

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

КВАНТОВЫЕ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ

В. Л. Бонч-Бруевич

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые задачи теории адсорбции как одного из видов взаимодействия молекул газа с поверхностью твёрдого тела безусловно требуют квантовомеханического рассмотрения. В настоящее время имеется уже довольно много работ, посвящённых квантовомеханическим задачам теории адсорбции, и представляется своевременным сделать обзор этих работ с некоторой единой точки зрения.

Для того чтобы иметь возможность правильно оценить ту или иную работу (или группу работ), надо прежде всего сформулировать те минимальные требования, которым должна удовлетворять квантовая теория адсорбции.

Ввиду огромных математических трудностей нам кажется целесообразным требовать от квантовой теории адсорбции (как и вообще от квантовой теории твёрдого тела) получения точных цифр. Порядок величин должен, конечно, получаться правильный, но точные значения констант проще измерять, чем вычислять; квантовая же механика должна давать микроскопическую картину явлений.

Иными словами она должна:

а) Раскрыть механизм элементарных процессов на поверхности (в частности, раскрыть физический смысл слов типа «активный центр»).

б) Установить зависимость адсорбционных свойств поверхности от различных наблюдаемых параметров (от температуры, от состава и концентрации примеси и т. д.).

в) Связать адсорбционные характеристики поверхности с другими её свойствами (установив при этом, с какими именно).

Заметим, что отказ от получения точных цифр отнюдь не означает отказа от сравнения с опытом. Те качественные зависимости, которые должна дать квантовая механика, безусловно могут быть подвергнуты опытной проверке.

Существующие квантовомеханические работы по теории адсорбции могут быть разделены на три основные группы:

1. Теория сил физической адсорбции.
 2. Теория адсорбционной кинетики (включая поверхностную миграцию и селективную адсорбцию).
 3. Электронные явления в адсорбции.
- Переходим к разбору работ по группам.

I. ТЕОРИЯ СИЛ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Как обычно, физической мы будем называть адсорбцию, обусловленную, в основном, силами межмолекулярного взаимодействия (силами ван-дер-Ваальса). На языке квантовой механики это означает, что перекрытием волновых функций электронов адсорбента и адсорбированных атомов (или молекул) можно пренебречь. В самом деле, в противном случае мы были бы обязаны рассматривать адсорбент и адсорбат как единую систему, и само понятие ван-дер-ваальсова взаимодействия потеряло бы смысл. Наоборот, под химической адсорбцией мы будем подразумевать такую, для которой перекрытие волновых функций играет решающую роль. Очевидно, указанное разграничение не является вполне определённым; фактически всегда имеется некоторое перекрытие волновых функций и так называемые физическая и химическая адсорбции являются лишь двумя идеализированными предельными случаями. Тем не менее такое разграничение вполне оправдывается экспериментально⁵³.

Задача теории сил физической адсорбции состоит в вычислении энергии системы W как функции расстояния R между поверхностью адсорбента и адсорбированной молекулой. Заметим, что качественно ход кривой $W(R)$ нам известен заранее: она, очевидно, должна давать притяжение на достаточно больших расстояниях, отталкивание — на очень малых и иметь минимум при R порядка нескольких ангстрем. Рассчитав кривую $W(R)$ точно, можно вычислить теплоту адсорбции, что обычно и интересует экспериментаторов. Заметим, однако, что пренебрегая перекрытием волновых функций, мы сможем вычислить только часть кривой, соответствующую достаточно большим R ; репульсивный потенциал придётся учитывать чисто эмпирическим путём, аппроксимируя его какой-нибудь кривой, проверенной в других случаях. Это обстоятельство может сильно уменьшить надёжность получаемых результатов.

При вычислении $W(R)$ надо различать два основных предельных случая: адсорбцию на металлах и на ионных кристаллах. (Слово «металл» употребляется в несколько условном смысле: имеется в виду случай, когда нельзя пренебрегать взаимодействием между адсорбированной молекулой и электронами проводимости кристалла.)

А. Адсорбция на ионных кристаллах

Эта задача теории адсорбции является исторически первой, к которой была применена квантовая механика¹. В нашей литературе имеется хороший (хотя и несколько устаревший) обзор на эту тему², поэтому мы ограничимся лишь немногими замечаниями.

Чего-нибудь специфически адсорбционного в относящихся сюда квантовомеханических подсчётах по существу нет: квантовая механика применяется лишь для выяснения природы сил ван-дер-Ваальса. Коль скоро последние заданы и доказана их аддитивность, остаётся чисто математическая задача суммирования по всем ионам решётки. Эта задача решалась в ряде работ^{3,4,5}; наиболее детальные расчёты выполнены в статье Орра⁶, где учтены как ван-дер-ваальсов и электростатический потенциалы, так и потенциал сил отталкивания. Однако и там вычисленные значения теплот адсорбции меньше экспериментальных на 500 кал (25%). Это и не удивительно ввиду ряда приближений, по необходимости допущенных Орром в самой постановке задачи (учёт только диполь-дипольного взаимодействия, в то время как известно⁵⁰, что диполь-квадрупольные члены на малых расстояниях существенны; чисто эмпирическая формула для репульсивного потенциала, справедливость которой в случае адсорбции не доказана; полуэмпирическая формула для сил ван-дер-Ваальса, дающая точность около 15%). Как уже указывалось, от квантовой теории адсорбции и не следует требовать точных цифр; объяснение же природы сил, ответственных за физическую адсорбцию, было дано уже в первой работе Лондона¹. Поэтому расчёт Орра (потребовавший немалой вычислительной работы), в котором специально ставится задача получения точных числовых значений для теплот адсорбции, представляется нам в значительной степени бесполезным и даже вредным, ибо скрупулёзные вычисления маскируют там грубость исходных предположений.

Нам кажется, что в этом вопросе квантовая механика уже дала всё, что от неё можно требовать. Несколько иначе обстоит дело в случае адсорбции на металлах, к которому мы теперь и переходим.

Б. Адсорбция на металлах

В работах Лондона и других не принимались во внимание свободные электроны кристалла. Поэтому эти работы относятся лишь к случаю диэлектрика, где электронов проводимости очень мало. В случае адсорбции на металле, наоборот, можно ожидать, что электроны проводимости будут играть решающую роль.

Квантовомеханическая задача о взаимодействии атома с металлом рассматривалась Леннард-Джонсом⁷, получившим следующую

формулу для энергии связи сферически симметричного атома с поверхностью

$$W = - \frac{e^2 \bar{r}^2}{12 R^3}. \quad (1)$$

Здесь R — расстояние [(по нормали) от ядра атома до поверхности], $\bar{r}^2$ — среднее значение квадрата расстояния от валентного электрона в адсорбированном атоме до ядра, e — заряд электрона (заметим, что у Леннард-Джонса в знаменателе стоит не 12, а 6, что связано с арифметической ошибкой в расчёте). Однако Леннард-Джонс сделал совершенно недопустимое приближение, рассматривая электроны в металле классически. Он вычислял энергию взаимодействия между виртуальными дипольными моментами атома и их электрическими изображениями в металле. Тем самым предполагалось, что металл имеет бесконечную проводимость, что совершенно не соответствует действительности в области частот, близких к резонансным частотам большинства адсорбированных атомов.

Расчёт Леннард-Джонса был уточнён Маргенау и Поллардом⁸, Прозеном и Захсом⁹ и Бэрдином¹⁰. Во всех этих работах задача решается так: имеется молекула (или атом) без постоянного дипольного момента, отстоящая от поверхности столь далеко, что перекрытием волновых функций электронов в молекуле и в кристалле можно пренебречь (условие физической адсорбции). Вычисляется энергия взаимодействия молекулы с кристаллом, как функция расстояния между ними (R). Расчёт ведётся во втором приближении теории возмущений, причём учитываются только виртуальные диполи молекулы, а мультипольными моментами высших порядков пренебрегают (что, кстати сказать, для небольших R никак не оправдано). Три цитированные работы отличаются друг от друга только деталями расчёта и дополнительными пренебрежениями и упрощениями.

Маргенау и Поллард вычисляют сначала энергию взаимодействия молекулы с неким «элементарным объёмом» металла $d\omega$.

Этот объём выбирается столь большим, чтобы его можно было рассматривать всё же как металл, и в то же время столь малым, чтобы длины волн, соответствующие важнейшим собственным частотам молекулы, заметно превышали его линейные размеры. (Тогда поле в данном объёме можно считать постоянным, и имеет смысл понятие поляризуемости объёма.) В силу первого предположения окончательный результат получится суммированием по всем элементарным объёмам. Далее делается предположение, что линейные размеры элементарного объёма много меньше расстояния молекулы от поверхности R . Это позволяет вычислять энергию W_ω ван-дер-

ваальсова взаимодействия между молекулой и объёмом так же, как и между двумя обычными молекулами⁵⁴. Мы получаем

$$W_{\omega} = - \frac{e^4}{R^6} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \frac{|(n_1 | X_i^{(1)} | m_1) (n_2 | X_i^{(2)} | m_2)|^2}{E(m_1) + E(m_2) - E(n_1) - E(n_2)}, \quad (2)$$

где m_1 и n_1 означают совокупности квантовых чисел, характеризующих промежуточные и начальное состояния молекулы; m_2 и n_2 — то же для кристалла; $E(m_1)$, $E(m_2)$, $E(n_1)$, $E(n_2)$ — соответствующие энергии; $X_i^{(1)}$ и $X_i^{(2)}$ — координаты электронов молекулы и кристалла ($i=1, 2, 3$); $(n_1 | X_i^{(1)} | m_1)$ и $(n_2 | X_i^{(2)} | m_2)$ — соответствующие матричные элементы (по i суммируется). Аккуратное вычисление этой суммы встречает большие трудности. Поэтому необходимо сделать какие-то дополнительные упрощения. Покажем сначала, следуя⁸, как можно получить отсюда формулу (1). Допустим на минуту, что энергетические уровни в молекуле расположены гораздо теснее, чем в кристалле:

$$E(m_1) - E(n_1) \ll E(m_2) - E(n_2).$$

Тогда приближённо имеем

$$W_{\omega} = - \frac{e^4}{R^6} \frac{1}{3} (n_1 | r_1^2 | n_1) \sum_{m_2} \frac{6 |(n_2 | X_i^{(2)} | m_2)|^2}{E(m_2) - E(n_2)}. \quad (3)$$

(Мы воспользовались известным соотношением

$$\sum_{m_1} |(n_1 | \mathbf{r}_1 | m_1)|^2 = (n_1 | \mathbf{r}_1^2 | n_1) \equiv \bar{r}_1^2;$$

$\mathbf{r}_1$ — радиус-вектор с компонентами $X_1^{(1)}$, $X_2^{(1)}$, $X_3^{(1)}$.) Как известно, поляризуемость какой-либо системы в поле частоты ν даёт-ся формулой

$$\alpha_{xx}(\nu) = 2 e^2 \sum_m \frac{|(n | X | m)|^2 \{E(m) - E(n)\}}{\{E(n) - E(m)\}^2 - \hbar^2 \nu^2}. \quad (4)$$

Это даёт

$$W_{\omega} = - \frac{e^2}{R^6} \bar{r}_1^2 \alpha^{(2)}(0), \quad (5)$$

где $\alpha^{(2)}(0)$ — статическая поляризуемость рассматриваемого элемента объёма $d\omega$. Она, как известно, равна $\frac{d\omega}{2\pi}$. (В самом деле, $\alpha(0)$ определяется соотношением $P = \alpha E$, где P — дипольный момент, создаваемый в системе полем E . В нашем случае, очевидно, $P = qd$, где d — толщина куска металла по направлению поля, а q — индуцированный полем заряд. Этот последний равен $S\sigma$, где S — поверхность нашего куска и σ — поверхностная плотность заряда. В идеальном проводнике $\sigma = \frac{E}{2\pi}$. Собирая эти форму-

лы, мы получаем $P = \frac{dS}{2\pi} E$, откуда $\alpha = \frac{V}{2\pi}$, где V — объем металла).

Суммируя по всем элементарным объемам (т. е. интегрируя по всему объему металла, который ради простоты предполагается бесконечным в двух направлениях — перпендикулярно к R), мы получаем

$$W = - \frac{e^2 r_1^2}{12 R^3}. \quad (6)$$

Это и есть формула (1), полученная по методу изображений. Как и следовало ожидать, она оказывается справедливой, только если энергетические уровни в молекуле расположены гораздо теснее, чем в металле (электрон в молекуле «почти покоится»). Однако в действительности надо ожидать прямо противоположного соотношения, так как поле молекулы мало меняется на протяжении постоянной решетки, и, поэтому, в его Фурье-разложении амплитуды коротких волн будут малы; следовательно, основную роль играют электронные переходы между близкими уровнями в металле:

$$E(m_1) - E(n_1) \gg E(m_2) - E(n_2).$$

Таким образом, формула (1) даёт сильно завышенные значения W и может быть использована лишь для грубой оценки верхнего предела энергии взаимодействия.

Более аккуратный результат можно получить, либо задавшись какой-то моделью металла (что позволит явно вычислить сумму (2)), либо введя некоторые экспериментально определяемые константы. Маргенау и Поллард пошли по второму пути. Кроме того, они ограничились рассмотрением только таких молекул, которые могут быть описаны дисперсионной формулой с одним членом. Тогда получается

$$W = - \frac{1}{8 R^3} \left\{ \frac{e^2 \hbar}{m} A^{(2)}(\nu) \frac{f_1}{\nu} + \Delta E^{(2)} \alpha^{(1)}(0) \right\}, \quad (7)$$

где ν — резонансная частота молекулы; f_1 — соответствующая сила осциллятора $\left(\frac{\hbar f_1}{m \nu} = \frac{4\pi}{3} r_1^2 \right)$; $\alpha^{(1)}(0)$ — статическая поляризуемость молекулы; $A^{(2)}(\nu)$ и $\Delta E^{(2)}$ — константы, характеризующие металл ($\Delta E^{(2)}$ — энергия порядка нескольких электрон-вольт, $A^{(2)}(\nu)$ — безразмерная величина). Имея в виду, что r_1^2 связано с диамагнитной восприимчивостью χ формулой

$$\chi = - \frac{Ne^2}{6 mc^3} \overline{r_1^2}$$

(N — число Авогадро), а $\alpha^{(1)}(0)$ можно вычислить, зная диэлектрическую постоянную газа ϵ :

$$\alpha^{(1)}(0) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi},$$

мы видим, что формула (7) действительно даёт связь адсорбционных характеристик со свойствами адсорбируемого газа. Появление эмпирических констант $A^{(2)}(\nu)$ и $\Delta E^{(2)}$ неизбежно, поскольку не специализирована модель металла. Это не кажется нам существенным недостатком, так как и $A^{(2)}$ и $\Delta E^{(2)}$, вероятно, можно связать с наблюдаемыми величинами, характеризующими металл (в частности, с его оптическими свойствами). Гораздо хуже то, что по смыслу сделанных приближений расчёт годится только для молекул, весьма далеко отстоящих от поверхности (линейные размеры элементарного объёма должны быть много меньше расстояния от молекулы до поверхности и много больше постоянной решётки). Таким образом, самая интересная область R порядка нескольких ангстрем выпадает из рассмотрения. Поэтому работа Маргенау и Полларда может представить интерес, например, для вычисления коэффициента аккомодации Кнудсена, но не для проблемы адсорбции.

Прозен и Захс⁹ (см. также⁵¹) вычисляют взаимодействие молекулы сразу со всем металлом. При этом они специализируют модель электронов в металле, рассматривая их в рамках теории Зоммерфельда. Это позволяет им вычислить сумму типа (2). Для энергии взаимодействия молекулы с электронами металла получается

$$W = - \frac{\pi \alpha e^3 k_m^2}{(2\pi)^3} \frac{\ln(2k_m R)}{R^3}, \quad (8)$$

где k_m — волновой вектор, соответствующий энергии Ферми данного металла, α — поляризуемость молекулы. В расчёте Прозена и Захса значение R ограничено снизу только требованием, чтобы волновые функции электронов в молекуле и в металле не перекрывались. Мы видим, что получается нечто совсем новое по сравнению с прежними работами — другой закон изменения W с расстоянием. К этому результату, однако, нельзя относиться с особым доверием. Дело в том, что при выводе не учитывалось взаимодействие электронов металла друг с другом, что позволительно только, если оно мало по сравнению с их взаимодействием с молекулой. Для этого молекула должна находиться совсем недалеко от поверхности — на расстоянии порядка постоянной решётки. Но на таких расстояниях волновые функции электронов молекулы и кристалла заведомо перекрываются, и расчёт теряет смысл (в игру вступают обменные силы). По оценке авторов их расчёт верен при условии

$$2\pi e^2 R^2 \ll 1 \text{ эв} \quad (9)$$

(ρ — плотность электронов в металле). Полагая здесь $\rho = 10^{22} \text{ см}^{-3}$, мы получаем из (9) $R \ll 2 \text{ \AA}$, что подтверждает наши рассуждения. Таким образом, работа Прозена и Захса к расчёту теплоты адсорбции на металле, собственно говоря, не применима.

Наконец, расчёт Бэрдина¹⁰, как и работа Маргенау и Полларда, годится лишь для расстояний, значительно превышающих постоянную решётки. Кроме того, там предполагается, что плотность электронов повсюду в металле постоянна, что кажется нам недопустимым при рассмотрении поверхностных явлений: известно, что вблизи поверхности плотность электронов может быть повышена (см. III). Таким образом, перечисленные работы в лучшем случае могут претендовать на определение хода кривой $W(R)$ при значениях R , значительно превышающих постоянную решётки a (и то, если предположить, что взаимодействие электронов металла друг с другом по каким-то—пока неясным—причинам не влияет на ход этой кривой). Абсолютные же значения теплот адсорбции из этих расчётов никоим образом получить нельзя; поэтому цифры, которые там приводятся, не заслуживают никакого доверия, и сравнение их с опытом бессмысленно. Однако в такой качественной постановке задача о взаимодействии атома с металлом была ещё в 1935 году решена Я. Б. Зельдовичем⁵⁵ (которого, кстати сказать, американские авторы даже не сочли нужным процитировать). Зельдович воспользовался зоммерфельдовской моделью металла и ограничился областью $R \gg a$. Он показал, что, благодаря учёту принципа Паули, для взаимодействия адсорбированного атома с металлом существенны лишь электроны с энергией близкой к фермиевской: их импульс p ограничен неравенством $\hbar k_{\text{max}} - |p| < \frac{\hbar}{R}$. При этом функция $W(R)$ имеет вид

$$W \sim \frac{ae^2}{a^2 R^3} \quad (8')$$

Эта формула по существу не отличается от (8), так как $k_m \sim 1/a$, а $\ln(k_m R)$ в сделанных приближениях можно считать константой.

Итак, ход кривой $W(R)$ при $R \gg a$ более или менее выяснен. Однако вопрос о вычислении теплоты адсорбции на металле и о её связи с другими величинами, характеризующими систему, остаётся полностью открытым.

II. ТЕОРИЯ АДСОРБЦИОННОЙ КИНЕТИКИ

Большинство работ этого раздела посвящено вычислению времени жизни молекулы на поверхности и вероятности адсорбции при её столкновении с поверхностью в функции температуры и микроскопических параметров, характеризующих адсорбат и адсорбент. Кроме того, три работы посвящены так называемой селективной адсорбции и одна — поверхностному ползанию молекул.

Строго говоря, задачу о вычислении адсорбционных коэффициентов, фигурирующих в изотерме Лэнгмюра, во всех случаях следовало бы решать так. Имеется система «ограниченный кристалл + молекула у его поверхности». В силу квазиклассичности движения тяжёлых частиц расстояние R от центра инерции молекулы до поверхности кристалла можно рассматривать как параметр, от которого зависит средняя энергия системы электронов $W(R)$; эта последняя играет роль потенциальной энергии для движения центра

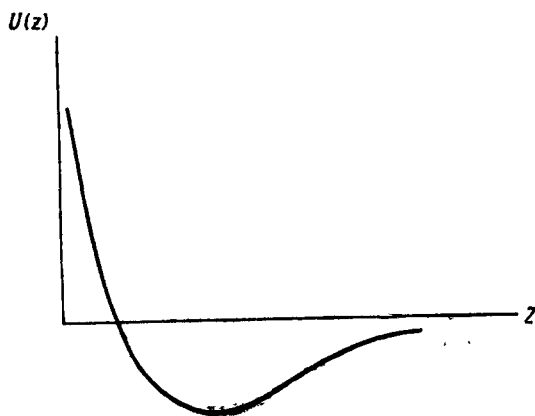


Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействия молекулы с поверхностью от расстояния между ними.

инерции молекулы. (Именно эту величину и вычисляют в работах, разобранных в предыдущем параграфе.) Функция $W(R)$ периодична с периодом решётки в направлении, параллельном поверхности кристалла; сечение $W(R)$ плоскостью, перпендикулярной к поверхности, схематически представлено на рис. 1. (Качественно это верно как для физической, так и для химической адсорбции.) Частица в поле такого типа может, в зависимости от своей энергии, либо колебаться у поверхности, либо уйти на бесконечность. Первое, очевидно, соответствует адсорбированной молекуле (или атому), второе — свободной.

В результате обмена энергией между молекулой и кристаллом возможны переходы системы из одного состояния в другое, в частности, возможны переходы из «свободного» состояния в «связанное» (адсорбция) и обратно (десорбция). Задача сводится к вычислению вероятности этих переходов.

Однако в такой постановке задача математически очень сложна. Чтобы её упростить, пренебрегают либо периодичностью поля поверхности (сводя тем самым задачу к одномерной), либо

тепловыми колебаниями кристалла. Первое упрощение обычно применяется при вычислении адсорбционных коэффициентов Лэнгмюра, второе — в теории селективной адсорбции и поверхностной миграции атомов и молекул.

**А. Адсорбционные коэффициенты:
время жизни молекулы на поверхности
и вероятность адсорбции при столкновении
молекулы с поверхностью**

Вычислению адсорбционных коэффициентов посвящена работа Блохинцева и Шехтера¹¹, а также несколько работ Леннарда-Джонса и его сотрудников¹²⁻¹⁸.

Во всех этих работах, кроме одной, о которой речь пойдёт в конце этого раздела, рассматривается процесс обмена энергией между кристаллом и молекулами адсорбата, обусловленный тепловыми колебаниями решётки. (Для простоты рассматривается кристалл с простой или гранецентрированной кубической решёткой.)

Дабы задача свелась к одномерной, предполагают, что адсорбированная частица эффективно взаимодействует лишь с одним из атомов поверхности и может двигаться только перпендикулярно к поверхности. Заметим, что это предположение может быть оправдано только в случае поверхности, различные участки которой резко различны по своим свойствам: в некоторых местах теплота адсорбции много больше, чем на всей остальной поверхности, причём уход молекул с этих мест (активных центров) путём поверхностной миграции требует весьма большой (сравнительно с теплотой адсорбции) энергии активации.

Выбирая систему координат так, чтобы ось z была перпендикулярна к поверхности, мы можем записать энергию взаимодействия $W(R)$ в виде $W = U(z - z_0)$, где z есть координата адсорбированного атома, z_0 — координата атома поверхности (последний совершает тепловые колебания, и точка $z_0 = 0$ соответствует положению равновесия); кривая $U(z - z_0)$ схематически представлена на рис. 1. Предполагая, что амплитуда тепловых колебаний мала по сравнению с $z_{\min}$ — расстоянием от поверхности до той точки, в которой потенциальная кривая имеет минимум, — мы можем написать

$$U(z - z_0) = U(z) - z_0 \left(\frac{dU}{dz} \right)_{z_0=0}. \quad (10)$$

(Это предположение вполне законно, так как в противном случае мы получили бы адсорбцию не на кристалле, а на жидкости. В самом деле, о кристаллической структуре можно говорить только до тех пор, пока амплитуда тепловых колебаний атомов мала по сравнению с неким характерным размером, которым в нашем

случае является расстояние $z_{\text{мин}}$. Поскольку в дальнейшем используется дебаевская картина колебаний кристалла, это предположение существенно.)

Первый член в (10) соответствует движению молекулы в поле неподвижного кристалла, второй является малой добавкой, характеризующей взаимодействие тепловых колебаний решётки с адсорбированным атомом. Задача решается по методу возмущений. В нулевом приближении второй член в (10) вообще отбрасывается, и задача сводится к исследованию:

- а) свободных колебаний кристалла,
- б) возможных состояний частицы в поле $U(z)$.

Относительно колебаний кристалла предполагают, что их можно описывать в рамках обычной дебаевской картины, пренебрегая, тем самым, влиянием поверхности на колебания решётки.

Возможные состояния частицы в поле $U(z)$ определяются решением соответствующего одномерного уравнения Шредингера. Оно, как уже указывалось, имеет как дискретный, так и непрерывный участки спектра, соответствующие адсорбированной и свободной частице.

В следующем приближении учитывается член $-z_0 \left(\frac{dU}{dz} \right)_{z_0=0}$, вызывающий переходы между состояниями невозмущённой системы как в дискретном спектре (активация и дезактивация адсорбированных молекул), так и из дискретного спектра в непрерывный и обратно (десорбция и адсорбция). Возможны также переходы между состояниями непрерывного спектра, но они не имеют прямого отношения к адсорбции и потому нас не интересуют (они существенны для вычисления коэффициента аккомодации Кнудсена).

Как известно¹⁹, в первом приближении теории возмущений вероятность перехода (в единицу времени) из одного состояния в другое даётся формулой

$$\Gamma_{pl,rs} = \frac{2\pi}{\hbar} |(rs|U_1|pl)|^2 E_r + E_s = E_p + E_l; \\ U_1 = -z_0 \left(\frac{dU}{dz} \right)_{z_0=0} \quad (11)$$

(индексы p, r и l, s означают совокупности квантовых чисел, характеризующих начальное и конечное состояния кристалла и молекулы соответственно).

Замечая, что $\left(\frac{dU}{dz} \right)_{z_0=0}$ зависит только от координат молекулы, мы можем представить матричный элемент $(rs|U_1|pl)$ в виде

$$(rs|U_1|pl) = - \int \bar{\chi}_r z_0 \chi_p d\tau_{\text{кр}} \int \bar{\varphi}_s \left(\frac{dU}{dz} \right)_{z_0=0} \varphi_l d\tau_{\text{мол}} \quad (12)$$

где χ — волновая функция, описывающая колебания атомов кристалла, и φ — волновая функция электронов в молекуле. Таким

образом, матричный элемент разбивается на два сомножителя, описывающих переходы в молекуле и в кристалле. Поскольку колебания решётки описываются в рамках теории Дебая, p и r суть числа фононов n_i^0 и n_i^1 в начальном и конечном состояниях кристалла; волновые функции χ_r и χ_p имеют вид

$$\chi_r = \prod_i \phi_{n_i}(\xi_i), \quad (13)$$

где $\phi_{n_i}(\xi_i)$ есть волновая функция гармонического осциллятора с энергией $\hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$ и координатой ξ_i , n_i — число фононов i -го сорта; наконец, смещение атома поверхности от положения равновесия — z_0 — представляется в виде

$$z_0 = \sum_i (\mathbf{e}_i)_z (e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}} \hat{z}_i + \hat{z}_i e^{-i\mathbf{k}_i \mathbf{r}}) \quad (14)$$

($\mathbf{r}$ — радиус-вектор, характеризующий равновесное положение атома; индекс i обозначает колебание с частотой $\omega_i = \omega_i(\mathbf{k}_i, j)$ и волновым вектором $\mathbf{k}_i$, поляризованное в плоскости, перпендикулярной к оси x_j ($j = 1, 2, 3$); ξ_i — амплитуда данного колебания; $\mathbf{e}_i$ — единичный вектор в направлении колебаний). Пользуясь известным выражением для матричных элементов дебаевских осцилляторов (см., например, ²⁰), мы получаем

$$\int \bar{\chi}_r z_0 \chi_p d\tau_{\text{кр}} = \begin{cases} \sqrt{\frac{\hbar(n_i+1)}{2MN\omega_i}} e^{-i\omega_i t} & \text{в случае испускания фонона,} \\ \sqrt{\frac{\hbar n_i}{2MN\omega_i}} e^{i\omega_i t} & \text{в случае поглощения фонона} \end{cases} \quad (15)$$

(здесь M — масса атома кристалла, N — число атомов в кристалле). Чтобы получить соответствующий сомножитель в вероятности перехода $\Gamma_{pl,rs}$, надо взять квадрат модуля величины (15), усреднить его по всем возможным значениям чисел фононов n_i и результат просуммировать по всем частотам ω_i с учётом резонансного условия

$$E_r + E_s = E_p + E_l. \quad (16)$$

Пользуясь соотношениями

$$\omega_i = c_j |\mathbf{k}_i|$$

и

$$\frac{2\pi a^3}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_{tr}^3} \right) = \frac{3\pi}{\omega_0^3} \quad (\text{для кубической решётки})$$

(θ — дебаевская температура, $\omega_0 = \frac{k\theta}{\hbar}$, k — постоянная Больцмана; a — постоянная решётки, c_l и c_{tr} — продольная и поперечная скорости звука), мы в конце концов получаем следующий множитель в $\Gamma_{pl,rs}$, обусловленный изменением числа фононов в кристалле:

$$\frac{12\pi\hbar}{M} (k\theta)^{-2} \frac{\omega_{ls}}{\omega_0} \times \begin{cases} \bar{n}(\omega_{ls}) + 1 & \text{для испускания фонона,} \\ \bar{n}(\omega_{ls}) & \text{для поглощения фонона;} \end{cases} \quad (17)$$

$\bar{n}(\omega_{ls})$ — среднее число фононов частоты $\omega_{ls} = \frac{E_p + E_l - E_0}{\hbar}$ — даётся, разумеется, функцией Планка

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{e k T} - 1}. \quad (18)$$

Для дальнейшего очень существенно, что в рассмотренных процессах может испускаться или поглощаться только один фонон, т. е. максимальная энергия, которую решётка может отдавать или получать, равна $k\theta$. Переходы с испусканием или поглощением большего числа фононов станут возможными при учёте следующих членов разложения (10) или в более высоких приближениях теории возмущений. Нетрудно видеть, однако, что получающиеся при этом члены пропорциональны N в некоторой отрицательной степени (амплитуды ξ_i пропорциональны $N^{-1/2}$ — см. ²⁰). Поэтому вероятности многофононных переходов весьма малы. В работе ¹⁷, где этот вопрос специально исследовался, показано, что относительная вероятность переходов с испусканием и поглощением большого числа фононов в простой кубической решётке в основном определяется множителем $(10^{-8}T^2)^{n_1 + n_2}$, где n_1 и n_2 — числа испускаемых и поглощаемых фононов (температура T должна быть выражена в абсолютной шкале.)

Займёмся теперь другим сомножителем — $\int \varphi_s \left(\frac{dU}{dz} \right)_{z=0} \varphi_l dz$ — характеризующим вероятность перехода адсорбированного атома (молекулы) из состояния l в состояние s . (Эти состояния могут принадлежать как дискретному, так и непрерывному спектрам.) Функции $\varphi_l(z)$ и $\varphi_s(z)$ и соответствующие им энергии E_l и E_s суть собственные функции и собственные значения уравнения

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) - E \right\} \varphi = 0. \quad (19)$$

Трудность состоит в том, что функция $U(z)$ известна только качественно, точный же её ход для всех z (в особенности в наиболее важной области $z \sim 1 - 3 \text{ \AA}$) не известен. Мы знаем, однако,

что она изображает сильное отталкивание на очень малых расстояниях, притяжение — для сравнительно больших z и имеет минимум при z порядка нескольких ангстрем. Точно так же обстоит дело в теории двухатомных молекул, где потенциальная энергия ядер как функция расстояния между ними имеет тот же вид, что и наша функция $U(z)$, и тоже практически не может быть точно рассчитана. Её обычно аппроксимируют какой-либо эмпирической формулой, выбирая последнюю так, чтобы она правильно передавала ход кривой как на малых, так и на больших расстояниях и в то же время была бы не слишком сложна. В ряде задач этот приём оказался весьма полезным, поэтому разумно попытаться применить его и в нашем случае. Заметим, однако, что пользование таким «подгоночным» потенциалом может быть оправдано только, если входящие в него параметры удастся определить из каких-либо других независимых измерений. Тем самым, кстати, будет установлена и связь адсорбционных характеристик поверхности с другими её свойствами. Кроме того, окончательные формулы должны быть достаточно простыми и обозримыми, в противном случае пользование «подгоночным» потенциалом теряет смысл.

Блохинцев и Шехтер, вычисляя время жизни адсорбированных молекул на поверхности, в качестве функций дискретного спектра берут волновые функции гармонического осциллятора некоей частоты ω , для вычисления же функций непрерывного спектра аппроксимируют $U(z)$ прямоугольной ямой глубины u_0 и ширины d . Кроме того, они ограничиваются случаем весьма низких температур, когда можно считать, что все адсорбированные частицы находятся на наинизшем вибрационном уровне. В этих предположениях для среднего времени жизни молекулы на поверхности (τ) получается формула

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{(U_0 - \epsilon)}{zT}}, \quad (20)$$

где ϵ — нулевая энергия адсорбированной частицы, а τ_0 — величина, мало зависящая от температуры (в цитированной работе τ_0 явно выражается через материальные константы, однако ввиду крайней грубости расчёта, носящего характер прикидки, нет смысла выписывать соответствующую формулу). Формула такого типа давно была получена Я. И. Френкелем²¹ с помощью классической статистики, причём в показателе у него стояла теплота адсорбции. Из (20) видно, что теплота адсорбции, как и следовало ожидать, даётся не просто глубиной потенциальной ямы u_0 , а разностью $u_0 - \epsilon$.

Совершенно аналогичная задача несколько позже рассматривалась Страханом¹³. Разница состоит лишь в том, что Страхан пользовался более сложной кривой для изображения функции $U(z)$

$$U(z) = D \{ e^{-2\alpha(z-z_0)} - 2e^{-\alpha(z-z_0)} \} \quad (21)$$

(D и χ — эмпирические константы). Эта функция хорошо приспособлена для изображения кривых типа $U(z)$, но ведёт к довольно сложным вычислениям. В результате Страхан получил весьма малообозримый ответ, практически исключающий возможность физических приложений теории.

Наиболее существенным недочётом обеих рассмотренных работ является то обстоятельство, что в них не учитываются возбуждённые состояния адсорбированных молекул. Эти состояния, конечно, менее «населены», чем основной уровень, но вероятность десорбции с основного уровня может быть значительно меньше, чем с возбуждённого¹⁴. Тогда окажется, что среднее время жизни τ отнюдь не может быть представлено простой формулой типа (20), ибо τ_0 будет сильно зависеть от температуры.

Роль возбуждённых уровней подробно исследовалась Леннард-Джонсом и Девоншайром¹⁴, которые нашли, что τ действительно не представляется в виде (20). К сожалению, формулы Леннард-Джонса и Девоншайра для τ и для вероятности адсорбции при столкновении молекулы с поверхностью — s — столь сложны, что их совершенно невозможно обзреть. Трудно даже понять, как s и τ зависят от температуры. Сложность расчётов, как и в работе Страхана, происходит из-за того, что авторы аппроксимируют $U(z)$ функцией (21). Последняя, как уже отмечалось, хорошо приспособлена для изображения кривых этого типа и потому является довольно популярной в теории молекул. Там, однако, обычно не приходится пользоваться решением уравнения Шредингера с таким потенциалом. Это решение может быть получено в явной форме, но имеет довольно сложный вид, и дальнейшие вычисления с ним (вычисление матричных элементов) весьма кропотливы.

В других работах Леннард-Джонс и его сотрудники исследовали вероятность активации и дезактивации адсорбированных молекул (без десорбции)¹², а также пытались учесть возможность латерального движения адсорбированных молекул¹⁵, предположив, что они могут колебаться и параллельно поверхности (свободная миграция при этом всё же исключается). Формулы получились столь же необозримые, как и в¹⁴, и нет смысла их выписывать, тем более, что, как будет в дальнейшем показано, во всех работах школы Леннард-Джонса содержится одно внутреннее противоречие.

Единственные физически интересные результаты, которые, по-видимому, можно извлечь из рассмотренных работ Леннард-Джонса и его сотрудников, состоят в том, что, во-первых, вероятность адсорбции при столкновении молекулы с поверхностью отнюдь не равна единице, как это часто предполагают (для водорода на веществе с $\theta = 300^\circ \text{K}$ при $T = 300^\circ \text{K}$ с порядка 0,3); во-вторых, для изотопных молекул и s и τ увеличиваются с увеличением

массы адсорбированной частицы. Неясно, однако, в какой мере эти результаты не зависят от сделанных приближений.

Необходимо отметить, что сложность расчётов в данном случае совершенно не оправдана и даже вредна, ибо маскирует весьма грубые исходные предположения теории: пренебрежение поверхностной миграцией, пренебрежение влиянием поверхности на колебания решётки, использование «подгоночного» потенциала. Не надо забывать также, что расчёт ведётся только в первом приближении теории возмущений, степень малости которого сама зависит от температуры.

Кроме этих возражений «технического» порядка, нужно сделать ещё два замечания по существу работ Леннард-Джонса и его школы. Во-первых, в силу закона сохранения энергии десорбция с основного уровня (и адсорбция на этот уровень) может оказаться почти невозможной, так как энергия фонона имеет верхний предел, равный $k\theta$, который может оказаться ниже теплоты адсорбции. В самом деле, $\theta \sim 300^\circ\text{K}$ (для кристалла NaCl $\theta = 287^\circ\text{K}$). Следовательно, $k\theta$ порядка $4,2 \cdot 10^{-14}$ эрг, что соответствует 630 кал/моль. Этого мало даже для физической адсорбции! Таким образом, цифры, приводимые в работе¹⁴, по существу не имеют смысла и не могут быть сравнены с опытом. Поскольку многофононные переходы (при которых указанной трудности можно было бы избежать), как было выше показано, крайне маловероятны, приходится думать о многостепенном процессе десорбции: сначала — возбуждение, потом — десорбция с возбуждённого уровня (если подходящий уровень вообще существует). Процесс адсорбции, очевидно, пойдёт в обратном порядке. Такие многостепенные процессы пока что детально не исследованы.

Во-вторых, предположения, в которых ведутся расчёты, по существу внутренне противоречивы. С одной стороны, предполагается, что адсорбированная молекула (или атом) тесно связана с какой-то одной точкой поверхности, что, как уже указывалось, имеет смысл лишь для поверхности, разные участки которой обладают резко различными свойствами. С другой стороны, пренебрегают влиянием поверхности на колебания решётки. Это ещё, может быть, в какой-то степени оправдано в случае однородной поверхности (хотя и там такое допущение сомнительно), в случае же поверхности неоднородной это пренебрежение совершенно незаконно, так как в зависимости от типа и распределения дефектов искажения обычной дебаевской картины будут различными в различных точках поверхности.

В расчёте, который ведётся при таких условиях, можно в лучшем случае претендовать на то, чтобы очень грубо оценить порядок исследуемой величины и найти её качественную зависимость от микроскопических параметров системы и от температуры (подобно тому, как это делают Блохинцев и Шехтер). Получить же

ответ в таком виде, как у Леннард-Джонса, Девоншайра и Страхана, — значит по существу не вычислить ничего.

Таким образом, весьма длинные и кропотливые расчёты названных авторов имеют лишь отдалённое отношение к действительности

Б. Селективная адсорбция и поверхностная миграция

До сих пор мы пренебрегали латеральным движением адсорбированных молекул. Примем теперь его во внимание и исследуем, прежде всего, при каких условиях возможна миграция молекул по поверхности. Здесь, очевидно, необходимо рассматривать именно трёхмерное движение адсорбированной частицы.

Эта задача рассматривалась Леннард-Джонсом и Девоншайром²⁵ для случая однородной поверхности. Они пренебрегли тепловыми колебаниями решётки и показали, что тогда при любой температуре возможна свободная (без энергии активации) миграция молекул по поверхности. Она отличается от обычного свободного движения лишь тем, что истинная масса частицы заменяется на эффективную (в специально рассмотренном случае He на LiF эффективная масса превышает обычную на 8%).

Этот результат, полученный после весьма длинных вычислений, по существу является совершенно тривиальным. В самом деле, ведь в пренебрежении неоднородностью поверхности и тепловыми колебаниями решётки мы имеем здесь задачу, математически весьма похожую на известную задачу об электроны в периодическом поле (см., например,¹⁹). Разница состоит лишь в том, что здесь поле периодически не в пространстве, а в плоскости. Как и там, из симметрии задачи (периодичность потенциала вдоль поверхности) здесь следует, что средняя скорость частицы постоянна (подобно тому, как электрон в чисто периодическом поле движется, не испытывая сопротивления). При этом отнюдь не обязательно, чтобы энергия частицы превосходила высоту барьера (частица «просачивается» сквозь барьер вместо того, чтобы двигаться над ним). Таким образом, на идеально периодичной поверхности возможна миграция без энергии активации. Заметим, однако, что средняя скорость такой миграции тяжёлой частицы должна быть невелика (она обратно пропорциональна массе частицы). Поэтому при достаточно высоких температурах, когда тепловые перебросы частицы в состояния над барьером становятся существенными, главную роль, вероятно, играет «классическая» миграция, связанная с энергией активации. Для энергий, как всегда, получается зонный спектр; для состояний внизу зоны имеем

$$E = E_n + \frac{p_x^2}{2\mu_x} + \frac{p_y^2}{2\mu_y}, \quad (22)$$

где p_x и p_y — компоненты квазимпульса; E_n — некая константа, зависящая от состояния движения перпендикулярно к поверхности

($E_n < 0$ для адсорбированной частицы и $E_n > 0$ для частицы, могущей уйти на бесконечность); n — номер зоны; μ_x и μ_y — эффективные массы в направлении соответствующих осей (для кубической решётки $\mu_x = \mu_y$). Напомним, что эффективная масса, вообще говоря, не имеет ничего общего с истинной массой m . Для тяжёлых частиц, движение которых «почти классично», численное значение μ может очень заметно превышать m , если энергия частицы меньше высоты барьера. ($\mu \sim e^{B\sqrt{m}}$, где B — положительная константа).

Если же энергия частицы значительно больше высоты барьера, то $\mu_x \approx \mu_y \approx m$. Цифра, которую дают Леннард-Джонс и Девоншайр, не заслуживает доверия, так как названные авторы, разлагая поле решётки в двойной ряд Фурье

$$V(x, y, z) = V_0(z) + 2V_1(z)(\cos bx + \cos by) + \dots \quad (23)$$

(b — вектор обратной решётки),

отбрасывают все члены, кроме явно выписанных в формуле (23), причём второй член рассматривается как возмущение. Это можно делать, когда поле кристалла мало меняется на протяжении де-броглевской длины волны рассматриваемой частицы, (λ), так как по существу мы имеем здесь разложение по λ/d (в случае ионного кристалла d — расстояние между ближайшими разноимёнными атомами). Для атомов гелия при нормальной температуре ($T = 300^\circ \text{K}$) $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ и λ/d отнюдь не является малым параметром (в кристалле LiF $d = 2 \text{ \AA}$!).

Очень существенно, что теперь энергия адсорбированной частицы отнюдь не обязана быть отрицательной (мы считаем, что энергия равна нулю, когда частица покоится на бесконечности). Говоря грубым классическим языком, к энергии колебаний перпендикулярно к поверхности $-E_n$ — добавляется положительная кинетическая энергия движения вдоль поверхности. Поэтому можно думать, что возможна адсорбция без передачи энергии кристаллу. (Раньше это было невозможно, так как энергия свободной частицы положительна.) Это явление, называемое селективной адсорбцией (смысл названия сейчас выяснится), тесно связано с дифракцией молекулярных лучей на поверхности кристалла. Оно, очевидно, проявится в том, что при некоторых условиях (сформулированных ниже) интенсивность молекулярного пучка, отражённого от кристалла, испытает резкий минимум: падающие на кристалл молекулы будут переходить в адсорбированное состояние. При этом процесс перехода будет практически мгновенным, так как он не связан с передачей энергии.

Теория этого эффекта была дана Леннард-Джонсом и Девоншайром²²⁻²⁴, которые, пользуясь тем же методом, что и при рассмотрении поверхностной миграции (разложение (23) с указанными

выше упрощениями), путём довольно длинных вычислений получили следующее условие возможности перехода из свободного состояния в адсорбированное без передачи энергии кристаллу:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \hbar^3 b_x^2}{m} - \frac{2\pi \hbar b_x p_x}{m} + \frac{p_z^2}{2m}, \quad (24)$$

где E_n — энергия колебательного уровня, на который происходит адсорбция; p_x и p_z — компоненты импульса падающей частицы (вместо p_x может стоять также p_y); b_x — компонента вектора обратной решётки; m — истинная масса частицы. E_n есть собственное значение невозмущённого одномерного уравнения Шрёдингера с потенциалом $V_0(z)$; в следующем приближении уровень E_n размывается в зону.

Этот результат можно получить с помощью весьма простых рассуждений, из которых, кстати, видна суть дела. Известно¹⁹, что в периодическом поле сохраняющегося импульса вообще не существует; его роль играет квазиимпульс, сохраняющийся при столкновениях лишь с точностью до вектора обратной решётки (к каждой компоненте квазиимпульса *) можно, не изменяя свойств системы, прибавить $2\pi \hbar b k$, где b — соответствующая компонента вектора обратной решётки, k — целое число; это — так называемые процессы переброса). Пусть энергия падающей частицы будет

$$E_\infty = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (25)$$

(p_x, p_y, p_z — компоненты истинного импульса, m — истинная масса частицы, которая считается свободной на бесконечном расстоянии от поверхности).

В периодическом поле поверхности энергия (у дна зоны), как было выше указано,

$$E_f = E_n + \frac{(p_x + 2\pi \hbar b_x k_1)^2}{2\mu} + \frac{(p_y + 2\pi \hbar b_y k_2)^2}{2\mu}. \quad (26)$$

(Мы учли здесь возможность процессов переброса.) Для определённости допустим, что $k_2 = 0$; $k_1 = k \neq 0$. Тогда, требуя, чтобы $E_\infty = E_f$, мы получаем

$$E_n = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2} \frac{\mu_y - m}{\mu_y m} + \frac{p_x^2}{2} \frac{\mu_x - m}{\mu_x m} - \frac{2\pi^2 \hbar^3 b_x^2 k^2}{\mu_x} - \frac{2\pi \hbar p_x b_x k}{\mu_x} \quad (27a)$$

Если E_f значительно превышает высоту потенциальных барьеров на поверхности, то $\mu \approx m$, и (27a)

$$E_n \approx \frac{p_z^2}{2m} - \frac{2\pi^2 \hbar^3 k^2 b_x^2}{m} - \frac{2\pi \hbar b_x p_x}{m} \quad (27b)$$

*) Речь, идёт, конечно о компонентах по тем осям, по которым поле периодически. В данном случае, поскольку поле периодически только в плоскостях $z = \text{const}$, квазиимпульс является двумерным вектором.

Если импульсы удовлетворяют этому «правилу отбора», то возможна адсорбция на уровень (26) (отсюда — название «селективная»). При $k=1$ условие (27 б) переходит в (24), вообще же здесь получается не одна парабола, на которой лежат «разрешённые» значения p_x и p_z , а целое семейство их. Как отмечают сами Леннард-Джонс и Девоншайр, они получили только одну параболу (24) потому, что учли только один периодический член в разложении (23); следующие члены дадут остальные параболы. В нашем же рассмотрении, основанном на общих свойствах движения в периодическом поле, учитываются все члены этого разложения (именно они обуславливают возможность процессов переброса).

При тех же условиях (27) возможен, естественно, и обратный процесс: селективная десорбция — переход молекулы из связанного состояния в свободное без получения энергии от кристалла.

Вероятности процессов селективной адсорбции и десорбции были вычислены в цитированной работе Леннард-Джонса и Девоншайра²⁴ в предположении, что V_0 и V_1 имеют вид

$$V_0 = D(e^{-2xz} - 2e^{-xz}); \quad V_1 = \beta D e^{-4xz} \quad (28)$$

(β — некая малая константа). Результат, как всегда у Леннард-Джонса, получился совершенно необозримым, и нет смысла его выписывать, тем более, что в силу сделанных грубых приближений он носит чисто качественный характер.

Условие (24) подтверждается опытом: как заметили Фриш и Штерн²⁶, интенсивность молекулярного пучка, отражённого от кристалла, действительно имеет резкий минимум при определённых углах падения. Полученные отсюда значения p_z и p_x , при которых это имеет место, хорошо ложатся на параболу (24). Это обстоятельство можно использовать для экспериментального определения величин E_n . Леннард-Джонс и Девоншайр²⁵ построили таким путём «карту» поля поверхности, которая в их приближении имеет вид функции (21), модулированной в такт периодичности решётки. Именно эта «карта» была ими использована при вычислении эффективной массы атомов гелия, движущихся по поверхности LiF. На точность результатов здесь, однако, рассчитывать не приходится, так как само уравнение (24) носит приближённый характер — при его выводе эффективная масса была отождествлена с истинной (Леннард-Джонс и Девоншайр этого в явном виде не делают, так как они пользуются теорией возмущений, считая V_1 малой величиной, а в нулевом приближении эффективная и истинная массы действительно совпадают).

До сих пор все рассуждения относились к случаю строго периодического поля поверхности. Однако, как отмечено в работе²⁸, на такой поверхности селективная адсорбция принципиально не может быть наблюдаема, так как по прошествии некоторого времени (по оценке Леннард-Джонса и Девоншайра — порядка 10^{-10} сек.) селек-

тивно адсорбированная молекула столь же селективно десорбируется и полетит, в силу условия (27), в том же направлении, в каком она летела до адсорбции. Таким образом, существенным является наличие на поверхности каких-либо дефектов, которые, не влияя заметным образом (в силу своей немногочисленности) на сам процесс селективной адсорбции, задерживают около себя ползающие молекулы, в результате чего последние успевают передать часть энергии решётке. (Это, конечно, происходит благодаря взаимодействию с фононами, которым мы до сих пор пренебрегали. При учёте тепловых колебаний соотношения (27) несколько «размажутся», но это «размазывание» будет порядка отношения амплитуды тепловых колебаний к постоянной решётки и, следовательно, не исказит картины существенно.) Таким образом, селективная адсорбция интересна не столько сама по себе, сколько как один из способов растянуть процесс передачи энергии кристаллу на время, достаточное для того, чтобы начали играть роль многофононные переходы.

Заканчивая раздел, посвящённый адсорбционной кинетике, нужно остановиться ещё на одной работе¹⁸, в которой рассматривается процесс обмена энергией между адсорбированным атомом и адсорбентом, но на основе совершенно особого механизма. Выше было отмечено, что по энергетическим соображениям чисто фононный механизм адсорбции и десорбции может оказаться недостаточным. Учитывая это обстоятельство, авторы — Леннард-Джонс и Гудвин — исследовали возможность прямого обмена энергией между адсорбированным атомом и электронами проводимости кристалла. По существу эта работа представляет собой не что иное, как квантовомеханическое оформление идеи Л. В. Писаржевского²⁷ о «бомбардировке» адсорбированного атома электронами кристалла.

Задача ставится так: адсорбированный атом X химически связан с одним из атомов поверхности кристалла M, образуя единый комплекс MX. Ради простоты предполагается, что ось комплекса направлена перпендикулярно к поверхности, и латеральное движение исключается (возможны только колебания перпендикулярно к поверхности). Поскольку атомы M и X различны, комплекс обладает, вообще говоря, отличным от нуля дипольным моментом $\mu(R)$ (R — расстояние между атомами M и X), благодаря которому он взаимодействует с электронами проводимости кристалла. Для достаточно больших расстояний (когда можно пренебречь обменными силами) энергия взаимодействия имеет обычный вид

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, R) = \sum_{i=1}^n \frac{e\mu(R)}{r_i^2} \cos \theta_i, \quad (29)$$

где $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ — радиусы-векторы электронов проводимости, $\theta_1, \dots, \theta_n$ — их полярные углы; n — число электронов проводи-

мости; начало координат помещено в центре тяжести зарядов комплекса.

В результате этого взаимодействия может происходить обмен энергией между комплексом и электронами проводимости, что ведёт к активации или дезактивации адсорбированного атома. Вероятности этих процессов и подлежат вычислению (процессы адсорбции и десорбции в работе не рассматриваются, хотя их, повидимому, можно исследовать тем же методом).

Электроны в металле описываются в рамках модели Зоммерфельда, т. е. предполагается, что они движутся независимо друг от друга в потенциальном ящике, образованном поверхностью кристалла. Нужно только учесть, что около адсорбированного атома скачок потенциала имеет другое значение, чем вдали от него. Грубо схематично принимается, что скачок потенциала равен χ на полусфере некоего радиуса r_0 , описанной из центра тяжести зарядов комплекса, и равен бесконечности на всей остальной поверхности. Поскольку электроны металла в принятой модели движутся независимо друг от друга, можно рассматривать взаимодействие комплекса с каждым электроном отдельно, просуммировав затем по всем электронам проводимости.

Рассматривая потенциал (29) как возмущение и написав

$$\mu(R) = \mu(R_0) + (R - R_0) \left(\frac{d\mu}{dR} \right)_{R=R_0} \quad (30)$$

(R_0 — равновесное расстояние между атомами М и Х), авторы получают стандартную квантовомеханическую задачу о вероятности переходов в системе «свободные электроны + комплекс МХ» под действием возмущения (29). Для её решения нужно ещё знать волновые функции основного и возбуждённых состояний комплекса, иначе говоря, надо знать потенциальную энергию комплекса — $V(R)$ — как функцию R . Авторы рассматривают два случая, аппроксимируя $V(R)$ либо формулой (21), либо кривой

$$V = \text{const.} \left(\frac{R_0}{R} - \frac{1}{2} \frac{R_0^2}{R^3} \right), \quad (31)$$

и, после довольно кропотливых вычислений, получают ответ, содержащий шесть (!) независимых неизвестных констант: два параметра потенциальной кривой, r_0 , $\left(\frac{d\mu}{dR} \right)_{R=R_0}$, χ и энергию Ферми данного металла — Φ . Замечая, что $\chi - \Phi$ равно работе выхода, мы видим, что два параметра (χ и Φ) можно определить независимо от адсорбционных измерений, однако остальные четыре остаются неизвестными. (Правда, результат мало зависит от r_0 .) Кроме того, ответ столь трудно обозрим, что извлечь из него какие-нибудь физические следствия общего порядка не представляется возможным.

Цифры, которые приводят авторы, не заслуживают доверия, так как они получены в предположении, что комплекс МХ имеет ту же электронную природу, что и соответствующая двухатомная молекула (значения R_0 , $\left(\frac{du}{dR}\right)_{R=R_0}$, D и χ брались из спектральных данных). Между тем это предположение абсолютно не оправдано ни теоретически, ни экспериментально. Теоретически — потому, что адсорбированная молекула косвенно взаимодействует со всем кристаллом, чего нельзя не учитывать; экспериментально — потому, что, как хорошо известно^{28,29}, спектры поглощения адсорбированных молекул заметно отличаются от спектров тех же молекул в газовой фазе.

Надо заметить также, что в задаче об обмене энергией пользование моделью Зоммерфельда вряд ли может быть оправдано. Здесь существенна структура энергетического спектра системы, и поэтому надо пользоваться хотя бы зонной теорией (с учётом влияния поверхности).

Резюмируя, можно сказать по поводу этого расчёта то же, что говорилось и раньше в связи с работами школы Леннард-Джонса: такие грубые упрощения, какие были здесь допущены, могут быть оправданы только, если в результате их получится простой и ясный ответ, качественно правильно отображающий самые существенные черты явления. Вводить же столь грубые предположения для того, чтобы в конце концов получить необозримую формулу с четырьмя подгоночными константами, не имеет смысла.

Тем не менее, самый механизм, предложенный Л. В. Писаржевским и квантовомеханически рассмотренный в цитированной работе, представляется весьма разумным и заслуживает аккуратного рассмотрения. Нужно только иметь в виду, что проблема передачи энергии решётке здесь полностью не решается, а только отодвигается, так как надо ещё выяснить, каким образом «рассасывается» электронное возбуждение*). Заметим, кстати, что эта проблема передачи кристаллу больших (по сравнению с $k\theta$) порций энергии является весьма актуальной и в случае тушения люминесценции, когда электрон, заброшенный в зону проводимости, тоже совершает безрадиационный переход обратно в нижнюю зону, за весьма короткий срок передавая свою энергию решётке.

*) Заметим, что если этот механизм правилен, то в процессе адсорбции на полупроводниках должно наблюдаться временное повышение электропроводности, так как электроны решётки будут забрасываться в зону проводимости и некоторое время там оставаться. Может также иметь место люминесценция адсорбента. Кроме того, скорость адсорбции окажется структурно чувствительным свойством, так как локальные уровни, создаваемые различными дефектами решётки, могут играть весьма существенную роль в этом механизме.

Таким образом, приходится констатировать, что механизм обмена энергией между адсорбируемыми атомами (или молекулами) и адсорбентом пока ещё не ясен.

Мы рассмотрели целый ряд квантовомеханических работ по кинетике адсорбции и пришли к весьма неутешительному заключению: физически интересных результатов почти нет, а то немногое, что удалось выяснить, может быть получено из гораздо более простых и общих соображений и отнюдь не оправдывает той огромной затраты труда, которую мы видим, например, в работах Леннарда-Джонса и его сотрудников.

Такой печальный итог нетрудно было предвидеть. В самом деле, все разобранные работы трактуют о поведении тяжёлых частиц. Лишь последняя работа в какой-то степени касается электронных явлений, но и в ней главный упор делается не на них. Между тем известно, что в большинстве случаев (при не слишком низких температурах) тяжёлые частицы ведут себя «почти классически» и чисто волновые их свойства почти не проявляются. Не случайно, поэтому, что более или менее интересные результаты касаются именно селективной адсорбции и поверхностной миграции, ибо это — единственная (диффракционная) область, в которой даже при обычных условиях существенны именно волновые свойства тяжёлых частиц. Из сказанного не следует, конечно, что квантовая механика вообще не нужна для теоретического исследования проблемы адсорбции. Она необходима, но применять её надо в основном к тем частицам, которые ведут себя «сугубо квантово», — к электронам. Именно на этом пути, изучая электронные процессы, сопутствующие адсорбции и ответственные за неё, можно надеяться получить принципиально новые результаты.

Нам кажется, однако, что серьёзно ставить вопрос о квантовой теории адсорбционных коэффициентов (равно как и вообще адсорбционной кинетики) пока что вообще преждевременно. Дело в том, что мы ещё не понимаем и более простых вещей, связанных с адсорбционными равновесиями. Что такое активный центр в случае химической адсорбции (когда нельзя объяснить его существование одним лишь усилением поля поверхности у рёбер или вершин решётки)? Как связаны энергия активации и теплота хемосорбции с микроскопическими величинами, характеризующими адсорбент и адсорбат (с числом электронов проводимости, например)? Как они зависят от концентрации и свойств примеси? В каком состоянии находятся адсорбированные атомы на реальной поверхности: закреплены ли они или могут мигрировать; как и от чего зависит соответствующая энергия активации; ионизованы ли атомы на поверхности и если да, то насколько; чем определяется степень ионизации? На все эти вопросы теория пока что не может дать ясного и исчерпывающего ответа, а между тем понимание

всех этих вещей необходимо для того, чтобы можно было аккуратно поставить задачу о вычислении кинетических коэффициентов.

Кроме того, поставленные вопросы имеют, как нам кажется, и большой самостоятельный интерес. Понятия теплоты и энергии активации адсорбции являются отправлениями в статистической теории поверхностных явлений С. З. Рогинского³⁰. Поэтому установление их связи с микроскопическими величинами, характеризующими адсорбент и адсорбат, а также с другими свойствами поверхности представляется нам одной из важнейших задач микроскопической теории адсорбции.

Существенно, что все перечисленные проблемы, повидимому, можно решить только на основе анализа электронных процессов, происходящих при адсорбции. Таким образом, они относятся к сфере квантовой механики, и именно здесь можно ждать от квантовой теории всего, что она может дать, — раскрытия новых механизмов и связей.

Заметим ещё, что вопрос о роли электронных явлений в адсорбции давно уже поставлен в порядок дня рядом экспериментальных фактов. Мы имеем в виду изменение работы выхода при химической адсорбции на металлах, а также изменение спектров поглощения адсорбированных молекул по сравнению с газовой фазой^{28, 29, 52}.

Мы переходим теперь к немногочисленным, к сожалению, работам, посвящённым исследованию роли электронных процессов в адсорбции и сопутствующих ей явлениях.

III. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ АДсорбции

Немногочисленные работы в этой области, принадлежащие в основном советским учёным, посвящены вычислению энергии активации химической адсорбции, теории поверхностной ионизации атомов*), исследованию природы сил отталкивания между адсорбированными молекулами, выяснению роли локальных уровней в адсорбции и природы дипольных моментов адсорбированных атомов.

В работах Эйринга и его сотрудников в^{31, 32} (см. также³³) для вычисления энергии активации хемосорбции был применён метод поверхности энергии, разработанный ранее в связи с теорией абсолютных скоростей реакций (см.⁴¹). Адсорбция, например, водорода на угле (случай, разобранный в³¹) рассматривается как реакция между двумя атомами углерода и молекулой водорода, в процессе которой разрывается связь Н—Н и образуются две новые связи С—Н. Задача сводится, таким образом, к проблеме четырёх

*) Мы не имеем намерения давать полный обзор работ по поверхностной ионизации атомов, а коснёмся лишь тех, которые, как нам кажется, наиболее тесно связаны с адсорбционными проблемами.

электронов, решение которой, как известно⁴¹, даёт для поправки ϵ к энергии разделённых атомов (в первом приближении)

$$\epsilon = Q - \sqrt{\frac{1}{2} \{(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2\}}, \quad (32)$$

где Q — сумма всех кулоновских интегралов; $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$; $\beta = \beta_1 + \beta_2$; $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$; $\alpha_1, \dots, \gamma_2$ — обменные интегралы для различных парных комбинаций электронов.

Энергии отдельных связей (между каждым двумя атомами) как функции расстояний между соответствующими ядрами пред-

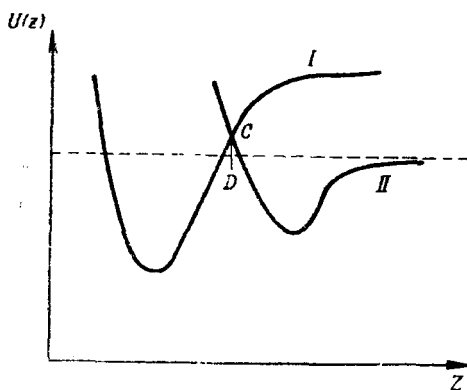


Рис. 2. К вычислению энергии активации хемосорбции: I — энергия взаимодействия поверхности с двумя атомами водорода как функция расстояния от поверхности до центра инерции атомов. II — энергия взаимодействия поверхности с молекулой водорода как функция расстояния между ними.

ставляются эмпирическими кривыми (21), составленными на основании спектроскопических данных. Пользуясь этими кривыми и задаваясь определённым соотношением между кулоновской и обменной составляющими энергии связи, можно вычислить ϵ как функцию расстояний между всеми атомами, т. е. построить поверхность потенциальной энергии системы. На ней всегда имеются две «долины», соответствующие исходному и конечному состояниям, и «горб», разделяющий эти состояния. Высота горба определяет энергию активации. (Пользуемся случаем отметить одну довольно распространённую ошибку. Част-

сто процесс хемосорбции водорода изображают графиком, приведённым на рис. 2⁴². При этом расстояние CD отождествляют с энергией активации. Однако, как заметил Ф. Ф. Волькенштейн⁴³, эти величины не имеют между собой ничего общего. В самом деле, кривые I и II начерчены для двух разных значений расстояния между атомами водорода. Поэтому точка C отнюдь не соответствует горбу на диаграмме Эйринга.)

Результаты расчёта оказались мало удовлетворительными (например, вычисленная энергия активации для адсорбции водорода на угле равна 8,8 ккал, что значительно превышает экспериментальное значение, ничтожно малое). Это и не удивительно ввиду крайней грубости расчёта. Помимо обычных, весьма серьёзных возражений, которые выдвигаются против указанного метода в применении к химическим реакциям (см. редакционные примечания

к⁴¹⁾, надо заметить, что адсорбция поверхностью кристалла ни в коем случае не может рассматриваться так, как это здесь делается. Для кристалла характерно наличие многих упорядоченно расположенных атомов и, как следствие этого, совершенно специфический спектр энергии электронов, особенности которого и являются ответственными за многие явления, связанные с химической адсорбцией. Сводить задачу к «реакции» между молекулой H_2 и двумя атомами углерода — значит полностью исключить из рассмотрения влияние кристалла. По существу (как отмечают и сами авторы) здесь рассматривается не адсорбция, а гидрогенизация этилена (или ацетилена). Попытка авторов косвенно учесть влияние решётки, оценив энергию связи не из спектральных данных (что абсолютно неверно), а по экспериментальному значению теплоты адсорбции, не привела и не могла привести к заметному успеху, ибо метод порочен по существу.

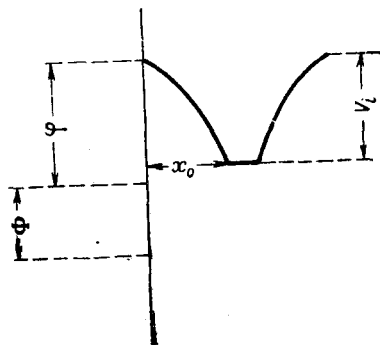


Рис. 3.

Таким образом, вопрос о вычислении энергии (равно как и теплоты) активации хемосорбции остаётся пока полностью открытым. Нам кажется, что эта проблема является одной из наиболее актуальных в современной квантовой теории адсорбции.

Поверхностной ионизации атомов посвящены работы Н. Д. Моргулиса³⁵, А. И. Ансельма³⁴, Гэрни³⁶ и Ф. Ф. Волькенштейна³⁷.

Н. Д. Моргулис вычисляет вероятность ионизации атома (или нейтрализации иона), адсорбированного на поверхности металла, в функции температуры, работы выхода чистого металла ϕ и потенциала ионизации V_i свободного атома. Металл описывается в рамках модели Зоммерфельда. Предполагается, что при приближении атома к поверхности образуется потенциальный барьер, изображённый на рис. 3. Ионизация адсорбированного атома (или нейтрализация иона) происходит путём просачивания электрона сквозь барьер, что возможно, если в металле имеются свободные уровни с энергией $E = \phi + \phi - V_i$. При расчёте сложный потенциальный барьер аппроксимируется просто прямоугольным «горбом». Кроме того, расчёт ведётся с экспоненциальной точностью (т. е. все предэкспоненциальные множители считаются постоянными). В этих предположениях для вероятности ионизации a получается формула

$$a = B \frac{e^{-\frac{2x_0}{\hbar} \sqrt{2mV_i}}}{1 + e^{\frac{V_i - \phi}{kT}}}, \quad (33)$$

где B — константа, x_0 — равновесное расстояние между ядром адсорбированного атома и поверхностью. (Под вероятностью ионизации здесь имеется в виду отношение полного числа ионизованных атомов к общему числу атомов, попадающих на поверхность.) Как показал Моргулис³⁵, формула (33) правильно передаёт зависимость a от V_i и φ . Существенно, что ионизация возможна не только при $\varphi > V_i$ (Rb на W), но и при обратном соотношении (Na на W). Это обстоятельство (подтверждённое Моргулисом экспериментально⁴⁴) не может быть объяснено в рамках классической механики и является чисто квантовым эффектом.

Поскольку в работе не ставится задача получения точных цифр, грубость расчёта вряд ли можно считать существенным её недостатком, так как качественные закономерности переданы в основном правильно. Однако, при расчёте атом и металлы рассматриваются как две почти независимые системы (перекрытие волновых функций мало и обуславливает только ионизацию, не влияя на другие свойства системы). Поэтому работа относится только к случаю физической адсорбции. В ряде задач, однако (например, в теории катализа), химическая адсорбция представляет больший интерес.

Мы переходим теперь к работам по поверхностной ионизации химически адсорбированных атомов, где проблема электронного обмена между атомом и адсорбентом является решающей. Насколько нам известно, первая квантовомеханическая работа в этом направлении принадлежит А. И. Ансельму³⁴, который вычислял вероятности десорбции атомов и ионов. В этой работе впервые было подчеркнуто (в противовес существовавшему тогда мнению Беккера-де-Бура²⁹), что на поверхности не существует отдельно полностью ионизованных или совершенно нейтральных атомов: все адсорбированные атомы частично ионизованы (т. е. их электроны частично затянуты в решётку или, наоборот, электроны решётки частично затянуты на адсорбированные атомы). Лишь при удалении атома от поверхности электрон полностью локализуется на нём, либо полностью уходит в решётку. К сожалению, при расчёте было сделано недопустимое предположение о том, что валентный уровень атома не смещается и не деформируется при адсорбции. При адсорбции на металле, где спектр энергии практически непрерывный, уровень адсорбируемого атома неизбежно размажется в полосу; в случае адсорбции на полупроводнике, где спектр энергии состоит из ряда зон, разделённых запрещёнными участками, это размазывание не обязательно: если валентный уровень попадёт в промежуток между зонами (на достаточном расстоянии от их границ), то он практически не размажется, однако положение его заметно сдвинется — вместо валентного уровня свободного атома возникнет локальный уровень в кристалле, вызванный нарушением периодичности решётки благодаря присутствию адсорбированного атома.

Это обстоятельство было учтено в работах Гэрни³⁶ и А. И. Ансельма³⁴, посвящённых теории двойного электрического слоя в плёнках, адсорбированных на металле, а также в работе Ф. Ф. Волькенштейна³⁷.

Ансельм и Гэрни рассматривают металл-адсорбент в рамках модели Зоммерфельда; энергетический уровень атомного электрона предполагается близким к энергии Ферми. При достаточно больших расстояниях между адсорбируемым атомом и поверхностью металла волновые функции их электронов не перекрываются, и уровни атомных электронов резко очерчены. По мере приближения атома к поверхности атомный уровень расширяется, а атомный электрон (в случае электроположительного атома) обобществляется между атомом и решёткой адсорбента. Возникает, таким образом, двойной электрический слой, обращённый положительной стороной наружу, в результате чего понижается работа выхода. Мощность двойного слоя определяется степенью затягивания атомного электрона в металл. Эта последняя зависит от соотношения между энергией Ферми адсорбента Φ и потенциалом ионизации адсорбированного атома V_i . При $\Phi > V_i$ атомный остов почти полностью

не нейтрализован, т. е. затягивание велико; при $\Phi < V_i$ затягивание мало (рис. 4). Существенно, что для нейтрализации атомных остовов одновалентных атомов требуется вдвое меньше электронов, чем в случае атомов двухвалентных. Поэтому, если случай *а* на рис. 4 соответствует одновалентному атому,

а случай *б* — двухвалентному, то наблюдаемый эффект будет в обоих случаях примерно одинаков независимо от соотношения между V_i и работой выхода чистого металла φ (которое согласно классической механике должно было бы играть решающую роль). Это и имеет место в действительности — адсорбция К ($V_i = 4,3$ eV) и Ва ($V_i = 6,09$ eV) на вольфраме ($\varphi = 4,5$ eV).

Предыдущие рассуждения относились в основном к щелочным и щелочно-земельным атомам, способным легко отдавать свои электроны. В случае атомов типа кислорода, обладающих сродством к электрону, картина будет обратной: там имеется

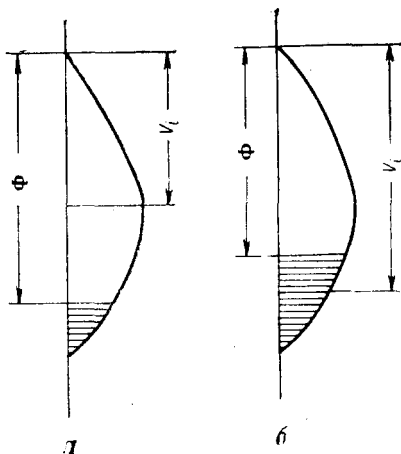


Рис. 4. Образование двойного слоя в адсорбированных плёнках. Заштрихованная часть характеризует степень нейтрализации атома.

уровень, соответствующий «избыточному» электрону; он при адсорбции «размажется» и находящийся на нём электрон коммуницируется между атомом и адсорбентом (т. е. электрон решётки затянется на атом). Мы опять получаем двойной слой, но на сей раз он обращён отрицательной стороной наружу, т. е. работа выхода при адсорбции таких атомов повышается. Мощност двойного слоя зависит от степени затягивания электронов решётки в атом, т. е. в конечном счёте — от соотношения между энергией Ферми адсорбента и потенциалом ионизации «избыточного» уровня (не смешивать с потенциалом ионизации нейтрального атома, который играет роль при адсорбции электроположительных элементов).

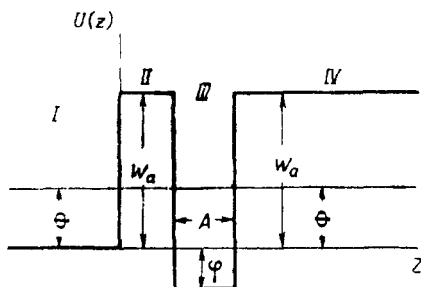


Рис. 5. К вычислению $\Delta\varphi$: область I соответствует металлу, область III — адсорбционному слою, область IV — вакууму; область II изображает потенциальный барьер между металлом и адсорбционным слоем.

Гэрни ограничился в своей работе чисто качественными рассуждениями, изложенными выше. А. И. Ансельм аппроксимировал ход потенциала, как показано на рис. 5, и, путём весьма несложных вычислений, получил следующее выражение для изменения работы выхода при адсорбции:

$$\Delta\varphi = 4\pi A\sigma_+ - \frac{\sqrt{2}m^{3/2}Ae}{2\pi^3\hbar^3} \int_{\varphi}^{\varphi+\Phi} W(E') \frac{E' - \varphi}{\sqrt{E_0 + \varphi - E'}} dE', \quad (34)$$

где σ_+ — заряд положительных ионов, адсорбированных на 1 см^2 поверхности, $W(E')$ — вероятность пребывания электрона в адсорбционном слое (её можно вычислить в явном виде), прочие обозначения даны на рис. 5.

Как видно из (34), изменение работы выхода тем больше, чем меньше потенциал ионизации адсорбированных атомов; при разных адсорбентах изменение работы выхода тем больше, чем больше она сама. Это хорошо согласуется с опытом, как видно из таблиц I и II, заимствованных из работы А. И. Ансельма.

Таблица I

Изменение работы выхода для платины при адсорбции различных металлов

Адсорбат	Работа выхода φ		$\Delta\varphi$	Потенциал ионизации адсорбированных атомов V_i
	чистая поверхность	поверхность, покрытая адсорбционным слоем		
Натрий	6,30	2,08	4,22	5,12
Калий	6,30	1,60	4,70	4,32
Рубидий	6,30	1,56	4,74	4,16
Цезий	6,30	1,38	4,92	3,88

Таблица II

Изменение работы выхода для различных металлов при одном и том же адсорбате

Металл-подкладка	Работа выхода φ в eV		Изменение работы выхода при адсорбции $\Delta\varphi$
	чистая поверхность	поверхность, покрытая адсорбционным слоем	
Платина	6,35	4,11	-2,24
Золото	4,90	(4,05)	(-0,85)
Серебро	4,78	3,97	-0,81
»	4,78	(3,94)	(-0,84)
Таллий	3,68	3,67	-0,01
Алюминий	2,81	3,62	+0,81

Несмотря на этот успех, модель Ансельма-Гэрни явно слишком примитивна. Она не может, например, объяснить эффект изменения знака двойного слоя при увеличении заполнения. Кроме того, открытым остаётся вопрос о количественном (хотя бы приближённом) вычислении $\Delta\varphi$ в функции микроскопических параметров системы.

Главный положительный итог разобранных работ состоит в том, что в них впервые ясно поставлен вопрос о затягивании электрона с решётки на адсорбированный атом как о весьма важном факторе, могущем играть решающую роль в ряде явлений.

В работе Ф. Ф. Волькенштейна³⁷ (посвящённой в основном проблеме модифицирования катализаторов и потому частично выходящей за рамки данной статьи) рассматривается ионизация атомов, адсорбированных на поверхности неметаллического кристалла (коэффициент ионизации, определяется как заряд адсорбированного

атома, выраженный в единицах заряда электрона). Этот коэффициент вычисляется в функции температуры, степени заполнения поверхности и концентрации примеси. Непосредственное взаимодействие между адсорбированными атомами не учитывается; зависимость степени ионизации от заполнения поверхности получается благодаря тому, что от этой последней зависит концентрация электронного газа в кристалле, связанная со степенью ионизации адсорбированных атомов. Иначе говоря, между адсорбированными атомами возникает совершенно специфическое, не зависящее от расстояния взаимодействие, передающееся через электронный газ решётки адсорбента. Это взаимодействие, рассматривавшееся Ф. Ф. Волькенштейном⁴⁵ раньше в связи с чисто каталитическими проблемами, в разбираемой статье впервые применяется к адсорбционным задачам.

При расчёте поверхность кристалла рассматривается как плоский полупроводник, в котором адсорбированные атомы играют роль дефектов, вызывающих появление локальных уровней в энергетическом спектре кристалла. В самом деле, известно⁴⁶, что благодаря наличию поверхности в спектре кристалла появляются поверхностные зоны, которым соответствуют модули волновых функций, быстро убывающие в глубь кристалла и периодичные вдоль его поверхности. При отклонении поверхности от идеальности могут появиться ещё локальные уровни с волновыми функциями, заметно отличными от нуля лишь вблизи дефекта. Этим и оправдывается принятая модель. Кстати, она автоматически гарантирует полный учёт эффекта затягивания, так как решётка адсорбента и адсорбированные атомы рассматриваются как единая квантовомеханическая система с общим «электронным хозяйством». Заметим, однако, что здесь не учитываются электроны, находящиеся в объёме кристалла. Поскольку адсорбированные атомы частично ионизованы, кулоновское взаимодействие их с этими электронами может оказаться существенным.

Оказалось, что степень ионизации уменьшается по мере заполнения поверхности адсорбированными атомами (в случае атомов одного сорта — как $Y_0^{-1/2}$, где Y_0 — концентрация адсорбированных атомов). Кроме того, она существенно зависит от концентрации примеси, добавленной в кристалл. Так, электроположительные атомы примеси понижают степень ионизации электроположительных адсорбированных атомов и повышают её у атомов электроотрицательных. Электроотрицательная примесь ведёт себя противоположным образом. Эти обстоятельства могут оказаться весьма существенными в теории двойного электрического слоя в адсорбированных плёнках.

В работе исследовано также влияние ионизации адсорбированных атомов на изотерму адсорбции. В предположениях, что вероятность десорбции ионов очень мала и что адсорбция происходит лишь на чистой поверхности, оказалось, что заполнение

поверхности растёт пропорционально корню квадратному из давления в газовой фазе (а не самому давлению, как следует из теории Лэнгмюра, пренебрегающей эффектом ионизации). Важно отметить, что этот результат получен для однородной поверхности и обусловлен исключительно учётом ионизации адсорбированных атомов.

Главное достоинство рассмотренной работы состоит в исследовании ранее предложенного её автором принципиально нового (и чисто квантового) механизма косвенного взаимодействия между адсорбированными атомами. Как мы видели, этот механизм ведёт к новым и подчас довольно неожиданным следствиям. Дальнейшее его изучение и развитие представляется нам одной из актуальных задач квантовой теории адсорбции.

Исследованию природы сил взаимодействия между адсорбированными атомами посвящена также работа А. Х. Брегера и А. А. Жуховицкого³⁸. Они предположили, что каждый адсорбированный атом создаёт в кристалле «узловую поверхность», через которую не могут проходить электроны проводимости (их волновые функции там обращаются в нуль). Как пишут авторы, «... по общим законам теории колебаний» это означает, что повышается энергия системы (повидимому, имеется в виду теорема Куранта о том, что число узлов волновой функции равно номеру соответствующего собственного значения)⁴⁷. При сближении двух узловых поверхностей энергия ещё более повышается, т. е. дело обстоит так, как если бы между адсорбированными атомами действовали силы отталкивания. Их можно вычислить в функции расстояния между атомами. Нам кажется, однако, что этот механизм явно ошибочен. Во-первых, исходное предположение об образовании узловых поверхностей никак не обосновано: из того, что один из электронов решётки осуществляет связь с адсорбированным атомом, ещё отнюдь не следует, что другие электроны не могут находиться вблизи последнего. Во-вторых, даже если бы исходное предположение и было справедливо, отсюда ещё ничего бы не вытекало, так как теорема Куранта сформулирована и доказана для случая дискретного спектра; в случае же спектра, включающего непрерывные участки, такой связи между числом узлов волновой функции и величиной соответствующего собственного значения не имеется (пример тому — теория ферромагнетизма⁴⁹).

Во всех разобранных работах (кроме работ школы Эйринга) исследовался не столько сам процесс адсорбции, сколько сопутствующие ему вторичные явления. Мы переходим теперь к работам Ф. Ф. Волькенштейна⁴⁰ и Полларда⁴⁹, посвящённым именно изучению самих адсорбционных равновесий, т. е., говоря квантово-механическим языком, исследованию энергетического спектра системы «кристалл + адсорбированный атом».

В работе Полларда делается попытка исследовать роль локальных уровней в химической адсорбции. Как уже отмечалось выше,

благодаря наличию поверхности в кристалле могут появиться поверхностные зоны с волновой функцией, имеющей максимум на поверхности и экспоненциально спадающей в глубь кристалла. В одномерном случае эти зоны вырождаются в уровни. Они впервые были обнаружены И. Е. Таммом⁴⁸, согласно которому условие их образования гласит

$$E \geq V_s - \frac{\hbar^2 p^2}{2ma^2}, \quad (35)$$

где E — энергия локального уровня, V_s — скачок потенциала на поверхности, a — постоянная решётки (речь идёт о кубической решётке), p — параметр, характеризующий величину изменения потенциала в решётке. (Поскольку E должно быть меньше энергии электрона вне решётки, локальные уровни образуются не всегда.) Таким образом, любое внешнее воздействие, снижающее V_s , способствует появлению локального уровня. Основываясь на этом, Поллард рассматривает следующий механизм химической адсорбции: адсорбирующийся атом, взаимодействуя с поверхностью, локально снижает V_s , благодаря чему в кристалле образуется локальный уровень с волновой функцией, быстро спадающей по всем направлениям от точки, находящейся непосредственно под адсорбированным атомом. На этот уровень затягивается атомный электрон (полностью или частично — в зависимости от соотношения между энергией уровня и потенциалом ионизации атома), и между поверхностью и адсорбированным атомом образуется одноэлектронная связь (ионная или ковалентная). На основе этого механизма вычисляется степень ионизации адсорбированных атомов и теплота адсорбции.

В принципе такая постановка задачи вполне возможна; однако, вычисляя снижение V_s , Поллард делает недопустимую ошибку, которая полностью обесценивает все его дальнейшие расчёты: в качестве потенциала взаимодействия он пользуется формулой Леннарда-Джонса (1). Нетрудно видеть, что это абсолютно незаконно: ведь формула (1) выведена для случая чисто ван-дер-ваальсовой адсорбции, когда волновые функции атома и кристалла не перекрываются (это прямо предполагалось при её выводе), и взаимодействие между адсорбированным веществом и адсорбентом можно рассматривать как малое возмущение. В исследуемом же случае химической адсорбции всё дело в перекрытии волновых функций. Здесь адсорбент и адсорбат образуют единую квантово-механическую систему, и формула (1) совершенно неприменима. Поэтому нет смысла более подробно рассматривать работу Полларда.

Необходимость рассматривать адсорбент и адсорбат как единую квантовомеханическую систему (в случае химической адсорб-

ции) была впервые подчеркнута Ф. Ф. Волькенштейном⁴⁰. Он рассматривал адсорбцию одновалентных электроположительных атомов A на ионном кристалле типа M^+R^- . Электроны описывались в рамках блоховской модели, т. е. задача свелась к исследованию поведения одного электрона в поле ионов решётки и атомного остова A^+ . Оказалось, что энергетический спектр системы состоит из зоны и двух локальных уровней. Волновая функция, соответствующая зоне, отлична от нуля во всём кристалле, т. е. электрон в этом состоянии свободно распространяется по всей решётке (зона проводимости). В локальных состояниях электрон пребывает в основном у поверхности, близ адсорбированного атома. Как в зоне, так и на локальных уровнях электрон распределён между решёткой и адсорбированным атомом, осуществляя связь между ними (затягивание).

Важно заметить, что локальные уровни, о которых здесь идёт речь, отнюдь не совпадают с обычными уровнями Тамма, вызванными просто наличием поверхности. Они происходят от взаимодействия таммовских уровней с собственным уровнем адсорбированного атома.

При увеличении расстояния между адсорбированным атомом и решёткой один из этих уровней (W_n) переходит в собственный уровень адсорбированного атома, другой (W_i) — в обычный поверхностный уровень решётки. Вероятность затягивания электрона с атома на решётку (η) вычислена для локальных состояний в функции микроскопических величин, характеризующих нашу систему. Она оказывается, как и следовало ожидать, пропорциональной обменным интегралам, характеризующим перекрытие волновых функций атома и решётки. При указанном выше предельном переходе η_n обращается в нуль (нейтральный атом вдали от нейтральной решётки), а η_i — в единицу (ион вдали от заряженной решётки). Таким образом, в пределе получаются, как и должно было быть, две стандартные задачи теории физической адсорбции.

Благодаря частичной ионизации адсорбированного атома, вокруг него создаётся электрическое поле, которое на больших расстояниях (там, где волновая функция электрона практически обращается в нуль) может быть представлено полем диполя с моментом

$$\mu = e\eta(R)R \quad (36)$$

(R — расстояние между ядром атома и решёткой). Таким образом, оказывается, что адсорбированные атомы обладают дипольными моментами чисто квантового происхождения. Как показывает расчёт, дипольный момент (36) может значительно (в 100 раз) превышать классический дипольный момент, возникающий при физической адсорбции благодаря поляризации адсорбированного атома полем решётки. Возможно, что именно такого рода «обменные» дипольные моменты играют роль в обмене энергией между

адсорбированными атомами и решёткой (ср. рассмотренную выше работу Леннард-Джонса¹⁸).

В разобранный работе задача с точки зрения квантовой механики поставлена вполне аккуратно. Существенный недостаток, однако, коренится в самой постановке задачи как одноэлектронной. Это не позволяет исследовать роль электронов решётки в адсорбции. Выпадают из рассмотрения также вопросы, связанные со взаимодействием электронов и с возможностью перехода одноэлектронной связи в двухэлектронную (с соответствующим выигрышем энергии). Нам кажется, что многоэлектронная постановка этой задачи, несмотря на связанные с ней большие математические трудности, является сейчас одной из насущных проблем квантовой теории адсорбции.

Мы рассмотрели ряд работ по электронной теории адсорбции. Как и следовало ожидать, применение квантовой механики оказалось здесь гораздо более плодотворным, чем, например, в большинстве работ школы Леннард-Джонса. Несмотря на сугубо приближённый, ориентировочный характер постановки и решения большинства задач, квантовая теория уже объяснила ряд фактов, совершенно непонятных с точки зрения классической механики, и раскрыла некоторые новые механизмы — связь между потенциалом ионизации и энергией Ферми (а не работой выхода) адсорбента как фактор, определяющий изменение работы выхода при адсорбции; изменение степени ионизации адсорбированных атомов с заполнением поверхности как следствие передачи взаимодействия через электронный газ решётки; влияние ионизации на изотерму адсорбции; возможность ионизации физически адсорбированных атомов при $\varphi < V_i$. Вместе с тем надо отметить, что коренные проблемы микроскопической теории адсорбции — вычисление зависимости теплоты и энергии активации хемосорбции от микроскопических параметров системы, раскрытие физического смысла понятия «активный центр», выяснение механизма обмена энергией между адсорбированными атомами и решёткой — остаются пока ещё не решёнными. Мы видели, что квантовая механика намечает некоторые пути к решению этих задач (например, учёт явления затягивания). Дальнейшее серьёзное исследование названных проблем является весьма желательным.

Эта статья написана по инициативе проф. Ф. Ф. Волькенштейна. Автор пользуется случаем выразить ему свою глубокую благодарность за исключительное внимание к работе и ряд ценных указаний.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. London, Zeits. phys. Chem. **B 11**, 222 (1930).
2. Д. И. Блохинцев и С. Шехтер. Успехи химии **3**, 586 (1934).
3. F. V. Lenel, Zeits. phys. Chem. **B 23**, 379 (1933).
4. F. London, Trans. Far. Soc. **33**, 8 (1937).

5. R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc. A **161**, 476 (1937).
6. Orr, Trans. Far. Soc. **35**, 1247 (1939); Proc. Roy. Soc. A **173**, 349 (1939); Успехи химии **10**, 474 (1941).
7. Lennard-Jones, Trans. Far. Soc. **28**, 333 (1932).
8. Margenau a. Pollard, Phys. Rev. **60**, 128 (1941).
9. Prosen a. Sachs, Phys. Rev. **61**, 65 (1942).
10. Bardeen, Phys. Rev. **58**, 727 (1946).
11. Д. И. Блохинцев и С. Шехтер, Acta Physicochimica, **3**, 767 (1935).
12. Lennard-Jones a. Strachan, Proc. Roy. Soc. A **150**, 442 (1935).
13. Strachan, Proc. Roy. Soc. A **150**, 456 (1935).
14. Lennard-Jones a. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A **156**, 6 (1936).
15. Lennard-Jones a. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A **156**, 29 (1936).
16. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A **158**, 269 (1937).
17. Strachan, Proc. Roy. Soc. A **158**, 591 (1937).
18. Lennard-Jones a. Goodwin, Proc. Roy. Soc. A **163**, 101 (1937).
19. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Гостехиздат (1948).
20. Л. Э. Гуревич, Основы физической кинетики, ГТТИ (1940).
21. Я. И. Френкель, Zeits. f. Physik **26**, 117 (1924).
22. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A **156**, 37 (1936).
23. Lennard-Jones a. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A **158**, 263 (1937).
24. Lennard-Jones a. Devonshire, Nature **137**, 1069 (1936).
25. Lennard-Jones a. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A **158**, 242 (1937).
26. Frisch a. Stern, Zeits. f. Physik **84**, 430 (1933).
27. Л. В. Писаржевский, Избранные сочинения (1936).
28. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР (1947).
29. Ж. Г. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, ОНТИ (1936).
30. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР (1948).
31. Sherman a. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2661 (1932).
32. Sherman, Sup, Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 49 (1934).
33. Okamoto, Horiuti, Hirota, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **29**, 223 (1936).
34. А. И. Ансельм, ДАН Академии наук СССР **3**, 329 (1934); ЖЭТФ **4**, 678 (1934); Учёные записки ЛГУ, серия физических наук, № **38**, вып. 5, 16 (1939).
35. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ **4**, 684 (1934).
36. Gurney, Phys. Rev. **47**, 479 (1935).
37. Ф. Ф. Волькенштейн (в печати).
38. А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, ЖФХ **21**, 423 (1947).
39. Pollard, Phys. Rev. **56**, 324 (1939).
40. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, **21**, 1317 (1947).
41. Глэстон, Лэйдлер и Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ (1948).
42. Lennard-Jones, Trans. Far. Soc. **28**, 333 (1932).
43. Ф. Ф. Волькенштейн (в печати).
44. Н. Д. Моргулис, Sow. Phys. **5**, 221 (1934).
45. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **22**, 311 (1948).
46. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостехиздат (1947).

47. Курант и Гильберт, Методы математической физики, т. I, ГИИ (1933).
 48. И. Е. Тамм, Sow. Phys. 1, 733 (1932); Zeits. f. Physik 76, 849 (1932).
 49. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат (1948).
 50. Margenau, Phys. Rev. 38, 747 (1931).
 51. Prosen, Sachs a. Teller, Phys. Rev. 57, 1066 (1940).
 52. А. А. Равдель, Учёные записки ЛГУ, серия физических наук, № 38, вып. 5, 60 (1939).
 53. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, т. I, ИЛ (1948).
 54. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ (1937).
 55. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 5, 22 (1935).
-