

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО, А. А. ИЗМЕСТЬЕВ,
И. Г. МЕДВЕДЕВ, Г. Ф. МУЧНИК

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ЕЕ РОЛЬ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

1. При создании электрохимических генераторов (э.х.г.) возникает большой комплекс научных проблем ⁽¹⁾. Одна из важнейших — это теория катализа на металлах. В настоящей работе предпринята попытка выявить роль электронной структуры металла в процессах, происходящих на водородном электроде э.х.г.

Согласно разрабатываемой модели и экспериментальному материалу, накопленному к настоящему времени, можно полагать, что различия в каталитической активности металлов, сплавов и диэлектриков тесно связаны с различиями в их электронной структуре и обусловлены ими. Отвлекаясь вначале от изменений, вносимых в электронную структуру металла его поверхностью, влиянием электролита, дефектами решетки и т. п., на примере простейшей реакции ионизации атома водорода



попытаемся выявить те параметры электронной структуры, которые определяют «ряд каталитической активности» металлов по отношению к данной реакции, а также по отношению к реакциям гидрирования, поскольку в реакциях гидрирования часто именно стадия (1) является лимитирующей. Выявленные параметры, в свою очередь, могут стать основой более полной электронной теории катализа на металлах.

2. Рассмотрим задачу об энергетическом спектре E атома водорода, внедренного в металл. Пренебрегая кристаллическим потенциалом и считая, что он целиком экранируется электронами проводимости металла, запишем эффективное уравнение Шредингера в виде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \Phi(r) \right\} u(r) = Eu(r). \quad (2)$$

Здесь m — масса «голого» электрона, $\Phi(r)$ — экранированный кулоновский потенциал протона. Предполагается, что рассматриваемая задача обладает сферической симметрией. Как известно, в зависимости от параметров потенциалов $\Phi(r)$ могут реализоваться два случая: либо энергетический спектр E является непрерывным, либо существуют еще и дискретные уровни. В первом случае электрон коллективизируется, а металлы, способствующие ионизации атома водорода (1), называются нами катализаторами данной реакции.

В отличие от ^(2, 3), мы подробно рассматриваем вопрос о влиянии зонной структуры реального металла на энергетический спектр атома водорода, внедренного в металл, и используем более реалистическую аппроксимацию для диэлектрической проницаемости ϵ ферми-системы металла. Это, в свою очередь, позволяет получить разумное разбиение металлов на две группы в зависимости от параметров электронной структуры и выявить металлы-катализаторы реакции (1).

3. Электронную структуру металла аппроксимируем системой изотропных s - и d -зон. Статическую диэлектрическую проницаемость можно представить в виде (см., например, (4)).

$$\epsilon = 1 + \epsilon_{ss} + \epsilon_{dd} + \epsilon_{sd} + \epsilon_{ds}, \quad (3)$$

где ϵ_{ij} — описывает вклад в ϵ за счет i — j -переходов. Будем рассматривать здесь ϵ в приближении хаотических фаз RPA (5), так как учет обменных и корреляционных поправок существенно не повлияет на результаты.

В приближении свободных электронов ϵ_{ss} имеет вид

$$\epsilon_{ss}(k) = 2\pi v_s(E_F) k^{-2} \left\{ 1 + \frac{4(k_F^s)^2 - k^2}{4k_F^s k} \ln \left| \frac{2k_F^s + k}{2k_F^s - k} \right| \right\}. \quad (4)$$

Здесь $k = qa_B$, q — волновое число, a_B — боровский радиус; $v_s(E_F) = N_s(E_F) a_B^2 e^2$, $N_s(E_F)$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми в s -зоне; e — заряд электрона. Для простых металлов $\epsilon(k) = 1 + \epsilon_{ss}(k)$. Экранированный кулоновский потенциал $\Phi(r)$ определяется формулой

$$\Phi(r) = -\frac{2e^2}{\pi r} \int_0^\infty \frac{\sin kr}{k\epsilon(k)} dk. \quad (5)$$

Поведение $\Phi(r)$ при малых r (порядка нескольких Å) определяется поведением $\epsilon(k)$ при больших k :

$$\epsilon(k)_{k \rightarrow \infty} \simeq (16\pi/3) v_s(E_F) (k_F^s)^2 k^{-1}. \quad (6)$$

Расчеты на ЦВМ показали, что и для больших r , $r \gg a_B$ потенциал $\Phi(r)$ хорошо (с точностью до нескольких процентов) аппроксимируется своим значением для малых r .

Главный вклад в ϵ_{dd} дают переходы из незаполненной d -зоны в незаполненную. Ограничиваясь рассмотрением лишь одной незаполненной до конца d -зоны (именно так обстоит дело в случае Ni, Pd, Pt), выражение для $\epsilon_{dd}(k)$ в принятых нами предположениях запишем в виде

$$\epsilon_{dd}(k) = 2\pi v_d(E_F) k^{-2} |M_{dd}|^2 \left\{ 1 + \frac{4(k_F^d)^2 - k^2}{4k_F^d k} \ln \left| \frac{2k_F^d + k}{2k_F^d - k} \right| \right\}. \quad (7)$$

Здесь $v_d(E_F)$ — плотность состояний реального металла на поверхности Ферми в d -зоне, $\hbar k_F^d$ — импульс Ферми d -электронов. Матричный элемент M_{dd} определяется перекрытием волновых функций d -электронов решетки металла. Приблизненно в интересующей нас области волновых чисел $k \sim k_F$ можно принять $|M_{dd}|^2 \approx 1$. Необходимо подчеркнуть, что точное выражение для ϵ анизотропного металла в пределе малых k дает именно плотность состояний на уровне Ферми. Эта плотность состояний введена в формулы (4), (7), что означает фактически учет анизотропии реального металла.

Для переходных металлов вклады ϵ_{sd} и ϵ_{ds} в диэлектрическую проницаемость ϵ малы — порядка нескольких процентов (оценку для парамагнитного Ni^{1+} см. в (4)), поэтому мы ими пренебрегаем. Для благодарных металлов вклад ϵ_{ds} существен и его можно оценить по формуле

$$\epsilon_{ds}(k) = \frac{2m_s k_d e^2 f_c}{\pi \hbar^2 k^2} \left\{ 1 + \frac{4k_d^2 - k^2}{4k_d k} \ln \left| \frac{2k_d + k}{2k_d - k} \right| \right\}, \quad (8)$$

где m_s — эффективная масса электронов проводимости; значения параметров f_c и k_d для Cu, Ag, Au можно найти в (6).

С учетом сказанного, подставляя асимптотику $\epsilon(k)$ при $k \rightarrow \infty$ в выражение для экранированного кулоновского потенциала (5), получаем (3):

$$\Phi(r) = -e^2 r^{-1} \exp(-\alpha R) \cos(\alpha R).$$

Здесь $R=2q_F^s r$, параметр α имеет вид

$$\alpha = [\pi^{-1} 12 (k_F^s)^2]^{-1/4} \cdot \left\{ v_s(E_F) + \left(\frac{k_F^d}{k_F^s} \right)^2 v_d(E_F) + f_c \left(\frac{k_F^d}{k_F^s} \right)^2 v_s(E_F) \right\}^{1/4}. \quad (9)$$

В результате уравнение Шредингера (2) переписывается в виде

$$\left\{ \frac{d^2}{dR^2} + \frac{a}{R} e^{-\alpha R} \cos(\alpha R) + E \right\} u(R) = 0, \quad (10)$$

где через $a = (k_F^s)^{-1}$ обозначен второй существенный (наряду с α) параметр.

Итак, исходя из определенной модели электронной структуры металлов, мы установили, что экранированный кулоновский потенциал зависит от двух безразмерных параметров a и α .

Плотности состояний брались из расчетов зонной структуры реальных анизотропных металлов. В тех случаях, когда расчеты зонной структуры не вполне надежны или отсутствуют, суммарная плотность состояний находилась из электронной теплоемкости металлов, причем учитывалось электрон-фононное, электрон-парамагнитное взаимодействие. Импульс Ферми электронов находился по формуле $q_F^i = (3\pi^2 z_i / \Omega)^{1/3}$, где z_i — число электронов в i -зоне, Ω — объем элементарной ячейки.

4. В зависимости от отношения параметров α/a для уравнения Шредингера (10) реализуются указанные в п. 2 две возможности. Количественный критерий, который позволял бы различать эти две возможности, можно получить следующим образом.

Известно (7), что для данного потенциала $\Phi(a, \alpha; R)$ существует критическое значение $\xi_{кр}$ параметра

$$\xi = \int_0^\infty \Phi(a, \alpha; R) R dR, \text{ такое, что при}$$

$\xi < \xi_{кр}$ спектр является сплошным. Используя результаты численного расчета (3), получаем $\xi_{кр}^{-1} \sim (\alpha/a)_{кр} = 0,362$.

Таким образом, в координатах a, α существует критическая линия — прямая. Все металлы, для которых параметры электронной структуры $v_i(E_F), k_F^i$ таковы, что $\alpha/a > 0,362$, относятся к первой группе. Они названы нами катализаторами реакции (1). Металлы, для которых $\alpha/a < 0,362$, относятся ко второй группе; они не являются катализаторами. Распределение металлов по группам показано на рис. 1. К первой группе относятся известные катализаторы реакций гидрирования (8), такие как Pt, Pd, Ir, Rh, Ni. Качественно их принадлежность к этой группе определяется тем, что они имеют очень высокую плотность состояний на уровне Ферми в d -зоне $v_d(E_F)$ по сравнению с другими металлами.

5. Поскольку энергия связи атомов, молекул, твердых тел имеет электромагнитную природу, то подход к явлениям сорбции и катализа с точки зрения электромагнитных характеристик вещества (таких, как диэлектрическая проницаемость) является правомочным и, по-видимому, перспективным.

Существуют такие параметры $v_i(E_F), k_F^i$, характеризующие электронную структуру реального металла, которые позволяют, в соответствии с принятым ранее определением, выявить металлы-катализаторы реакции окисления водорода.

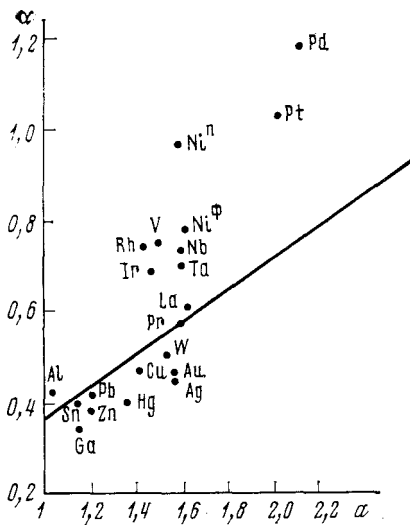


Рис. 1

Мы не учитывали существования поверхности, влияния электролита. Это можно сделать, если принять, что влияние электролита и поверхности сводится к изменению параметров $v_i(E_F)$, k_F^i в приповерхностном слое. Очевидно, что отношение α/a зависит от потенциала электрода, типа электролита, и как следствие, от концентрации электронов в приповерхностном слое.

Поступило
3 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Лидоренко, Г. Ф. Мучник, Изв. АН СССР, сер. Энергетика и транспорт, № 2, 15 (1973). ² I. Isenberg, Phys. Rev., v. 79, 736 (1950). ³ В. Л. Бонч-Бруевич, В. Б. Гласко, ДАН, т. 124, 1015 (1959). ⁴ S. Prakash, S. K. Joshi, Phys. Rev., v. B2, 915 (1970). ⁵ Д. Пайнс, Ф. Нозьер, Теория квантовых жидкостей, М., «Мир», 1967. ⁶ N. Singh, S. Prakash, Phys. Rev., v. B8, 5532 (1973). ⁷ М. С. Маринов, В. С. Попов, ЖЭТФ, т. 65, 2143 (1973). ⁸ Справочник, Каталитические свойства веществ, под ред. В. А. Ройтера, Киев, «Наукова думка», 1968.