

В. М. ТАПИЛИН

**К РАСЧЕТУ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ЧАСТИЦ**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 25 III 1974)

В данной работе в рамках метода МО ЛКАО показывается, что при известной функции Грина кристалла расчет локализованных электронных состояний хемосорбированной молекулы можно свести к расчету формально свободной молекулы с измененными соответствующим образом матричными элементами гамильтониана. Для нелокализованных же состояний не возникает задачи на собственные значения и все сводится лишь к нахождению волновых функций.

В методе МО ЛКАО нахождение молекулярных орбиталей и соответствующих им энергий сводится к решению системы алгебраических однородных уравнений (см., например, (1))

$$\sum_j (E\delta_{ij} - A_{ij}) a_j = 0, \quad (1)$$

где  $a_j$  определяет вклад  $j$ -ой атомной орбитали в молекулярную,  $A_{ij}$  — матричные элементы гамильтониана молекулы между  $i$ -ой и  $j$ -ой атомными орбиталями. Если гамильтониан содержит двухэлектронные операторы, то  $A_{ij}$  будут зависеть от  $a_j$ . Для простоты мы пренебрегли интегралами перекрывания.

Включение взаимодействия с кристаллом можно учесть изменением матричных элементов  $A_{ij}$  из-за добавления к гамильтониану свободной молекулы членов, обусловленных кристаллом, и добавлением к (1) новых членов, связанных с появлением матричных элементов гамильтониана между атомными орбиталями входящих в молекулу атомов и локализованными орбиталями кристалла. В качестве последних могут быть взяты либо функции Ванье, либо атомные функции составляющих кристалл атомов (см., например, (2)). В этом случае вместо (1) будем иметь

$$\sum_j (E\delta_{ij} - A'_{ij}) a_j - \sum_{l,n} A_{i,ln} b_{ln} = 0, \quad (2)$$

где  $A_{i,ln}$  — матричный элемент гамильтониана между  $i$ -ой атомной орбиталью и локализованной в узле  $l$  решетки орбиталью кристалла  $n$ -типа,  $b_{ln}$  определяет вклад этой орбитали в молекулярную орбиталь кристалла с адсорбированной молекулой. Система (2) должна быть дополнена системой уравнений для  $b_{ln}$ , которую запишем в виде

$$\sum_{l',n'} (E\delta_{ll'}\delta_{nn'} - A_{ln,l'n'}) b_{l'n'} - \left\{ \sum_{l',n'} \Delta A_{ln,l'n'} b_{l'n'} + \sum_j A_{ln,j} a_j \right\} = 0, \quad (3)$$

здесь в фигурных скобках собраны члены, обусловленные присутствием молекулы.  $\Delta A_{ln,l'n'}$  — изменение матричного элемента гамильтониана между орбиталями  $ln$  и  $l'n'$  из-за присутствия молекулы.

Введем функцию Грина свободного кристалла  $G(l'n', l''n''; E)$ , определяемую как решение неоднородного уравнения (2)

$$\sum_{l'',n''} (E\delta_{ll''}\delta_{nn''} - A_{ln,l''n''}) G(l'n', l''n''; E) = \delta_{ll''}\delta_{nn''}. \quad (4)$$

Тогда удовлетворяющие (3)  $b_{ln}$  могут быть представлены в виде

$$b_{ln} = b_{ln}^0(E) + \sum_{l',n'} \sum_{l'',n''} G(ln, l'n'; E) \Delta A_{l'n', l''n''} b_{l''n''} + \sum_{l',n',j} G(ln, l', n'; E) A_{l'n', j} a_j, \quad (5)$$

где  $b_{ln}^0(E)$  — вклад  $ln$ -ой локализованной орбитали в орбиталь с энергией  $E$  невозмущенного кристалла.

В виду локального характера вызываемого адсорбированной молекулой возмущения и локализованного характера атомных орбиталей и функций Ванье матричные элементы  $\Delta A_{l'n', l''n''}$  отличны от нуля лишь для ограниченного набора  $l'$  и  $l''$ , что приводит к конечному числу фигурирующих в правой части (5) коэффициентов  $b_{l''n''}$ . Поэтому, выписав уравнения (5) для этих коэффициентов, получим для них систему алгебраических неоднородных уравнений. В дальнейшем будем понимать (5) как такую систему.

Если система (5) линейна относительно  $b_{ln}$ , то, используя формулы Крамера, ее решение запишем в виде

$$b_{ln} = D^{-1} \left[ \sum_{l',n'} D_{ln, l'n'} b_{l'n'}^0(E) + \sum_{l',n'} \sum_{l'',n''} \sum_j D_{ln, l'n'} G(l'n', l''n''; E) A_{l''n'', j} a_j \right]. \quad (6)$$

Здесь  $D = \det \|\delta_{l'n'} \delta_{n'n''} - \sum_{l'',n''} G(ln, l''n''; E) \Delta A_{l'n', l''n''}\|$ , а  $D_{ln, l'n'}$  — адьюнк-

та, соответствующая  $(ln, l'n')$ -му элементу. Подставляя (6) в (2) и принимая обозначения

$$B_{ij} = A'_{ij} + D^{-1} \sum_{l,n} \sum_{l',n'} \sum_{l'',n''} A_{i,ln} D_{ln, l'n'} G(l'n', l''n''; E) A_{l''n'', j}, \quad (7)$$

получим

$$\sum_j (E\delta_{ij} - B_{ij}) a_j - D^{-1} \sum_{l,n} \sum_{l',n'} A_{i,ln} D_{ln, l'n'} b_{l'n'}^0(E) = 0. \quad (8)$$

Если же (5) нелинейно, то, используя обычно применяемую в таких случаях итерационную процедуру метода самосогласованного поля, линейризирующую задачу на каждой итерации, опять приходим к системе уравнений (8) на каждом итерационном шаге.

Система (8), описывающая электронные состояния адсорбированной молекулы, отличается от системы (1) для свободной молекулы присутствием неоднородного члена, представляемого второй суммой в (8), и заменой матричного элемента гамильтониана между атомными орбиталями на эффективные. Из (7) видно, что последние, наряду с членом  $A'_{ij}$ , учитывающим прямое взаимодействие между атомными орбиталями, содержат и косвенное взаимодействие через кристалл, представляемое в (7) суммой.

Неоднородный член в (8) отличен от нуля только в области разрешенных для невозмущенного кристалла энергий, поскольку лишь в этой области  $b_{ln}^0 \neq 0$ . В этой области, области непрерывного энергетического спектра, как и следовало ожидать, не получается задачи на собственные значения и все сводится лишь к нахождению волновых функций. Электронные состояния в этой энергетической области делокализованы. В за-

прецессной энергетической области невозмущенного кристалла система (8) превращается в однородную

$$\sum_j (E\delta_{ij} - B_{ij}) a_j = 0, \quad (9)$$

описывающую локализованные состояния адсорбированной молекулы. Формально эти уравнения аналогичны уравнениям (1) для свободной молекулы, хотя в них и учтено взаимодействие с кристаллом.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
1 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Дж. Слэгер, Электронная структура молекул, М., 1965. <sup>2</sup> Дж. Каллуэй, Теория энергетической зонной структуры, М., 1969.