

PACS numbers: 31.15.eg, 36.40.Jn, 61.46.Bc, 65.80.-g, 68.43.Bc, 71.15.Mb, 73.22.-f

Моделювання процесу взаємодії кисню з поверхнею бінарних нанокластерів платина–кобальт з використанням методи DFT

В. І. Похмурський, С. А. Корній, В. І. Копилець

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79060 Львів, Україна*

На основі використання квантово-хемічної методи функціоналу густини (DFT) в кластерному наближенні змодельовано бінарні нанокластери платина–кобальт та розраховано характеристики їх взаємодії з молекулярним та атомовим киснем. Встановлено залежності розрахованих теплоти адсорбції та енергії активації адсорбції від структури бінарних нанокластерів. Показано, що бінарний нанокластер Pt₃₇Co₁₈, який має зовнішню оболонку з атомів платини, має найменшу теплоту адсорбції молекулярного та атомового кисню, що дозволило зробити висновок про каталітичну стійкість даного нанокластера до окиснення. Одержані результати добре узгоджуються з відомими експериментальними та теоретичними даними, що свідчить про перспективність використання методи функціоналу густини до теоретичного пошуку хемічного складу і структури ефективних бінарних нанокаталізаторів на основі платини для їх використання в каталітичних реакціях на катодах низькотемпературних паливних комірок.

Based on the quantum-chemical method of the density functional theory (DFT) within the cluster approximation, binary platinum–cobalt nanoclusters are simulated, and parameters of their interaction with molecular and atomic oxygen are calculated. As shown, a binary Pt₃₇Co₁₈ nanocluster constructed of platinum-atom outer shell has the lowest adsorption heat of molecular and atomic oxygen. This fact confirms conclusion concerning the catalytic stability of such a nanocluster to oxidation. The results obtained are in a good agreement with known experimental and theoretical data, indicating the perspectives of the density functional theory method for theoretical search of chemical composition and structure of effective binary nanocatalysts with platinum as cathode materials in low-temperature fuel cells.

С использованием квантово-химического метода функционала плотности (DFT) в кластерном приближении смоделированы бинарные нанокластеры платина–кобальт и рассчитаны характеристики их взаимодействия с молекулярным и атомарным кислородом. Установлены зависимости рассчитан-

ных теплоты адсорбции и энергии активации адсорбции от структуры бинарных нанокластеров. Показано, что бинарный нанокластер $Pt_{37}Co_{13}$, который имеет внешнюю оболочку из атомов платины, имеет наименьшую теплоту адсорбции молекулярного и атомарного кислорода, что позволило сделать вывод о каталитической стойкости данного нанокластера к окислению. Полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными и теоретическими данными, что свидетельствует о перспективности использования метода функционала плотности к теоретическому поиску химического состава и структуры эффективных бинарных нанокатализаторов на основе платины для их использования в каталитических реакциях на катодах низкотемпературных топливных элементов.

Ключові слова: реакція віднови кисню, квантово-хемічний підхід, метода DFT, бінарні нанокластери, теплота адсорбції, енергія активації.

(Отримано 17 листопада 2010 р.)

1. ВСТУП

В останні роки для створення каталітичних електрод низькотемпературних паливних комірок перспективним є застосування бінарних нанорозмірних систем типу Pt_nX_m (де X — перехідні метали Cr, Fe, Co, Ni). Такі бінарні наночастинки мають більшу каталітичну активність ніж чисті металічні наночастинки платини [1–3]. Однак, на даний час немає задовільних пояснень механізмів каталітичних процесів за участю бінарних наночастинок через недостатню інформацію про їх атомову структуру та хемію поверхні, що є головним чинником їх активності.

Одним з напрямків дослідження реакції електровідновлення кисню є використання атомово-молекулярних підходів, зокрема метод квантової хемії та молекулярної динаміки [4]. Адекватно побудовані моделі та вдало вибрані методи розрахунку дають можливість врахувати поверхневу структуру та розмір нанокластерів, а також їх хемічний склад, що може суттєво змінювати їх каталітичну активність. Протягом останнього часу виконано розрахунки фізико-хемічних властивостей бінарних нанокластерів на основі платини при їх взаємодії з киснем з використанням як метод квантової хемії, так і методи молекулярної динаміки. Результати цих розрахунків пояснюють підвищення каталітичної активності бінарних нанокластерів зміною координаційного числа атомів платини та різними місцями адсорбції кисню [5], зміною міжатомових віддалей та енергій зв'язку на поверхні при утворенні бінарного нанокластера [6, 7], зміною електронної структури поверхневих атомів нанокластера внаслідок впливу атомів іншої компоненти [8], утворенням оболонкових наноструктур, поверхня яких збагачена атомами платини [9] тощо.

Однак, бінарні нанокластери повинні мати не лише високу ката-

літичну активність та селективність у реакції відновлення кисню, а й високу корозійну стійкість. Тут слід відмітити, що послідовність багатостадійного процесу взаємодії молекулярного кисню з поверхнями нанокластерів включає стадії дисоціації та утворення хемосорбованих атома та йона кисню на поверхні нанокластерів. Ці стадії є лімітованими, тобто визначальними в реакції електровідновлення кисню [10]. Згідно з цим кращі каталітичні властивості буде мати той нанокластер, який менше хемосорбує атомарний та молекулярний кисень. Оскільки, бінарні нанокластери платини містять перехідні метали, на яких адсорбція кисню відбувається необоротно з утворенням міцних хемічних сполук, то важливим є одержання наноструктур такого складу та форми, які взаємодіяли б з атомарним киснем без утворення поверхневих оксидів. Тобто бінарні нанокластери повинні бути стійкі до окиснення та корозійного руйнування.

Тому метою даної роботи було розрахувати теплоту адсорбції молекулярного та атомарного кисню, а також їх енергії активації на поверхнях бінарних нанокластерів платина-кобальт, порівняти одержані результати з мононанокластерами платини і, на основі цього, зробити висновки про стійкість нанокластерів до каталітичного окиснення їх поверхні на основі використання квантово-хемічної методи функціоналу густини (DFT) в кластерному наближенні.

2. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ НАНОКЛАСТЕРІВ ТА МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Моделі нанокластерів платини будували на основі кристалічної ґратниці платини (тип ґратниці — ГЦК, параметер ґратниці — 3,92 Å), використовуючи принцип щільного атомового пакування. З довільних атомових угруповань для ГЦК-структури найбільш щільнопакованою структурою є ікосаедер Pt₅₅, утворений 55 атомами, який будується на основі восьми гранецентрованих ґратниць платини з врахуванням симетрії і максимальної площі поверхні. Вибір даного нанокластера зумовлено двома чинниками: 1) такий розмір відповідає чотирьом координаційним сферам ГЦК-структур; 2) нанокластери такого розміру є найбільш стабільними, як за результатами квантово-хемічних досліджень [11, 12], так і за результатами мас-спектрометричних вимірів [13]. Число найближчих сусідів в ікосаедрі є найбільшим порівняно з іншими структурами, що і є причиною його стабільності.

В загальному випадку при утворенні 55-атомового ікосаедра нанокластера платини з металічного зразка має місце суттєве викривлення геометрії в нанокластері. Тому рівноважну релаксовану геометрію нанокластерів одержували за допомогою методи молеку-

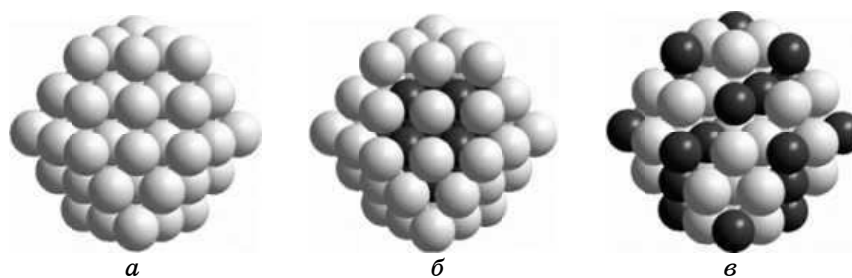


Рис. 1. Структура нанокластерів платини Pt_{55} (а) і бінарних нанокластерів $Pt_{37}Co_{18}$ типу «core-shell» (б) та пропорційного типу (в).

ТАБЛИЦЯ 1. Геометричні характеристики вибраних нанокластерів платини.

	r_{Pt-Pt} , Å	r_{Pt-Co} , Å	r_{Co-Co} , Å
Кристал платини (експеримент [16])	2,77	—	—
Кристал кобальту (експеримент [16])	—	—	2,50
Нанокластер Pt_{55} , ікосаедр	2,52	—	—
Нанокластер $Pt_{37}Co_{18}$, ікосаедр, «core-shell»	2,95	2,61	2,64
Нанокластер $Pt_{37}Co_{18}$, ікосаедр, пропорційна структура	2,81	2,68	2,70

лярної механіки інтегрованого в пакеті HyperChem 8.0 [14]. В результаті розрахунку знайдено стабільні 55-атомові нанокластери платини, міжатомові віддалі r яких наведені в табл. 1.

Розраховані міжатомові віддалі для нанокластера Pt_{55} з оптимізованою геометрією є меншими майже на 10%, ніж в об'ємному кристалі та задовільно співпадають з результатами розрахунків інших авторів [12, 15]. Бінарні нанокластери платини Pt_nCo_m , де $n + m = 55$ одержували заміщенням атомів платини атомами кобальту, як на поверхні, так і в об'ємі нанокластера. Розраховували бінарні нанокластери $Pt_{37}Co_{18}$ двох видів — оболонкової структури («core-shell»), в якій на поверхні зосереджені лише атоми платини, а атоми кобальту складають ядро нанокластера та пропорційної структури, в якій доля поверхневих атомів кобальту складає 50% (рис. 1). Для нанокластера $Pt_{37}Co_{18}$ моделі «core-shell» міжатомові віддалі Pt-Pt на його поверхні дещо збільшуються і становлять 2,95 Å, а для пропорційного моделю — 2,81 Å. Об'ємні віддалі Co-Co теж збільшуються та складають середнє значення міжатомових віддалей об'ємних кристалів для платини та кобальту. Віддаль між поверхневими атомами платини та об'ємними атомами кобальту в моделю «core-shell» складає 2,61 Å, а для пропорційної структури нанокластера $Pt_{37}Co_{18}$ — 2,68 Å. Даний факт можна пояснити також відмінностями в атомових радіусах платини та кобальту ($r_{Pt}/r_{Co} = 1,112$).

Електронна структура оптимізованих нанокластерів розраховувалась з використанням квантово-хімічної програми StoBe 2008 [17] за допомогою методи теорії функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) [18] для обмінно-кореляційного функціоналу B88–LYP і базисного набору дубль- ξ з валентною поляризацією DZVP [19]. Для атомів кисню приймали базисний набір 6-31G^{**}. Релятивістські ефекти не враховували. При розв'язку рівнянь Кона–Шема в методі функціоналу густини приймали наступні валентні стани для елементів, які беруть участь у реакції взаємодії: O($2p^4 2s^2$), Co($3d^7 4s^2$) і Pt($5d^9 6s^1$).

Для адсорбування кисню вибирали на нанокластерах поверхню кристалографічної орієнтації (111), яка містила 6 атомів. Для визначення енергії активації E_A молекулі кисню на поверхні нанокластерів розраховували зміну повної енергії W нанокластерної системи при наближенні молекули до поверхні на момент її дисоціації. Таким чином діставали потенціалні криві взаємодії, на яких мінімуми відповідали основним стабільним енергетичним станам, а максимуми свідчили про перехідні стани. Теплоту адсорбції H визначали різницею між розрахованими повною енергією системи нанокластер-адсорбат і сумою повних енергій нанокластера та адсорбату $H = W_{\text{Pt(PtCo)X}} - (W_{\text{Pt(PtCo)}} + W_X)$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані результати [20–22] квантово-хімічного опису процесу адсорбції молекулі кисню на поверхні платини, який відповідає першій стадії каталітичного електровідновлення кисню, свідчать, в першу чергу, про недисоціативний характер адсорбції молекулі кисню з утворенням хемосорбованого шару на поверхні. Тому в даній роботі виконували розрахунки взаємодії молекулі кисню з поверхнею вибраних нанокластерів до моменту утворення стабільного енергетичного стану молекулі в різних адсорбційних положеннях поверхні (111) нанокластерів. Молекула кисню може адсорбуватися перпендикулярно до даної поверхні (можливі положення — надатомове, місткове, трицентрове) або паралельно (можливі положення — над лінією зв'язку Pt–Pt (двоцентрове) та перпендикулярно до лінії зв'язку Pt–Pt (чотирицентрове) (рис. 2, а). Дані адсорбційні положення розглядають в літературі, як найбільш енергетично вигідні. Розраховували енергії активації адсорбції та теплоти адсорбції молекулі кисню в даних положеннях, а також геометричні параметри (довжину зв'язку в молекулі кисню та її віддаль до поверхні). Початкова віддаль в молекулі кисню приймалась рівною 1,21 Å.

Результати розрахунку активаційних бар'єрів на вибраних нанокластерах свідчать (рис. 2, б), що найнижчий бар'єр спостерігається на поверхні нанокластера Pt₃₇Co₁₈ пропорційної структури у

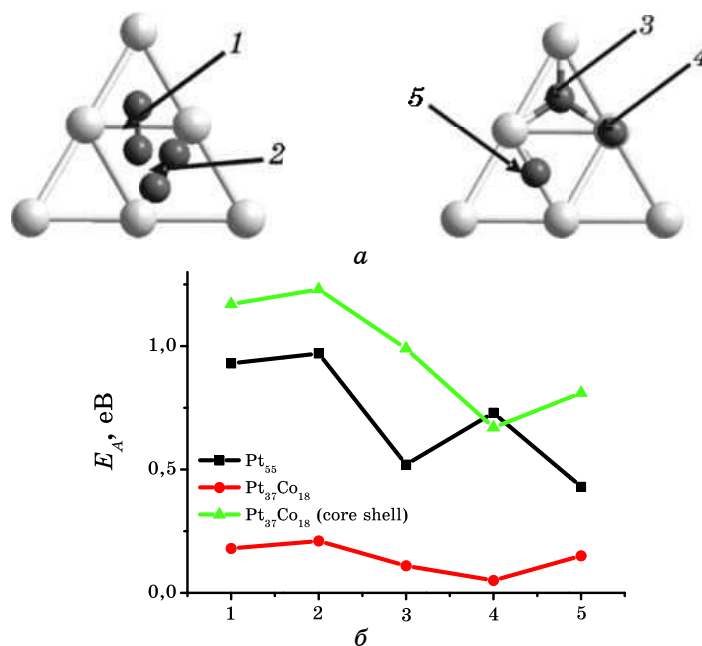


Рис. 2. Місця адсорбції (а) та розраховані енергії активації адсорбції (б) молекулі кисню на поверхні (111) нанокластерів платини: 1 — чотирицентрове; 2 — двоцентрове; 3 — трицентрове; 4 — надатомове; 5 — місткове.

всіх положеннях адсорбції молекулі кисню. Тобто наявність атомів кобальту на поверхні нанокластера суттєво знижує активаційні бар'єри адсорбції молекулі кисню, що свідчить про більшу реакційну здатність поверхні нанокластера з наявністю зв'язків Pt–Co. На поверхні нанокластера $Pt_{37}Co_{18}$ структури «core–shell» енергія активації є найбільшою, що особливо помітно для двоцентрових та чотирицентрових положень. На нанокластері Pt_{55} спостерігаються проміжні дані.

Розраховані дані щодо теплоти адсорбції та геометричних параметрів наведено в табл. 2. Слід відмітити, що при наближенні молекулі кисню до поверхні нанокластерів у перпендикулярному положенні майже не відбувається розтягнення зв'язку O–O, в той же час при паралельній адсорбції O_2 довжина зв'язку збільшується на 10–15% залежно від структури нанокластера. Найбільш помітно змінюється довжина зв'язку O–O під час адсорбції на поверхні нанокластера $Pt_{37}Co_{18}$ пропорційної структури, що можна трактувати як адсорбційний стан, що передуює дисоціації. Суттєво розтягується зв'язок в молекулі кисню також при її адсорбції в чотирицентрових міжвузлових положеннях на нанокластері $Pt_{37}Co_{18}$ структури «core–shell» (на 14%), в той же час на двоцентрових місткових по-

ложеннях віддаль O–O майже не міняється. Очевидно тут має місце вплив атомів кобальту підповерхневого шару нанокластера, які розміщені строго під трицентровими положеннями поверхні.

Важливим параметром, який характеризує адсорбційну здатність поверхні є теплота адсорбції. Розраховані значення теплоти адсорбції на поверхні вибраних нанокластерів дають змогу також оцінити найбільш енергетично вигідні місця адсорбції. Як і слід було очікувати, перпендикулярна адсорбція молекулі кисню має незначну теплоту адсорбції (до 0,10 еВ), що говорить про нестабільність таких структур на поверхні нанокластерів. Найбільшу теплоту адсорбції молекулярного кисню мають двоцентрові та чотирицентрові положення на поверхні нанокластера Pt₃₇Co₁₈ пропорційної структури (–1,08 еВ та –1,16 еВ відповідно). Теплоти адсорбції на нанокластерах Pt₅₅ та Pt₃₇Co₁₈ структури («core–shell») відрізняються незначно (–0,54 еВ та –0,51 еВ відповідно для чотирицентрових положень і –0,63 еВ та 0,59 еВ для двоцентрових). Такі результати вказують на те, що визначальний вплив на адсорбцію молекулі кисню на даних нанокластерах мають атоми поверхневого шару нанокластерів. Підповерхневі атоми платини та кобальту майже не впливають на значення теплоти адсорбції в цих положеннях.

Як вже було сказано, стадія процесу каталітичного відновлення кисню на електродах паливних комірок, яка передбачає дисоціацію поверхневого молекулярного аніона кисню на атом і однозарядний йон кисню в певній мірі визначається міцністю зв'язку атома кисню з поверхневими атомами нанокатализатора. Тому було виконано розрахунки теплоти адсорбції атома кисню на вибраних нанокластерах платини. Експериментальні та теоретичні результати щодо значення теплоти адсорбції на поверхні (111) платини мають досить широкий розкид (від –2,16 до –5,20 еВ) [8, 9, 20], що очевидно залежить від методики експерименту, метод теоретичних досліджень, а також розміру та структури поверхні нанокластерів під час виконання розрахунків. Характеристики адсорбції атома кисню розраховували в трьох можливих положення поверхні (111) нанокластера — надатомовому, містковому та трикоординатному, а також для нанокластера Pt₃₇Co₁₈ пропорційної структури атом кисню адсорбувався як на поверхневих атомах платини, так і на атомах кобальту, враховуючи локальність адсорбційної взаємодії. Основні результати розрахунку взаємодії атома кисню з нанокластерами платини наведено в табл. 3.

Аналізою значень теплоти адсорбції атома O на вибраних нанокластерах встановлено, що надатомові положення кисню є енергетично не вигідними. Тому адсорбція кисню проходить переважно у вузлових і місткових положеннях нанокластерів. Цей факт підтверджується результатами інших розрахунків [23]. На всіх нанокластерах атом O має найбільшу теплоту адсорбції в міжвузлових положеннях.

ТАБЛИЦЯ 2. Розраховані теплоти адсорбції (H), віддалі (D) молекули кисню до поверхні нанокластерів та довжини зв'язку O–O (d) для різних адсорбційних положень.

Тип нанокластера	Перпендикулярна орієнтація O ₂						Паралельна орієнтація O ₂					
	надатомове		місткове		3-центрове		2-центрове			4-центрове		
	$D, \text{Å}$	$-H, \text{eV}$	$D, \text{Å}$	$-H, \text{eV}$	$D, \text{Å}$	$-H, \text{eV}$	$d, \text{Å}$	$D, \text{Å}$	$-H, \text{eV}$	$d, \text{Å}$	$D, \text{Å}$	$-H, \text{eV}$
Pt ₅₅	2,42	0,03	2,35	0,06	2,28	0,09	1,24	2,03	0,63	1,30	1,98	0,54
Pt ₃₇ Co ₁₈ (пропорційна структура)	2,46	0,02	2,38	0,08	2,30	0,11	1,27	1,99	1,08	1,39	1,90	1,16
Pt ₃₇ Co ₁₈ (структура «core-shell»)	2,43	0,03	2,33	0,07	2,28	0,09	1,26	2,05	0,59	1,37	1,96	0,51

ТАБЛИЦЯ 3. Розраховані теплоти адсорбції (H) та віддалі (D_{Me}) атома кисню до поверхні нанокластерів Pt₅₅, Pt₃₇Co₁₈ (структура «core-shell») та Pt₃₇Co₁₈ (пропорційна модель).

	Місця адсорбції										
	надатомове				місткове				міжвузлове		
	D_{Pt} , Å	D_{Co} , Å	$-H_{(Pt)}$, eВ	$-H_{(Co)}$, eВ	D_{Pt} , Å	D_{Co} , Å	$-H_{(Pt-Pt)}$, eВ	$-H_{(Pt-Co)}$, eВ	D_{Me} , Å	$-H_1^*$, eВ	$-H_2^*$, eВ
Pt ₅₅	1,97	—	2,38	—	2,03	—	3,13	—	2,13	3,67	—
Pt ₃₇ Co ₁₈ (структура «core-shell»)	1,95	—	2,31	—	2,11	—	3,01	—	2,21	3,38	—
Pt ₃₇ Co ₁₈ (пропорційна структура)	1,79	1,68	2,67	2,83	1,98	2,01	3,02	3,78	1,89 1,92	4,34	4,65

Примітка: *тут H_1 — теплота адсорбції у міжвузлях Pt-Co-Pt; H_2 — теплота адсорбції у міжвузлях Co-Pt-Co.

Теплота адсорбції атома кисню зростає в ряді $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ (структура «core-shell») < Pt_{55} < $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ (пропорційна структура), що дозволяє зробити висновок про сильне зв'язування атома кисню з поверхнею нанокластера, на якій присутні атоми кобальту.

Виконуючи молекулярно-орбітальну аналізу особливостей зв'язку атома кисню з поверхневими атомами платини міжвузлового трикоординатного положення нанокластера $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ структури «core-shell», було встановлено, що атом кобальту, розташований нижче цього положення в підповерхневому шарі в центрі, своєю $d_{x^2-y^2}$ атомовою орбіталлю легко зв'язується з p -орбіталлю утвореного аніона кисню завдяки своїм співмірним розмірам, після чого створюються сприятливі енергетичні умови для перетікання електронного заряду на кисень. Для нанокластера $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ пропорційної структури цього не спостерігалось.

Виходячи з одержаних розрахункових даних встановлено, що енергія активації адсорбції O_2 на поверхні бінарного нанокластера $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ структури «core-shell» є вищою майже для всіх адсорбційних положень в порівнянні із чистим Pt_{55} та бінарним нанокластером $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ пропорційного моделю (рис. 3) (для чотирицентрових положень це значення складає 1,23 еВ для $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ (структура «core-shell») та 0,97 і 0,21 еВ для Pt_{55} і $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ (пропорційна структура) відповідно). Це говорить про більшу ймовірність дисоціації O_2 ніж її хемосорбційної взаємодії. Міцність зв'язку кисню з поверхнями нанокластерів визначається теплою адсорбції, розраховане значення якої є найменшим на поверхні $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ структури «core-shell» (для адсорбції O_2 на чотирицентрових положеннях — 0,51 еВ для $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ (структура «core-shell») та 0,54 еВ і 1,16 еВ для Pt_{55} і $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ (пропо-

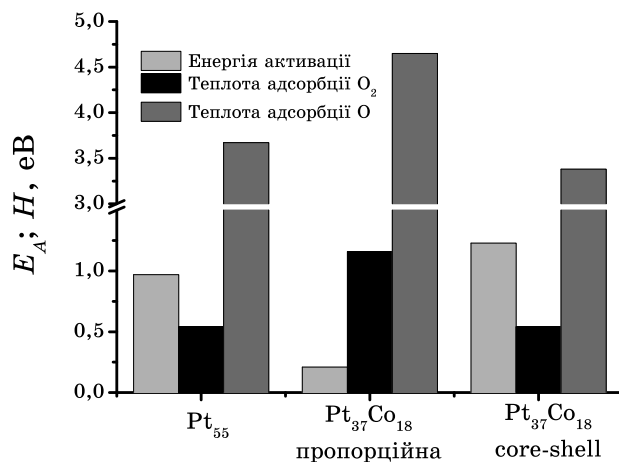


Рис. 3. Залежність енергії активації (E_A) O_2 та теплоти адсорбції (H) O_2 і O від структури бінарних нанокластерів платини.

рційний модель) відповідно; для адсорбції O на трицентрових положеннях — 3,38 eV для Pt₃₇Co₁₈ (оболонковий модель) та 3,67 eV і 4,65 eV для Pt₅₅ і Pt₃₇Co₁₈ (пропорційний модель) відповідно. Тобто бінарний нанокластер Pt₃₇Co₁₈ структури «core-shell» є найменш схильним до окиснення.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином бінарні нанокластери на основі платини, які мають структуру «core-shell» (на поверхні зосереджені лише атоми платини, а атоми кобальту складають ядро нанокластера) можуть мати підвищену каталітичну активність та більшу стійкість до утворення оксидів під час використання їх в реакції електровідновлення кисню на катодах паливних комірок. Підвищену активність даних нанокластерів нами пов'язано з реакційною здатністю поверхні нанокластерів до окиснення кисню та міцністю хемосорбційного зв'язку поверхні з атомарним киснем, що визначає не лише каталітичну активність, а й корозійну стійкість бінарних нанокаталізаторів Pt-Co. Одержані результати також свідчать про те, що окрім самої природи бінарних нанокластерів Pt₃₇Co₁₈ структури «core-shell», визначальний вплив на швидкість відновлення кисню має геометричне розташування атомів реакційного центру — трикоординатне положення повинно утворюватись трьома поверхневими атомами платини з обов'язковим центруванням атома кобальту в підповерхневому шарі атомів.

Роботу виконано в межах проекту «Комп'ютерне моделювання модифікованих наночастинок на основі нанокластерів платини та паладію для створення ефективних каталізаторів відновлення кисню в низькотемпературних паливних комірках» комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Sh. Chen, P. J. Ferreira, W. Sheng et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 13818 (2008).
2. J.-Sh. Do, Ya-T. Chen, and M.-H. Lee, *J. of Power Source*, **172**: 623 (2007).
3. E. Antolini, J. R. C. Salgado, and E. R. Gonzalez, *J. of Power Source*, **155**: 253 (2006).
4. W. Goddard, A. Merinov, A. Van Duin et al., *Molecular Simulation*, **32**: 251 (2006).
5. N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic et al., *Fuel Cells*, **1**: 105 (2001).
6. J. M. Seminario, L. A. Agapito et al., *Chem. Phys. Let.*, **410**: 275 (2005).
7. E. J. Lamas and P. B. Balbuena, *J. of Chem. Theor. and Comp.*, **2**: 1388 (2006).
8. T. Jacob, B. V. Merinov, and W. A. Goddard III, *Chemical Physics Letters*, **385**: 374 (2004).

9. Y. Xu, A. Ruban, and M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 4717 (2004).
10. H. S. Wroblowa, Y.-C. Pan, and G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, **69**: 195 (1976).
11. S.-Y. Wang, J.-Z. Yu, H. Mizuseki et al., *J. Chem. Phys.*, **120**: 8463 (2004).
12. F. Reuse and S. Khanna, *Chem. Phys. Lett.*, **134**: 77 (1995).
13. D. Wales and J. Doye, *J. Phys. Chem. A*, **101**: 5111 (1997).
14. <http://www.hyper.com>
15. J. Hearn, R. Johnston, S. Leoni, and J. Murrell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**: 425 (1996).
16. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Москва: Наука: 1978).
17. K. Hermann, L. G. M. Pettersson, M. E. Casida et al., *StoBe2008, Version 3.0; 3.0 ed.* (<http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/StoBe/index.html>: 2008).
18. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648 (1993).
19. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**: 785 (1988).
20. A. Gross, A. Eichler, J. Hafner, and M. J. Mehl, *Surf. Sci.*, **539**: L542 (2003).
21. A. Eichler, F. Mittendorfer, and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **62**: 4744 (2000).
22. P. Gambardella, Z. Sljivancanin, B. Hammer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**: 056103 (2001).
23. T. Jacob, R. P. Muller, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 9465 (2003).