

УДК 541.183.+537.581.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. РУДНИЦКИЙ

**К ВОПРОСУ О ВЗАИМНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ДИПОЛЕЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 19 IV 1971)

Рассмотрим взаимодействие нормальных к поверхности металла диполей, возникших в результате переноса заряда при образовании адсорбционной связи. Степень переноса заряда при образовании адсорбционной связи η равна C_n^2 — квадрату коэффициента уравнения

$$\psi = C_n \psi_n + C_k \psi_k, \quad (1)$$

представляющего адсорбционную связь (¹, ²) как суперпозицию ионной (волновая функция ψ_n) и ковалентной (волновая функция ψ_k) структур ($C_n^2 + C_k^2 = 1$).

Энергию системы E , коэффициенты C_n и C_k находят, решая систему уравнений

$$\begin{aligned} (H_k - E)C_k + (H_{kn} - ES)C_n &= 0, \\ (H_{kn} - ES)C_k + (H_n - E)C_n &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Все величины в уравнении (2) (гамильтонианы H_k , H_{kn} и H_n и энергию E) отнесем к адсорбционной связи на незаполненной (чистой) поверхности металла. Примем интеграл перекрывания S равным нулю.

$$\begin{aligned} E^2 - E(H_n + H_k) - H_{kn}^2 &= 0; \\ E = 1/2(H_k + H_n) \pm 1/2\sqrt{(H_k - H_n)^2 + 4H_{kn}^2}. \end{aligned} \quad (2a)$$

$$E = 1/2(H_k + H_n) \pm 1/2\sqrt{(H_k - H_n)^2 + 4H_{kn}^2}. \quad (3)$$

Рассмотрим случай $H_k > H_n$ (значительная степень переноса заряда). Приближенно

$$C_n^2 = \eta_0 = \frac{1}{1 + H_{kn}^2/(H_k - H_n)^2} \approx 1 - \frac{H_{kn}^2}{(H_k - H_n)^2}. \quad (4)$$

В предположении, что H_{kn} не зависит от покрытия,

$$\eta_0 - \eta_\theta = \Delta\eta = 2H_{kn}^2 \frac{\Delta H}{(H_k - H_n)^3} = 2\Delta H \frac{1 - \eta_0}{(H_k - H_n)^2}. \quad (5)$$

Здесь η_θ — степень переноса заряда при покрытии θ , η_0 — степень переноса заряда при $\theta \rightarrow 0$; $\Delta H = \Delta H_n - \Delta H_k$, где $\Delta H_n = (H_n)_\theta - H_n$ и $\Delta H_k = (H_k)_\theta - H_k$, $(H_k)_\theta$ и $(H_n)_\theta$ — гамильтонианы, отвечающие покрытию θ .

В качестве параметра, определяющего изменение гамильтонианов с покрытием θ , примем напряженность электрического поля диполей μ_θ , образованных адсорбированными частицами и их зеркальными изображениями. Считаем, что изменение напряженности этого поля с ростом θ определяет соответствующие изменения уровня потенциала заряда адсорбированной частицы и заряда, переданного при адсорбции твердому телу. Правомерность такого рассмотрения определяется правомерностью использования метода зеркального изображения при атомно малых расстояниях заряжен-

ной частицы от поверхности металла. Эксперименты в сильных полях показали, что при расстояниях $\sim 5\text{\AA}$ от поверхности металла потенциальная энергия заряженной частицы описывается уравнением работы сил зеркального изображения. Для меньших расстояний данные отсутствуют. Однако Бардиным показано ⁽³⁾, что метод зеркального изображения пригоден для расчета потенциальной энергии электрона, находящегося на атомно малых расстояниях от поверхности металла.

Использование метода зеркального изображения предполагает следующее определение дипольного момента μ_θ : $\mu_\theta = \Delta\varphi^- / (4\pi\theta N_m \bar{e})$, где $\Delta\varphi^-$ — изменение работы выхода электрона при адсорбции, N_m — число адсорбированных частиц, соответствующее $\theta = 1$, \bar{e} — заряд электрона. Покидающий металл-электрон проходит половину разности потенциалов, отвечающей суммарному моменту $\mu_\theta \theta N_m - 2\mu_\theta N_m$, зеркальное изображение проходит вторую половину разности потенциалов. Суммарный эффект (измеряемый экспериментально) эквивалентен прохождению электроном полной разности потенциалов в $4\pi\mu_\theta \theta N_m$.

Внесем в электрическое поле напряженностью F_θ ионную структуру (диполь $\mu_{и}$) и ковалентную структуру. Примем коэффициенты поляризуемости структур равными и, поскольку нас интересует разность $\Delta H = \Delta H_{и} - \Delta H_{к}$, исключим члены, связанные с энергией поляризации $1/2 F_\theta^2 \alpha_{и}$ ($\alpha_{и}$ — коэффициент поляризуемости частицы на поверхности металла). С учетом этого

$$\Delta H = \Delta H_{и} = \frac{1}{2} \left(F_\theta \mu_{и} - \frac{2F_\theta^2 \alpha_{и} \mu_{и}}{a^3} \right) = \frac{1}{2} F_\theta \mu_{и} \left(1 - \frac{2\alpha_{и}}{a^3} \right). \quad (6)$$

Здесь $F_\theta \mu_{и}$ — энергия ионной структуры в поле F_θ , $2\alpha_{и} F_\theta \mu_{и} / a^3$ — энергия взаимодействия наведенного полем диполя $\alpha_{и} F_\theta$ и его изображения с зарядом иона и его зеркальным изображением. Коэффициент $1/2$ учитывает тот факт, что энергия взаимодействия всегда относится к паре диполей.

Рассмотрим далее зависимость F_θ от θ и μ_θ . Эта задача была решена Лэнгмюром ⁽⁴⁾ и Топпингом ⁽⁵⁾ для двумерной решетки, в узлах которой расположены нормальные к поверхности диполи.

Для гексагональной решетки ^(4, 5) в узле

$$F = 11\mu / l^3. \quad (7)$$

Для прямоугольной решетки ⁽⁵⁾ в узле

$$F = 9\mu / l^3. \quad (8)$$

Здесь l — кратчайшее расстояние между соседями. Если поверхность покрыта полностью (число диполей N_m), для обеих решеток

$$F = 9\mu N_m^{3/2}. \quad (9)$$

Для «неподвижного» слоя ⁽⁶⁾ неполное покрытие означает уменьшение среднего числа соседей в θ раз и

$$F_\theta = 9\mu_\theta \theta N_m^{3/2}. \quad (10)$$

Для «неподвижного» слоя (7) неполное покрытие означает увеличение l и

$$F_\theta = 9\mu_\theta (\theta N_m)^{3/2}. \quad (11)$$

Отметим, однако, что Лэнгмюр ⁽⁴⁾ и Топпинг ⁽⁵⁾ использовали уравнение $F = \Sigma (\mu / x^3)$, выведенное при условии, что x расстояние между диполями — много больше a плеча диполя. В случае адсорбции это условие не выполняется. Можно показать, что энергия взаимодействия пары диполей, расположенных нормально к поверхности на расстоянии x один от другого равна $\frac{2\mu^2}{a^2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \right)$. Таким образом,

$$F = \mu \sum \frac{2}{a^2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \right) = \frac{\mu}{l^3} \sum \frac{2l^3}{a^2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \right). \quad (12)$$

Эту сумму определили для ряда отношений a/l следующим образом: суммировали вклад всех диполей до $x = 4l$, вклад остальных представляли интегралом. Полученные результаты (F/l^3) сведены в табл. 1.

Для адсорбции атомов щелочных металлов на поверхности металла $a/l = 1/2 - 1/4$. В этом случае ошибка при использовании коэффициента 9 не превышает 5–10%.

Величина μ_0 может быть определена следующим образом:

$$\mu_0 = \eta_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} a - 2\alpha_{\text{и}} \left[\frac{\eta_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}}{a^2} + \frac{\mu_{\text{нав}}}{a^3} + 9\mu_0 (\theta N_m)^{3/2} \right]. \quad (13)$$

Здесь a — удвоенное расстояние заряда от поверхности металла; $\eta_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}$ — заряд адсорбированной частицы; $\alpha_{\text{и}} \cdot \eta_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} / a^2$ момент, наведенный в адсорбированной частице зеркальным изображением заряда (⁷); $\alpha_{\text{и}} \mu_{\text{нав}} / a^3$ — момент, наведенный в адсорбированной частице зеркальным изображением наведенных диполей $\mu_{\text{нав}}$; $\alpha_{\text{и}} 9\mu_0 / (\theta N_m)^{3/2}$ — момент, наведенный полем остальных диполей. Коэффициент 2 введен в предположении, что эффект удваивается вследствие зеркального изображения.

Соответственно

$$\mu_0 = \eta_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot a - 2\alpha_{\text{и}} \left[\frac{\eta_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}}{a^2} + \frac{(\mu_{\text{нав}})_0}{a^3} \right], \quad (14)$$

$$\frac{\mu_0}{\eta_0} = \frac{\mu_0}{\eta_0} - \frac{2\alpha_{\text{и}}}{\eta_0} \left[\frac{9(\theta N_m)^{3/2} \mu_0}{a^3} + 9\mu_0 (\theta N_m)^{3/2} \right], \quad (15)$$

$$\frac{\mu_0}{1 - \Delta\eta/\eta_0} \left[1 + 2\alpha_{\text{и}} 9N_m^{3/2} \left(1 + \frac{1}{a^3} \right) \right] = \mu_0. \quad (16)$$

Из уравнений (5), (6), (11) получаем (для «подвижного» слоя)

$$\Delta\eta = 9 \frac{1 - \eta_0}{H_{\text{к}} - H_{\text{и}}} \mu_{\text{и}} \left(1 - \frac{2\alpha_{\text{и}}}{a^3} \right) (\theta N_m)^{3/2} \mu_0. \quad (17)$$

Из уравнений (17) и (16) получаем

$$\mu_0 = \mu_0 \cdot \left(1 + 9(\theta N_m)^{3/2} \left[2\alpha_{\text{и}} \left(1 + \frac{1}{a^3} \right) + \frac{1 - \eta_0}{H_{\text{к}} - H_{\text{и}}} \frac{\mu_{\text{и}} \mu_0}{\eta_0} \left(1 - \frac{2\alpha_{\text{и}}}{a^3} \right) \right] \right)^{-1}. \quad (18)$$

Это уравнение совпадает с уравнением Миллера (⁸)

$$\mu_0 = \mu_0 (1 + 9(\theta N_m)^{3/2} \alpha)^{-1}, \quad (19)$$

если

$$\alpha = 2\alpha_{\text{и}} \left[1 + \frac{1}{a^3} + \frac{1 - \eta_0}{\eta_0 (H_{\text{к}} - H_{\text{и}})} \mu_{\text{и}} \mu_0 \left(1 - \frac{2\alpha_{\text{и}}}{a^3} \right) \right]. \quad (20)$$

Следовательно, деполяризованное уравнение (19) может быть использовано для описания адсорбции с переносом заряда, но при этом коэффициент поляризации α является эффективным в отличие от истинного коэффициента поляризации $\alpha_{\text{и}}$, применяемого для расчета поляризации адсорбированной частицы зеркальным изображением (14).

Примем, что $\alpha_{\text{и}}$ равны коэффициентам поляризуемости изолированных ионов щелочных металлов: для цезия $3,3 \cdot 10^{-24}$, для калия $1,3 \cdot 10^{-24}$ см³, для натрия $0,2 \cdot 10^{-24}$ см³ (⁹). Примем, что a в уравнении (14) равно $2r_i$ (r_i — радиус иона) и $\eta_0 = 0,8$. Подстановка этих величин в уравнение (14) приводит к следующему результату: значения $\eta_0 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 2r_i$ превышают

Таблица 1

$\frac{a}{l}$	Решетка	
	прямоугольная	гексагональная
0	9	11,1 (8,95)
1/4	8,8	10,7 (8,6)
1/2	8,2	10 (8,0)
3/4	7,5	9,1 (7,3)
1	6,8	8,1 (6,6)

Примечание. В скобках указаны значения коэффициента перед μ в уравнении (9).

значения μ_0 для адсорбции цезия примерно на $6D$, для адсорбции калия примерно на $3D$, для натрия различие невелико. Сопоставление экспериментальных значений μ_0 с величиной $4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 2\tau_i$ было проведено Хигачи, Ри и Эйрингом⁽¹⁰⁾, которые нашли, что для цезия на вольфраме различие составляет $\sim 8D$, для калия на вольфраме $\sim 3D$, для натрия обе величины совпали. Таким образом, можно предположить, что выбранные значения α_i не занижены или занижены не слишком сильно.

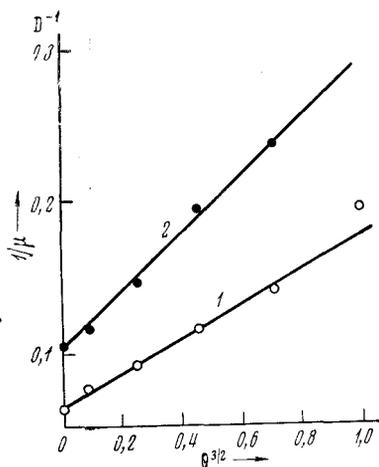


Рис. 1. Зависимость $1/\mu$ от $(\theta^2/2)$ для адсорбции калия на вольфраме по данным⁽¹¹⁾. 1 — грань (110), 2 — грань (111) (μ рассчитан по уравнению $\mu = \Delta\varphi^- / 2\pi\theta N_m$)

ли значение коэффициента поляризуемости атома цезия. Однако, как показано в настоящей работе, эти значения α являются эффективными, а не истинными*.

Оценим далее величину эффективного коэффициента поляризуемости (уравнение (20)). Используя значения $\mu_{\text{и}} = 10D$ и $\mu_0 = 8D$, приняв $\eta_0 = 0,8$ и $H_{\text{к}} - H_{\text{л}} = 1$ эв, получаем для адсорбции цезия $\alpha = 23 \cdot 10^{-24}$ см³, для адсорбции калия $\alpha = 20 \cdot 10^{-24}$ см³. Видно, что эффективные коэффициенты поляризуемости превышают истинные примерно на порядок. Это подтверждают данные эксперимента. На рис. 1 приведены результаты Гомера⁽¹¹⁾ по адсорбции калия на индивидуальных гранях вольфрама. Они могут быть описаны уравнением (19) с коэффициентами поляризуемости $\alpha = 20 \cdot 10^{-24}$ см³ (грань 110) и $\alpha = 28 \cdot 10^{-24}$ см³ (грань 111). Будар⁽¹²⁾ показал, что данные Лэнгмюра⁽¹³⁾ по адсорбции цезия на вольфраме могут быть описаны этим же уравнением (19) с коэффициентом поляризуемости $\alpha = 28 \cdot 10^{-24}$ см³. Будар⁽¹²⁾ рассматривал найденную величину α как среднюю между значениями для атома и иона Резор и Вернер⁽¹⁴⁾ при описании адсорбции цезия на вольфраме также использова-

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза
Москва

Поступило
14 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Ree, N. Miroyama, Proc. Imp. Acad. Japan, **20**, 93 (1944); Chem abstr., 43, 5240 (1949). ² I. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1330 (1957). ³ J. Bardeen, Phys. Rev., **58**, 727 (1940). ⁴ J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2798 (1932). ⁵ J. Topping, Proc. Roy. Soc., A, **144**, 67 (1927). ⁶ J. K. Roberts, Some Problems in adsorption, Cambridge, 1939. ⁷ Де Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, М.—Л., 1936. ⁸ A. R. Miller, Proc. Cambr. Phil. Soc., **42**, 292 (1946). ⁹ Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1963, стр. 194. ¹⁰ J. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4669 (1955). ¹¹ R. Gomer, Disc. Farad. Soc., № 41, 14 (1966). ¹² M. Boudart, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3356 (1952). ¹³ J. B. Taylor, J. Langmuir, Phys. Rev., **44**, 432 (1933). ¹⁴ N. S. Rasor, C. Warner, J. Appl. Phys., **35**, 2589 (1964).

* Поэтому, в частности, их нельзя использовать для расчета поляризации адсорбированной частицы зеркальным изображением (уравнение (14)).