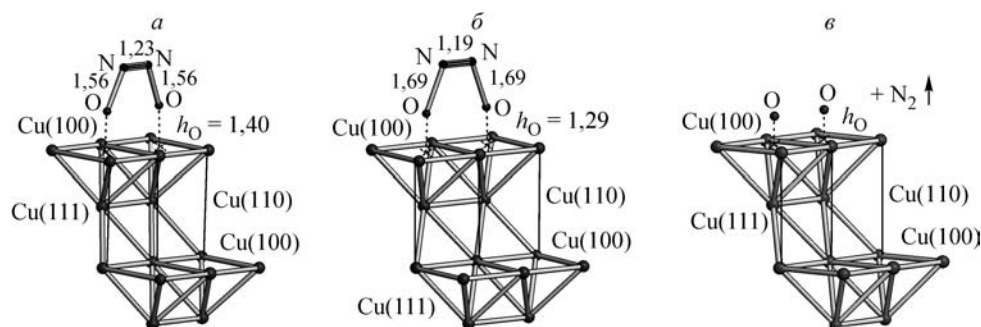
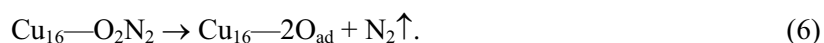


Рис. 5. DFT-рассчитанная структура *цис*-димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$ , стабилизированная на верхней террасе Cu(100) кластера  $Cu_{16}$  — а и переходного состояния — б его деструкции с образованием  $N_2$  и адсорбированного кислорода — в. Все значения геометрических параметров приведены в Å (см. табл. 3)

зано в [ 8 ], рассчитанный энергетический профиль реакции адсорбции и декомпозиции димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  на модельном активном центре цеолита Cu-ZSM-5 указывает на возможность низкотемпературного процесса селективного окисления NO с низкой энергией активации.

В табл. 3 и на рис. 5 приведены результаты квантовохимического DFT расчета электронной и геометрической структуры димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$ , а также энергетические характеристики его деструкции в продукт восстановления до  $N_2$  на поверхности Cu(100) металлического кластера  $Cu_{16}$ :



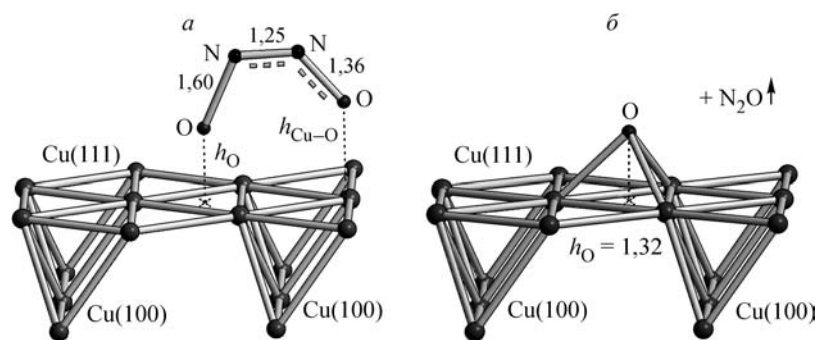
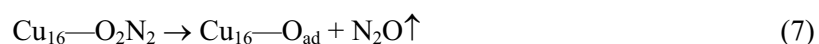


Рис. 6. DFT-рассчитанная структура *цис*-димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  хемосорбированного на кластере  $Cu_{16}$  через O-координацию с поверхностью грани Cu(111) — а и его деструкция с образованием  $N_2O$  и адсорбированного кислорода — б. Структуру переходного состояния для процесса деструкции  $Cu_{16}-O_2N_2 \rightarrow Cu_{16}-O + N_2O\uparrow$  локализовать не удалось. Все значения геометрических параметров приведены в Å (см. табл. 4)

Наряду с прочной связью N—N ( $r(N-N) \approx 1,23$  Å), хемосорбированный димер  $O_{ad}N-NO_{ad}$  характеризуется существенно ослабленной связью N— $O_{ad}$  ( $r(N-O) \approx 1,5$  Å) и, следовательно, высокой реакционной способностью к диссоциации N—O и к образованию  $N_2$ . Структура рассчитанного переходного состояния приведена на рис. 5, б. Рассчитанная энергия активации реакции (6) составляет очень малую величину  $E_a = 9,4$  кДж, что хорошо соответствует экспериментальным данным о возможности низкотемпературного ( $T \approx 100$  К) восстановлении NO на нанесенных нанокластерах Cu [2] и экспериментальной величине энергии активации  $E_a = 7,3$  кДж/моль для деструкции поверхностного димера  $N_2O_2$  на Ag(111) [4]. Описанные в работе [2] эксперименты по восстановлению молекулярного пучка NO на нанесенной поверхности Cu показали, что продукты восстановления  $N_2$  и  $N_2O$  образуются на разных по времени этапах поверхностного химического процесса: при  $T = 98$  К в первую очередь после адсорбции NO наблюдается образование  $N_2$ , а потом уже  $N_2O$ ; при повышении температуры до 220 К образование  $N_2O$  в газовой фазе наблюдается уже в самом начале адсорбции NO. Это позволяет сделать вывод, что обе реакции прямого разложения NO проходят на *различных* активных поверхностных центрах.

Для подтверждения этих представлений нами проведены расчеты по стабилизации и деструкции димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  на поверхностной грани Cu(111) металлического кластера  $Cu_{16}$  (рис. 6). Две соседние 3-атомные поверхностные позиции (3-fold hollow site) для адсорбции на "гексагональной" Cu(111) являются неэквивалентными из-за наличия или отсутствия под ними атомов второго слоя. В связи с этим на грани (111) реализуется несимметричная структура хемосорбированного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$ . Как следует из результатов нашего расчета (см. табл. 4 и рис. 6, а), равновесные длины связей N— $O_{ad}$  в димере существенно различаются:  $r(O-N1)$  1,36 и  $r(O-N2)$  1,60 Å. Все это создает предпосылки для преимущественного разрыва только одной связи N— $O_{ad}$  при деструкции димера и формирования продукта восстановления  $N_2O$ . Структуру переходного состояния реакции

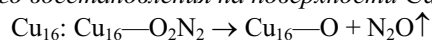


локализовать, к сожалению, не удалось. По нашему мнению, именно малая величина энергии активации не позволяет найти седловую точку на гиперповерхности потенциальной энергии и оптимизировать несимметричную структуру переходного состояния реакции (7).

Тем не менее, на основании полученных результатов расчета можно констатировать, что механизм низкотемпературного восстановления NO до  $N_2O$  на металлической меди реализуется через формирование поверхностного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  и его деструкцию с очень низкой энергией активации. Все это хорошо соответствует экспериментальным данным о низкотемпературном восстановлении NO до  $N_2$  и  $N_2O$  на поверхности металлической меди [1, 2].

Т а б л и ц а 4

Результаты квантовохимического DFT расчета стабилизации димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  и его деструкции в продукты низкотемпературного восстановления на поверхности Cu(111) металлического кластера



Молекулярная система	Расчет B3LYP/ LANL2DZ (6-31G)		
	Характеристика		
	геометрическая, Å	электронная	энергетическая
$Cu_{16}-O_2N_2$ (Рис. 6, а)	$h_O = 1,487$ $r(O1-N1) = 1,603$ $r(N1-N2) = 1,247$ $r(N2-O2) = 1,360$ $r(Cu-O) = 1,996$	$q(O1) = -0,48$ $q(N1) = +0,10$ $q(N2) = +0,11$ $q(O2) = -0,46$	$E = -3398,60229$ ат. ед.
↓ Переходное состояние $Cu_{16}-O-N_2O$ ↓ $Cu_{16}-O$ + $N_2O$ (Рис. 6, б)	ПС не локализовано  $h_O = 1,315$  $r(N-N) = 1,145$ $r(N-O) = 1,226$	ПС не локализовано  $q(O) = -0,50$  $q(N1) = +0,295$ $q(N2) = +0,055$ $q(O) = -0,350$	ПС не локализовано  $E = -3214,04432$ ат. ед.  $E = -184,57580$ ат. ед. Теплота реакции* $Cu_{16}-O_2N_2 \rightarrow Cu_{16}-O + N_2O$ $\Delta_r H = -46,8$ кДж

\* Теплота реакции деструкции димера  $\Delta_r H$  рассчитана в приближении:  $\Delta_r H \approx \Delta_r E = E(Cu_{16}-O) + E(N_2O) - E(Cu_{16}-O_2N_2)$ .

**2. Структура и декомпозиция поверхностного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  на металлическом кластере  $Cu_{20}$ .** Выше нами в рамках кластерной модели  $Cu_{16}$  детально рассмотрен возможный механизм формирования *цис*-димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  на верхней террасе "дефектной" грани Cu(100) после адсорбции двух молекул NO на нижней террасе Cu(100). Для детального исследования электронной структуры хемосорбированного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  и особенностей его деструкции на поверхностной грани Cu(100) мы провели дополнительные расчеты в рамках кластерной модели  $Cu_{20}$  (рис. 7). Две соседние 4-атомные поверхностные позиции для адсорбции на "идеальной" Cu(100) являются эквивалентными, поэтому на поверхности реализуется

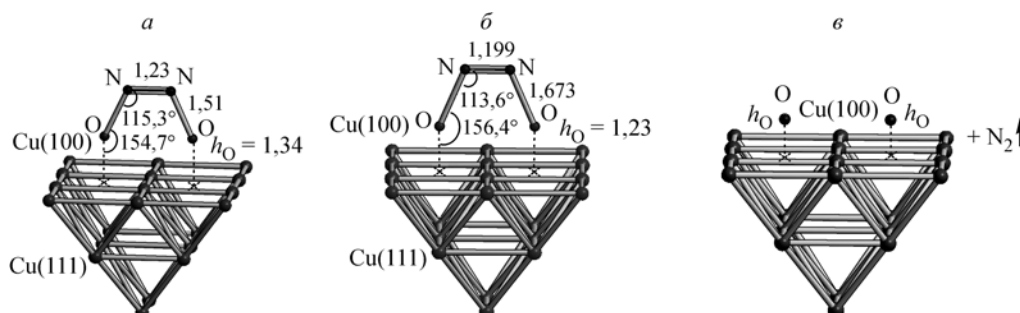


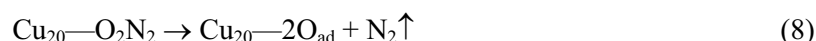
Рис. 7. DFT-рассчитанная структура *цис*-димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  хемосорбированного на кластере  $Cu_{20}$  через O-координацию с поверхностью грани Cu(100) — а и переходного состояния — б его деструкции с образованием молекулярного азота  $N_2$  и адсорбированного кислорода — в. Все значения геометрических параметров приведены в Å и градусах (см. табл. 5)

Результаты квантовохимического DFT расчета хемосорбированного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  и его деструкции в продукты низкотемпературного восстановления на "идеальной" поверхности  $Cu(100)$  кластера  $Cu_{20}$ :  $Cu_{20}-O_2N_2 \rightarrow Cu_{20}-2O + N_2 \uparrow$

Молекулярная система	Расчет B3LYP/ LANL2DZ (6-31G)		
	Характеристика		
	геометрическая, Å	электронная	энергетическая
$Cu_{20}-O_2N_2$ (Рис. 7, а)	$h_O = 1,339$ $r(N-O) = 1,514$ $r(N-N) = 1,243$	$q(N) = +0,10$ $q(O) = -0,46$	$E = -4183,50132$ ат. ед.
↓			
Переходное состояние $Cu_{20}-2O-N_2$ (Рис. 7, б)	$h_O = 1,2345$ $r(N-O) = 1,673$ $r(N-N) = 1,199$	$q(N) = +0,08$ $q(O) = -0,44$	$E = -4183,49941$ ат. ед. Энергия активации деструкции димера $E_a = +5,0$ кДж
↓			
$Cu_{20}-2O$ +	$h_O = 0,885$	$q(O) = -0,525$	$E = -4074,08722$ ат. ед.
$N_2$	$r(N-N) = 1,118$	$q(N) = 0$	$E = -109,47104$ ат. ед.
(Рис. 7, в)			Теплота реакции* $Cu_{20}-O_2N_2 \rightarrow Cu_{20}-2O + N_2$ $\Delta_r H^0 = -149,5$ кДж

\* Теплота реакции деструкции димера  $\Delta_r H^0$  рассчитана в приближении:  $\Delta_r H^0 \approx \Delta_r E = E(Cu_{20}-2O) + E(N_2) - E(Cu_{20}-O_2N_2)$ .

симметричная структура хемосорбированного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$ . Как следует из результатов нашего расчета (см. табл. 5 и рис. 7, а), равновесные длины связей  $N-O_{ad}$  в димере существенно удлинены ( $r(O-N) = 1,51$  Å) при наличии прочной связи  $N-N$  с  $r(N-N) = 1,24$  Å. Все это создает предпосылки для разрыва обеих связей  $N-O_{ad}$  при деструкции димера с формированием продукта восстановления  $N_2$ . Оптимизированная симметричная структура переходного состояния поверхностной реакции



была локализована в рамках DFT расчета и приведена на рис. 7, б. Рассчитанное низкое значение энергии активации (5,0 кДж) реакции (8) хорошо соответствует результатам расчета для кластерной модели  $Cu_{16}$ .

Все это подтверждает корректность используемых нами в квантовохимических расчетах кластерных моделей  $Cu_{20}$  и  $Cu_{16}$  для металлической меди. Отметим также, что проведенные нами кластерные DFT расчеты хорошо соответствуют результатам расчета для систем  $NO/Cu(111)$  и  $NO/Pt(111)$ , рассмотренных в рамках неограниченной модели поверхности металла с периодическими граничными условиями [3, 19].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные в данной работе квантовохимические исследования показывают, что при адсорбции  $NO$  на  $Cu$  стабилизируется только молекулярная форма. Рассчитанная теплота мономолекулярной адсорбции составляет  $\Delta H_m = -49,9$  кДж/моль, тогда как диссоциативная адсорбция  $NO$  энергетически невыгодна ( $\Delta H_d = +15,7$  кДж/моль) и процесс диссоциации требует высокой энергии активации (125,4 кДж/моль). Это хорошо соответствует экспериментальным данным, что адсорбция  $NO$  на кристаллической и нанесенной поверхности  $Cu$  протекает преимущественно в молекулярной форме [1, 2]. Как отмечается в работе [1], из-за отсутствия

возможности диссоциации NO на поверхности Cu механизм поверхностной реакции с разрывом связи N—O и образованием продуктов восстановления N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O при очень низкой энергии активации ( $E_a = 7,3$  кДж/моль [ 4 ]) до сих пор имеет множество вопросов.

На основании анализа многочисленных экспериментальных данных [ 1 ] общепринято, что поверхностный димер (NO)<sub>2</sub> является предшественником в реакции восстановления NO [ 1, 2 ]. Однако в работе [ 3 ] проанализированы экспериментальные данные об образовании димера (NO)<sub>2</sub> на различных металлах и сделан вывод о том, что во всех экспериментах димер (NO)<sub>2</sub> характеризуется как физически адсорбированная форма. Авторами [ 3 ] показано, что физически адсорбированный димер (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), координированный с поверхностью через атомы N, характеризуется очень слабой связью N—N ( $r(\text{N—N}) \sim 2,0$  Å) и не является активным в реакции восстановления до N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O. В то же время, как отмечается в работе [ 1 ], до сих пор нет экспериментальных подтверждений существования высокоактивной, хемосорбированной формы димера (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>δ-</sup>, которая должна характеризоваться сильным упрочнением связывания N—N [ 5, 6 ].

В данной работе нами показано, что механизм формирования хемосорбированного димера на металлической меди включает предварительное взаимодействие двух молекул NO, адсорбированных через атомы N на поверхностных дефектах типа "ступеньки". Связывание N—N между адсорбированными NO формируется за счет электронно-акцепторного взаимодействия атомов кислорода в молекулах NO с атомами металла на "дефектной" поверхности меди. Последующая стабилизация адсорбционной связи Cu—O<sub>ad</sub> на "дефектной" поверхности и приводит к образованию устойчивой формы *цис*-димера O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub>, хемосорбированного через атомы кислорода. Характерной особенностью электронной структуры димера O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub> является наличие прочной связи N—N ( $r(\text{N—N}) \sim 1,3$  Å) и избыточной электронной плотности (ON—NO)<sup>δ-</sup>. Как следует из результатов проведенного нами расчета (см. табл. 3—5), равновесные длины связей N—O<sub>ad</sub> в димере существенно удлиненны ( $r(\text{N—O}) \approx 1,5$  Å). Это создает предпосылки для разрыва связи N—O<sub>ad</sub> при деструкции димера с очень низкой энергией активации ( $E_a = 5—10$  кДж) и объясняет возможность протекания реакции восстановления при очень низких температурах ( $T \approx 100$  K). Рассчитанный в рамках DFT метода энергетический барьер деструкции *цис*-димера O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub> хорошо соответствует экспериментальной величине энергии активации  $E_a = 7,3$  кДж/моль для деструкции поверхностного димера N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на Ag(111) [ 4 ].

Рассмотренный в данной работе механизм поверхностной реакции восстановления NO на Cu хорошо соответствует механизму, предложенному в работе [ 2 ] на основе анализа экспериментальных данных. Авторы [ 2 ], анализируя увеличение концентрации продуктов восстановления N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O на Cu с увеличением температуры при наличии максимума их концентрации при 173 K, пришли к выводу, что продукты поверхностной реакции "могут непосредственно выбрасываться в газовую фазу из переходного состояния деструкции димерного интермедиата". С другой стороны, квантовохимические расчеты показывают, что *стационарное* состояние *цис*-димера O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub> и *переходное* состояние его деструкции находятся на гиперповерхности потенциальной энергии очень близко друг к другу (см. табл. 3 и 5). Это подтверждается близостью рассчитанных структурных параметров ( $\Delta r(\text{N—O}) \approx 0,14—0,16$  Å) и энергетических характеристик ( $\Delta E = 5—10$  кДж) *стационарного* состояния поверхностного димера и *переходного* состояния его деструкции на Cu(100). По нашему мнению, именно эта причина не позволила нам локализовать переходное состояния деструкции димера на Cu(111), т.е. в рамках квантовохимической процедуры поиска стационарных точек на потенциальной гиперповерхности не удалось "различить" два близлежащих состояния. Это позволяет нам говорить о высокой реакционной способности и кинетической нестабильности поверхностного димерного интермедиата O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub>, т.е. предположить, что время существования поверхностной димерной формы так мало, что нельзя зарегистрировать ее взаимодействие с поверхностью металла современными экспериментальными методами.

Такое предположение объясняет регистрацию в наблюдаемых ИК спектрах только *физически адсорбированной* формы димера (NO)<sub>2</sub>, тогда как реакционно-способная *хемосорбированная* форма димера O<sub>ad</sub>N—NO<sub>ad</sub> является кинетически неустойчивой и мгновенно распадается с

очень низкой энергией активации. По определению авторов работы [3], реакционно-способную форму димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  следует рассматривать как поверхностный интермедиат.

Таким образом, в данной работе на основании квантовохимических исследований адсорбции и реакционной способности NO на металлических кластерах  $Cu_{20}$  и  $Cu_{16}$  показано, что механизм образования продуктов восстановления  $N_2$  и  $N_2O$  должен включать формирование на поверхности меди хемосорбированного димера  $O_{ad}N-NO_{ad}$  с существенно прочной связью N—N и высокой реакционной способностью к диссоциации связи N— $O_{ad}$ . Очень низкая рассчитанная энергия активации ( $E_a = 5-10$  кДж) деструкции поверхностного интермедиата  $O_{ad}N-NO_{ad}$  характеризует его кинетическую неустойчивость к мгновенному выбросу продуктов восстановления в газовую фазу и не позволяет идентифицировать его на поверхности металла современными экспериментальными методами исследования. В то же время на поверхности окисла MgO и в индивидуальном комплексе  $(Ph_3P)_2Pt(O_2N_2)$  стабильный димер  $O_{ad}N-NO_{ad}$  экспериментально зафиксирован [9, 12].

Работа выполнена в рамках проекта № Ф25.3/072 Государственного фонда фундаментальных исследований (ДФФД) Министерства образования и науки Украины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown W.A., King D.A. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 12. – P. 2578 – 2595.
2. Haq S., Carew A., Raval R. // J. Catal. – 2004. – **221**, N 1. – P. 204 – 212.
3. Burch R., Daniells S.T., Hu P. // J. Chem. Phys. – 2004. – **121**, N 6. – P. 2737 – 2745.
4. Brown W.A., Gardner P., King D.A. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**, N 18. – P. 7065 – 7074.
5. Snis A., Panas I. // Chem. Phys. – 1997. – **221**. – P. 1 – 10.
6. Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 2. – С. 221 – 227.
7. Максимов Н.Г., Дудченко В.К., Ануфриенко В.Ф. и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 1978. – **14**, № 1. – С. 53 – 58.
8. Zakharov I.I., Ismagilov Z.R., Ruzankin S.Ph. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**, N 7. – P. 3080 – 3089.
9. Curruti L., Modon E., Guglielminotti E., Borello E. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1974. – **7**, N 4. – P. 729.
10. Ramprasad R., Hass K.C., Schneider W.F., Adams J.B. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 35. – P. 6903 – 6913.
11. Zhang Y., Sun Y., Cao A. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem.) – 2003. – **623**. – P. 245 – 251.
12. Bhaduri S., Jonson B.F.G., Pickard A. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1977. – **1977**. – P. 354 – 356.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 92/DFT. – Revision G.2. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 1993.
14. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 270 – 310.
15. Density Functional Theory // NATO ASI Series, Series B: Physics / Eds. E.K.U. Gross, R.M. Drezier. – N. Y.: Plenum Press, 1995.
16. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785 – 797.
18. Захаров И.И., Шаповалова И.Н., Захарова О.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 6. – С. 1064 – 1070.
19. Bogicevic A., Hass K.C. // Surf. Sci. – 2000. – **506**. – P. L237 – L242.
20. Perez-Jigato M., King D.A., Yochimori A. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **300**. – P. 639 – 644.
21. Bernardo C.G.P.M., Gomes J.A.N.F. // J. Mol. Struct. (Theochem.) – 2003. – **629**, N 1. – P. 251 – 261.
22. Spencer M.J.S., Nyberg G.L. // Mol. Simul. – 2004. – **28**, N 8-9. – P. 807 – 825.
23. Karolewski M.A. // Nucl. Instr. Meth. – 2007. – **B254**. – P. 59 – 68.
24. Trubitsyn D.A., Zakharov V.A., Zakharov I.I. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – **270**. – P. 164 – 170.
25. Iwamoto M., Yahiro H., Mine Y., Kagawa S. // Chem. Lett. – 1989. – N 2. – P. 213 – 216.
26. Iwamoto M., Hamada H. // Catal. Today. – 1991. – **10**. – P. 57 – 71.
27. Орлик С.Н. // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – **37**, № 3. – С. 133 – 157.