Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. КОУТЕЦКИЙ

ПРИМЕЧАНИЯ К ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 9 X 1954)

Метод изучения химической адсорбции Волькенштейна (1), как будет показано в настоящей работе, можно упростить и обобщить. При этом не нужно ограничиваться случаем, когда электрон, образующий связь, движется преимущественно на столь большом расстоянии от хемосорбированной молекулы, что можно применить метод эффективной массы (2).

Проследим движение электрона в потенциальном поле

$$V = V_0(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r}) + V_A(\mathbf{r}), \tag{1}$$

где $V_0(\mathbf{r})$ — периодический потенциал двухмерного кристалла в невозмущенном состоянии:

$$V_0(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r} + \mathbf{r}_m),$$
$$\mathbf{r}_m = \sum_{i=1}^{2} m_i a, \quad m_i = 0, \pm 1, \ldots, \pm \frac{N}{2}; \tag{2}$$

$V_1(\mathbf{r})$ — потенциал возмущения в кристалле, медленно изменяющийся на расстояниях порядка постоянной решетки, который в некоторых случаях выгодно учитывать; $V_A(\mathbf{r})$ — потенциал, вызванный атомными остатками, из которых состоит адсорбированная молекула.

Функции Ваннье (3) являются линейными комбинациями функций состояния невозмущенного кристалла $\psi_{\mathbf{k}}$, определяемых уравнением

$$V_0\psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}, \tag{3}$$

и удовлетворяют уравнениям (4)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_0 + V_1\right] a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) = \sum_{\mathbf{n}} \varepsilon'_{mn} a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \tag{4}$$

$$\varepsilon'_{mn} = (N+1)^{-2} \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} + H_1(\mathbf{r}_m)\delta_{mn}. \tag{5}$$

Унитарным преобразованием можно составить линейные комбинации

$$b_i = \sum_{j=1}^{p} \alpha_{ij}\Phi_j \tag{6}$$

молекулярных орбит, которые образовались бы из атомных орбит того же рода в случае построения молекулы из p атомов:

$$H_A\Phi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A\right)\Phi_i = F_i\Phi_i. \tag{7}$$

Эти линейные комбинации могут оказаться более подходящими исходными функциями в линейном варианте (9), чем собственные функции состояния ([4],[5]). Для них справедливы уравнения.

$$f_{ij} = \int b_i H_A b_j d\tau, \quad \text{где } f_i = \sum_{k=1}^{p} \alpha_{ik} F_k \bar{\alpha}_{k\,j}. \tag{8}$$

Решение будем искать в виде ([6])

$$\Xi = \sum_{i=1}^{p} g_i b + \sum_{\mathbf{m}} g_{\mathbf{m}} a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}}), \tag{9}$$

так что для коэффициентов получим

$$\begin{gathered} \sum_i g_i [f_{ij} + C_i - W\delta_{ij}] + \sum_{\mathbf{n}} g_{\mathbf{n}} \left[\sum_k \bar{f}_{jk} \bar{S}_{\mathbf{n}k} + \bar{B}_{\mathbf{n}j} - W\bar{S}_{\mathbf{n}j} \right] = 0, \\ \sum_i g_i \left[\sum_k f_{ik} S_{\mathbf{m}k} + B_{\mathbf{m}j} - W S_{\mathbf{m}k} \right] + \sum_{\mathbf{n}} g_{\mathbf{n}} [\varepsilon'_{\mathbf{nm}} + A_{\mathbf{mn}} - W\delta_{\mathbf{mn}}] = 0, \end{gathered} \tag{10}$$

где приняты обозначения:

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{m}i} &= \int \bar{a}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}})\, b_i\, d\tau, \\ A_{\mathbf{mn}} &= \int \bar{a}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}})\, V_A a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{n}}),\, d\tau, \\ B_{\mathbf{m}i} &= \int \bar{a}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}})\, V_0 b_i\, d\tau, \\ C_{ij} &= \int b_i V_0 b_j d\tau. \end{aligned} \tag{11}$$

Так как функция Ваннье $a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}})$ имеет максимальное значение в области точки $\mathbf{r}_{\mathbf{m}}$, то будем приближенно предполагать, что величины, определенные соотношениями (11), равны нулю, если индексы $\mathbf{m}$, $\mathbf{n}$ не принадлежат группе векторов от $\mathbf{0} \equiv (0, 0, 0)$ до $\mathbf{v}$, обозначающих ячейки решетки, которые расположены против адсорбированной молекулы. Произведем суммирование и расположим члены в детерминантах в таком порядке, чтобы сперва учитывались индексы, соответствующие векторам, принадлежащим этой группе, а потом векторы от $\mathbf{u}$ до $\mathbf{w}$, которые к этой группе не относятся. Условие существования решения соответствующим образом упрощенных уравнений (10) имеет вид

$$\begin{vmatrix} \mathbf{G} & \mathbf{H} & \mathbf{0} \\ \tilde{\mathbf{H}} & \mathbf{K} & \mathbf{J} \\ \tilde{\mathbf{0}} & \tilde{\mathbf{J}} & \mathbf{L} \end{vmatrix} = 0, \tag{12}$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \| f_{ij} + C_{ji} - W\delta_{ij} \|, \quad i, j = 1, \ldots, p; \\ \mathbf{H} &= \left\| \sum_{k=1}^{p} \bar{f}_{jk} \bar{S}_{\mathbf{n}k} + \bar{B}_{\mathbf{n}j} - W\bar{S}_{\mathbf{n}j} \right\|, \quad j = 1, \ldots, p, \quad \mathbf{n} = \mathbf{0}, \ldots, \mathbf{v}; \\ \mathbf{K} &= \| \varepsilon'_{\mathbf{nm}} - W\delta_{\mathbf{mn}} + A_{\mathbf{mn}} \|, \quad \mathbf{m}, \mathbf{n} = \mathbf{0}, \ldots, \mathbf{v}; \\ \mathbf{J} &= \| \varepsilon'_{\mathbf{nm}} \|, \quad \mathbf{m} = \mathbf{0}, \ldots, \mathbf{v}, \quad \mathbf{n} = \mathbf{u}, \ldots, \mathbf{w}; \\ \mathbf{L} &= \| \varepsilon'_{\mathbf{nm}} - W\delta_{\mathbf{mn}} \|, \quad \mathbf{m}, \mathbf{n} = \mathbf{u}, \ldots, \mathbf{w}, \quad \mathbf{0} = \| 0 \|. \end{aligned} \tag{13}$$

Если образуется адсорбционный локальный уровень, то

$$|\varepsilon'_{mn}| < |\varepsilon'_{mm} - W|. \tag{14}$$

етерминант можно разложить по $\frac{\varepsilon'_{mn}}{\varepsilon'_{mm} - W}$. Если

$$|\varepsilon'_{mn}| \ll |\varepsilon'_{mm} - W|, \tag{15}$$

то (12) сводится к

$$\begin{vmatrix} \mathbf{G} & \mathbf{H} \\ \widetilde{\mathbf{H}} & \mathbf{K} \end{vmatrix} = 0. \tag{16}$$

Так как для $\mathbf{m}$, не относящегося к векторам от $\mathbf{0}$ до $\mathbf{v}$, вторая система уравнений (10) упростится и будет иметь вид

$$\sum_{n=0}^{v} g_n \varepsilon'_{nm} = \sum_{n=u}^{w} g_n (\varepsilon'_{nm} - W\delta_{mn}), \tag{17}$$

то волновая функция локализована в области молекулы и ячеек от $\mathbf{0}$ до $\mathbf{v}$. Порядок секулярного уравнения понизится, так как мы должны учитывать только уравнение, порядок которого равен сумме числа атомов молекулы и числа ячеек, обозначенных индексами от $\mathbf{0}$ до $\mathbf{v}$. Если нам удастся унитарным преобразованием (6) достичь локализации некоторых b_i ([4,5]), то уравнение (16) распадется на несколько уравнений еще более низкого порядка.

Если атом адсорбируется на наш кристалл в точке $\mathbf{0}$, то $p = 1$, и секулярное уравнение можно, например, во втором приближении переписать в виде

$$\begin{vmatrix} \varepsilon'_{00} - W + A - \sum\limits_{m \neq 0} \frac{\varepsilon_{0m}\varepsilon_{m0}}{\varepsilon_{mn} - W_1} & (F - W)S + B \\ (F - W)\overline{S} + \overline{B} & F - W + C \end{vmatrix} = 0, \tag{18}$$

куда вместо W_1 подставим решение уравнения (18), в котором положено $\varepsilon_{m0} = 0$. Волновая функция равна

$$\Xi = \frac{\Phi + \frac{W - F - C}{(F - W)\overline{S} + \overline{B}} \left[a(\mathbf{r}) + \sum\limits_{m \neq 0} \frac{\varepsilon'_{0m}}{W - \varepsilon'_{mm}} a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \right]}{\left\{ 1 + 2\,\mathrm{Re}\left[\frac{W - F - \overline{C}}{(F - W)S + B} \right] + \left| \frac{W - F - C}{(F - W)S + B} \right|^2 \left(1 + \sum\limits_{m \neq 0} \frac{\varepsilon'_{0m}\varepsilon'_{m0}}{(W - \varepsilon'_{mm})^2} \right) \right\}^{1/2}}, \tag{19}$$

где пропущены индексы $\mathbf{0}$, 1 для величин, определенных в (11).

В случае, когда можно пренебречь величинами $V_1(\mathbf{r})$, все ε'_{00} имеют значение $\overline{E}$. Связь с результатами, полученными Волькенштейном ([1]), очевидна.

Если разложение 12) по $\frac{\varepsilon'_{mn}}{\varepsilon'_{mm} - W}$ сходится медленно, то удобнее взять функцию состояния в виде

$$\Xi = \sum_{i=1}^{p} h_i b_i + \sum_{k} h_k \psi_k, \tag{20}$$

который, конечно, вполне эквивалентен (9). Секулярное уравнение для одноатомной молекулы можно, например, написать следующим образом ($S = 0$, $V_1 = 0$):

$$\frac{F - C - W}{B\bar{B} - A(F + C - W)} = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{k} \frac{1}{E_k - W} . \qquad (21)$$

Из сказанного видно, что в приближении принятого метода, в случае, когда образующие связь электроны локализованы в непосредственной близости к хемосорбированной молекуле, что приводит к образованию квазигомеополярной связи, квантово-механическое рассмотрение химической адсорбции аналогично задаче о движении электрона в области молекулы и ближайших ионов кристалла по методу молекулярных орбит. При этом каждая орбита может быть занята одним или двумя электронами.

Вопрос о выполнимости соотношения (15), которое является условием возникновения таких локализованных связей, остается, конечно, открытым.

Лаборатория физической химии
Чехословацкой Академии наук.
Прага

Поступило
8 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, **21**, 1317 (1947); **26**, 1462 (1952); **27**, 159, 167 (1953); В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ, **25**, 1033 (1951). [2] В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ, **27**, 662 (1953). [3] G. H. Wannier, Phys. Rev., **52**, 191 (1937); J. C. Slater, ibid., **76**, 1592 (1949). [4] F. Koster, ibid., **89**, 67 (1953); G. Parzen, ibid., **89**, 237 (1953). [5] J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. London, **A 198**, 14 (1949). [6] M. J. S. Dewar, Proc. Cambr. Phil. Soc., **45**, 638 (1949).