

# 固体与表面

一位化学家关于扩展结构中成键作用的见解

[美国] R. 霍夫曼 著

郭洪猷 李 静 译

王作新 郑 冲 校

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

(图)字 01-96-0654 号

**图书在版编目(CIP)数据**

固体与表面:一位化学家关于扩展结构中成键作用的见解/(美)R. 霍夫曼著;郭洪猷,李静译. —北京:化学工业出版社,1996

书名原文:Solids and Surfaces; A chemist's View of Bonding in Extended Structures

ISBN 7-5025-1644-1

I. 固… I. ①霍…②郭…③李… II. ①固体-结构化学-化学键②表面-电子结构-结构化学 W. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 01300 号

英语版©德国 VCH 出版社,1988

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长:俸培宗 总编辑:蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 三河市科教印刷厂

装 订: 三河市东柳装订厂

版 次: 1996 年 3 月第 1 版

印 次: 1996 年 6 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168  $1/32$

印 张: 5

字 数: 134 千字

印 数: 1-1000

定 价: 14.00 元



**Roald Hoffmann**

August 1995

Dear Readers in China,

It gives me great pleasure to welcome you to the world of solids and surfaces. For a long time this very chemical realm, the heart of catalysts, of metals and insulators, seemed rather distant from the discrete molecules which seemed central to modern chemistry. Perhaps this was so because we did not have good ways to discuss the bonding in extended materials.

What my book tries to do, qualitatively, is to show how frontier orbital ideas, which have proved so useful in molecular organic and inorganic chemistry, can be used in the analysis of extended materials. What I aim to show you is a continuity of thinking, so that we may see all of matter, from the simple molecule to the most complicated solid, in the same framework. Enjoy it!

Roald Hoffmann

## 致中国读者

亲爱的中国读者：

我非常高兴地欢迎你们踏入固体和表面的世界。长期以来，这个领域，即关于金属、绝缘体以及催化剂的核心，似乎与代表现代化学中心的分子相脱节。也许这是由于还没有找到很好的探讨扩展体系中成键问题的方法所造成的。

在本书中我所尽力去做的是定性地说明如何运用前线轨道的概念对扩展材料进行分析。这种概念在分子有机和无机化学中已证明是非常有用的。我的目的是向你们提供一种相通的思考方法，因而我们能基于同一观点研究所有物质，从最简单的分子到最复杂的固体。希望你们能喜欢这本书。

**R. 霍夫曼**

**1995年8月**

## 前 言

本书内容曾以两篇文章发表在《Angewandte Chemie》和《Reviews of Modern Physics》期刊上,我向该期刊编辑对我的鼓励和帮助表示感谢。在朋友 M. V. Basilevsky 的建议下,我在这些文章的基础上写成此书。

我的学生,博士后助研人员和资深访问学者们不但教会我有关固体物理学的知识,而且担负起了使本项研究得以实现的有关算法和计算机程序方面的工作。我通常的做法是与计算相比偏重解释。然而如没有上面的这些计算,我们就不可能对所研究的问题得到象现在这样充分的理解。最早对此研究工作作出贡献的是 Chien-Chuen Wan,但是,在计算和表述方面的真正进展是通过 Myung-Hwan Whangbo, Charles Wilker, Miklos Kertesz, Tim Hughbanks, Sunil Wijeyesekera, 和 Chong Zheng 的工作获得的。本书在很大程度上反映了他们的创造性和坚韧不拔的精神。几个极为重要的思想借用了 Jeremy Burdett 早期提出的观点,如采用特定的  $k$ -点集研究固体的性质。

正是 Al Anderson 的帮助使我开始考虑将扩展的 Hückel 计算应用于表面问题。用能带偶合方法研究相互作用图和前线轨道的思想方法是从 Jean Yves Saillard 所作的分子和表面 C-H 键的活化的研究演化而来的。我们一起学会了许多东西。后来与 Jérôme Silvestre 的合作对本书中的许多观点的探讨很有帮助。Christian Minot, Dennis Underwood, Shen-shu Sung, Georges Trinquier, Santiago Alvarez, Joel Bernstein, Yitzhak Apeloig, Daniel Zeroka, Douglas Keszler, William Bleam, Ralph Wheeler, Marja Zonnevylle, Susan Jansen, Wolfgang Tremel, Dragan Vučković, 和李静(Jing Li)也都做出了重要贡献。

由于对有机导体的共同兴趣,促使我和 R. B. Woodward 之间重新合作,这是此项研究早期工作的一个重要因素。不幸的是,他于 1979 年

去世,致使我们之间的合作中断。从 Thor Rhodin 那里我获得了丰富的表面化学和物理的知识,我非常感谢他和他的学生们。和 John Wilkins 之间的争论也总是很有教益的。

多年来,我的研究一直得到国家科学基金会化学分会(National Science Foundations' Chemistry Division)的支持。我还要感谢 Bill Cramer 和他的项目主持同事们对我的不断支持。在我的研究组对扩展结构所进行的研究中,受到国家基金会材料研究分会支持的康乃尔(Cornell)大学材料科学中心(Materials Science Center, MSC)起到了特殊的作用。MSC 提供了一种多学科的机制,因而加强促进了表面科学和固态领域中研究人员的相互配合。而这种相互配合对于帮助新手们承担起此领域中的重要工作是十分有效的。我非常感谢 MSC 的主持人,Robert E. Hughes, Herbert H. Johnson, 和 Robert H. Silsbee,正是他们组建了这种支持机构。最近五年中,我从事的有关表面的研究还得到了海军研究机构(Office of Naval Research)的大力支持,这一支持是以同 John Wilkins 合作研究的形式进行的。

在康乃尔大学,学科之间容易相互交叉的一个原因是有一座包括化学和物理学的收藏广泛的物理科学图书馆。我衷心感谢 Ellen Thomas 和她的助手们对此项研究工作的贡献。作图是我们用以解释和表达所作研究的一种极重要的方式。多年来,这些精美的图都是由 Jane Jorgensen 和 Elisabeth Fields 绘制的。我也衷心感谢 Eleanor Stagg, Linda Kapitany, 和 Lorraine Seager,她们承担了打字和秘书工作。

本书手稿是在我担任瑞典科学研究协会(Swedish Science Research Council),NFR 的 Tage Erlander 讲座教授时写成的。我非常感谢斯德哥尔摩大学(University of Stockholm)理论物理研究所的 Per Siegbahn 教授及职员们和龙特技术大学(Technical University of Lund)无机化学系的 Sten Andersson 教授及其同事们的热情招待。

最后,我将此书献给两个人,他们在康乃尔大学工作期间曾是我的同事。他们已经永远地离开了我们。我之所以能进入无机和有机金属化学领域,Earl Muetterties 起了重要作用。我们同时对表面产生了兴

趣,并在共同的探讨中增长了这一兴趣。Mike Sienko 及其学生经常向我描述他们所研究的有趣结构,以表示他们对我善意的鼓励。Mike 还传授给我关于研究与教学之间关系的知识。我仅以此书献给他们——Earl Muetterties 和 Mike Sienko - 他们对于我来说曾经是那么重要和亲密。

**R. 霍夫曼**



## 内 容 提 要

本书是化学家关于扩展结构中成键作用的见解的一本专著。它在分子与固体,固体及表面的化学与物理学之间架起一座桥梁。作者采用生动的语言和图示的方式,深入浅出地描述了固体科学中的基本概念(晶体轨道,能带结构和态密度等),并探讨了研究固体及表面电子结构和反应性能的理论方法(前线轨道,态密度分解和晶体轨道重叠布居(COOP)等)。

本书对从事固体及表面化学,固体及表面物理,量子化学,结构化学,多相催化,金属及半导体材料等领域的研究人员和有关院校师生均有学习和参考价值。

## 目 录

导论	1
轨道和一维体系能带	4
Bloch 函数, $k$ , 能带结构	6
能带宽度	8
能带如何伸展	9
Pt( I )平面四方型络合物的重叠堆积	10
Fermi 能级	15
维数较多, 至少二维的体系	16
表面问题的提出	22
态密度	26
电子在何处?	32
分子-表面相互作用过程的探讨; DOS 分解	37
键在何处?	43
一个固体实例: $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 的结构	55
前线轨道概念	66
表面上的轨道相互作用	68
一个研究实例: $\text{Ni}(100)$ 面上的 CO	71
化学吸附势垒	74
化学吸附是一种折衷效应	75
三维扩展结构中的前线轨道	78
含多于一个电子单元的单元, 能带折叠	83
晶体中的成键	92
Peierls 畸变	93
三维体系概述	104
表面上轨道相互作用的定性解释	109

Fermi 能级问题 .....	112
另一种方法论及其他人的贡献.....	120
固体科学中的新内容是什么? .....	123
<b>参考文献</b> .....	133
<b>索引</b> .....	139

## 导 论

我们周围到处可见来源于生物,天然或合成的具有一维、二维和三维结构的大分子材料。金属、合金和复合材料,不论是铜、黄铜或陶瓷,在形成我们的文化的过程中起过关键作用。矿物材料成为涂料的基础,人们用它美化墙壁和透视外界的玻璃。天然的和合成的有机高分子为我们提供了衣料。新型材料,包括无机超导体、导电有机高分子,显示出异常的电、磁性能,为形成未来技术提供了可能性。固体化学是重要的,有生命力的,正处于发展之中<sup>[1]</sup>。

表面科学也是如此。一个表面,不管它是金属的,离子或共价固体的,还是半导体的,都是物质的一种形式,有其自己的化学特性。在结构和反应性能上,表面和物质的其他形式,如固相、气相中的孤立分子和溶液中的各种聚集态,都有相似之处,但也有不同。正如发现它们之间的相似一样,注意到它们之间的不同也是重要的。这种相似性将表面化学和化学的其它分支联系起来。而正是这些差异使得生活更有意义(并使表面具有经济价值)。

实验表面化学是化学、物理学和工程学之间的交叉学科<sup>[2]</sup>。新的波谱技术为我们提供了关于原子、分子与表面相互作用方式的丰富信息,尽管这些信息有时不够完整。所用方法是物理学的,但研究的问题主要是化学的。例如,表面本身具有什么样的结构和反应性能?当分子吸附在这些表面上时又会如何?

在多相催化中,金属和氧化物表面,在经济上具有特别重要作用。为此,大大地推动了现代表面化学和物理学的发展。众所周知,这种化学反应发生在表面上,但直到今天我们才发现多相催化反应机理中的基本步骤。这是一个激动人心的时刻:当人们精确地知道了 Döbereiner 灯和 Haber 过程是如何工作的,是多么高兴!

在众多新异的固体化学材料中,最使人感兴趣的是它们的电、磁性

能。化学家不仅能制备新材料并测定其结构,还必须学会测量它们的上述性能。当前,高温超导获得了可喜的进展,对其中一些重要化合物的开发过程充分地证实了这一点。为了认识性质和结构之间的关系,化学家必须能够合理推断所制得的化合物的电子结构。同时,研究表面必须涉及具有扩展结构的物质的电子结构知识。这就产生一个问题,化学家必须学会阐述问题所需要的语言,即固体物理和能带理论的语言。而在化学课程中,一般是没有这些内容的。因此,本书的基本目的是教会化学家这些语言。我们将会看到,这不仅不难,而且许多地方包含着化学家非常熟悉的分子轨道理论所引出的概念。

我想物理学家可能会认为化学家是不会告诉他们太多关于固体中的成键问题的。我不同意这一点。化学家用简单的共价或离子成键的直观语言,积累了大量的固体和表面结构的知识。化学家的观点通常是定域的。化学家特别善于理解化学键或原子簇。实际上,有关的文献和记载已经十分丰富,以至人们可以随时联想到上百个与其正研究的化合物有关的结构或分子。根据实际经验和某些简单的理论,化学家已经获得了关于什么样的分子,以及它们如何和为什么会集聚在一起的大量直观知识。可以说,我们的物理学家朋友们有时比我们更精通如何计算分子或固体的电子结构,但他们常常没有我们“理解”得那样好,我们是从认识论的综合意义上使用“理解”这个词所包含的意思的。

化学家完全没有必要带着自卑的感觉和物理学家交谈。分子化学的经验对解释复杂的电子结构是极其有用的。(无需自卑的另一个理由是,直到你合成了这种分子之前,没人能研究它的性质!所以,可以说合成化学家掌握着最大的控制权。)这并不是说可以不需做出某种努力去消除物理学家对化学家有可能回答他们关于成键问题的怀疑。在此我特别要指出,物理学界几位同事的研究工作已经表明他们对化学和化学思维方法非常注意。他们是:Jacques Freidel, Walter A. Harrison, Volker Heine, James C. Phillips, Ole Krogh Andersen, 和 David Bullett。他们的论文很值得阅读,因为他们试图在化学和物理学之间架起桥梁。

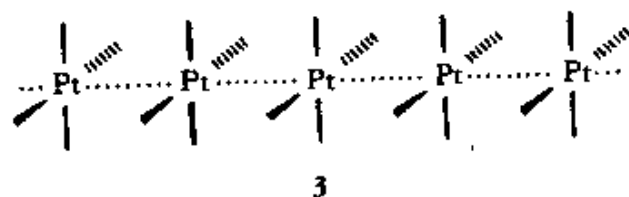
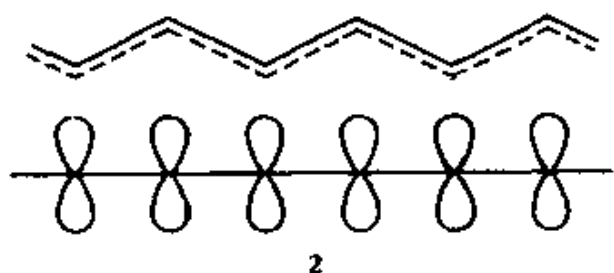
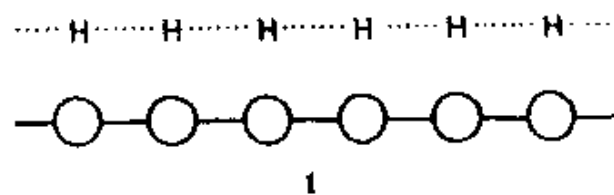
在正文开始之前,还有一点要加以说明的。另外一个重要的交叉点是在固体化学(通常是无机的)和分子化学(包括无机的和有机的)之间。有一个例外,固体化学家常用的理论概念不再是“分子的”。过分简单地说,这些概念中最重要的是离子的存在(静电力, Madelung 能量)和离子具有一定大小(离子半径,堆积理论)。这一简化概念已被固体化学家用于甚至具有显著共价键的场合。这一概念能够解释结构和性能,它难道会出现什么错误吗?出现或可能出现的错误是这些概念的应用可能会导致那些科学家及其研究领域背离化学的核心。毋庸置疑,化学的核心是分子!我本人认为,如果在解释固体化学的问题中存在选择的话,人们应选择这样一种解释:将现有结构和某些单个的有机或无机分子联系起来。做这样的联系具有内在的科学价值,而且具有“策略”上的作用。我再一次不客气地说,许多固体化学家不去研究材料内部的化学键,而将自己置于孤立境地(难怪他们的有机甚至无机化学的同行对他们所做的事情毫无兴趣)。

当然,奇特而有用的“Zintl”概念是个例外<sup>[3]</sup>。由 Zintl 提出, Klemm, Busmann, Herbert Schäfer 等人倡导的这一简单概念是,在某些化合物  $A_xB_y$  中,其中 A 相对于主族元素 B 具有更大的电正性,原子 A 将其电子传递给原子 B,然后之间成键。依我看,这个很简单的概念在本世纪的固体化学中是个最重要的理论概念。(然而,它又不是非常理论性的!)这个概念之所以重要,不仅因为它能解释如此众多的化学问题,而且它将固体化学和有机或主族化学联系起来。

在本书中,我将教给化学家一些能带理论的语言。我们尽量使之和考虑化学键的传统方式联系起来,特别是建立和描述研究方法——态密度(Densities of States)及其分解,晶体轨道重叠布居(Crystal Orbital Overlap Populations)——这是为了从固体高度离域分子轨道再回到定域的化学作用。这种入门方法将是很简单的,有些部分甚至过于简化。书中列出的详细计算结果来自扩展的 Hückel 法<sup>[4]</sup>或其固态应用,即考虑重叠的紧束缚法(tight-binding method)。我将试图说明如何将前线轨道和相互作用的图解表示用于固体或表面上的成键。很多时候它们与分子效应中的情形很相似,但也有一些不同之处。

## 轨道和一维体系能带

处理一个小而简单的体系一般是比较容易的。一维无限体系就特别直观<sup>[5~8]</sup>。许多二维和三维固体的物理性质都体现在一维问题之中。让我们以等间距的氢原子链 1, 或同构的, 无键交替的离域多烯烃的  $\pi$  体系 2 开始。进而讨论  $\text{Pt}(\text{I})$  平面四方型络合物 3,  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  或模型  $\text{PtH}_2^{2-}$  的重叠堆积。

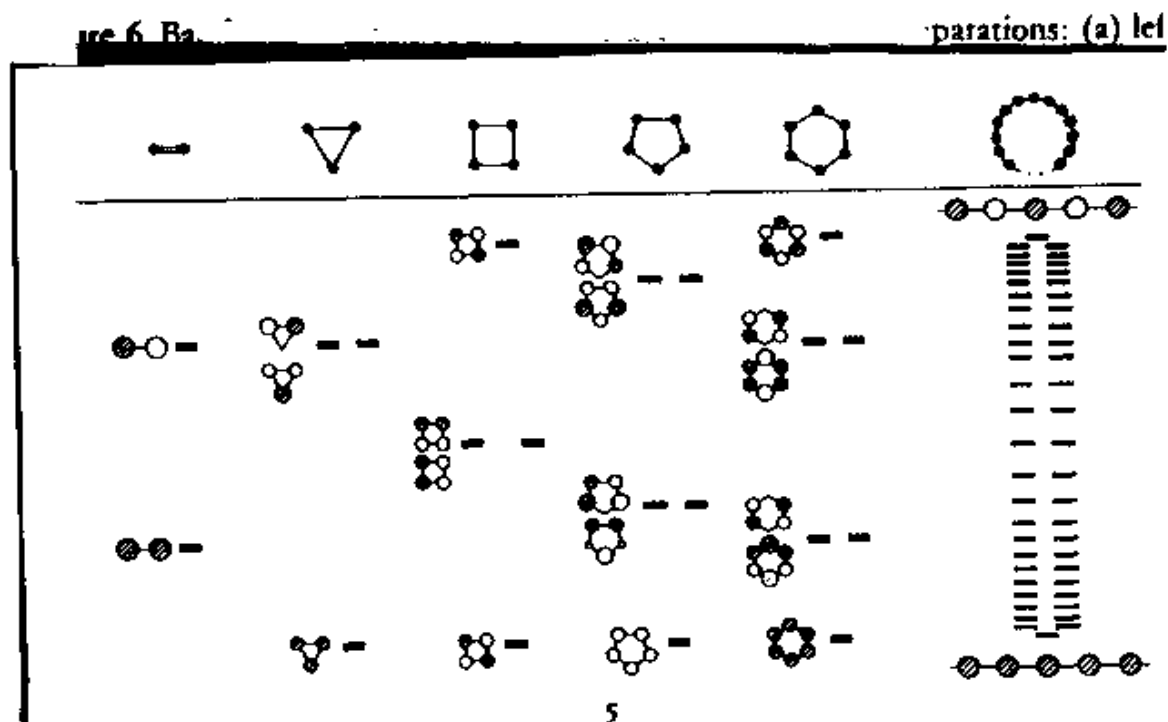
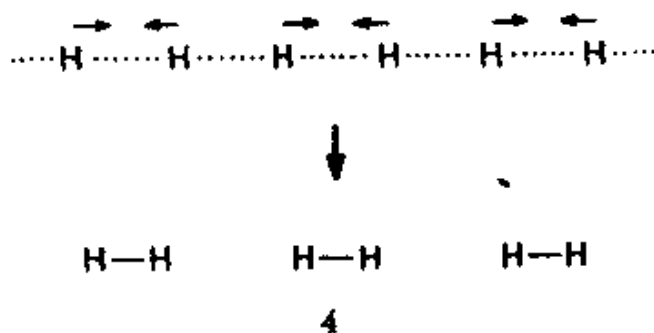


这里有段题外话, 那就是仅凭直觉, 每个化学家都会意识到, 当这个氢原子链模型摆脱其理论结构的束缚后会如何变化。在大气压力下, 它将形成一个氢分子链 4。而物理学家则会通过能带计算来分析这一简单的成键过程(下面即分析这个过程)。通过计算这个等间距聚合物的能带, 他们就会看到此模型是不稳定的, 即所谓的 Peierls 畸变。也称之为

为强电子-声子耦合(strong electron-phonon coupling), 或  $2k_F$  不稳定性( $2k_F$  instability)。从而, 物理学家会得出同样的结论: 最初的等间距氢原子聚合物应形成氢分子链。我在此叙述这一思想过程是想指出一点, 即化学家的直觉实在是非常出色的。全书中我将反复引证这一点。不过, 我们当然有必要与姐妹学科的语言一致起来。顺便提一下, 在 2Mbar<sup>①</sup> 压力下, 是否会发生畸变 4 并不是显然的, 还有待讨论。

① 1bar =  $10^5$  Pa。

现在我们再回过头来看看等间距的氢原子链。为了便于计算,可以把此链想象成是一个巨环中几乎没有弯曲的一段(称之为循环边界条件)。在形成这个巨环的过程中,处于中间大小的各环的轨道是人们非常熟悉的,如 5 所示。对于氢分子(或乙烯),一个成键的  $\sigma_g(\pi)$  轨道在下,一个反键的  $\sigma_u^*(\pi^*)$  轨道在上。对于环  $H_3$  或环丙烯基,两个简并轨道的下面有一个成键轨道,环丁烯的一个成键轨道在两个简并轨道之下,这两个简并轨道又在一个反键轨道之下,如此等等。除了最低(有时最高)能级之外,轨道都以简并对出现。节点的数目随其能级升高而增加。对于无限长聚合物的情况,我们可作同样的预测——最低能级无节点,最高能级的节点数最多,中间各能级的轨道成对出现,节点数逐步增多。在 5 的右边给出了化学家对聚合物能带的表示方法。

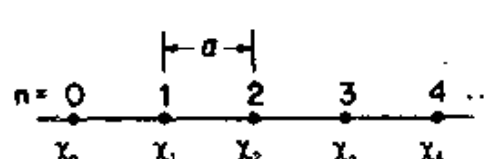




## Bloch 函数, $k$ , 能带结构

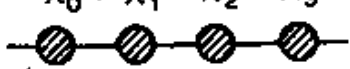
利用平移对称性可更好地写出所有这些轨道, 设一个点阵, 如 6 所示, 其点阵点用坐标  $n=0, 1, 2, \dots$  标记, 在每一个点阵点上有一个基函数(H 的  $1s$  轨道),  $\chi_0, \chi_1, \chi_2 \dots$  等等, 那么 6 给出的就是适当的对称性匹配的线性组合。(要记住, 平移是个很好的对称操作, 正如我们所知道的其它对称操作一样), 其中  $a$  是点阵间距, 即一维单胞;  $k$  是一个指标, 标记平移群  $\Psi$  变换的不可约表示。我们很快将会看到,  $k$  还有更多的含义, 但目前  $k$  仅是不可约表示的指标。正如  $C_5$  对称性中的  $a, e_1, e_2$  是其不可约表示的标记一样。

按照固体物理学的习惯, 对称性匹配的过程称为“构成 Bloch 函数”<sup>[6,8~11]</sup>。为使化学家确信从 6 中所得到的正是所预测的, 我们来看一下, 对于两个给定的  $k$  值,  $0$  和  $\frac{\pi}{a}$ , 会产生什么样的组合。这些组合示于 7 中。



6


$$k=0 \quad \psi_0 = \sum_n e^{i0n} \chi_n = \sum_n \chi_n$$

$$= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$


$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n$$

6

$$k=\frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$$

$$= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$


7

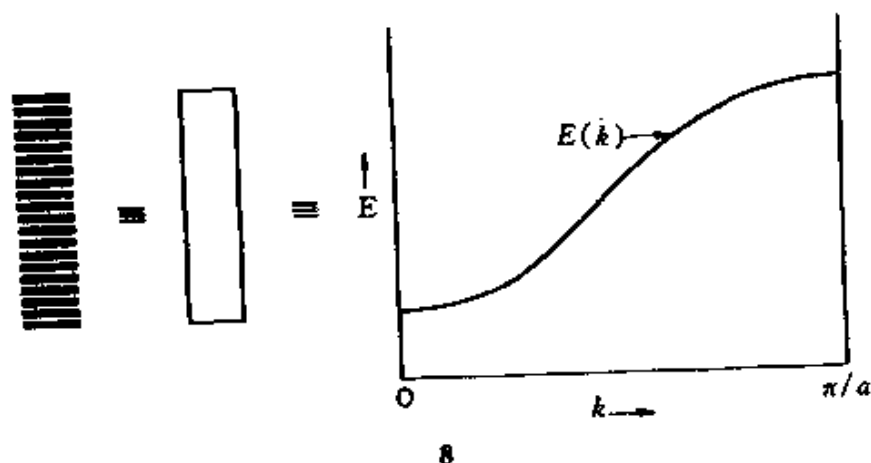
参照 5, 我们发现, 对应于  $k=0$  的波函数具有最大程度的成键, 而对应于  $k=\frac{\pi}{a}$  的波函数则处于该能带的顶部。其它  $k$  值, 可对此能带中

的其它各个能级给出很好的描述。 $k$  值还可以表示节点数, $k$  的绝对值越大,波函数中的节点数就越多。但是,人们必须注意—— $k$  值是有范围的,如果超出这个范围,并不能得到一个新的波函数,而只能重复原有的波函数。在  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$  或  $|k| \leq \frac{\pi}{a}$  区间之内, $k$  是单值的。此区间称为第一 Brillouin 区,即单值  $k$  的范围。

在第一 Brillouin 区内有多少  $k$  值? 晶体内有多少平移,就有多少  $k$  值。换句话说,在宏观晶体中有多少微观单胞,就有多少  $k$  值。因此,可以说差不多就是 Avogadro 数。对于每一个  $k$  值,都有一个能级(实际上是一对正负  $k$  值对应于一对简并的能级,这可以从  $E(k) = E(-k)$  这个十分容易证明的定理中得到证实。在大多数情况下,对  $E(k)$  的表示方法中略去了多余的  $E(-k)$ ,只对  $E(|k|)$  作图,并标记为  $E(k)$ 。在  $k$  空间中, $k$  的允许值是等间隔的, $k$  空间称为倒易空间,或动量空间。 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

和动量之间的关系可以从 de Broglie 关系  $\lambda = \frac{h}{p}$  推导出来。显然, $k$  不仅是对称性标记和节点的记数器,而且是波矢量,所以可以量度动量。

我们将化学家画的类似 5 中的那种能带,重画在 8 的左边。(这样做化学家会感到烦琐,因而画  $\sim 35$  条线或只画一个方框来代替 Avogadro 数



条线。)物理学家则不同,他们通常会采用 8 中右边所示的  $E(k)-k$  图。我们要记住  $k$  是量子化的,所以 8 的右图中,能级数是有限的,但数目很大。图线看起来是连续的,这是因为精细的点阵打印机将有 Avo-

gadro 数个点紧紧挤在这条线上,因此把它看成一条线是不足为奇的。

$E(k)-k$  图称为能带结构。可以肯定,一般的能带结构比这个简单的图要复杂得多。不过,不管它们怎样复杂,还是可以弄懂的。

## 能 带 宽 度

能带的一个非常重要的特征是它的散度或带宽,即能带的最高和

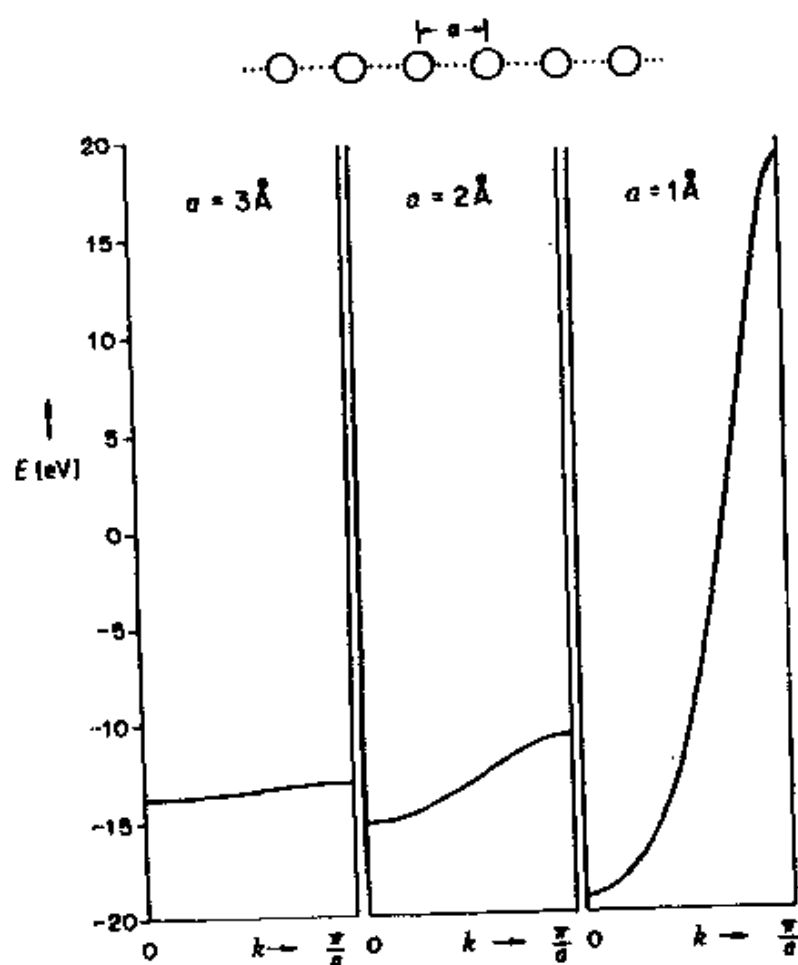


图1 原子间距为3,2和1Å的H原子链的能带结构。一个孤立H原子的能量是-13.6eV

最低能级之间的能量之差。什么因素决定能带的宽度呢?它与决定二聚体(乙烯或  $H_2$ )能级分裂的因素是一样的,即相互作用轨道之间的重叠

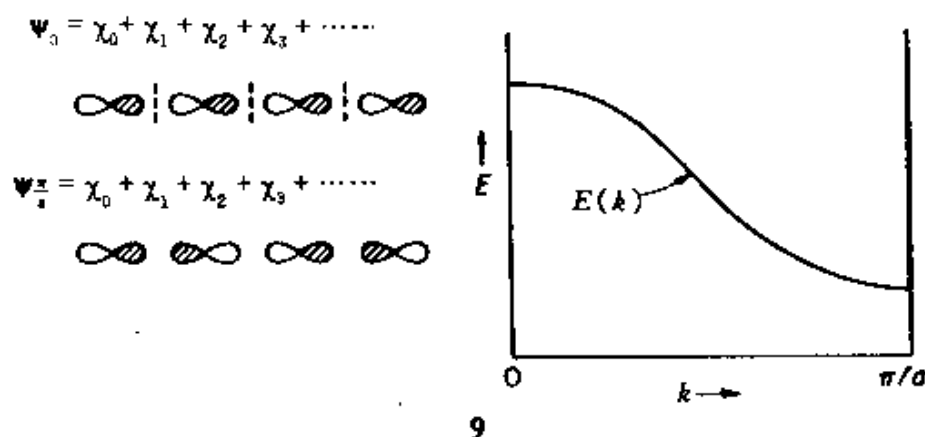
(在聚合物中,重叠是指相邻单胞的轨道之间的重叠)。相邻轨道之间的重叠越大,带宽就越大。图 1 给出了原子间距分别为 3, 2 和 1 Å 的氢原子链的各能带的宽度。它清楚地表明了这一点。相对于它们的“原点”,即自由氢原子的能级, -13.6 eV, 能带的伸展是不对称的,这是由于计算中包含了重叠。对于二聚体的两个能级,

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}$$

成键组合  $E_+$  的稳定化作用要小于反键组合  $E_-$  的去稳定化作用。在化学中这一点具有非常重要的意义。因为它是单电子理论中的四电子排斥和立体效应的根源<sup>[11]</sup>。在图 1 中能带“向上伸展”就是由类似的效应引起的。

## 能带如何伸展

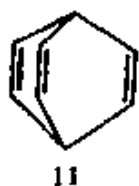
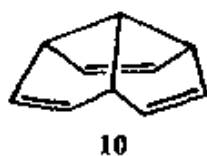
能带另一个有趣的特征是它们如何“伸展”。一般情况下都喜爱用数学公式 6。但是,关于 Brillouin 区中心上 ( $k=0$ ) 的各轨道相对于区边界上 ( $k=\frac{\pi}{a}$ ) 的各轨道的能量位置,这个公式并没有告诉我们任何东西。对于氢原子链,显然是  $E(k=0) < E(k=\frac{\pi}{a})$ 。但是,对于 p 函数链 9,



就并非如此。按平移对称性,做出与氢原子链相同的组合,  $k=0$  时,显然具有较高的能量,因为这是在 p-轨道组成链时形成最强反键的方式。

氢原子链的  $s$  函数能带“向上伸展”，而  $p$  轨道能带“向下伸展”(从区中心到区边界)。一般来说，轨道相互作用的拓扑性质决定能带的走向。

这里谈一个类似的有机物，使我们能比较容易地接受这一观点。考

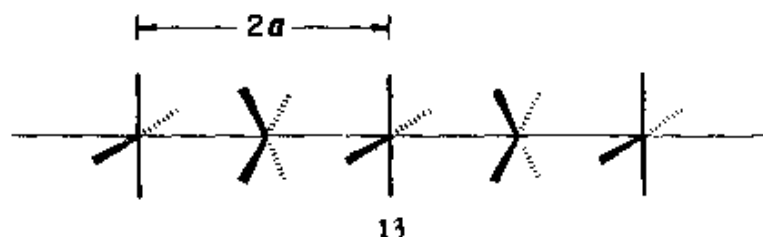
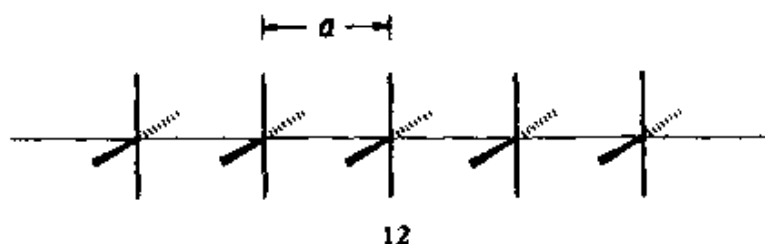


察一下 10 和 11 中的三个  $\pi$  键之间的空间相互作用。每个分子的三重轴对称性表明， $\pi$  键之间必然存在一个  $a$  和一个  $e$  的组合。群表示理论给出了对称性匹配的线性组合：对于  $a$ ，是  $\chi_1 + \chi_2 + \chi_3$ ；对于  $e$ （无限多个选择中的一种），是  $\chi_1 - 2\chi_2 + \chi_3$ ， $\chi_1 - \chi_3$ ，此处  $\chi_i$  是双键  $i$  的  $\pi$  轨道，余此类推。然而，群论并没有告诉  $a$  在能量上是否低于  $e$ ，为此就需要化学或物理学。根据轨道的拓扑性判断，容易得出结论：在 10 中， $a$  低于  $e$ ，而在 11 中正好相反。

总而言之，能带的宽度依赖于单胞之间的重叠，而能带的走向则决定于该重叠的拓扑性质。

## Pt(II)平面四方型络合物的重叠堆积

让我们用一个比氢原子链略为复杂的例子来验证我们所学的知



识。此例是一个平面四方型  $d^8 \text{PtL}_4$  络合物的重叠堆积物，12。正常的

铂氰化物(例如  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ )在固态下确实存在这样的叠层,其中  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  间距 $\sim 3.3\text{\AA}$ ,只有相当弱的相互作用。更有趣的是经部分氧化后的材料,象  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3}$  和  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{FHF})_{0.25}$ 。这些材料也是叠层堆积的,但配体是相互交错的,13。  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  之间的距离要短得多,  $2.7\sim 3.0\text{\AA}$ ,  $\text{Pt-Pt}$  距离和材料的氧化程度成反变关系。

真正检验我们对所学知识的理解就是预言。因此,让我们不进行计算,仅用现有的基本原理来预测一下 12 和 13 的近似能带结构。无须担心配体的本质,通常的配体是  $\text{CN}^-$ ,但因为这里重要的只是平面四方型这一构型,所以,可以把它想象为一种理论上的同类配体  $\text{H}^-$ 。先讨论 12,因为它的单胞是一个化学单元  $\text{PtL}_4$ ,而 13 的单胞要大一倍,  $(\text{PtH}_4)_2$ 。

在讨论这类问题时,总是从单体开始。此例中单体的前线轨道能级是什么?平面四方型络合物的经典晶体场或分子轨道模型(图 2)都给

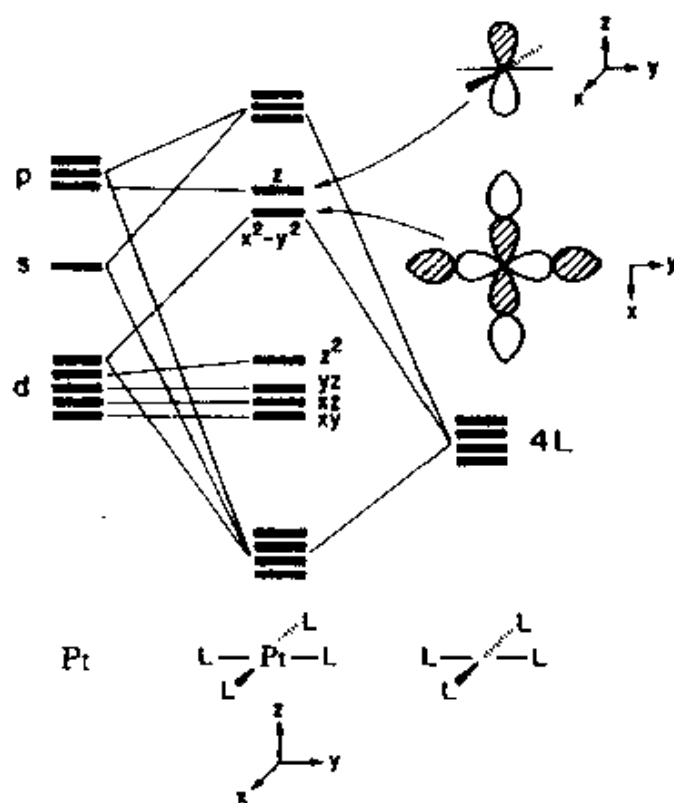


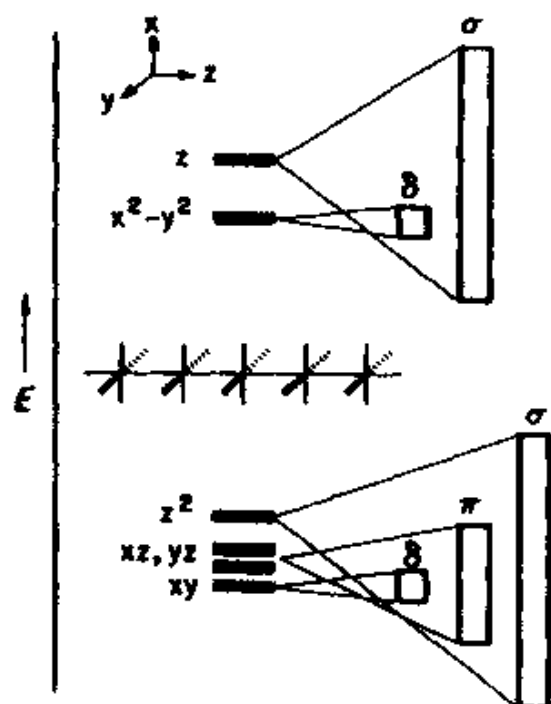
图 2 平面四方型  $\text{PtL}_4$  络合物的  
前线分子轨道的形成

出 d 组 4 下 1 上的分裂<sup>[11]</sup>。对于 16 电子络合物,  $z^2$ ,  $xz$ ,  $yz$  和  $xy$  填充电

子,而  $x^2-y^2$  空着。这里,金属  $z$  轨道与配位场去稳定化的  $x^2-y^2$  轨道竞争分子的最低空轨道(LUMO)。这两个轨道的位置可以发生转换,这是可以理解的,因为  $\pi$  受体可使  $z$  降低,而  $\pi$  给体则使  $z$  升高。较强的  $\sigma$  给体又会使  $x^2-y^2$  上移。

现在来构成其聚合物。单体的每个 MO 都产生一个能带。在聚合物中,具有相同对称性的轨道之间可能会有符合对称性条件的进一步混合。(例如,  $s, z$  和  $z^2$  在单体中具有不同的对称性,但是,它们的某些聚合物分子轨道(MO)则具有相同的对称性。)不过,开始最好先忽略这种二次混合,而只考虑由每个单体轨道能级所单独产生的能带。

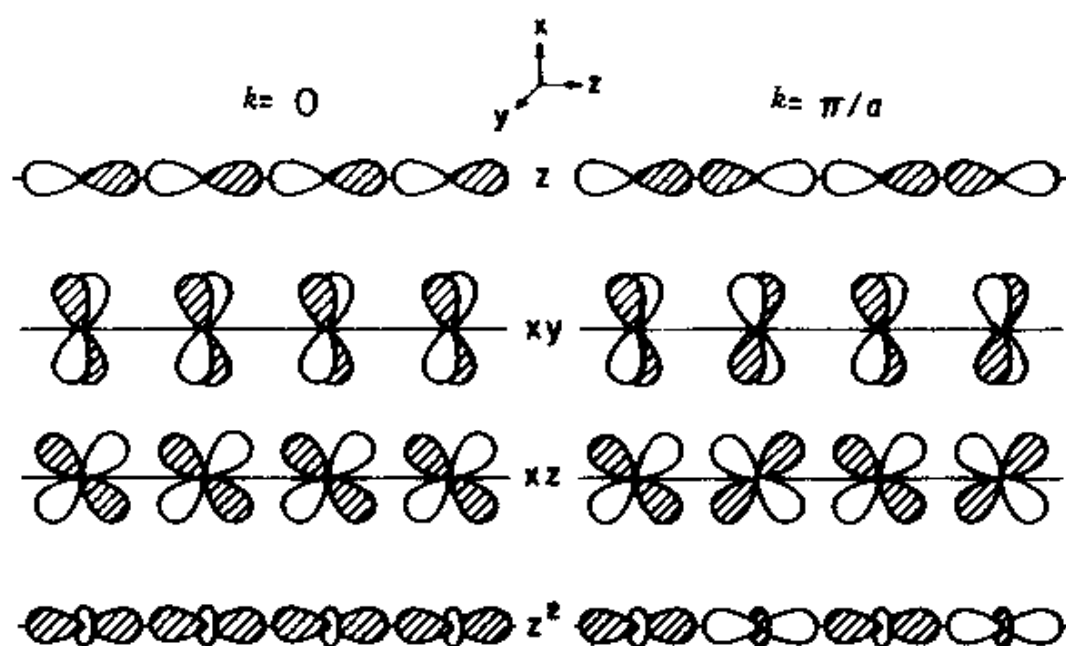
首先看看化学家对所形成的能带的宽度所作的判断:由  $z^2$  和  $z$  产生的能带将是宽带,  $xz$  和  $yz$  产生的具有中等宽度,而  $x^2-y^2$  和  $xy$  产生的则是窄带,如 14 所示。此特征是基于这样的认识得到的,第一组相互作用( $z, z^2$ )是  $\sigma$  型,因此单胞之间具有大的重叠。  $xz, yz$  组具有中等大小的  $\pi$  型重叠,而  $xy$  和  $x^2-y^2$  轨道是  $\delta$  型重叠(当然,后者有配体混入,但并不改变其对称性)。



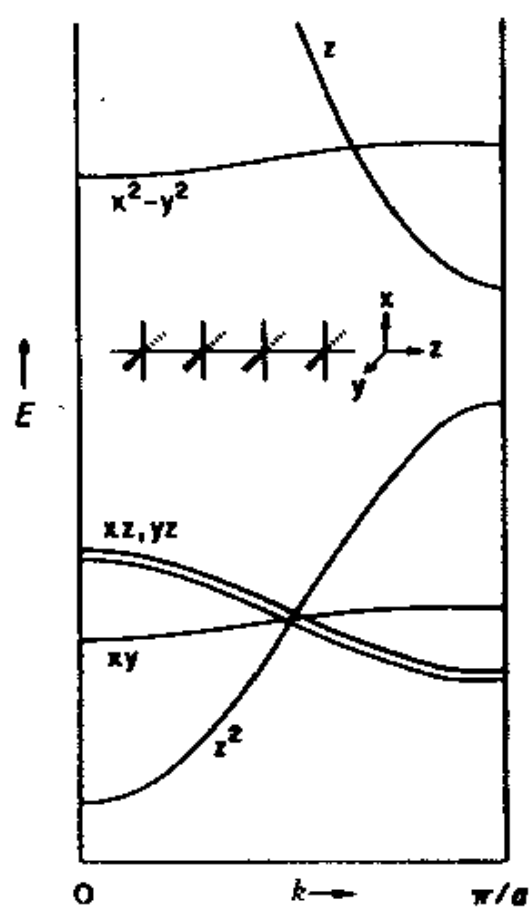
14

弄明白能带怎样伸展也是比较容易的。让我们写出 Brillouin 区中心( $k=0$ )和区边界( $k=\frac{\pi}{a}$ )的 Bloch 函数。15 中只给出一个  $\pi$  函数和一个  $\delta$  函数。一旦写出这些函数,大家就很清楚,  $z^2$  和  $xy$  带将从区中心开始向上伸展( $k=0$  的组合是最强的成键),而  $z$  和  $xz$  带将向下伸展( $k=0$  的组合是最强的反键)。

16 即是预测的能带结构,它综合考虑了带宽和轨道拓扑。要做出真实的估计,则需要具体计算各种重叠,而这些重叠本身又依赖于  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  之间的距离。



15



16



实际的能带结构表示在图 3 中,它是取  $\text{Pt}-\text{Pt}=3.0\text{\AA}$  时用扩展的 Hückel 计算得出的结果,这个结果非常准确地符合我们的预测。当然,在所讨论的前线轨道的上面和下面还有其它能带存在,它们是  $\text{Pt}-\text{H}$  的  $\sigma$  和  $\sigma^*$  轨道。

此处,我们可以联想一下分子的化学。16 的结构,即铂氰化物的近似能带结构,并没有涉及到新的物理学、新的化学和新的数学概念,它仅仅用到每个化学家早已熟悉的现代化学中一个最完美的思想,即 Cotton 的金属-金属四重键的构造方法<sup>[13]</sup>。如果要我们解释四重键,如  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  中的,只要画出 17 就行了。我们可以从

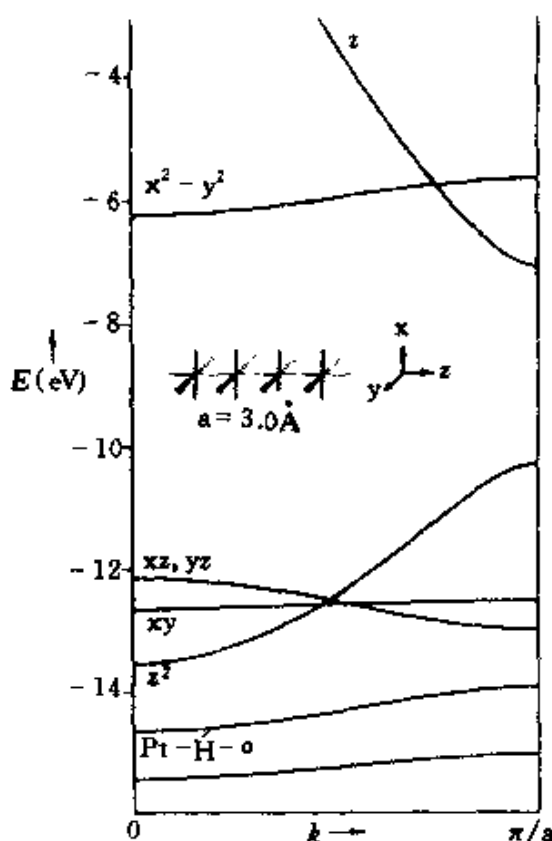
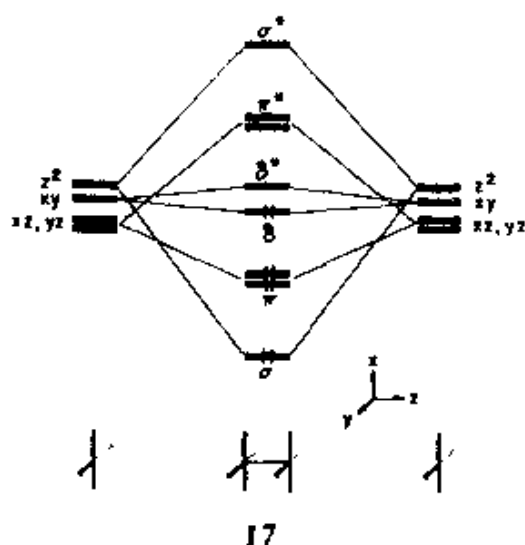


图 3 间距为  $3\text{\AA}$  的  $\text{PtH}_4$  重叠堆积的计算的能带结构。标有  $xz, yz$  的轨道是二重简并的

每个  $\text{ReCl}_4^-$  分子片的前线轨道  $z^2(\sigma)$ ,  $xz, yz(\pi)$  和  $x^2-y^2(\delta)$  得到成键的和反键的组合。然后让  $\sigma$  和  $\sigma^*$  之间的分裂大于  $\pi$  和  $\pi^*$  之间的分裂,而后者又大于  $\delta$  和  $\delta^*$  之间的分裂。对于无限固体,也同样是这样。当然,在固体中有更多一些的能级,但平移对称性可以帮助我们处理这个问题。实际上写出对称性匹配的线性组合,即 Bloch 函数是非常容易的。

## Fermi 能 级

知道一个分子中有多少电子是很重要的。 $\text{Fe}(\text{II})$ 在化学上不同于 $\text{Fe}(\text{III})$ ,碳正离子 $\text{CR}_3^+$ 不同于自由基 $\text{CR}_3$ 和阴离子 $\text{CR}_3^-$ 。对于具有典型四重键的 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ,金属Re的价态为 $\text{Re}(\text{II})$ , $d^4$ ,即共有八个电子填充到17中二聚体能级的前线轨道上,被填充的是构成四重键的 $\sigma$ ,两个 $\pi$ ,和 $\delta$ 能级。那么,聚合物12,即 $[\text{PtH}_4]_\infty$ 的情况如何?其中每个单体的金属是 $d^8$ 。如果有Avogadro数个单胞,那么每个能带就有Avogadro数个能级。而每个能级可填充两个电子,因此,能量最低的四个能带, $xy$ 、 $yz$ 、 $xz$ 和 $z^2$ 带是充满的。Fermi能级,即最高占有分子轨道(HOMO),处于 $z^2$ 带的最顶部。(严格地说,对于金属和半导体,Fermi能级另有热力学定义<sup>[9]</sup>,而在此处,我们将Fermi能级简单地等价于HOMO。)

在聚合物 $[\text{PtH}_4]_\infty$ 中,铂原子之间存在化学键吗?我们尚未介绍对轨道或能带的成键性质的正规描述。但只要观察一下15和16,就会知道由 $z^2$ 、 $xz$ 、 $yz$ 或 $xy$ 构成的每个能带的底部是成键的,而顶部是反键的。完全充满一个能带,正如充满二聚体的成键和反键轨道一样(考虑 $\text{He}_2$ 和 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Ne}_2$ 系列),并不能提供净的成键,实际上得到的是净的反键。那么,未氧化的 $\text{PtL}_4$ 链为什么能形成叠层堆积?这可能是由于van der Waals引力的作用。在我们目前所讨论的初级量子化学中,不包括这些内容。我认为此处也有轨道相互作用的贡献,即 $z^2$ 和 $z$ 带相互混合所产生的实际上的成键<sup>[14]</sup>。我们很快会回过头来讨论这个问题。

能带结构可很好地解释为什么Pt-Pt间距会因氧化而减小。典型的氧化度是每个Pt原子失去0.3个电子<sup>[12]</sup>,这些电子必须来自 $z^2$ 能带的顶部。该氧化度表明此能带15%是空的。被腾空的状态无损于Pt-Pt之间的成键作用,它们都是Pt-Pt的 $\sigma$ 强反键态。毫无疑问,从这些反键能带移出部分电子会促使部分Pt-Pt键的形成。

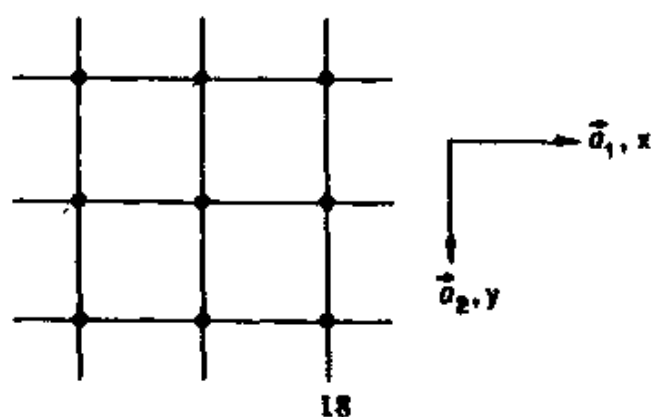
这种氧化产物的 Fermi 能级处于能带的中间,也就是说,在填充和空着的能级之间具有零带隙。未氧化的铂氰化物有一个相当大的带隙——因而是半导体或绝缘体。而氧化后的铂氰化物则是优良的低维导体,这是使得物理学家对此类问题相当感兴趣的重要原因。

一般地说,不能把导电性作为一种简单的现象来解释。阻止材料中电子的运动,可能存在几种机理<sup>[9]</sup>。成为优良电子导体的先决条件是 Fermi 能级和一个或更多的能带相交。(我很快会用态密度的概念来更确切地说明这一点。)然而,必须注意:(1) 畸变会在 Fermi 能级处产生带隙。(2) Fermi 能级和非常窄的能带相交,由此产生定域态,不能具有优良的导电性能<sup>[9]</sup>。

## 维数较多,至少二维的体系

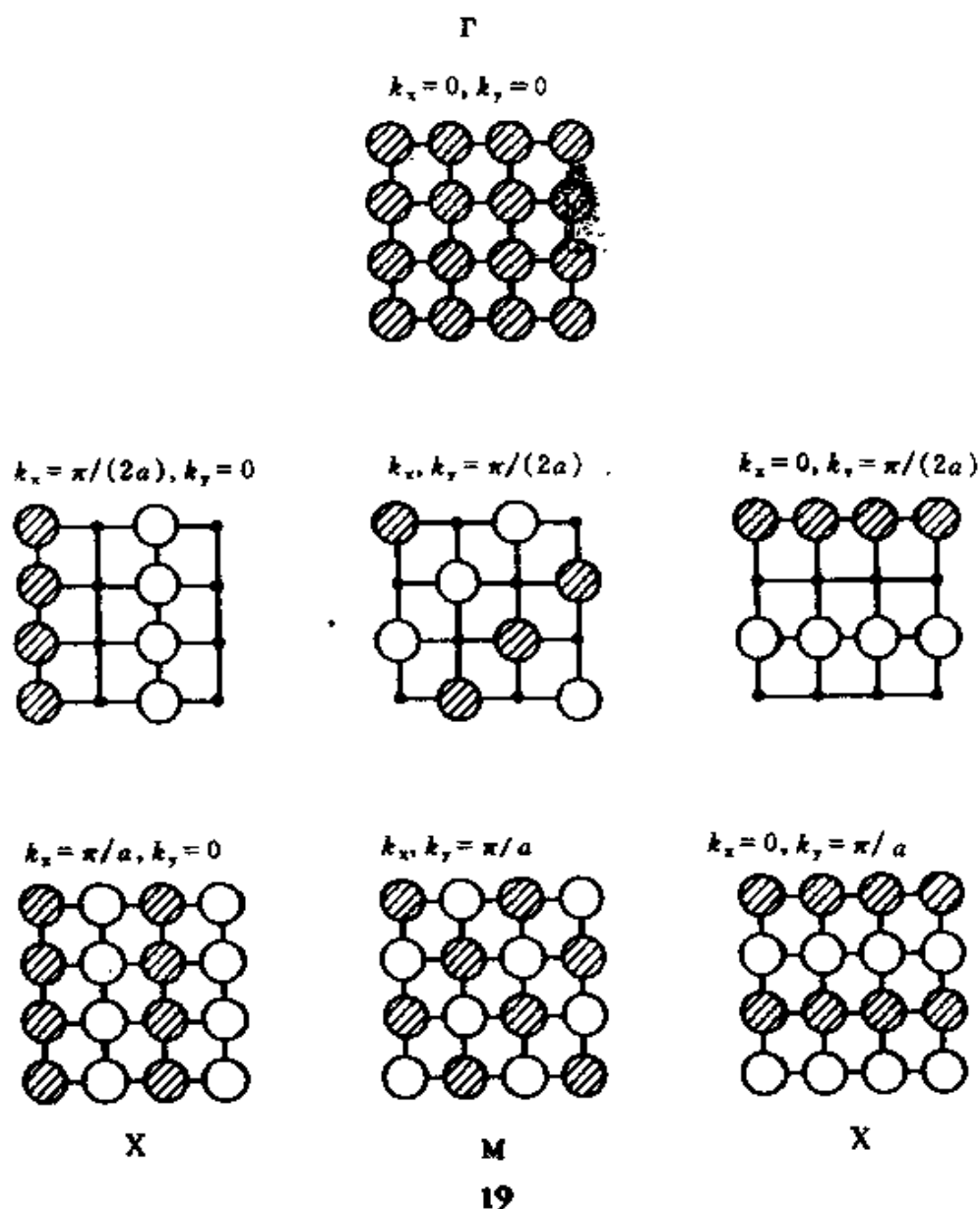
大多数材料是二维或三维的,所以尽管一维问题很有意思,我们最终也还必须研究较多的维数。这里除了将  $k$  看成是倒易空间中具有多个分量的矢量,Brillouin 区是二维的面积或三维的体积之外没有很多新的东西<sup>[9,15]</sup>。

为了引入以上的一些新的概念,首先看一下由平移矢量  $\vec{a}_1$  和  $\vec{a}_2$



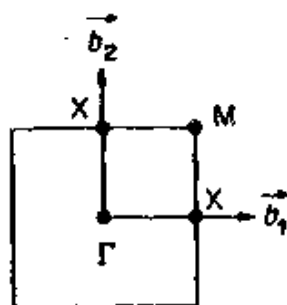
定义的正方格子或点阵,18。

假定在每个点阵点上有一个 H 1s 轨道。已经证明,在这种情况下,晶体的 Schrödinger 方程可以分离成分别沿  $x$  和  $y$  轴的波动方程,其中每个方程都相当于一个线性链的一维方程。相应地有  $k_x$  和  $k_y$ ,其取值范围为  $0 \leq |k_x|, |k_y| \leq \frac{\pi}{a}$  ( $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ )。一些典型的解如 19 所示。

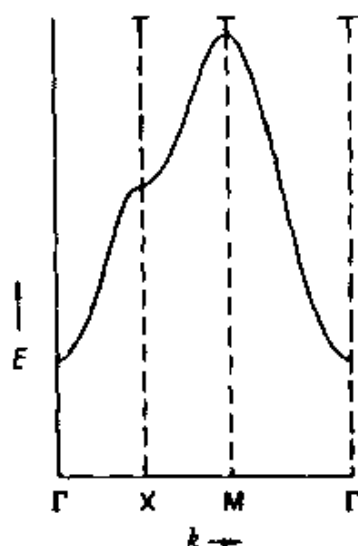


推导这些解的过程是显而易见的,这一过程也十分清楚地显示了  $k$  的矢量性质。我们来考察一下  $(k_x, k_y) = \left(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right)$  和  $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  的解,一看就明白,它们都是沿  $k_x$  和  $k_y$  的合矢量,即对角线方向运动的波。波长与该矢量的长度成反比。

此处,  $k$  空间由两个矢量  $\vec{b}_1$  和  $\vec{b}_2$  所定义,  $k$  的允许取值范围, 即 Brillouin 区是个正方形。  $k$  的若干特定值由下述符号表示:  $\Gamma = (0, 0)$ , 即区的中心,  $X = \left(\frac{\pi}{a}, 0\right) = \left(0, \frac{\pi}{a}\right)$ ,  $M = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ , 如 20 所示。19 中  $\Gamma$ 、 $X$  和  $M$  的特解已经这样标明。



20



21

要画出所有  $\vec{k}$  的能级  $E(\vec{k})$  是困难的。因此, 一种典型的做法是表示出  $E$  在 Brillouin 区中沿着某些线的变化。很显然, 这些线是  $\Gamma \rightarrow X$ ,  $\Gamma \rightarrow M$  和  $X \rightarrow M$ 。从 19 可以清楚地看出,  $M$  是具有最高能级的波函数。  $X$  在很大程度上是非键的, 因为其成键作用(沿  $y$ )和反键作用(沿  $x$ )相当。因此, 我们预测其能带结构如 21 所示。当  $a = 2.0 \text{ \AA}$ , 氢的正方点阵计算出的能带结构证实了我们的预测(图 4)。

化学家还会预测上述的氢原子“棋盘”将畸变成一个氢分子“棋盘”(一个有趣的问题是实现这一过程有多少不同的方式)。

现在将  $p$  轨道垂直地放在正方点阵上。 $p$  轨道的方向取作  $z$ 。由于对称性不同,  $p_z$  轨道将与  $p_x$  和  $p_y$  分开。点阵平面的反映对所有  $k$  值都是好的对称操作。 $p_z(x)$  轨道会产生一个和  $s$  轨道相类似的能带结构。因为它们相互作用的拓扑性质是相似的。这就是我们为什么能在一维情况下将氢原子链和多烯链一起来讨论的原因。

$p_x, p_y(x, y)$  轨道则不尽相同。22 中所示的分别是在  $\Gamma$ 、 $X$ 、 $Y$  和  $M$

点上每个轨道的对称性匹配的组合( $Y$  在对称性上等价于  $X$ , 它们的不同之处仅在于沿  $x$  还是沿  $y$  传播)。每个晶体轨道都可以用  $p, p$  之间的  $\sigma$  或  $\pi$  成键作用来表征。因此在  $\Gamma$  点,  $x$  和  $y$  的组合是  $\sigma$  反键和  $\pi$  成键; 在  $X$  点是  $\sigma$  和  $\pi$  成键(其中之一),  $\sigma$  和  $\pi$  反键(其中的另一个)。在  $M$  点, 它们都是  $\sigma$  成键、 $\pi$  反键。显然, 在  $\Gamma$  和  $M$  点,  $x, y$  的组合是简并的(事实上, 沿  $\Gamma \rightarrow M$  线, 它们都是简并的, 不过要了解这点人们需要一点群论知识<sup>[15]</sup>)。而在  $X$  和  $Y$  点(以及 Brillouin 区的任何其它地方)都是非简并的。

考虑到  $\sigma$  成键比  $\pi$  成键更强, 可按能量依次排列 Brillouin 区内的这些具有特殊对称性的点, 然后画出定性的能带结构, 即图 5。任何实际的能带结构的真实形状将取决于点阵的间距, 间距越短, 能带越发散; 而且由于  $s, p$  之间的混合, 将会变得越复杂。然而, 粗略地说, 任何正方晶格——诸如 GdPS 中的 P 网格<sup>[16]</sup>, 吸附在 Ni(100) 上的 S 原子正方覆盖层<sup>[17]</sup>, 氧化铅中氧和铅网格<sup>[18]</sup> 或 BaPdSi<sub>3</sub> 中的 Si 层<sup>[19]</sup>——都会有这些轨道。

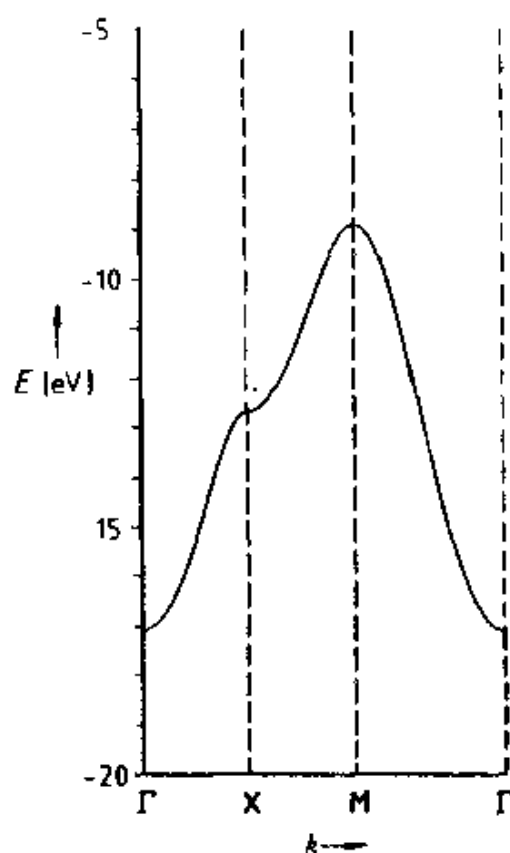
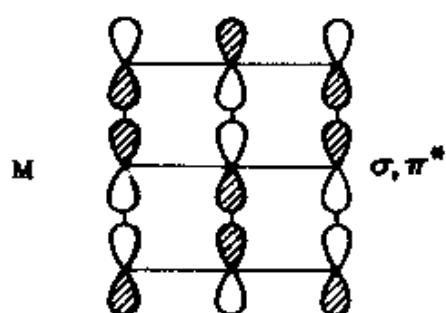
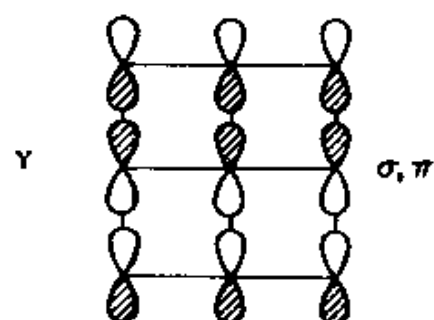
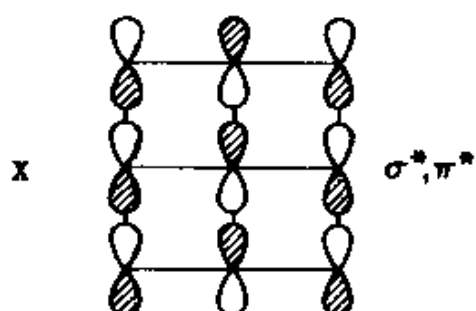
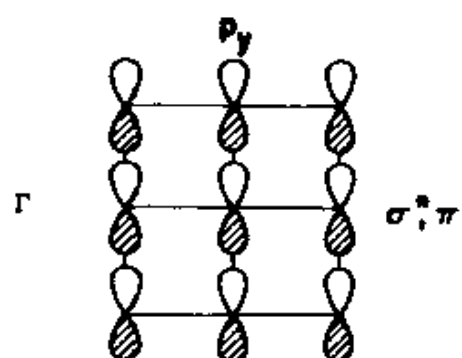
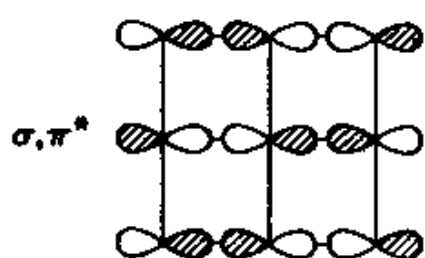
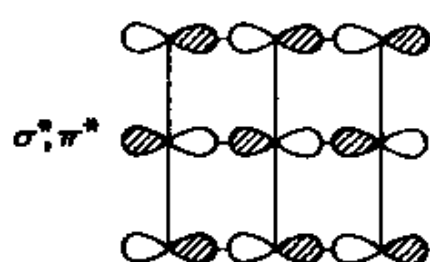
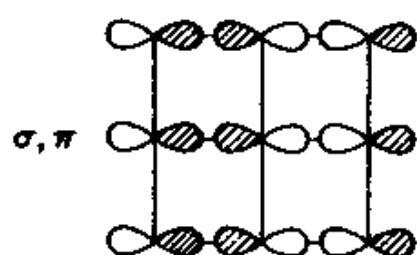
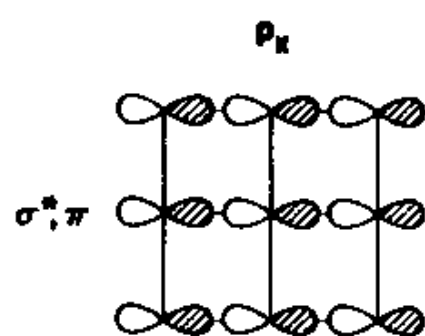


图 4 H 原子正方点阵的能带结构。H-H 间距为 2.0 Å



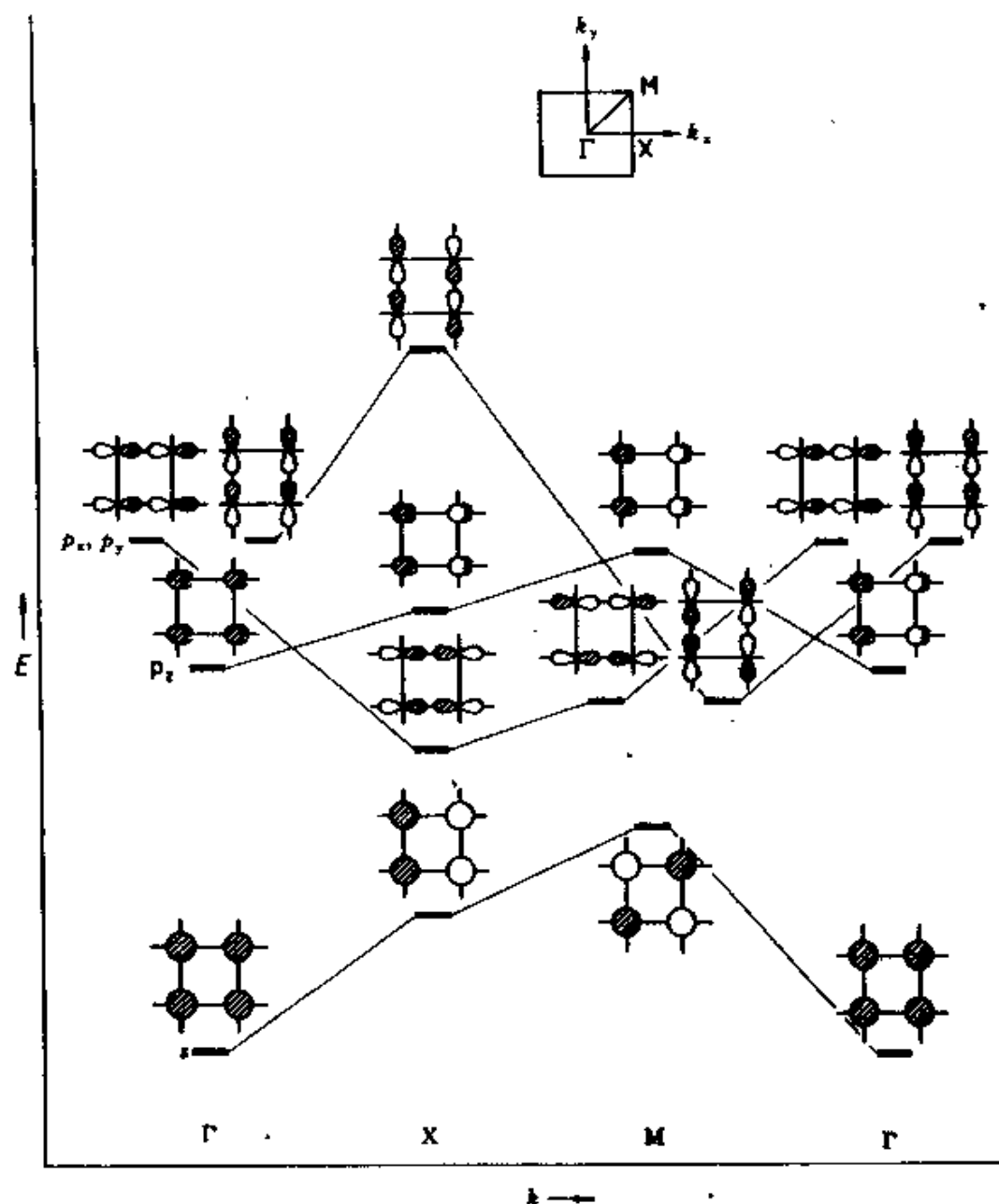


图5 具有  $ns$  和  $np$  轨道的原子平面正方点阵的能带结构示意图。 $s$  和  $p$  能级的间距足够大,以致  $s$  和  $p$  带之间不相互重叠



## 表面问题的提出

显然,研究表面成键问题的需要促使人们去探讨至少二维的体系。现在让我们首先提出这类问题。我们要研究的这类问题包括,CO 怎样化学吸附在 Ni 上; $H_2$  在金属表面如何解离;乙炔怎样和 Pt(111)表面成键,然后又重排生成亚乙烯基或次乙基的;表面碳化物或硫化物如何影响 CO 的化学行为; $CH_3$  和  $CH_2$  在铁表面上又是如何结合、迁移和反应的。合理的步骤是,首先了解稳定或亚稳定的中间体,即化学吸附体的结构和成键,然后为化学吸附种在表面上运动,最终是为化学反应构筑势能面。

这里,我所使用的文字可能会引起误解。即将运动阻力和反应能力赋予被化学吸附的分子,而不是赋予表面,将表面看成是被动的和不受影响的。当然实际情况不可能是这样。我们知道,暴露的表面要进行重构,即由于表面的不饱和状态会促使其结构进行某些调整<sup>[20]</sup>。在没有任何吸附质存在的情况下,表面本身会首先这样做,当有被吸附的分子存在时,表面又会以不同的方式在结构上进行重新调整。在半导体和扩展分子中,重构的程度是很大的,而在分子晶体和金属中则一般很小。对不同的晶体表面,重构程度也是不同的。下面我们所要讨论的计算是针对金属表面的,所以可以比较放心地(我们希望)去假定最小程度的重构。不过,即使在這些计算中,也会看到重构的迹象。

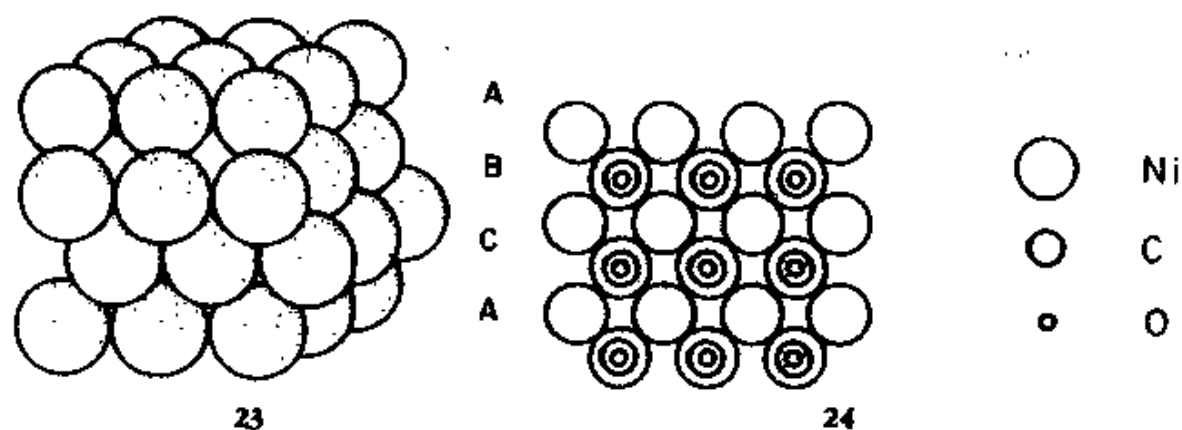
在此可以这样说,重构并不是表面所独有的现象。70 年代,理论无机化学一个最重要的发展就是 Wade<sup>[21a]</sup>和 Mingos<sup>[21b]</sup>提出的一组骨架电子对计数规则(skeletal electron pair counting rules)。这些规则合理地解释了硼烷和有关的过渡金属原子簇的几何构型。该理论的一个内容是,如果一个给定的多面体几何构型其合适的电子数发生变化,增加或减少,那么该原子簇就会调整其几何构型——在一个地方打开一个键,或在另一个地方生成一个键——以补偿相差的电子数。因此,单个的分子型过渡金属簇和多面体硼烷同样会发生重构。

让我们回到表面。假定从固体劈下一片其几何构型冻结的具有特

定表面的平片,这片固体在二维上是周期性的,而在垂直于表面的方向上是非周期性的,因而具有半无限性。半无限性比全无限性更难于处理,因为在第三维上平移对称性消失。而对称性的主要作用是使问题简化,因为人们不希望对角化一个有 Avogadro 数维的矩阵。利用平移对称性和群表示理论这一工具可以将问题简化到单胞所含轨道数目的程度。

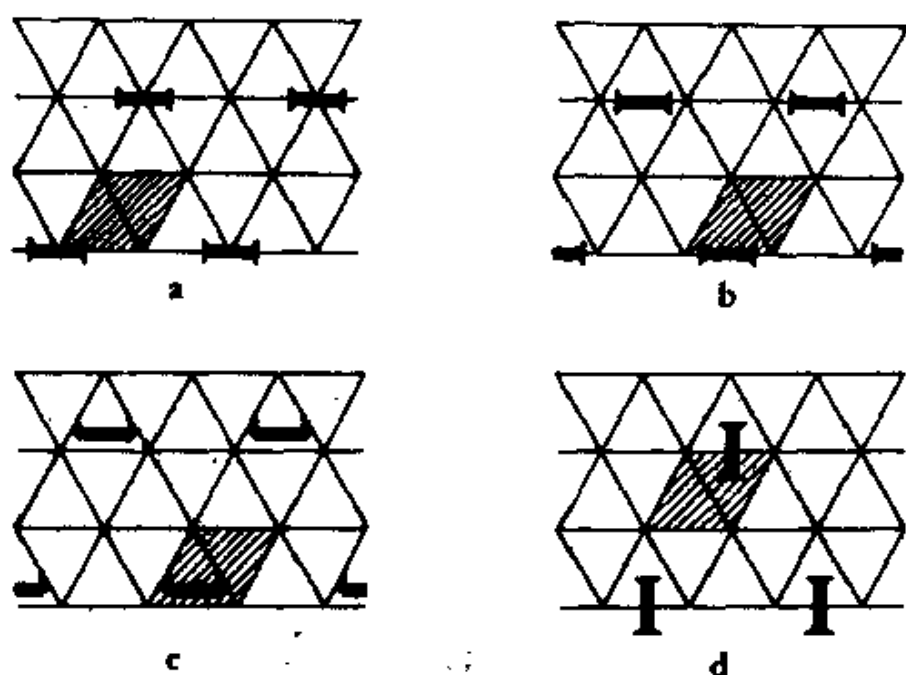
我们可以选择一片具有一定厚度的固体。23 表示面心立方(fcc)金属(111)表面的四层厚模型片,这是典型的密堆积六方形面。这个片应当有多厚呢?片的厚度应当是以使片内层的电子性质趋近于体相的,而外层的电子性质趋近于真实表面的。实际上,基于省时的考虑,多采用三层或四层。

然后将分子置于片上——不是一个分子,因为这样会破坏所希望的二维对称性,而是保持平移对称性的一个完整的分子排列或层<sup>[22]</sup>。这样会立即引出表面化学的两个基本问题:覆盖度(coverage)和位选择(site preference)。24 表示 CO 在 Ni(100)面上的  $c(2 \times 2)$  排列,顶式位



吸附,覆盖度 =  $\frac{1}{2}$ 。25 表示的是覆盖度为  $\frac{1}{4}$  时乙炔在 Pt(111)面上顶位吸附的四种可能的排列方式。画阴影的区域是单胞。实验测定所得到的选择方式是三重帽式位,25c。许多表面反应都依赖于覆盖度<sup>[2]</sup>。除覆盖度与位选择外,人们也希望了解分子在表面上的位置和相对于表面的取向。

这样,我们所得到的是一片三或四原子厚的金属片以及单层的吸



25

附分子。图 6 所示是 CO 单层的能带结构。图 7 是 Ni(100) 表面四层原子厚片的能带结构。至此, 这些能带结构的表观特征已十分明显, 详细说明如下。

(1) 画的什么图:  $E-k$  图。点阵是二维的,  $k$  是个矢量, 它在二维 Brillouin 区内变化,  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ 。区内一些特殊点的标准名称是:  $\Gamma$  (区中心)  $= (0, 0)$ ,  $X = \left(\frac{\pi}{a}, 0\right)$ ,  $M = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ 。所画的图表示沿着若干连接倒易空间中这些点的一些特定方向上能量的变化。

(2) 有多少条线: 单胞中有多少个轨道, 图中就有多少条线。每条线表示一个能带, 是由单胞中的一个轨道产生的。对于 CO 单层, 每个单胞有一个分子。众所周知, CO 分子具有  $4\sigma, 1\pi, 5\sigma$  和  $2\pi^*$  分子轨道。每个分子轨道产生一个能带。对于四层的 Ni 片, 其单胞含有四个 Ni 原子, 而每个 Ni 原子有五个  $3d$ , 一个  $4s$  和三个  $4p$  基函数。从图 7 所示的能量窗口中, 可以看到由这些轨道所产生的若干能带, 但不是全部。

(3) 能带在什么位置 (在能标上): 能带从“重心”向外伸展, 其发散程度有大有小。这里, “重心”是产生该能带的单胞轨道的能量。所以, Ni 的  $3d$  能带处于  $4s$  和  $4p$  之下, CO 的  $5\sigma$  处于  $2\pi^*$  之下。

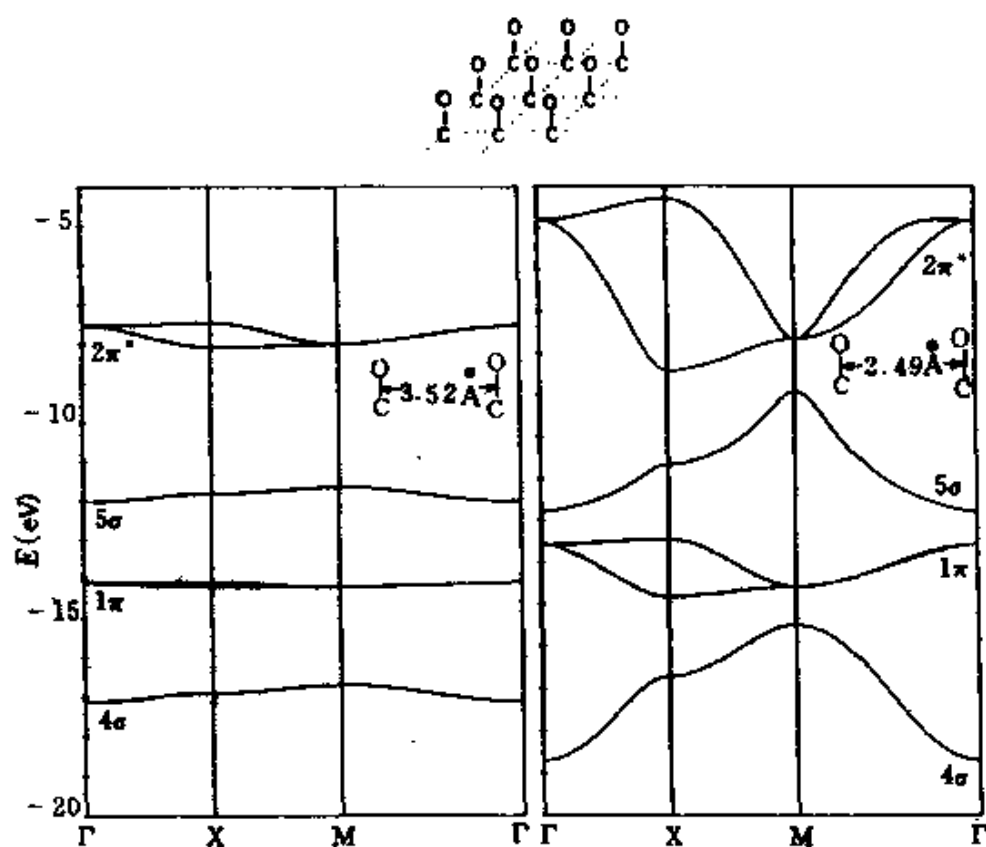


图 6 两种间距的 CO 正方单层的能带结构：(a) 左边，  
3.52 Å，(b) 右边，2.49 Å，这两种情况分别对应于  
Ni(100)表面的  $\frac{1}{2}$  和全覆盖度

(4) 为什么一些能带陡峭而另一些能带平缓：这是因为有些能带单胞之间的重叠很大，而另一些能带则很小。图 6 是两个不同覆盖度所对应的不同 CO-CO 间距下计算得到的 CO 单层的能带。不难看出，CO 之间的距离越近，能带就越发散。对于 Ni 片， $s, p$  带比  $d$  带宽，这是因为和  $4s, 4p$  相比， $3d$  轨道更加紧缩，而较小弥散。

(5) 为什么能带具有各自的走向：能带在 Brillouin 区中沿着一定的方向上延或下伸，这是轨道相互作用的对称性和拓扑性质所决定的。请注意图 6 中 CO 的  $\sigma$  和  $\pi$  带的行为与图 5 中示意的  $s$  和  $p$  轨道的预测走向在表观特征上的相似性。

当然，还有一些细节需要弄明白。不过，一般说来，这些图所以很复

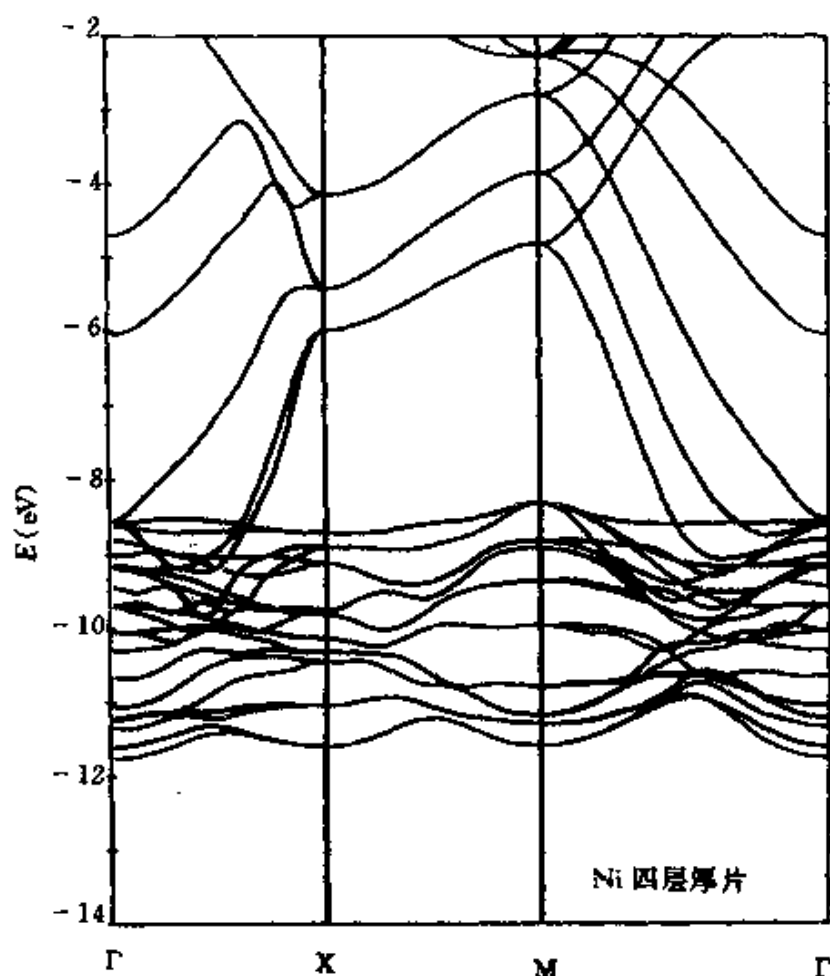


图7 Ni(100)表面的四层模型的带结构。

平缓的能带是Ni的3d产生的,上面具有较大发散的能带是4s和4p

杂并没有什么深奥难懂的原因,而是因为其包含的内容太丰富了,尽管这些内容完全可以理解或已被理解。

还有一个问题,即如何描述这些高度离域的轨道,以及如何在固态中仍采用定域的、化学的或前线轨道这些术语。下面我们将讨论这个问题。

## 态 密 度

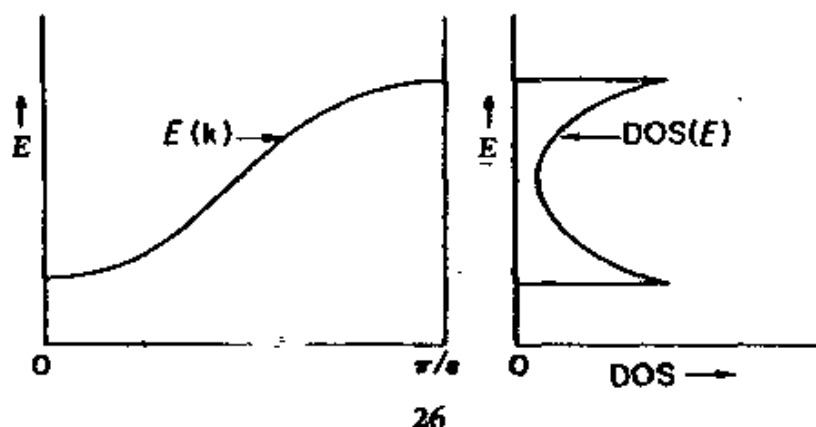
在固体中或表面上(二者都象个很大的分子),人们必须处理很大

数目的能级或状态。如果单胞有  $n$  个原子轨道(基函数),可产生  $n$  个分子轨道,如果所研究的宏观晶体中有  $N$  个单胞( $N$  是个接近 Avogadro 数的数),那么就有  $Nn$  个晶体能级。其中许多是被占有的,而且(粗略地说)它们都挤在分子或单胞能级所在的能量区间之中。在单个分子中,我们能挑出一个或一小组决定分子的几何构型,反应性能等的轨道作为分子的前线轨道或价轨道,但是,在多到几乎无法可数的  $Nn$  个晶体轨道中,根本不可能是某一能级来决定一种几何构型或反应性能。

然而,有一种方法可使我们在固态中仍能采用前线轨道的语言。我们不能谈论一个单个的能级,但可以考虑一组能级。有很多能级分组的方法,但一种十分明显的方法是考察一个给定的能级间隔中的所有能级。态密度(Density of States, DOS)定义如下:

$DOS(E)dE = E$  和  $E+dE$  之间的能级数。

氢原子链只有一个能带,其 DOS 曲线呈 26 所示的形状。请注意,由于沿  $k$  轴能级是等间隔的,而且  $E(k)$  曲线,即能带结构具有简单的



26

余弦曲线形状,所以在此能带的顶部和底部的一个给定的能量间隔中会有较多的态。一般来说, $DOS(E)$ 和  $E(k)-k$  线的斜率成反比,或者说得更明白一些,能带越平,该能量处的态密度越大。

DOS 曲线的形状可以从能带结构预测。图 8 表示  $PtH_2^-$  链的 DOS 曲线。图 9 表示二维单层 CO 的 DOS 曲线。这些图完全可以从各自的能带结构中画出。当然,一般地说,具体构造这些图最好是留给计算机

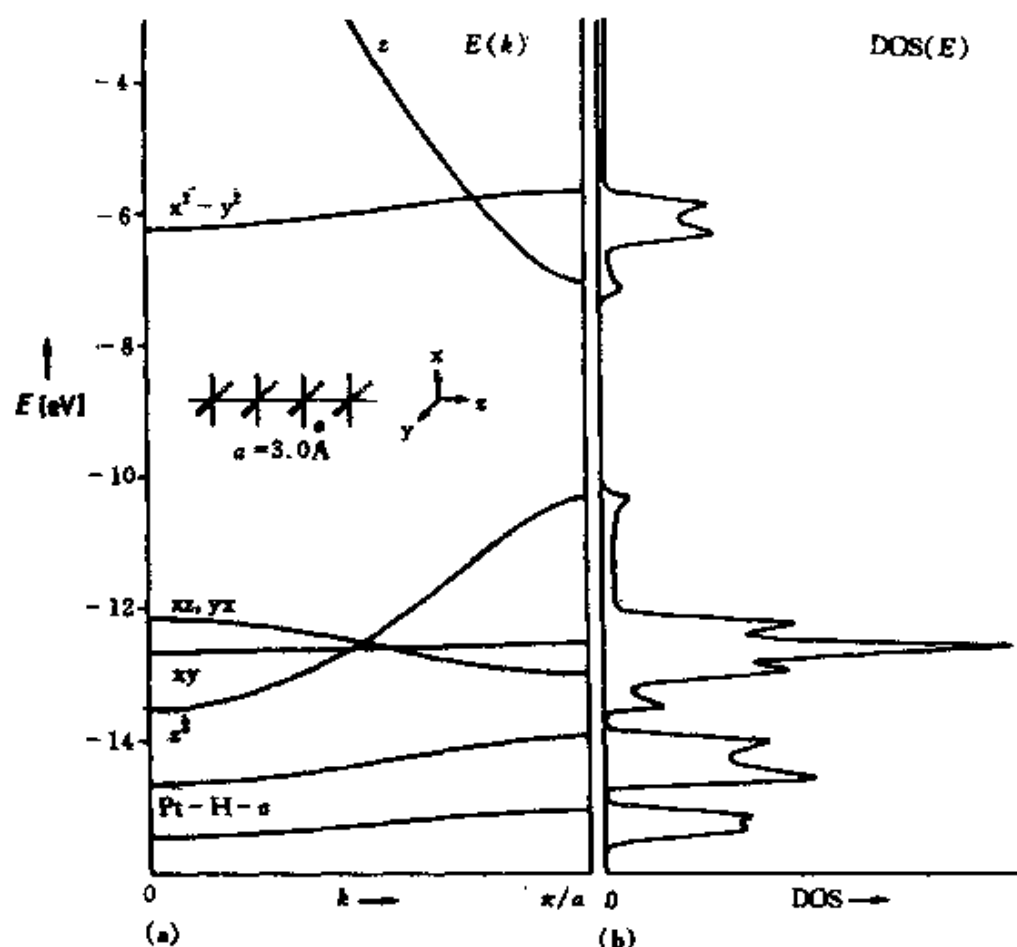


图8  $PtH_4^{2-}$  重叠堆积的能带结构和态密度。由于DOS曲线增宽,致使 $xy$ 峰的双峰形状未能分辨出来

去做。

由DOS曲线可计算出能级的数目。上限取Fermi能级对DOS进行积分就得出占有分子轨道的总数,再乘以2就是电子总数。因此DOS曲线可描绘电子按能量的分布。

DOS曲线的一个重要作用是它表示从倒易空间,即 $k$ 空间返回到实空间。DOS是对整个Brillouin区,即对给出具有特定能量的分子轨道的所有 $k$ 点取平均。这样做的好处在很大程度上是一种心理作用。如果允许我夸大地说,我认为化学家(晶体化学家除外)大都不习惯于倒易空间。他们宁愿回到实空间去思考问题。

回到实空间的另外一个重要之处是化学家可以直观近似地画出任

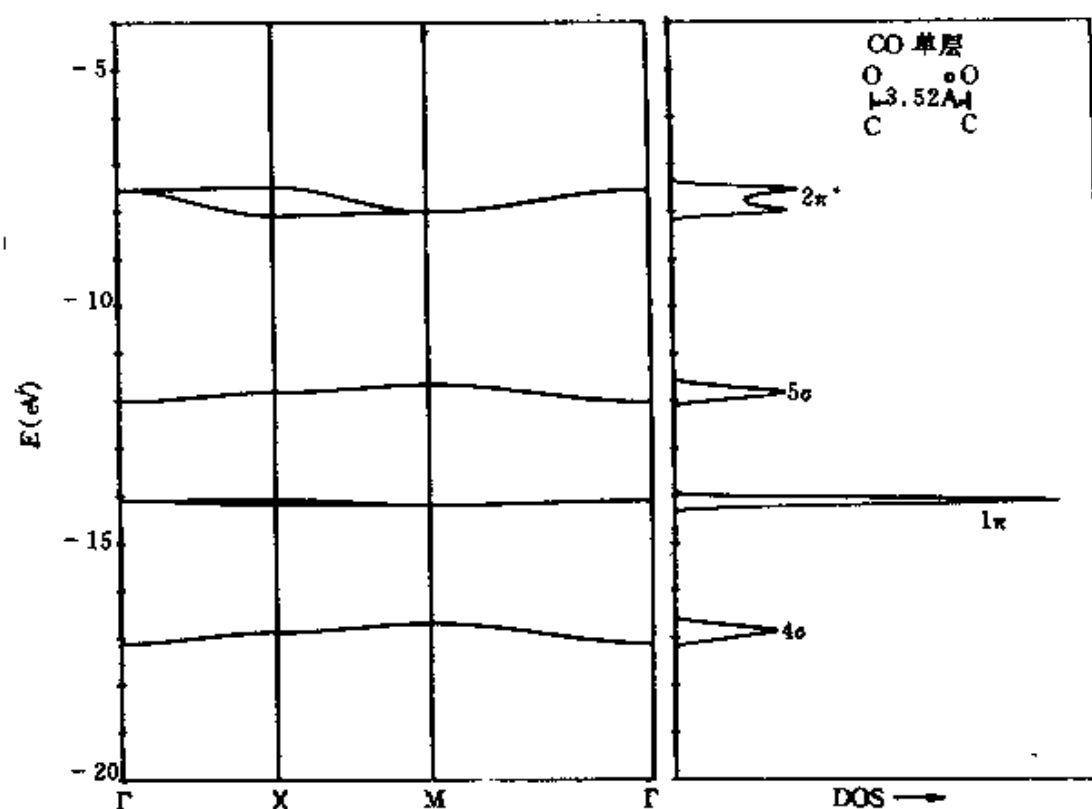


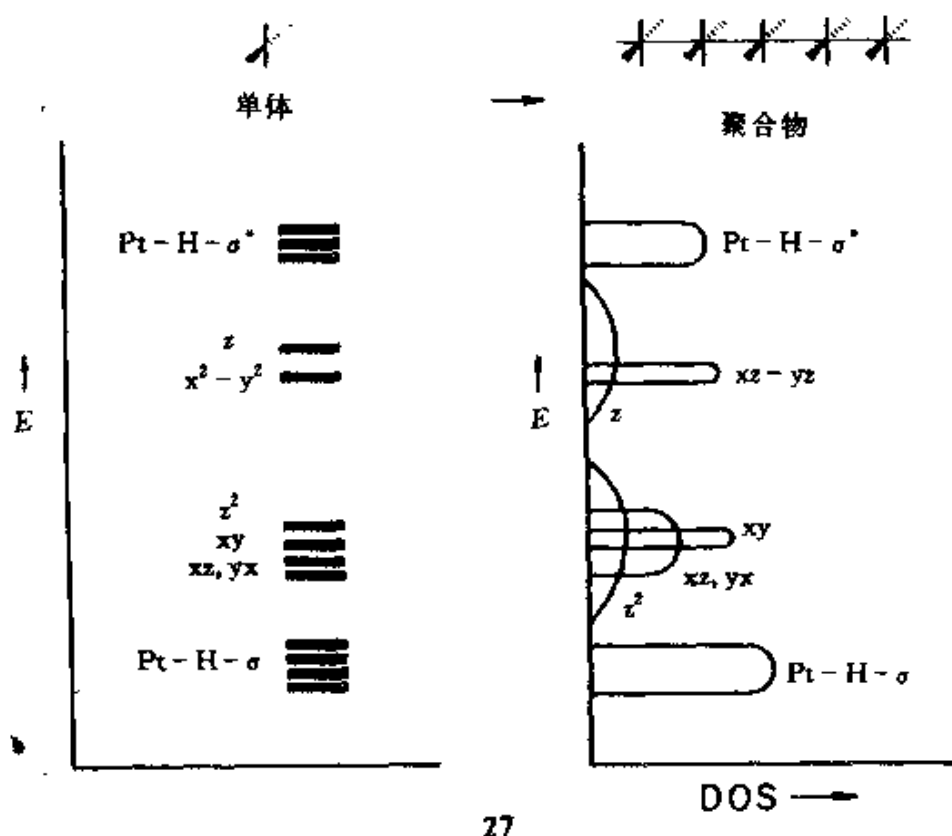
图9 对应于正方单层 CO(间距 3.52Å)  
能带结构(左)的态密度(右)

何材料的 DOS。画 DOS 图全部所需要的只是有关原子的特性,它们的近似电离势,电负性和对单胞之间的重叠程度通常从结构上就能明显地做出某种判断。

让我们用  $\text{PtH}_2^-$  聚合物作为一个例子。在聚合物中,单体单位没有明显的变化。在中等单体—单体间隔(例如 3Å)情况下,单胞之间重叠主要发生在  $z^2$  和  $z$  轨道之间。其次是  $xz$ 、 $yz$  的  $\pi$  型重叠,所有其它相互作用可能都很小。27 是我们所预测的 DOS 的示意图。在 27 中,我没有仔细画出与实际的总状态数成比例的积分面积,也没有画出每个能级所产生的 DOS 的双峰特征,这里我只是想给出每个能带的大致延伸情况。并将 27 和图 8 做个比较。

这是比较容易的,因为此聚合物是由分子单体单位构成的。现在让





27

我们来试试某个三维体系。 $\text{TiO}_2$  金红石结构是一个相当常见的结构类型。如 28 所示,在金红石结构中,每个金属中心都有一个完整的正八面体环境,每个配体(如 O)和三个金属相连。在晶体中,具有公用边的  $\text{MO}_6$  正八面体链沿一个方向无限伸展,但金属-金属间距总是相当大的<sup>[23]</sup>。在此晶体中不存在单体单位,只是一个无限扩展的体系,但还存在尚能辨认的八面体配位。在每个八面体中,金属  $d$  组必定分裂成  $t_{2g}$  和  $e_g$  组,即经典的三下二上的晶体场分裂。剩下需要做的事情只是认清氧具有相当独特的  $2s$  和  $2p$  能级,以及在此晶体中不存在有效的  $\text{O} \cdots \text{O}$  和  $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$  相互作用。我们的预测如 29 所示。

应当指出,这里我们仅对 DOS 作近似图,而绕过了对带结构本身的计算,倒不是因为带结构本身太复杂,而是因为它是三维的。我们至今所讨论的体系都是比较容易的一维或二维问题。这样,图 10 中由计算得到的带结构看起来就似乎很复杂。其能带的数目增加一倍(即 12 个 O  $2p$ , 6 个  $t_{2g}$  带),这是由于单胞包含了两个分子式单位,  $(\text{TiO}_2)_2$ 。图

中不再是由一个倒易空间变量,而是由几条线( $\Gamma \rightarrow X, X \rightarrow M$ ,等等)来表示三维 Brillouin 区中的几个方向。如果观察一下 DOS,我们就会发现,和我在 29 中所作的预测的确相符合。O 2s, O 2p, Ti 的  $t_{2g}$  和  $e_g$  带<sup>[23]</sup>之间明显分开。

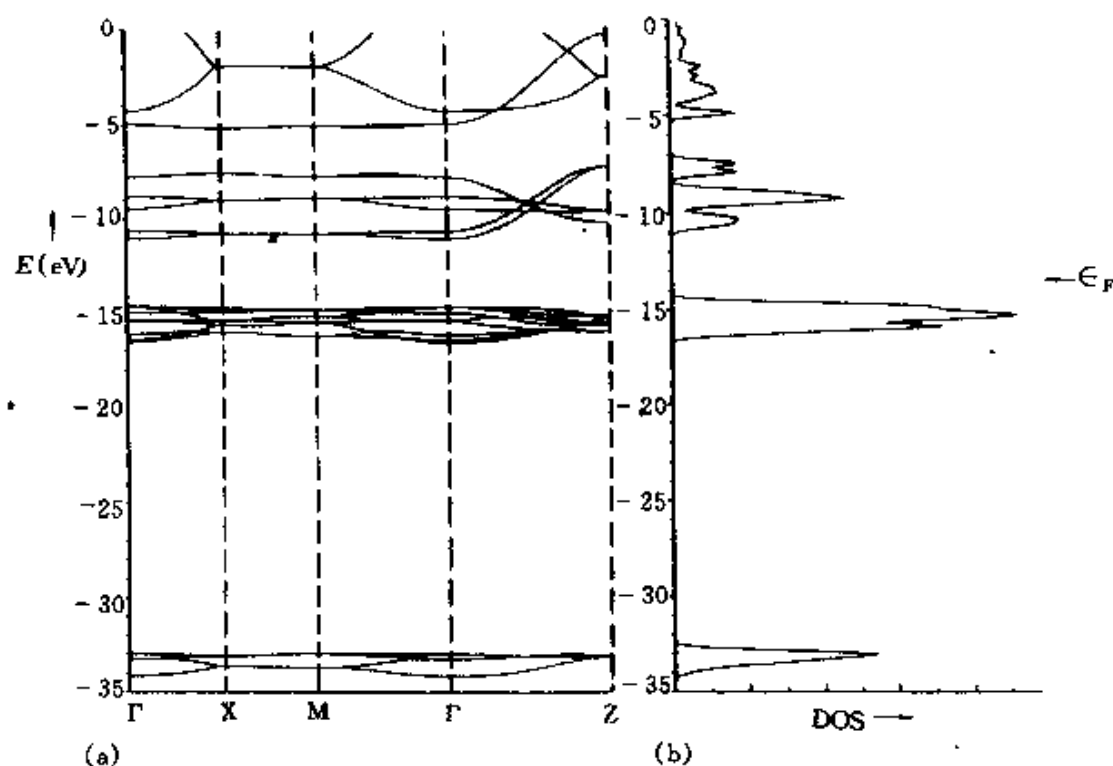
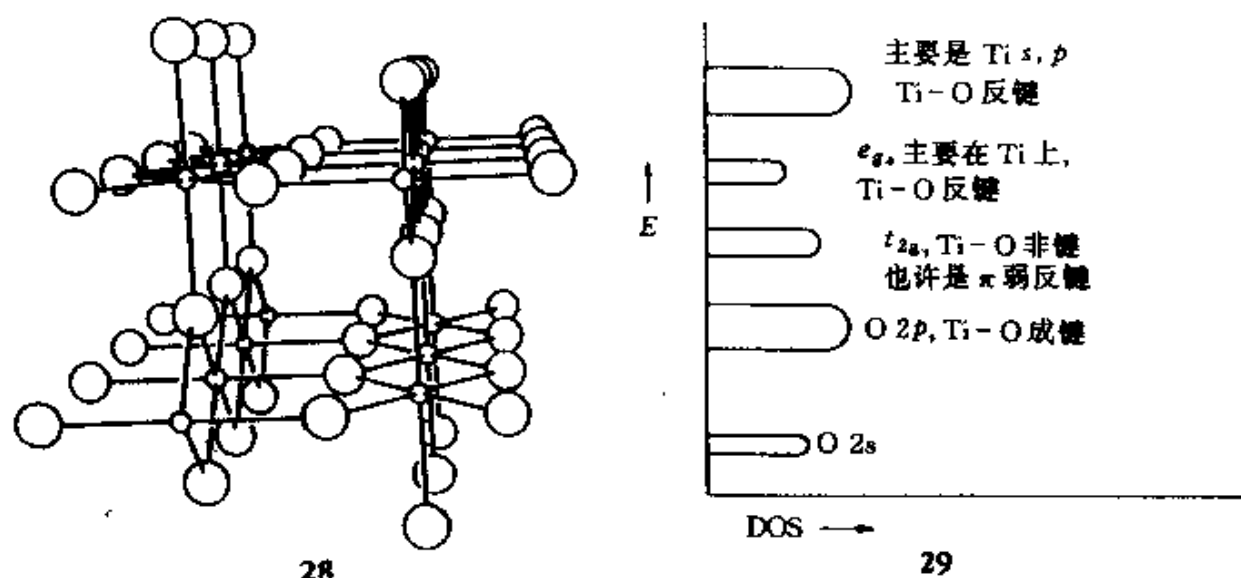


图 10 金红石 TiO<sub>2</sub> 的能带结构和态密度

你想试一下稍微复杂一点(但不是很难)的问题吗?请试着画出以  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  和  $\text{YBaCu}_3\text{O}_7$  结构为基础的新超导体的 DOS 图。当你这样做了就会发现,这些化合物应当是导体,不过,应当仔细想想这种方法为什么不允许你或任何人来预测那些少许偏离其化学计量式的化合物会是有效的超导体<sup>[24]</sup>。

不应当轻视化学家画出近似 DOS 曲线的本领,它赋予我们有力的手段,定性的理解与定域的化学的观点,如晶体场或配位场模型之间明显的关系。这里,我想提一提一位固体化学家,John B. Goodenough。这些年来,特别是在他具有预见性的著作,“磁性和化学键”一书中,他都指出,化学家构筑能带结构的近似方法是何等之好。

然而,不应把 27 和 29 所示的  $\text{PtH}_2^{2-}$  和  $\text{TiO}_2$  的定性 DOS 图仅仅看成是猜测的 DOS,它们含有更多的内容,如在态的实空间中定域化的化学特征(在 Pt 上, H 上, Ti 上还是在 O 上?)以及成键性质的确定(Pt-H 成键, 反键, 非键等等)。化学家会直接了当地问,电子在空间的何处?键在何处?虽然晶体轨道,即 Bloch 函数使得电子在整个晶体中是完全离域的,也一定存在一种方法,可以用来回答以上这些化学中所固有的定域问题。

## 电子在何处?

化学中一个很有意思的争议问题是,一方面从分子中原子的、静电的观点推论,要求电子分布在特定的中心上,而另一方面电子又不象我们希望的那样是定域的。让我们来看一个双中心的分子轨道:

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

其中  $\chi_1$  在中心 1 上,  $\chi_2$  在中心 2 上,并假定中心 1 和中心 2 不同。 $\chi_1$  和  $\chi_2$  都是归一化的,但不是正交的。此分子轨道中的电子分布由  $|\Psi|^2$  给出。 $\Psi$  应当是归一化的,因此

$$1 = \int |\Psi|^2 d\tau = \int |c_1\chi_1 + c_2\chi_2|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12}$$

其中  $S_{12}$  是  $\chi_1$  和  $\chi_2$  之间的重叠积分。上式表示  $\Psi$  中的一个电子是怎样

分布的。很显然,  $c_1^2$  表示分配到中心 1 上的部分,  $c_2^2$  表示分配到中心 2 上的部分。  $2c_1c_2S_{12}$  是个和相互作用有关的量, 称为重叠布居 (overlap population)。我们很快会把它和键级相关联。但是, 如果坚持要把电子密度划分在中心 1 上和中心 2 上, 应当怎么办呢? 各部分的电子总和应为 1, 而不是  $c_1^2 + c_2^2$ 。在这种情况下, 我们必须设法将重叠密度 (overlap density)  $2c_1c_2S_{12}$  分配给两个中心。Mulliken 提出 (这就是称之为 Mulliken 布居分析的原因<sup>[20]</sup>) 一个公平合理的解决办法, 即在中心 1 和 2 之间等分  $2c_1c_2S_{12}$ 。因此, 中心 1 分配到  $c_1^2 + c_1c_2S_{12}$ , 中心 2 分配到  $c_2^2 + c_1c_2S_{12}$ , 以保证加和为 1。应当承认, 对重叠密度分配的这种 Mulliken 规定虽然是唯一的, 但也是相当随意的。

详细的过程要由计算机来完成。因为要对给定中心的每个原子轨道 (通常是几个原子轨道) 在每个被占据的 MO (可能许多 MO) 中所作的贡献进行加和。在晶体中, 要在 Brillouin 区中的若干  $k$  点上做这样的加和, 然后通过对这些  $k$  点求平均而回到实空间。最后的总结果是将总 DOS 划分成各个原子或轨道的贡献。我们还找出一种非常有效的分解方法, 就是将 DOS 分解成分子片分子轨道 (fragment molecular orbitals, FMOs), 即组成分子的特定分子片分子轨道的贡献。在固态理论中常称之为“DOS 投影” (projections of the DOS) 或“定域 DOS” (Local DOS)。不管称作什么, 它们都是将 DOS 在原子之间进行划分。将这些“投影”向上积分至 Fermi 能级则给出指定原子或指定轨道上的总电子密度, 相对于某种标准密度, 就可以将电荷指认给该原子或轨道。

图 11 和 12 分别给出  $\text{PtH}_2^+$  堆积中 Pt 和 H 之间, 金红石中 Ti 和 O 之间电子密度的分配。一切正如 27 和 29 的预测那样, 即正如化学家认为应该的那样: 能量较低的轨道定域在电负性较大的配体 (H 或 O) 上, 而较高的轨道则在金属上。

我们想得到更进一步的信息吗? 譬如说对于  $\text{TiO}_2$ , 也许可以发现一些支持晶体场的论据。为此, 让我们看一看构成  $t_{2g}$  的三个轨道 (在区域坐标系中的  $xz$ 、 $yz$  和  $xy$ ) 和  $e_g$  的两个轨道 ( $z^2$ ,  $x^2 - y^2$ ) 的贡献。这一点已表示在图 12 中。注意,  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道是明显分开的。  $e_g$  在 O 的  $2s$  和  $2p$  带 ( $\sigma$  成键) 中和  $t_{2g}$  在 O 的  $2p$  带 ( $\pi$  成键) 中各有少量的密度。这里

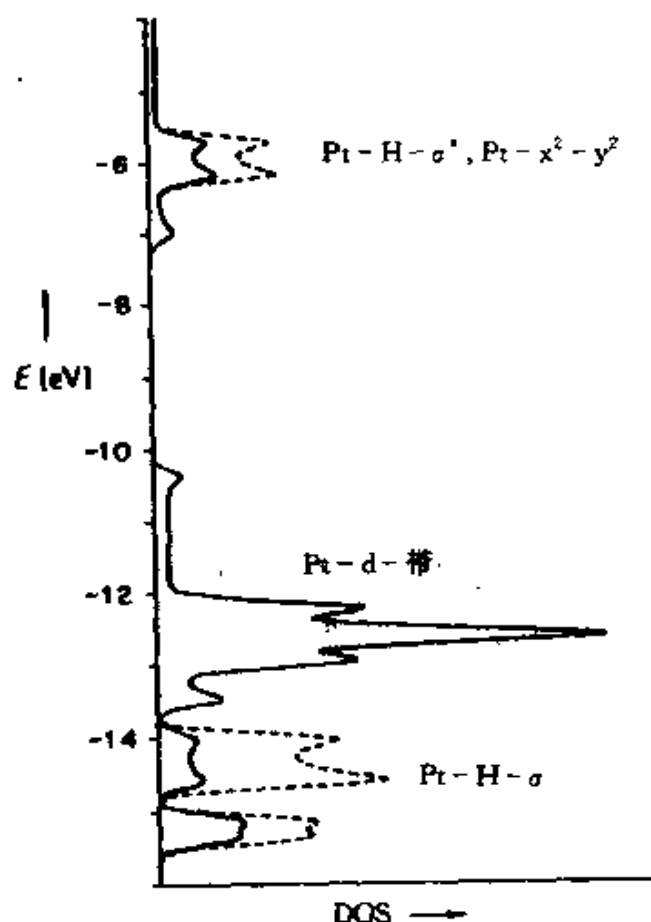


图 11 实线是 Pt 对  $\text{PtH}_4^{2-}$  重叠堆积的总 DOS

(虚线)的贡献。不属于 Pt 的部分是四个 H 的贡献

虽然每种类型的金属轨道( $t_{2g}$ 和 $e_g$ )都扩展成一个能带,但近似八面体的定域晶体场的痕迹仍然非常明显。

对于  $\text{PtH}_4^{2-}$ , 可用计算机算出  $z^2$  对 DOS 的贡献或  $z$  成分的贡献。如果观察一下  $\text{PtH}_4^{2-}$  DOS 的  $z$  成分, 就会发现它在  $z^2$  带的顶部有很小的贡献, 用图 13 中的积分最容易将这种贡献示意出来。图中的点线是一种简单积分, 就象核磁共振(NMR)积分一样。在 0~100% 标度上, 这种积分计算出在给定能量下, 特定轨道被填充的百分数。对于未氧化的  $\text{PtH}_4^{2-}$ , 在 Fermi 能级处, 有 4% 的  $p_z$  态被填充。

这是怎样产生的呢? 讨论这个问题有两种方法。从定域角度讲, 具有给体功能的单体( $z^2$ )与具有受体功能的相邻者( $z$ )可以相互作用, 如 30 所示。它们之间的重叠很好, 但能量匹配很差<sup>[11]</sup>。因而互相作用很

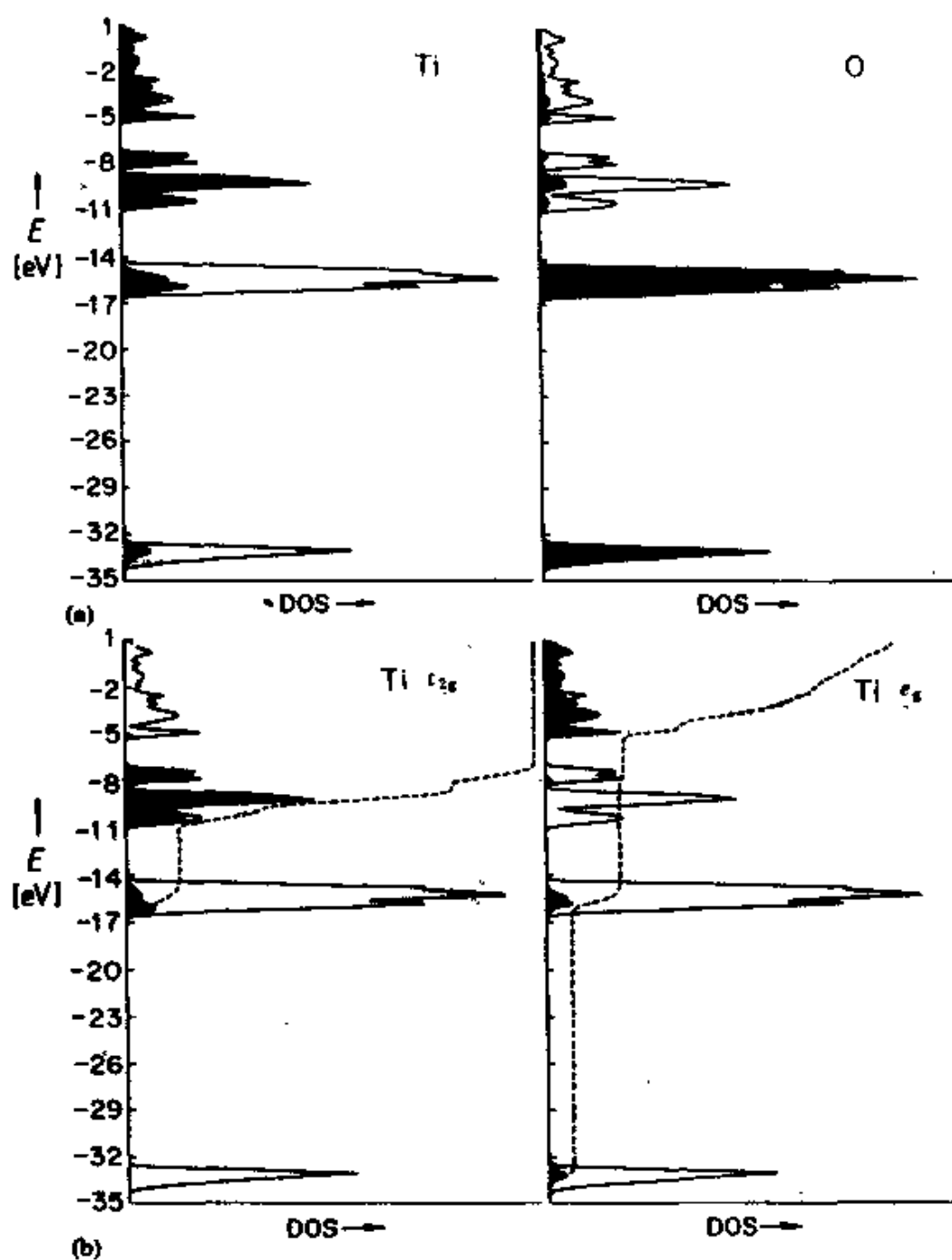


图 12 Ti 和 O 对金红石的总 DOS 的贡献, 示于上部  $t_{2g}$  和  $e_g$  的贡献示于下部。它们的积分(标度为 0~100%)用虚线给出

小,但这种作用确实存在。另一种解释可以考虑 Bloch 函数之间,或者

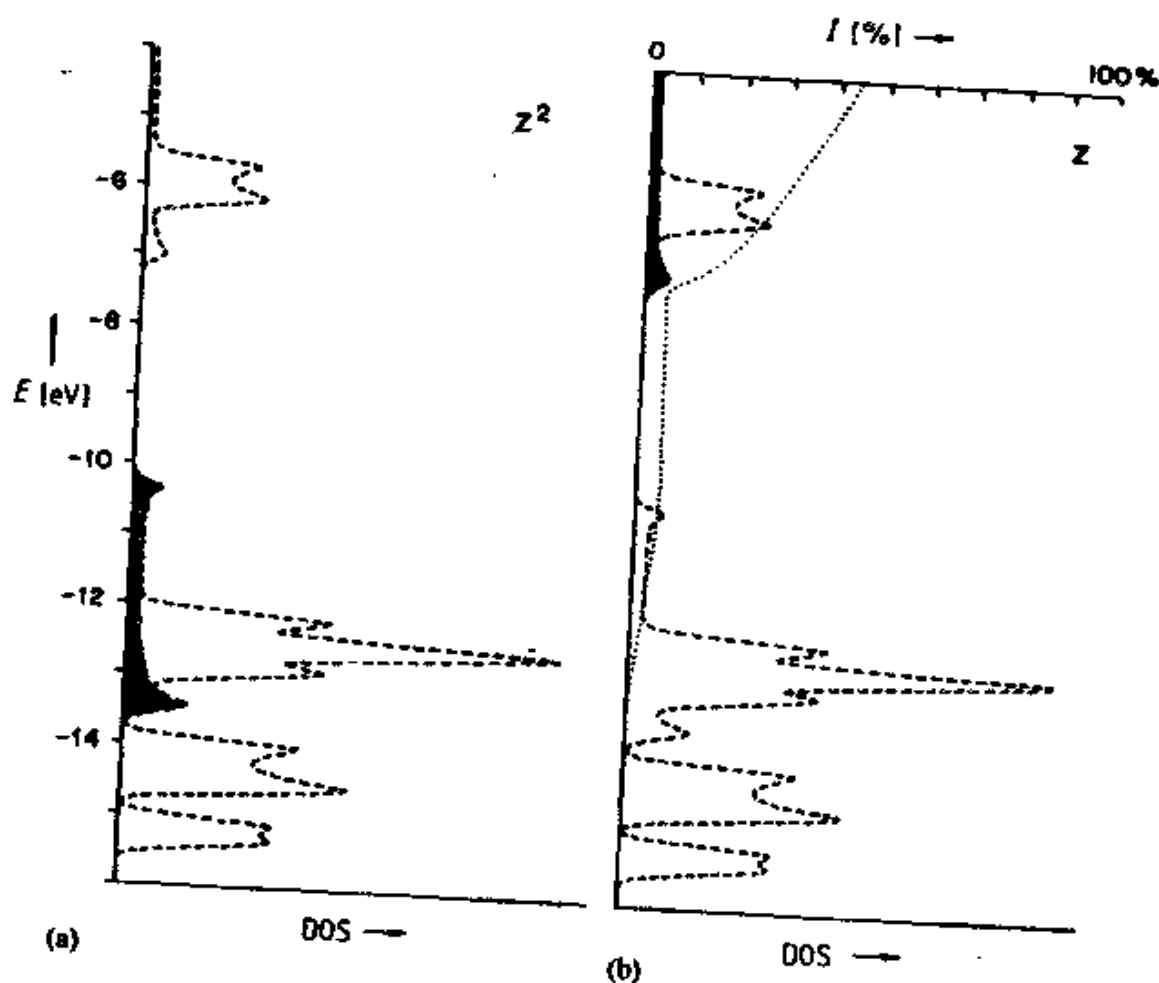
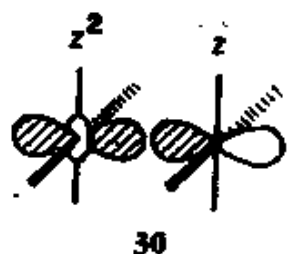


图 13  $z^2$  和  $z$  对  $\text{PtH}_2^-$  重叠堆积的总 DOS (虚线) 的贡献。点线是  $z$  轨道贡献的积分

说对称性匹配的  $z$  与  $z^2$  晶体轨道之间的相互作用。在  $k=0$  和  $\frac{\pi}{a}$  时, 它们不相互混合。但在 Brillouin 区的内部各点,  $\Psi$  的对称群和  $C_{4v}$  同构<sup>[15]</sup>, 而且  $z$  和  $z^2$  Bloch 函数都按  $a_1$  变换, 所以它们之间相互混合。这种混合引起某种程度的成键, 但成键程度非常小。若聚合物被氧化, 对 Pt-Pt 反键作用的减弱超过了对  $z^2-z$  成键作用的减弱 (后者本应导致 Pt-Pt 距离拉长)。Pt-Pt 反键作用的减弱是由于处于  $z^2$  带顶部的轨道被腾空而引起的。



## 分子表面相互作用过程的探讨： DOS 分解

为了进一步说明 DOS 分解的应用,让我们转到表面问题。在前节中,我们分别看到 CO 覆盖层和 Ni 片的能带结构以及 DOS(图 6、7 和 9)。现在将这些图一起放在图 14 中。吸附之后的几何构型如前面的 24 所示, Ni-C 键长为  $1.8\text{\AA}$ 。在图 7 和 9 的能带结构基础上,这里仅仅画出了态密度<sup>[27]</sup>。DOS 曲线上的某些波动并不反映真实情况,它们只是由于计算中对  $k$  点取样不足引起的。

显然,复合体系  $c(2\times 2)\text{CO-Ni}(100)$  粗略看是 Ni 片和 CO 层的叠合。但还是有一些变化。其中一些很明显,如 DOS 中的  $5\sigma$  峰向下移。而另一些则不够明显,如  $2\pi^*$  在何处,金属的哪些轨道在相互作用中最活跃?

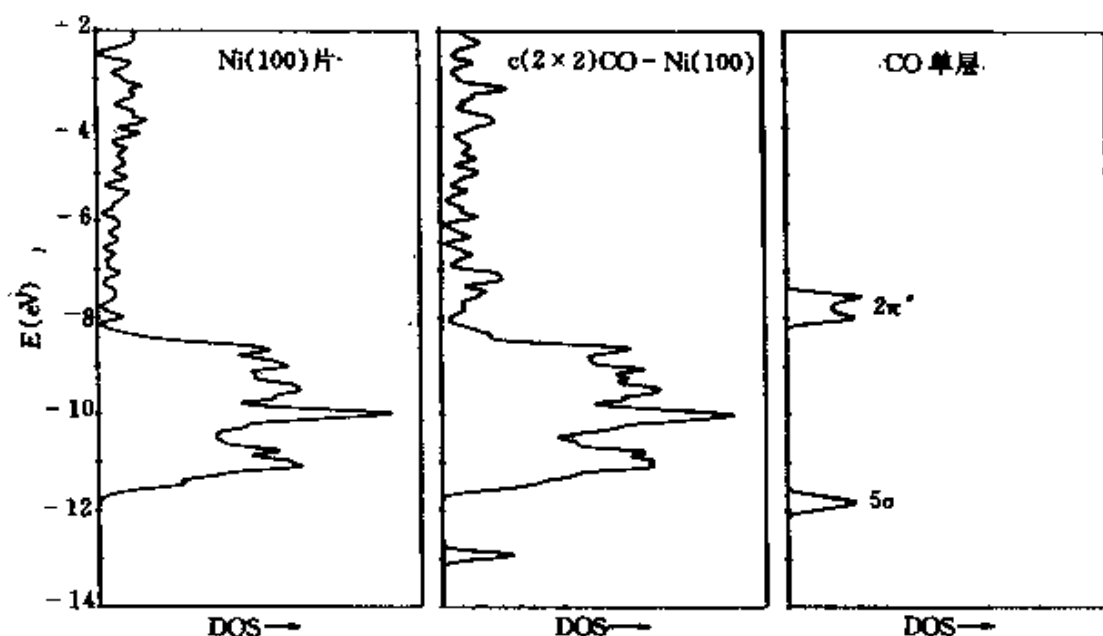


图 14  $c(2\times 2)\text{CO-Ni}(100)$  模型体系的总态密度  
(中间),和其孤立的四层 Ni 片(左)以及 CO  
单层的态密度的对比

让我们看一下对总 DOS 的分解,能够怎样帮助我们探查 CO 化学



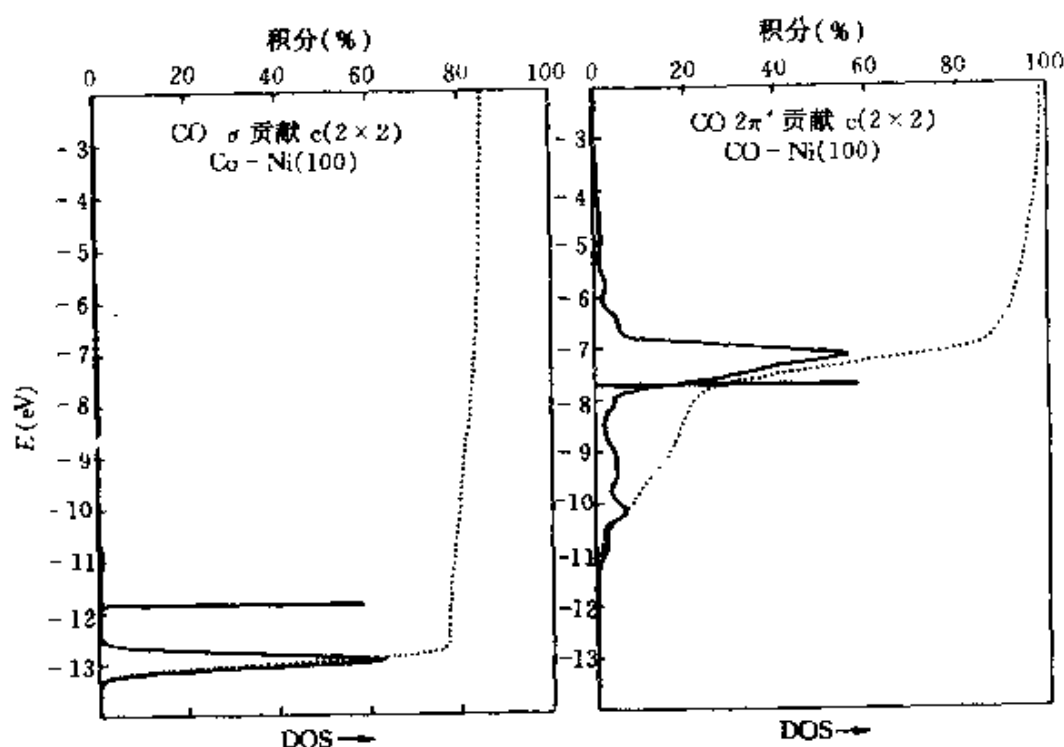


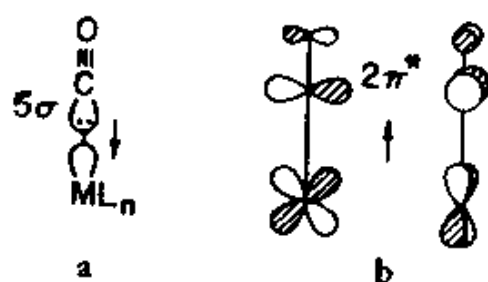
图 15.  $c(2 \times 2)$ CO-Ni(100)模型体系中  $5\sigma$  和  $2\pi^*$  对总 DOS 的贡献。每种贡献皆被放大。孤立 CO 中  $5\sigma$  和  $2\pi^*$  能级的位置分别用一条线标出。其 DOS 贡献的积分由点线给出

吸附体系的成键情况。图 15 表示  $5\sigma$  和  $2\pi^*$  对 DOS 的贡献。点线是对有贡献的分子片轨道的 DOS 简单积分。相对标度为 0~100%，标在图的顶部。积分表示在一个特定的能量上指定被占轨道中占据电子的总百分数。很明显，虽然  $5\sigma$  的能量下降，但仍保持着相当强的定域性。其电子占有数是 1.62 (对它的 DOS 贡献积分至 Fermi 能级)。而  $2\pi^*$  轨道显然在很大程度上是离域的，它与金属  $d$  带发生混合。所以， $2\pi^*$  能级总共才有 0.74 个电子。

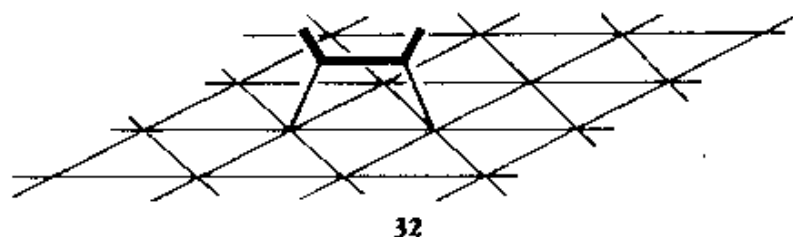
在金属表面上，哪些能级参与这些相互作用呢？我们知道，在单个的分子体系中，对成键作用的重要贡献来自正向电子转移，31a，即电子从碳基含孤对电子的  $5\sigma$  轨道转移到金属片的某一适当的杂化轨道，同时有 CO 的  $2\pi^*$  和金属的  $d_x$  轨道  $xz, yz$  参与反向电子转移，31b。我们认为，在表面上也会产生类似的相互作用。

将  $d_z(z^2)$  和  $5\sigma$  对 DOS 的贡献，以及  $d_x(xz, yz)$  和  $2\pi^*$  对 DOS 的贡

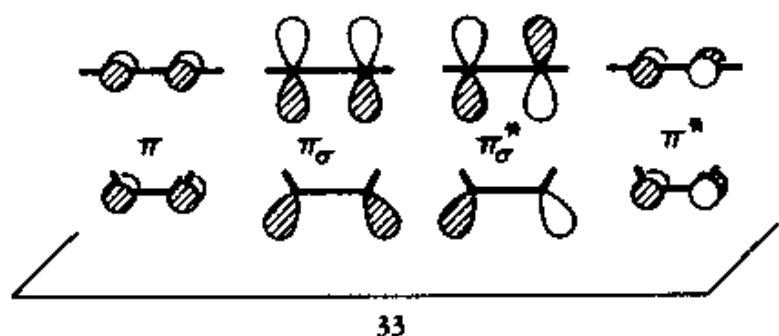
献并排画出来, 我们就会发现这些相互作用。图 16 中,  $\pi$  相互作用最明显: 注意  $2\pi^*$  在  $d_x$  态所处位置的密度贡献; 同样地,  $d_x$  态在  $2\pi^*$  密度中也有一个“共振”。我没有画出金属其它能级的 DOS, 但是, 如果真这样做的话, 就会看出, 在这些金属能级与  $5\sigma$  和  $2\pi^*$



31



32



33

之间找不出这样的共振。读者至少可以证实  $5\sigma$  在  $d_x$  态所在的地方并无密度贡献,  $2\pi^*$  也不会对  $d_x$  存在的主要区域有所贡献<sup>[27]</sup>。CO 的  $2\pi^*$  和金属  $p_x$  态之间也存在某种微弱的相互作用, 但此处就不再分析这一点了<sup>[28]</sup>。

为了更好地熟悉这种分子片分析方法, 我们考虑另外一个体系。25 表示覆盖度为  $\frac{1}{4}$  的几种乙炔-Pt(111) 的结构。现考虑其中之一, 即双重桥式吸附位, 25b, 并重画于 32。乙炔参加吸附过程的轨道包括一组简并的能量较高的占有  $\pi$  轨道, 以及一组重要的空的  $\pi^*$  轨道, 它们示于 33 上部。乙炔在所有已知的分子-表面络合物中, 都是弯曲的。这就破坏了  $\pi$  和  $\pi^*$  的简并性, 使得处于弯曲平面中并指向表面的  $\pi_o$  和  $\pi_o^*$  轨道中混合了一些  $s$  成分。由此所得到的价轨道示于 33 的下部。图 17 表

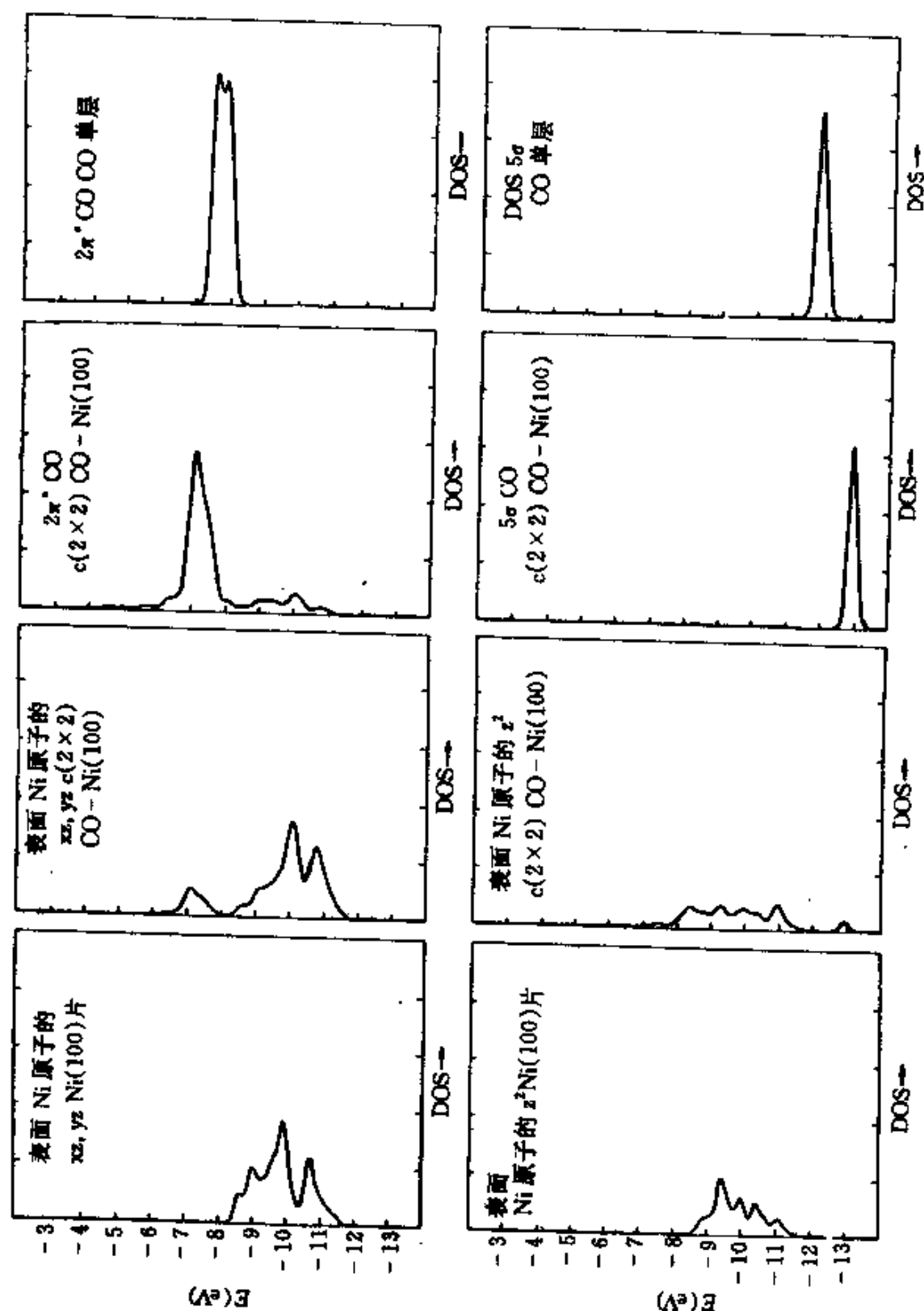


图 16  $c(2 \times 2) \text{CO-Ni}(100)$  体系的  $5\sigma$  与  $2\pi^*$  的相互作用图。每组相互作用最左边和最右边的图分别表示表面金属原子的 (左) 和相应的孤立 CO 单层 MO 的 (右) 适当轨道 ( $5\sigma$  的适当轨道是  $z^2$ , 而  $2\pi^*$  的是  $xz, yz$ ) 的贡献。中间的两组图则表示这些分子片 MO 对组合化学吸附体系 DOS 的贡献

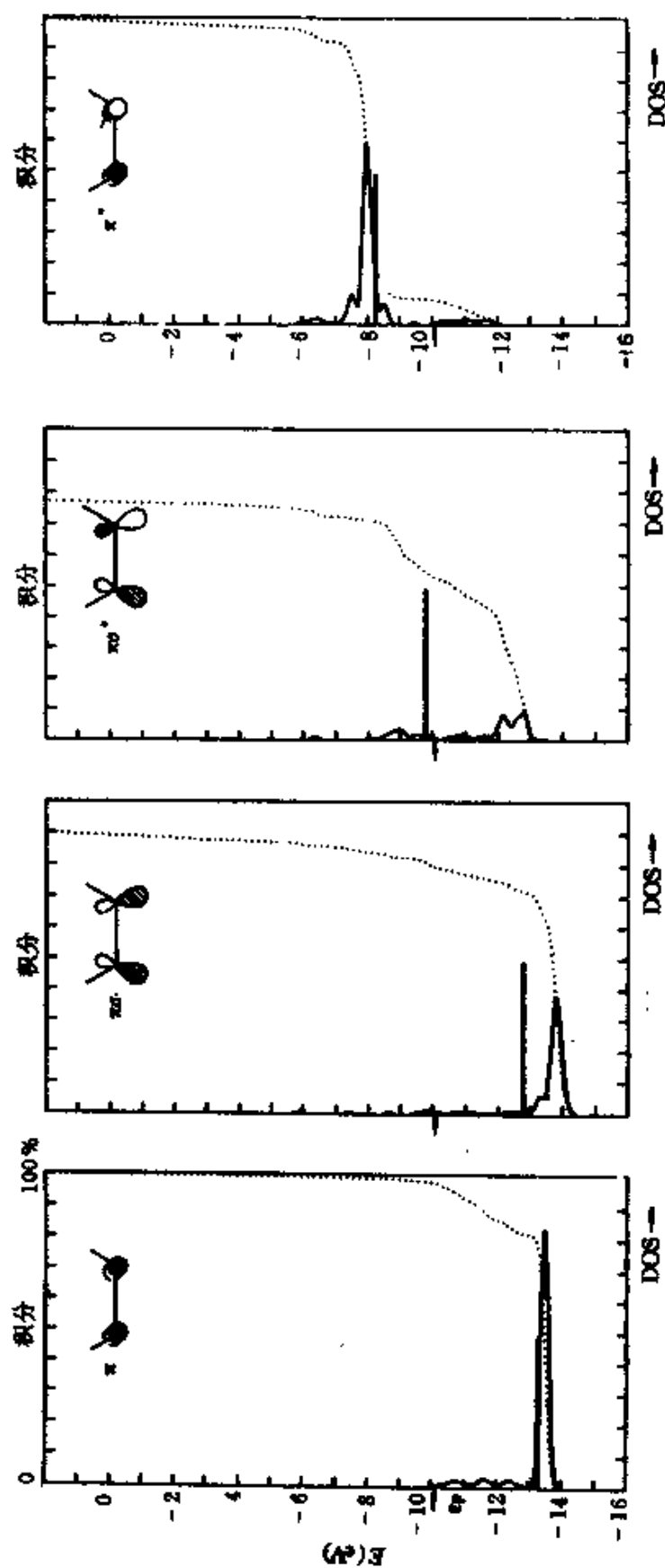
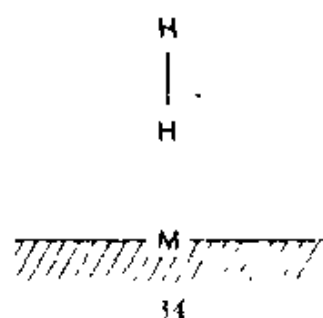


图 17 从左至右, 在 Pt(111) 面上处于双重位(桥式)几何构型的  $C_2H_2$ , 其  $\pi$ 、 $\pi\sigma$ 、 $\pi\sigma\sigma$  和  $\pi\sigma\sigma\sigma$  对 DOS 的贡献。横直线标出在孤立的弯曲乙炔中, 这些能级的位置。对 DOS 贡献的积分用点线表示

示这些价轨道对 33 的 DOS 的贡献。横直线表示孤立乙炔分子中相应轨道的位置。CO 的  $\pi$  和  $\pi^*$  和表面的相互作用明显小于  $\pi_\sigma$  和  $\pi_\sigma^*$  [29]。



再看第三个体系：在  $H_2$  化学吸附的最初阶段，可以认为  $H_2$  垂直地趋近于表面，如 34 所示。联系前面讨论过的 Pt(111) 表面来考虑 Ni(111)，图 18 表示  $H_2$  吸附过程中三个不同吸附距离时的总 DOS 和  $\sigma_\sigma^*$  ( $H_2$ ) 的投影 (pro-

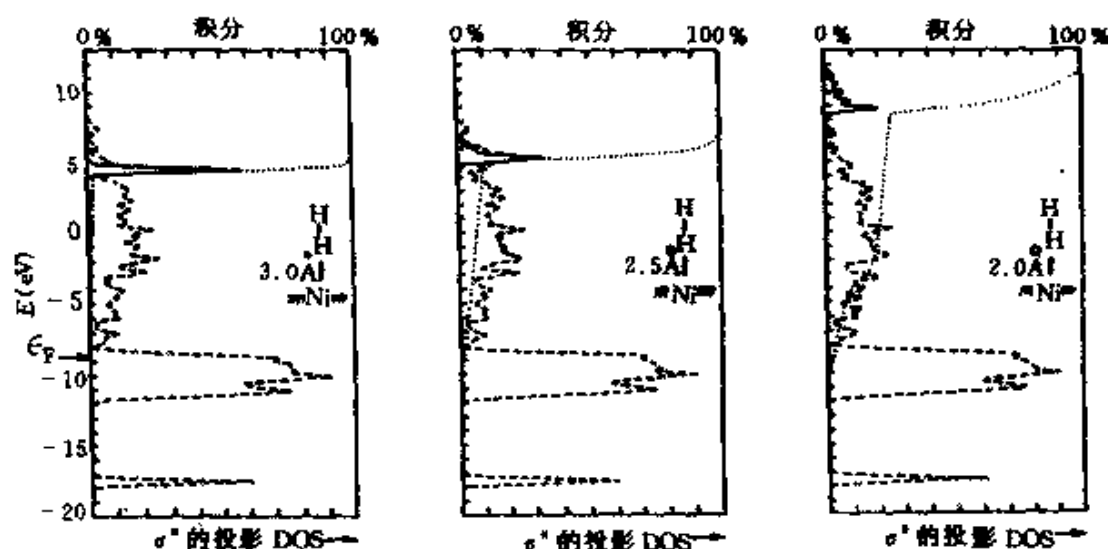


图 18 在冻结  $H_2$  趋近 Ni(111) 表面的模型中，各个不同趋近距离时的  $H_2$   $\sigma_\sigma^*$  (实线) 对总 DOS (虚线) 的贡献。点线表示  $H_2$   $\sigma_\sigma^*$  密度的积分

jection) [30]。按照  $H_2$  中的 H 到其正下方 Ni 原子最近的距离，三个计算距离分别为 3.0、2.5 和 2.0 Å。 $H_2$  的  $\sigma_g$  轨道 (图 18 中最低的峰) 保持相当大的定域性。但  $\sigma_\sigma$  和表面相互作用，并在很大程度上是离域的，其主要密度上移。它主要是和 Ni 的  $s$ 、 $p$  能带发生作用。随着  $H_2$  的趋近， $\sigma_\sigma^*$  的部分密度降至 Fermi 能级之下。

为什么  $\sigma_\sigma^*$  的相互作用比  $\sigma_g$  强？经典微扰理论关于相互作用的量

度

$$\Delta E = \frac{|H_{ij}|^2}{E_i^0 - E_j^0}$$

可以帮助人们理解这一点。 $\sigma_u^*$  在能量上更为适合,至少会与 Ni 的  $s$ 、 $p$  能带发生作用。此外, $\sigma_u^*$  与具有适当对称性的金属轨道之间的相互作用在任何给定的能量上都比  $\sigma_g$  大。这是由于归一化中包含重叠的结果。

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{12})}} (\phi_1 \pm \phi_2)$$

$\sigma_u^*$  的系数(取一号)比  $\sigma_g$  (取+号)大得多。这一点许多人都指出过,但 Shustorovich 和 Baetzold 则着重强调这方面的含意<sup>[31~33]</sup>。

至此我们已经看到电子在晶体中是如何分布的。下面要问的问题是:

## 键 在 何 处 ?

通过对定域成键的分析(见 27 和 29),很容易将成键特性赋予某些轨道,或者说由这些轨道所形成的能带。反过来,也必然存在一种方法,使我们能在由完全离域化的计算得到的能带中找到这些键。

将重叠布居(overlap population)的概念推广到晶体是可能的。我们回忆一下双中心轨道, $\Psi^2$  积分中的  $2c_1c_2S_{12}$  表示成键特征。如果重叠积分取正值(而且总可以如此设定),那么,这个量正如我们所希望的,可以作为键级(bond order)的一种量度。如果  $c_1$  和  $c_2$  同号,则它为正值(即成键);如果  $c_1$  和  $c_2$  异号,则它为负值(即反键)。Mulliken 重叠布居,即所说的  $2c_1c_2S_{12}$  (对两个原子的所有原子轨道和全部占有 MO 进行加和)的大小取决于  $c_i$ 、 $c_j$  和  $S_{ij}$ 。

在讨论固体之前,我们来回顾一下重叠布居是怎样用于分子体系的。图 19 表示我们所熟悉的双原子分子  $N_2$  的能级,这些能级的态密度(用短线表示,其长度与能级的数目成正比,对于  $\sigma$ ,短线的长度为 1 个单位,对于  $\pi$ ,短线的长度为 2 个单位)及它们对重叠布居的贡献。 $1\sigma_g$

和  $1\sigma_u$  (图中未示出) 的贡献很小, 因为被紧束缚的  $1s$  轨道之间的  $S_{ij}$  很小。 $2\sigma_g$  是强成键的,  $2\sigma_u$  和  $3\sigma_g$  基本上是非键的。这些非键轨道最好描述为孤对组合。 $\pi_u$  是成键的, 而  $\pi_g$  是反键的。 $3\sigma_u$  也是反键能级  $\sigma^*$ 。从图 19 的右侧一眼就可以看出它描绘了  $N_2$  中的成键作用。它表明七对电子给出最大成键 (考虑  $1\sigma_g$  和  $1\sigma_u$ ), 增加或减少电子数都会使 N-N 重叠布居减小。对于扩展体系, 我们希望能做类似的量度。

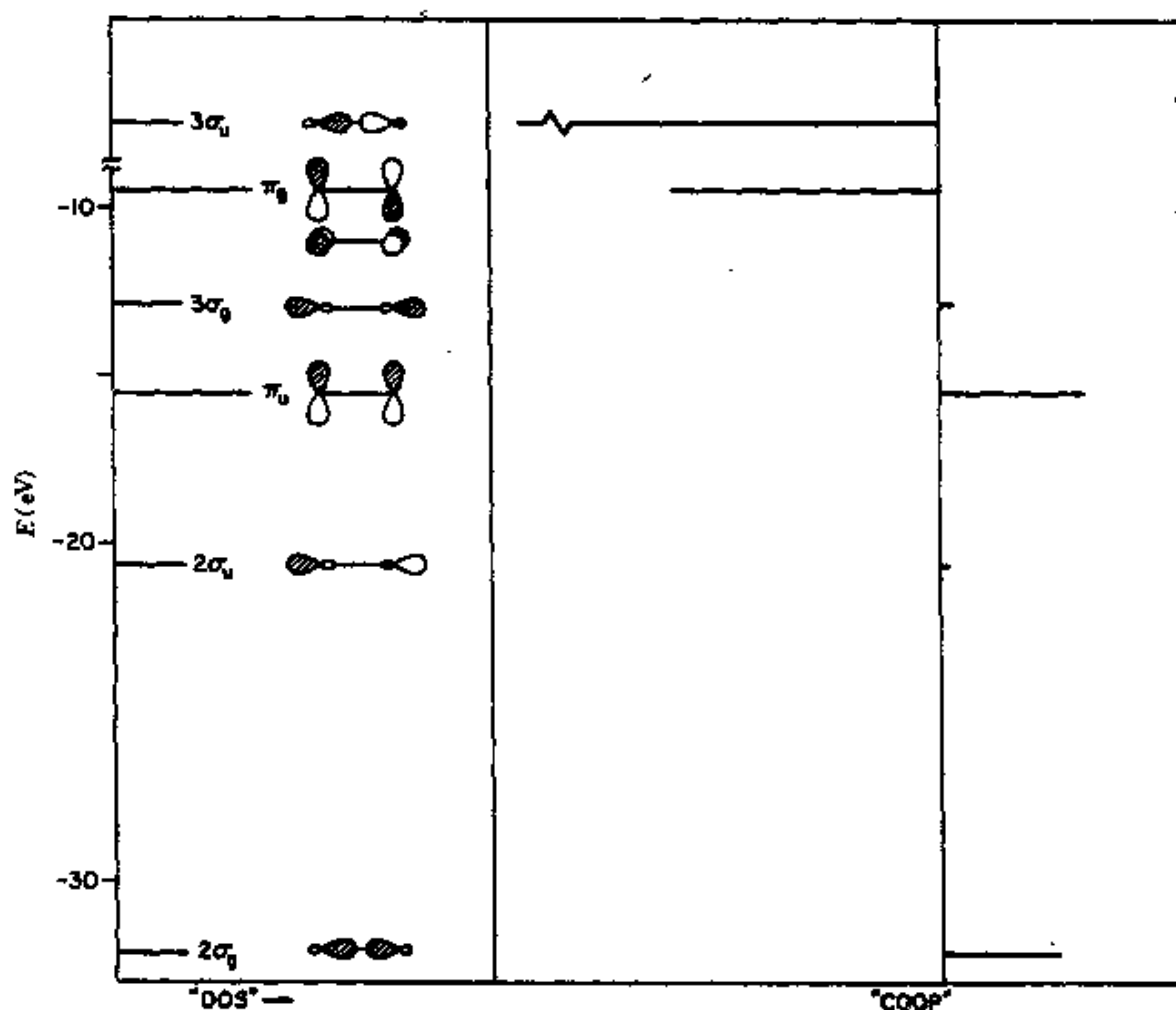
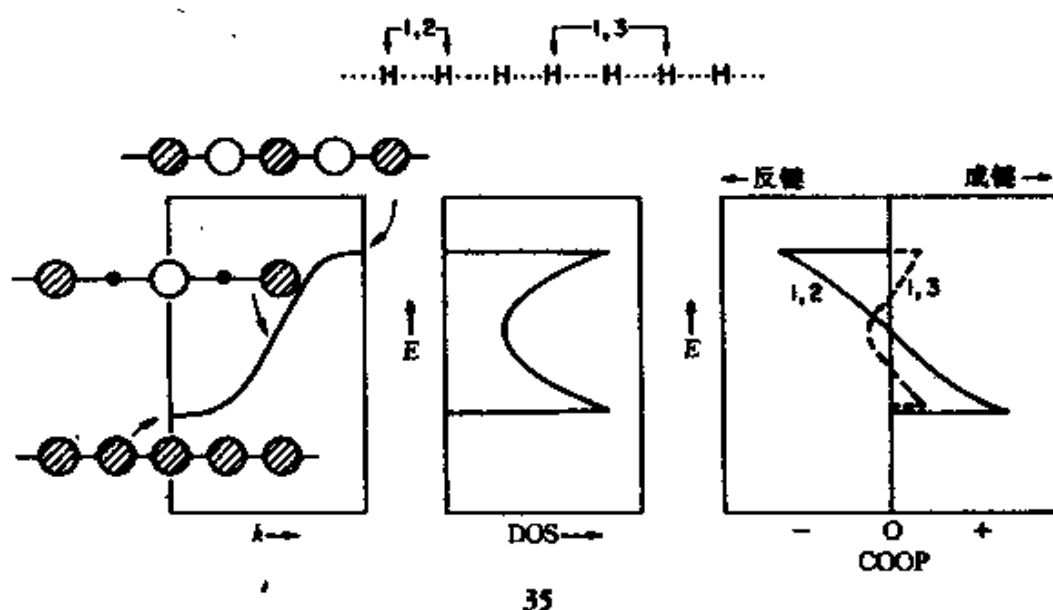


图 19  $N_2$  的轨道 (左) 和按照“固态方法”为其画得的 DOS 和 COOP 曲线。 $1\sigma_g$  和  $1\sigma_u$  轨道在此图框之外

对于固体, 建立一个键指数 (bond indicator) 是不难的。一个明显的方法是在一个指定的能量间隔中, 对所有的态考察其成键能力。这种成键能力可用 Mulliken 重叠布居  $2c_i c_j S_{ij}$  来量度。这里我们所定义的是一

个重叠布居权重的态密度 (overlap population-weighted density of states)。遗憾的是,它的一目了然的缩写词(OPWDOS)早已被固体物理学中另一个普遍使用的术语所采用。所以,我们只好将这个量称为 COOP,即晶体轨道重叠布居(Crystal Orbital Overlap Population)<sup>[34]</sup>。采用这样的建议也很好,它表示在晶体中,键是所有轨道共同作用而形成的,因此这个词也可以读作:“CO-OP(合作)”。

为了体会这个量的含义,让我们来考察一下氢原子链的 COOP 曲线。前面的 26 已给出其简单的能带结构和 DOS,现在将其和 COOP 曲线一起重画于 35。



要计算一条 COOP 曲线,必须指定一个键。让我们选择最邻近的 1,2 之间的相互作用。在能带的底部是 1-2 成键作用,中间是非键的,而顶部是反键的。COOP 曲线显然具有 35 中右图所示的形状。然而,并非所有 COOP 曲线都是如此。如果我们指定次近邻的 1,3 之间的键(对于线型链,没有必要这样做,但对于弯曲链,这样做是有必要的),那么能带的底部和顶部都是 1,3 成键的,而中都是反键的。此曲线的形状与前者不同,在 35 中用虚线表示。它的成键和反键的幅度自然要小得多,因为  $S_{ij}$  随距离迅速减小。



COOP 曲线的一般特征是:在正的区域是成键的,在负的区域是反键的。这些曲线左右延伸幅度取决于能量间隔内的状态数目、耦合重叠程度和分子轨道组合系数的大小。

COOP 曲线以上限为 Fermi 能级的积分是该键的总重叠布居。这一点为我们理解 DOS 和 COOP 曲线指出了另一条途径。DOS 和 COOP 分别是晶体中电子占有情况和键级指数的微分表示方法。DOS 上限为 Fermi 能级的积分给出电子总数,而 COOP 曲线的这种积分则给出总重叠布居。总重叠布居不等于键级,但其标度与键级相似。键级的定义虽不完全,但却十分简单并相当有用。采用重叠布居的概念也是可以为理论家所接受的。

现在,我们来考察一下比氢链或多烯链复杂一些的体系,例如  $\text{PtH}_2^-$  链的 COOP 曲线。 $\text{Pt-H}$  和  $\text{Pt-Pt}$  的 COOP 曲线同示于图 20。该聚合物的 DOS 曲线也一并画出。某些能带起成键作用或反键作用的特征非常明显。和近似的示意图 27 的预测完全一致。位于  $-14, -15\text{eV}$  的能带是  $\text{Pt-H}$   $\sigma$  成键,位于  $-6\text{eV}$  的能带是  $\text{Pt-H}$  反键(这是晶体场去稳定化的  $x^2-y^2$  轨道)。不出所料,位于  $-10$  至  $-13\text{eV}$  之间的  $d$  组能级各轨道对  $\text{Pt-H}$  成键没有任何贡献。然而,正是这些轨道参与  $\text{Pt-Pt}$  之间的成键。如果把  $-10$  至  $-13\text{eV}$  区域内较复杂的结构考虑成  $\sigma(z^2-z^2)$ ,  $\pi(xz, yz)-(xz, yz)$ ,  $\delta(xy-xy)$  成键和反键的相互重叠,如 36 所示,就比较容易理解了。每种类型的相互作用产生一个能带,其底部成键,而顶部反键(见 35 和图 3)。由于  $\delta$  的重叠很少,所以它对 COOP 的贡献很小。在  $-7\text{eV}$  附近出现很强的  $\text{Pt-Pt}$  成键区,这是因为它处于  $\text{Pt } z$  能带的底部。

至此,我们已经有了—种可清楚表示  $\text{Pt-H}$  和  $\text{Pt-Pt}$  成键特性随能量变化的方法。如果我们研究的是某个被氧化的体系,那么,从图 20 可以十分清楚地了解氧化对成键的影响。从位于  $-10\text{eV}$  的  $z^2$  带的顶部移走电子,也就是  $\text{Pt-Pt}$  反键,  $\text{Pt-H}$  非键的那些轨道上移走电子。所以我们预料,  $\text{Pt-Pt}$  间距,即叠层之间的距离将随之减小<sup>[12]</sup>。

调节电子数目是固体化学家的手段之一,即在结构中取代某个元素,插入其它原子和加大非化学式量比。在固体化学中,和通常的分子

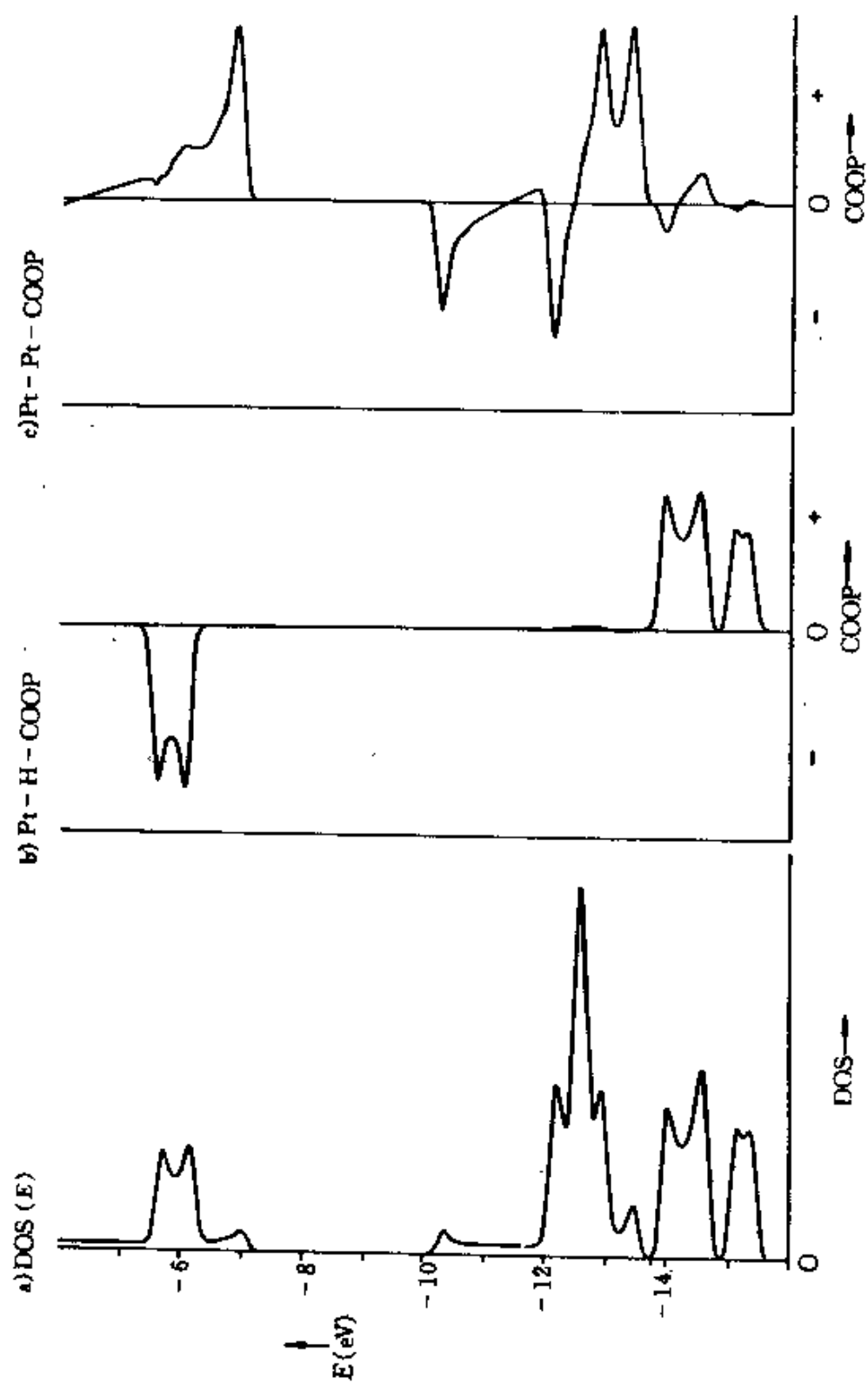
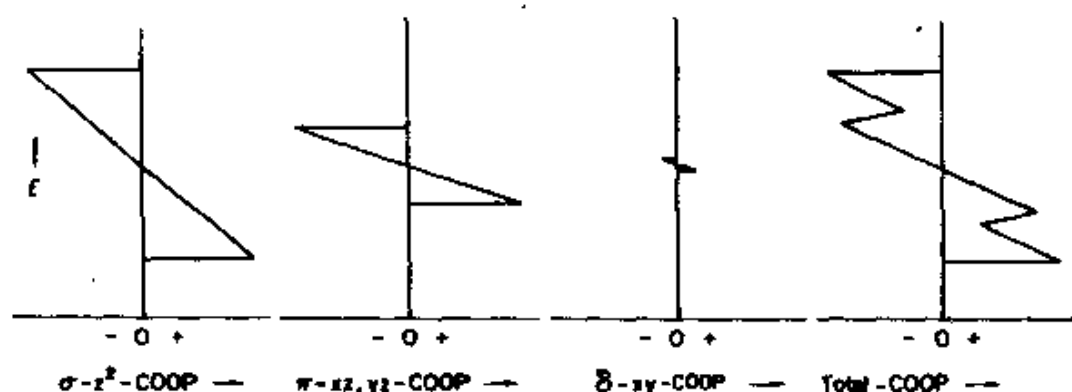


图 20  $\text{PtH}_4^{2-}$  重叠堆积的总态密度(左)和 Pt-H(中间)、Pt-Pt(右)的晶体轨道重叠布居曲线



36

溶液化学一样,氧化和还原就如人们所知道的那样,具有特征的化学活性(虽然在具体实验中,有时不那么容易)。从 Pt-Pt 链得到的结论是简单的,容易预料的。其它体系肯定会更复杂一些。但利用 COOP 曲线使得我们一眼就能看出氧化或还原对键长的定域作用(键将变弱一些或强一些)。

前面我们已经给出金红石的能带结构。对应于 Ti-O 键的 COOP 曲线极为简单(图 21)。请注意能量较低的氧能带中的成键作用和  $e_g$  晶体场去稳化轨道中的反键作用。 $t_{2g}$  能带如预计的那样是 Ti-O 反键的。

让我们着手试一下预测与  $\text{PtH}_3^{2-}$  或  $\text{TiO}_2$  很不相同的具有面心立方结构的固态过渡金属 Ni 的 DOS。每个金属原子都有价轨道  $3d$ 、 $4s$  和  $4p$ ,其能级顺序大致如 37 左边所示。每个轨道将扩展成一个能带。根据重叠可以对其宽度作出某种判断。 $s$ 、 $p$  轨道是发散的,其重叠会很大,将产生宽带。它们之间还将在很大程度上相互混合。 $d$  轨道是收缩的,因此将产生相对较窄的能带。

计算得到的固体 Ni 的 DOS(略去其具体的能带结构)及其  $s$  和  $p$  对 DOS 的贡献一起示于图 22。那些不是  $s$  和  $p$  贡献的部分则是  $d$  的贡献,它再现了 37 的基本特征。在 Fermi 能级处, $s$  带有相当一部分是被占有的,因此,计算得到的 Ni 的组态是  $d^{9.15}s^{0.62}p^{0.23}$ [35]。

所预料的固体 Ni 的 COOP 曲线会是什么样子呢?作为第一步近似,我们可以分别画出每个能带的 COOP 曲线,如 38a 和 b 所示。37 中的每个能带,较低的部分是 Ni-Ni 成键作用,而较高的部分是 Ni-Ni 反键作用。合成后得到总的 COOP 曲线,即 38c。计算得到的 COOP 曲线

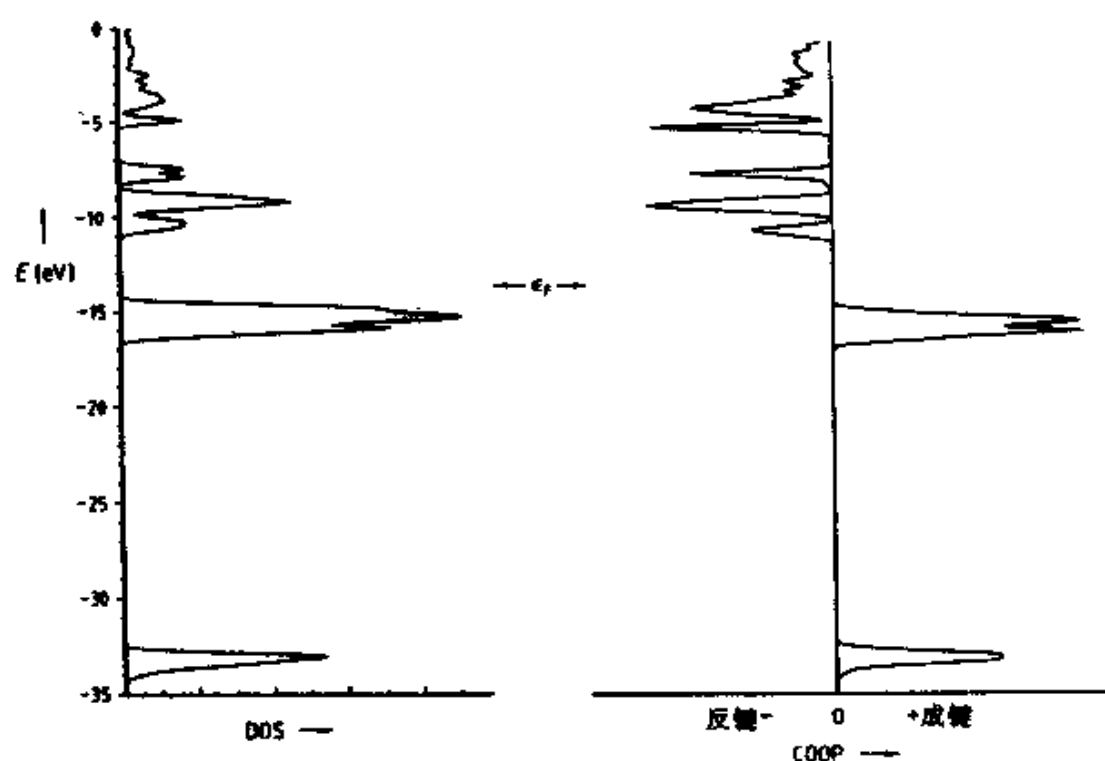
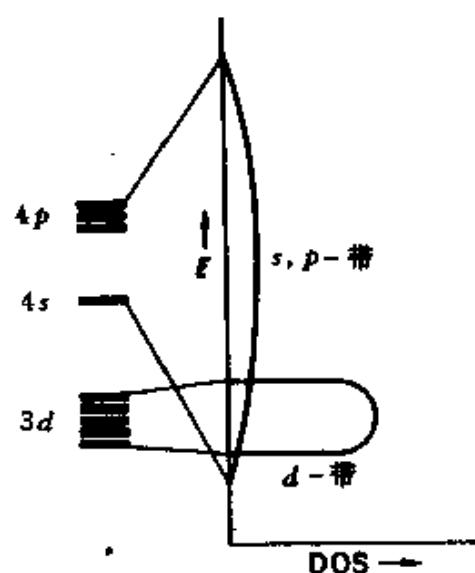


图 21 金红石的 DOS 和 Ti-O 的 COOP 曲线

示于图 23。与 38c 中所预测的符合得相当好。

可以预料,任何过渡金属都具有象 38c 或图 23 所示的那种金属-金属 COOP 曲线。能级可能上移或下降,但它们的成键特征很可能是相同的。如果假定所有金属都具有相似的能带结构和 COOP 曲线(按照固体物理的习惯,应称之为刚性能带模型



37

(rigid band model)),那么图 23 将具有巨大的作用。简单地说,它概括了所有金属的结合能。沿过渡金属系列向右移动,M-M 重叠布居(显然与键合能或结合能有关)将会增加,峰值约在具有六个电子的金属原

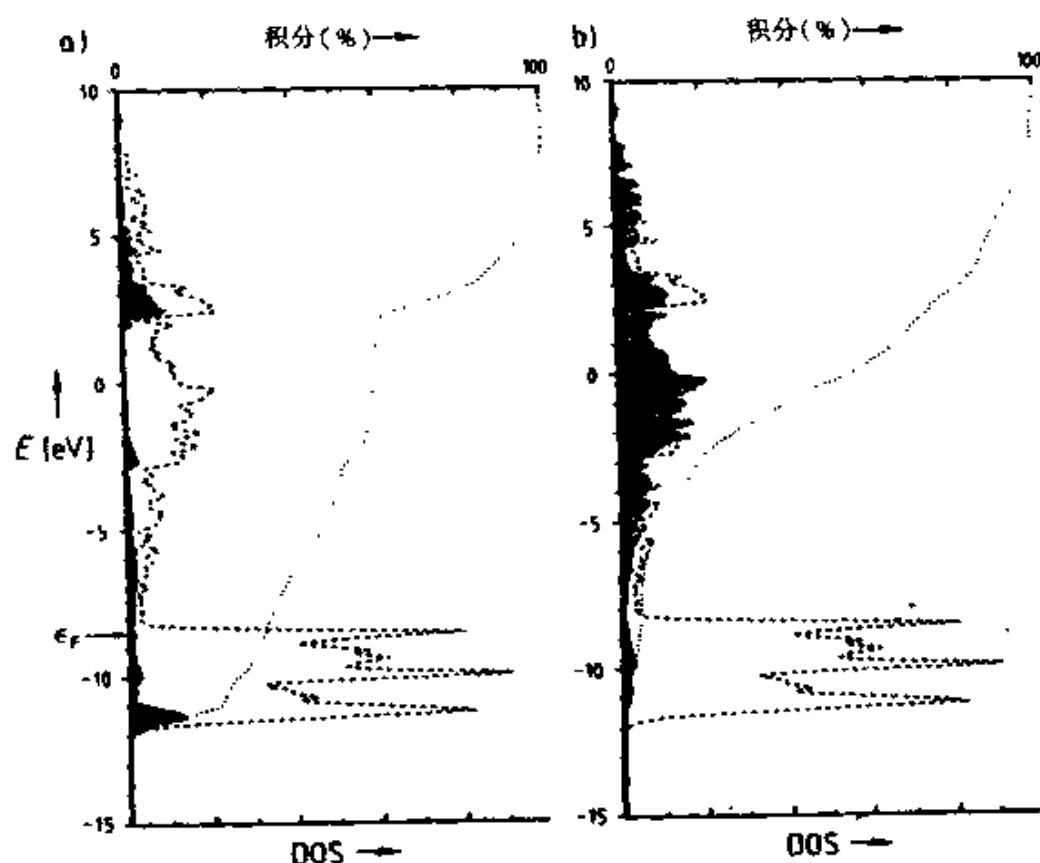
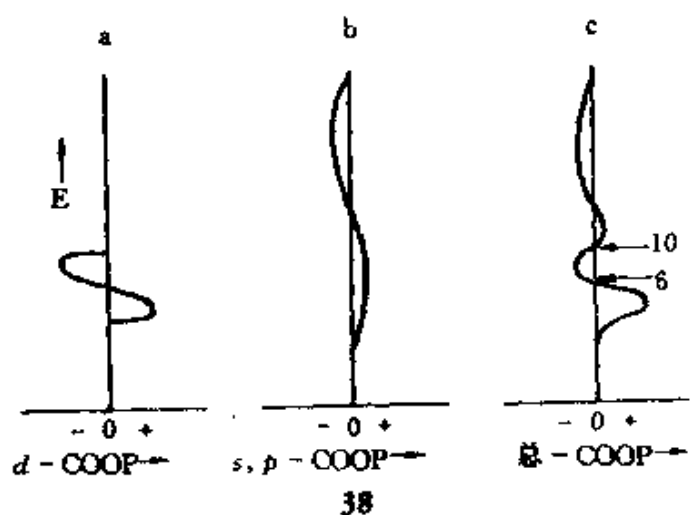


图 22 固体 Ni 内部总 DOS(虚线)和 4s 与 4p 的贡献。点线是所指定轨道占有量的积分,在图的上部标出其标度,0~100%



子——Cr、Mo、W 处,然后将减小,直到该系列的末尾,但接下来对含 s、p 电子较少的主族金属原子将会再次增加。含多于 14 个电子的原

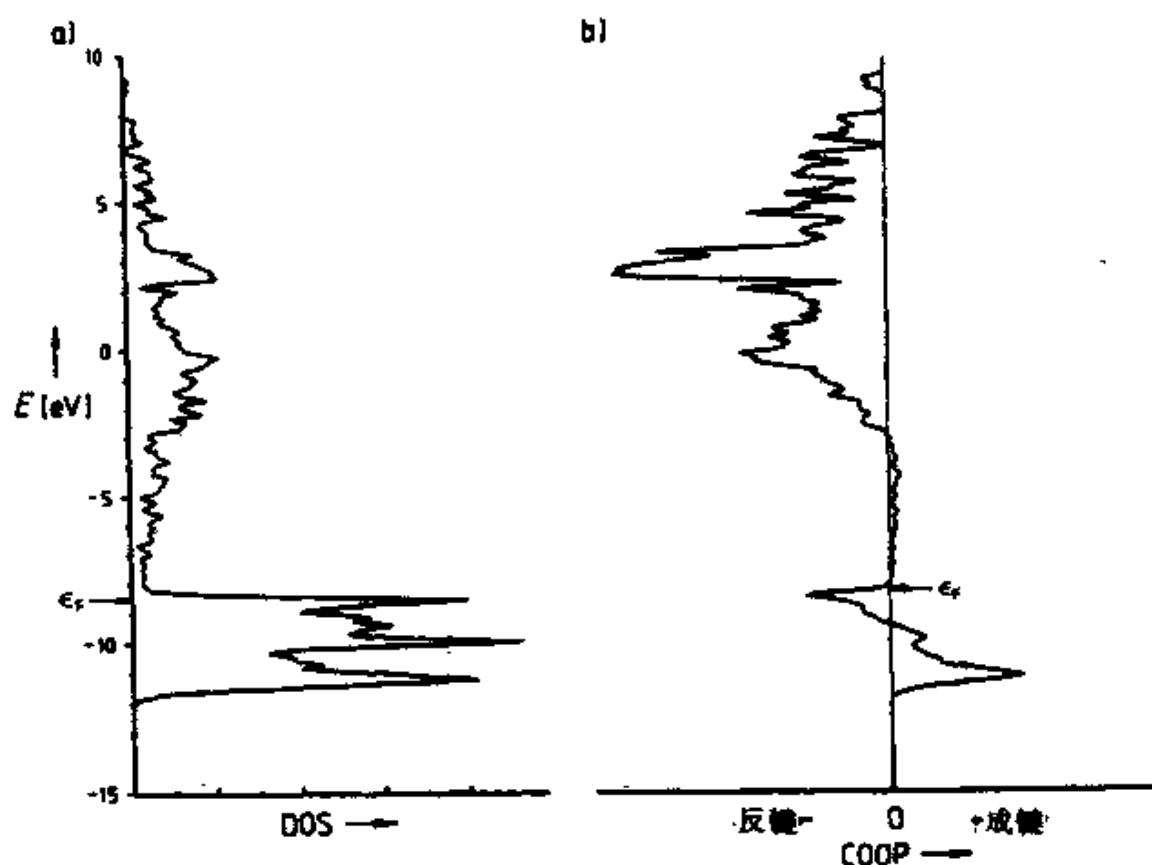


图 23 固体 Ni 的总 DOS 和最近邻的 Ni-Ni 的 COOP

子,不太可能是金属。如此高的配位会使净重叠布居变成负值。通常,具有较低配位的分子异构体较为有利。关于结合能和金属-非金属的过渡,要比以上所述复杂得多。但仍有许多物理学和化学的结论是从 38 这样简单的分析中得出的。

在探查表面-吸附质之间的相互作用上,COOP 曲线是一个有用的工具。例如,我们可以看一下怎样利用这个“指示器”来支持前面对 CO 化学吸附的描述。有关的曲线示于图 24 中。实线表示 Ni-C 键,点线表示 C-O 键。C-O 成键部分主要集中在此图范围之外(在下面)的轨道。请注意,对 Ni-C 成键的主要贡献来自  $5\sigma$  峰和  $d$  带的底部。 $5\sigma$  的贡献是由子  $\sigma$  成键,如 31a 所示。而  $d$  带底部的贡献则是通过  $\pi$  成键,如 31b。这一点是显然的,因为位于同一区域的 C-O 反键与  $d$  带的  $\pi$  成键部分呈“镜像”。 $d_{\pi}-2\pi^*$  相互作用的反键部分则产生位于 Fermi 能级以上的 Ni-C, C-O 的反键轨道<sup>[27]</sup>。

在此强调一下,COOP 曲线不仅是说明性的,而且成为探讨相互作用问题的一部分。例如,假定我们不能肯定相当一部分成键是来自  $d_{\pi}$ - $2\pi^*$  相互作用。反过来,可以想象它是  $1\pi$  和某些未填充的  $d\pi$  轨道之间的  $\pi$  成键作用。这种相互作用图示于 39。如果这种混合是重要的话,那么以反键方式与其下面的  $1\pi$  相互作用的  $d$  组轨道应当参与 Ni-C 反键和 C-O 成键。但从图 24 可以看出,实际情况并非如此。相反,位于  $d$  组区域的 C-O 反键轨道贡献证实  $2\pi^*$  在轨道混合时是主要的。

顺便说一下, Ni-C 的重叠布居以上限为 Fermi 能级的积分是 0.84, C-O 的是 1.04。而在自由 CO 分子中,相应的重叠布居是 1.21。键的减弱很大程度上是由于化学吸附时  $2\pi^*$  布居造成的。

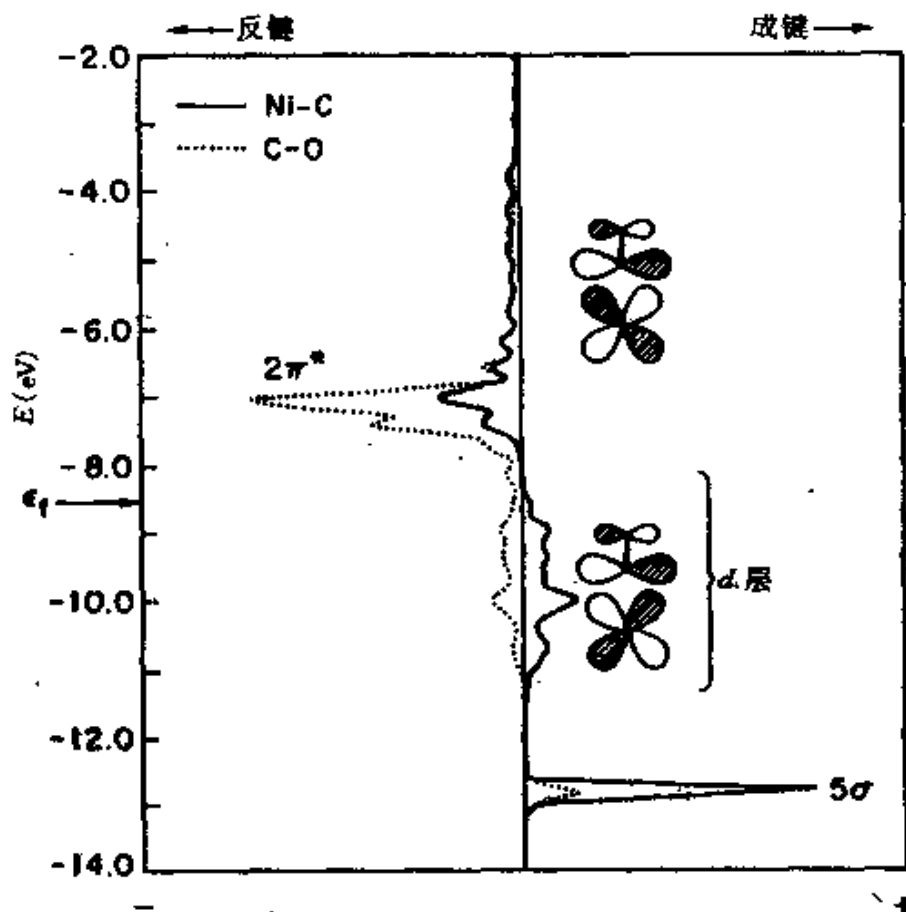
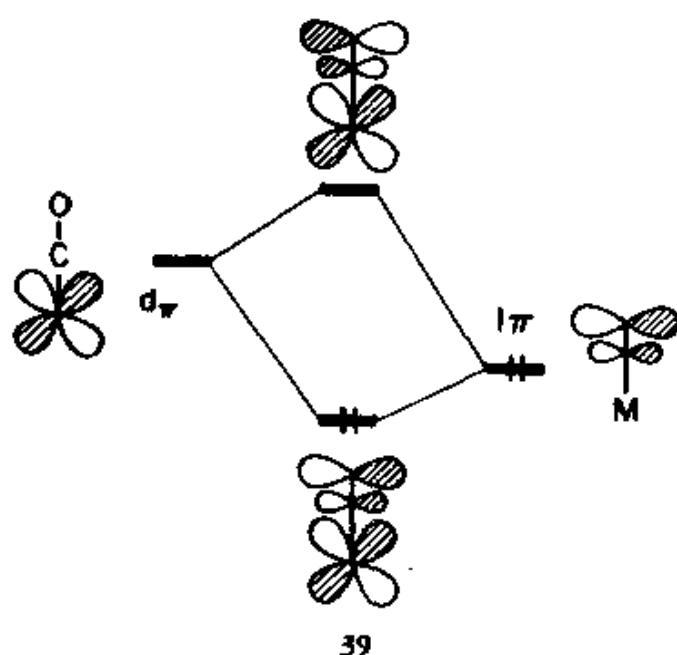


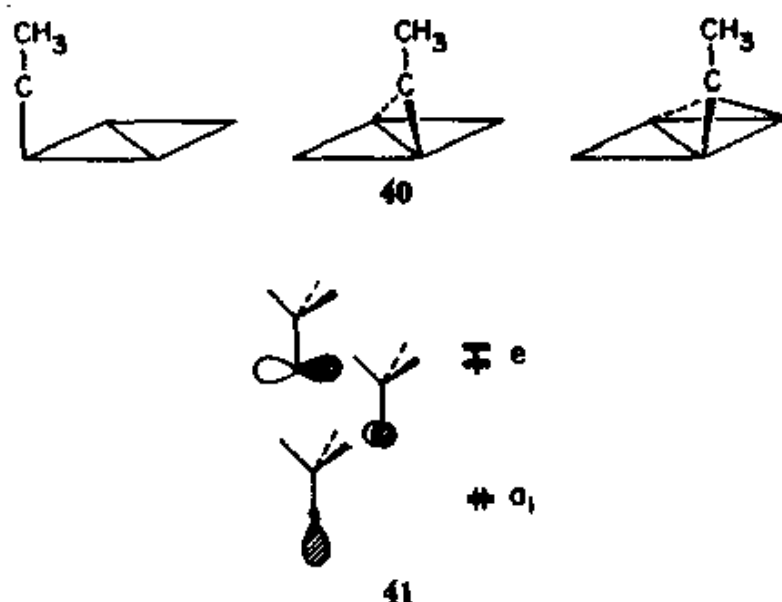
图 24  $c(2 \times 2)$ CO-Ni(100)模型中顶式位吸附的 CO 的晶体

轨道重叠布居。图中也画出了一些有代表性的轨道组合

下面,我们用化学吸附位的选择问题为 COOP 曲线的应用做进一步的说明。在乙炔的表面化学中,许多表面,包括 Pt(111)面上,特别稳



定的末端是次乙基( $\text{CCH}_3$ )<sup>[36]</sup>。多出的氢原子是怎样得来的呢? 这是一个很有吸引力的问题。不过, 让我们先绕过这个问题来考察  $\text{CCH}_3$  倾向吸附在什么地方? 40 示出了三个不同的吸附位: 单重位或“顶式”, 双重位或“桥式”, 和三重位或“帽式”。实验和理论都表明“帽式”位是最佳选择。为什么呢?



卡宾(Carbyne), 即  $\text{CR}$  的主要前线轨道示于 41。属于  $e$  组的  $\text{C } 2p$



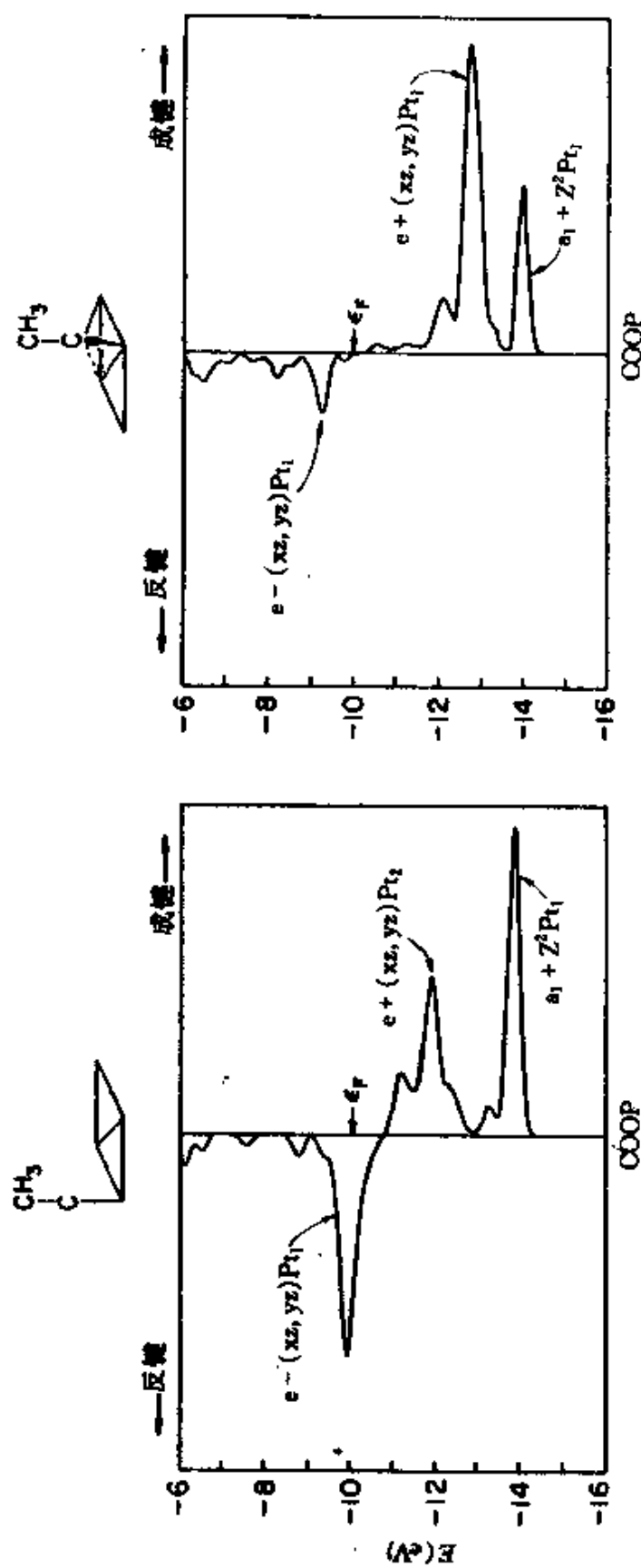


图 25 对于 Pt(111)面上次乙基, 即 CCH<sub>3</sub> 的单重位(左)和三重位(右)吸附几何构型,  $\alpha$ -C-Pt 键的 COOP 曲线

是一组特别引人注意的受体轨道,对于这个分子片的任何化学行为,它们都起着重要作用。我们完全可以通过 DOS 图,跟踪在 40 中三个不同几何构型情况下它的行为,但是在图 25 中我们仅有选择地画出了单重位和三重位吸附的 Pt-C 的 COOP 曲线。

在顶式和帽式位,卡宾 e 组轨道都能找到与之相互作用的金属轨道,构成成键的和反键的组合。帽式位的耦合重叠要好得多。这样,单重位吸附的碳-金属 e-型反键组合不会升至 Fermi 能级之上,而三重位吸附的情况正相反。图 25 清楚地表明了这一点。成键和反键组合分别产生正和负的 COOP 峰。在单重位吸附中,总的表面-CCH<sub>3</sub> 重叠布居是 0.78,而三重位吸附的是 1.60。总能量与此成键情况一致。因此帽式位是优先选择的吸附方式<sup>[29]</sup>。

我们不怎么费劲就建立了一些工具:态密度及其分解和晶体轨道重叠布居。这些工具使我们能将复杂的完全离域的一组晶体轨道或 Bloch 函数,转换成定域的化学描述。此过程并没有什么深奥难懂的东西,实际上,在这儿我所希望说明的仅仅是在化学家的概念中蕴藏着多么大的潜力。构造 PtH<sub>2</sub><sup>2-</sup> 聚合物,金红石,或固体 Ni 的近似 DOS 和成键特征实际上是很容易的。

当然,固体物理学还包含有比能带结构多得多的东西。导电的机理,奇妙的超导现象,还有许多电的和磁的现象,都需要应用物理学的方法和创新精神<sup>[9]</sup>。但是,就固体中的成键而言,我认为(有人会不同意)并没有什么新东西,仅仅是语言的不同而已。

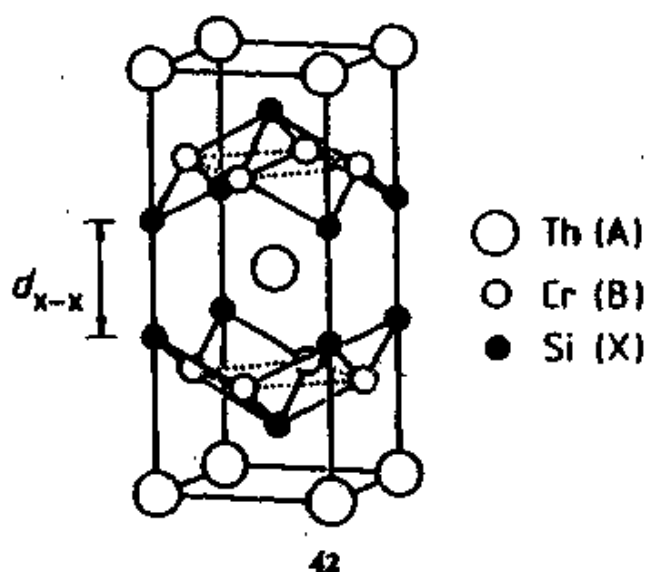
## 一个固体实例:ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 的结构

前面几节概述了用于分析固体成键的一些理论方法。为了了解如何将这些概念综合起来应用,我们来讨论一个具体体系。

二百多个具有 AB<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 化学式量的化合物具有 ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型的结构<sup>[37]</sup>。但是,你可能会发现,近 30 年来,在现代普通无机化学教科书中却没有提到它们,而只讲述占主导地位的分子无机化学,特别是过渡金属有机化学。然而,这些化合物的确是存在的,我们知道它们的结构,而

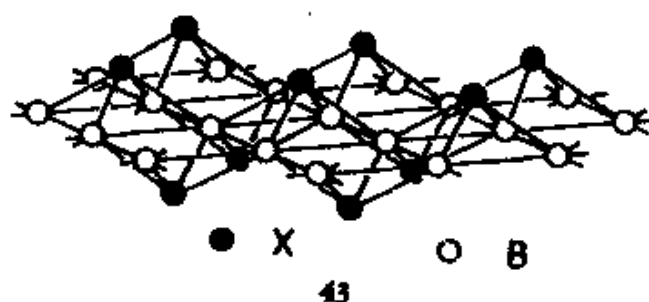
且知道它们具有有趣的性质。A 一般是稀土、碱土或碱金属元素, B 是过渡金属或主族元素, X 是 15、14、偶尔是 13 族元素<sup>①</sup>。自从 Parthé, Rossi 和他们的同事们合成 A 为稀土元素的  $AB_2X_2$  化合物以来, 这些固体所特有的物理性能极大地吸引了人们的注意。物理学家兴致勃勃地谈论这些材料的价键漂移(valence fluctuation), p-波(p-wave)或重费米子(heavy fermion)的超导性能以及许多奇特的磁性能。而化学家最感兴趣的则是这些材料的特殊结构。

做为  $AB_2X_2$  化学式量化合物典型的  $ThCr_2Si_2$  结构图示于 42。它是由  $A^{2+}$  层和  $B_2X_2^{2-}$  层相间构成的。A 和  $B_2X_2$  层之间的成键基本上是离子性的。因此, 我们将电荷分配写成  $A^{2+}$  和  $B_2X_2^{2-}$ 。但是, 在  $B_2X_2^{2-}$  层内部, 不仅有典型的 B—X 共价成键, 而且还有某种程度的 B—B 金属-金属成键。金属-金属间距一般在  $2.7 \sim 2.9 \text{ \AA}$  之间。

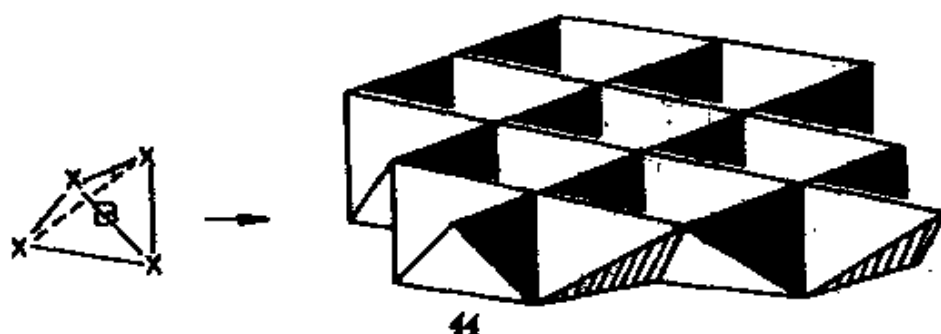


描述这些化合物中的  $B_2X_2$  层的一种方法是想象金属原子构成一个理想的平面正方形的二维晶格, 主族原子 X 处于其四方孔的上下, 如 43 所示。金属(B)的配位环境大致为主族元素(X)构成的四面体, 还有相邻金属构成的平面正方形。X 原子的配位位置则较之特殊得多, 处于四方锥的顶点。

<sup>①</sup> 即 VA, IVA 和 IIIA 族元素, 译者注。



此处要提醒的是,描述层状结构还有其它方法,例如,可以把  $B_2X_2$  层看成是  $BX_4$  四面体之间共享六条边中的四条,并沿二维方向无限扩展而成的,如 44 所示。这种堆积图或对同一结构用不同的方法去观察是特别有用的;一种新的观察角度往往引出新的观点。正如在导论中所述,我所介绍的仅是个人见解,那就是使对结构的观察方法尽可能多地与其他化学分支联系起来。基于此点,我更喜欢 43 一些,因为 44 会使我们稍为偏离化学键。



虽然层内存在一个长的  $X \cdots X$  间距,但是,本节主要注意的焦点是沿四方单胞 42 的边(且越过顶面和底面)各层之间明显可调的  $X \cdots X$  间距。在这些结构中,这个距离( $d_{X-X}$ )是基本的几何变量。

$d_{X-X}$  有的情况下长,有的情况下短。表 1 列出了 Mewis 研究过的两个化合物系列<sup>[38]</sup>。其中阳离子保持不变,主族元素 P 也不变,只有金属改变。

以 P—P 距离在  $P_4$  中为 2.21 Å 和在  $Me_2P-PM_e_2$  中为 2.192 Å 做为参考。在许多化合物中 P—P 单键距离基本上稳定在 2.19~2.26 Å 之

间。P—P 双键和  $P \equiv P$  三键的键长分别约为 2.03 和 1.87 Å。很明显,在  $ThCr_2Si_2$  型的磷化物中,短间距具有纯 P-P 单键的特征,而长间距,如 3.43 Å,实际上意味着完全没有成键。已知所有具有非键的  $X \cdots X$  间距的化合物都含有位于周期表左边的金属。事实上,对所有这些结构的研究揭示这样一种趋势,在过渡金属系列中,随着从左向右移动,P-P 间距缩短。这里显然有一种电子效应在起作用,使固体中的  $P \cdots P$  键或生成或断裂。我们希望了解这种效应是怎样发生的以及为什么会发生。

表 1 在一些  $AB_2X_2$  型的磷化物中 X-X 距离

$AB_2X_2$	$d_{X-X}(\text{Å})$	$AB_2X_2$	$d_{X-X}(\text{Å})$
$CaCu_{1.75}P_2$	2.25	$SrCu_{1.75}P_2$	2.30
$CaNi_2P_2$	2.30	$SrCo_2P_2$	3.42
$CaCo_2P_2$	2.45	$SrFe_2P_2$	3.43
$CaFe_2P_2$	2.71		

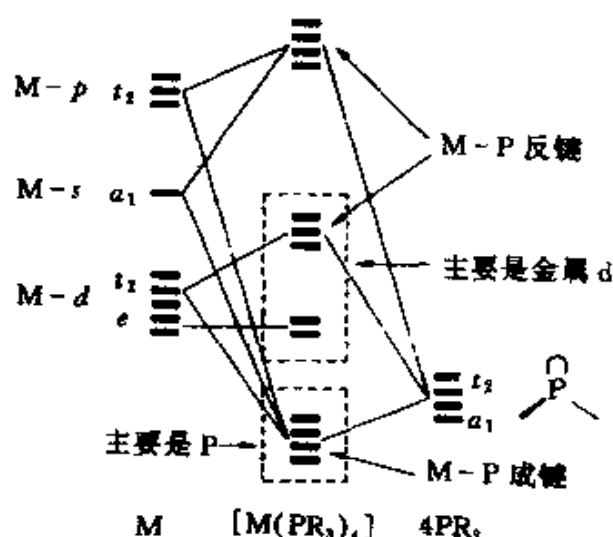
顺便我们来看一看,若用 Zintl 观点观察这些结构会得到什么样的结果。长的  $P \cdots P$  间距对应于填满的八电子体  $P^{3-}$ ,完全的 P-P 单键对应于  $P^{2-}$ 。对二价  $A^{2+}$ ,在不存在  $P \cdots P$  键的情况下,金属应具有氧化态 I;在有 P-P 单键的情况下,则应为氧化态 I。从金属的各种氧化态的能量变化,可以看出这种趋势。不过,在具有中间 P-P 间距时,Zintl 概念总会发生困难。譬如,如何解释 2.72 Å 的  $P \cdots P$  键长? 而用离域方法解释这种部分成键作用是不成问题的。

我和 Chong Zheng 曾选用有代表性的化合物  $BaMn_2P_2$ ,分步骤地探讨过  $AB_2X_2$  型的结构<sup>[39]</sup>。我们首先研究一个二维的  $MnP_2^{2-}$  层,然后将许多这样的单层沿第三维堆砌在一起形成一个三维的  $Mn_2P_2^{2-}$  亚晶格。

考虑一个  $Mn_2P_2^{2-}$  单层,如 43。Mn-P 距离为 2.455 Å,四方金属晶格中 Mn-Mn 距离为 2.855 Å。后者完全属于金属-金属键的范围之内,因此必然产生一个宽带离域的图象。但是,就相互作用的程度而言,Mn-P 成键显然要强于 Mn-Mn。所以,我们可以从概念上或想象地

先通过处理 Mn-P 成键,再处理 Mn-Mn 相互作用来形成这个固体。

每个 Mn 的局域配位环境近似为四面体。如果有一个单独的 Mn 的四面体络合物,如  $\text{Mn}(\text{PR}_3)_4$ ,那么,则会有一个如 45 那样定性的成键图。四个磷的孤电子对对称性为  $a_1 + t_2$ ,主要和与之对称性相匹配的 Mn 的  $4s$  和  $4p$  相互作用,也和 Mn 的  $3d$  组中  $t_2$  成分相互作用。四个主要成分为 P 的 P-Mn  $\sigma$  成键轨道向下伸展,另外四个主



45

要成分为 Mn 的 P-Mn  $\sigma$  反键轨道则向上伸展。按照预料, Mn 的  $d$  组以二下三上的方式分裂。

在固体中必然会发生类似的情况。此外,在层内还有 Mn-Mn 成键相互作用,这将导致那些由主要含金属轨道所构成的能带变宽。综合考虑的能带结构示于图 26。

在一个离域的能带结构中,我们能看到这种定域的,典型的化学成键结构吗? 回答是十分肯定的。对  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{2-}$  单层,计算(扩展的 Hückel 法)的能带结构和总态密度示于图 27。

单胞是含有两个 Mn 和两个 P 原子的平行四边形。P 的电负性明显比 Mn 的大。因此,我们预计两个主要含 P  $3s$  的能带处于六个 P  $3p$  能带之下,而 P  $3p$  能带又处于 10 个 Mn  $3d$  能带之下。图 27 中能带的数目经核对是正确的。DOS 的分解(图 28)证实了上述的分析。

由 45 中定性成键作用图所预测的成键特征是什么? 可用图 29 中的 COOP 曲线说明这一点。请注意,根据上述分解,被看作主要成分为 P 的两个较低的能带(处于  $-15$  和  $-19\text{eV}$ )是 Mn-P 成键,而在  $-12\text{eV}$  附近的主要成分为金属的各能带是 Mn-P 非键,在约  $-9\text{eV}$  左右处的

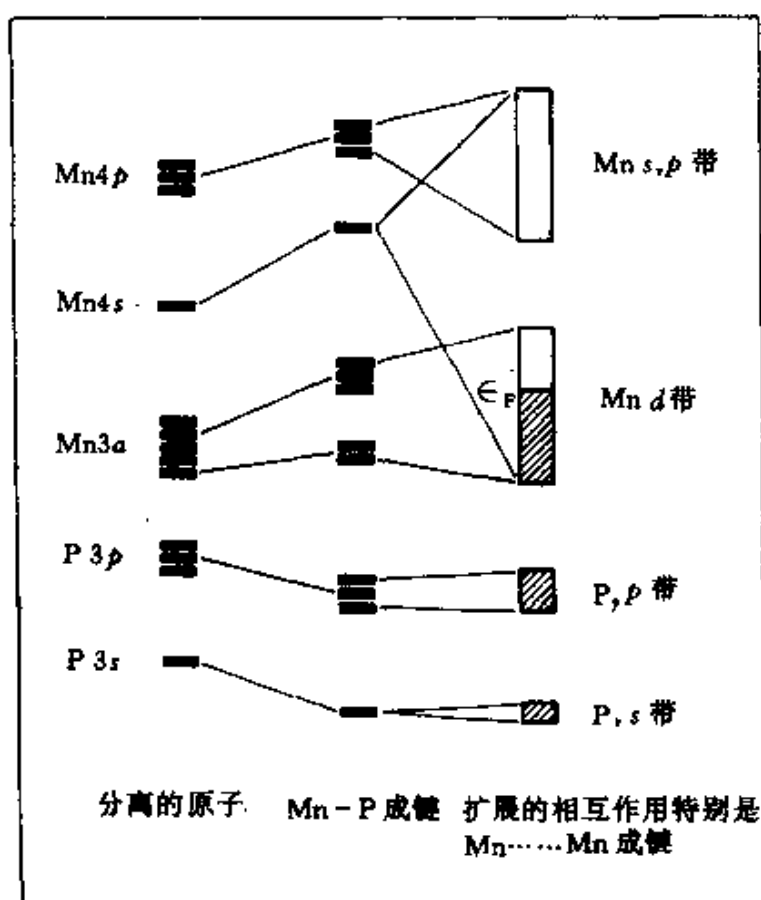


图 26  $\text{Mn}_2\text{P}_2$  层的能带结构示意图。此图是按照先考虑定域的 Mn-P 相互作用, 然后考虑二维周期性和 Mn-Mn 相互作用得出的。单胞含两个 Mn 和两个 P 原子。因此, 前两行中的每个能级实际上都应当是一个

一束能级是 Mn-P 反键, 它相当于 45 中所示的晶体场去稳定化的  $t_2$  能级。主要成分为金属的能带的底部是 Mn-Mn 成键, 处于顶部的是 Mn-Mn 反键。所有成键特征和预测的相符合。

处理层内成键作用还可以采用一种与上述略有不同的有意思的方法, 即首先考虑 Mn-Mn 成键作用, 然后插入 P 亚层以考虑 Mn-P 成键作用。这种处理示于图 30。图的左边是 P 亚层, 可以看出 P3s 带在  $-19\text{eV}$  附近和 P3p 带在  $-14\text{eV}$  附近。这两个能带都是窄的, 因为 P 原子相距  $\sim 4\text{\AA}$ 。Mn 亚层(图 30 的中间部分)呈现相当发散的态密度(DOS), 这是因为 Mn-Mn 间距只有  $2.855\text{\AA}$ 。如此形成的二维金属, 具

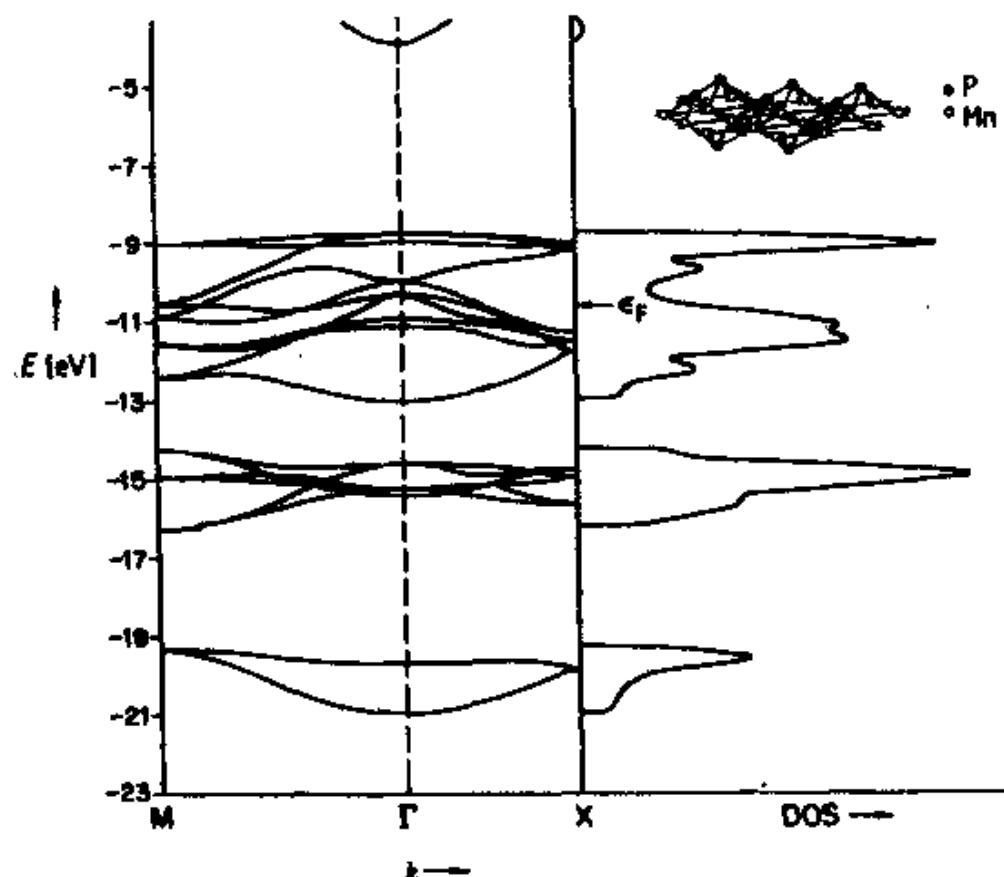
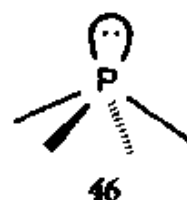


图 27  $\text{Mn}_2\text{P}_2$  单层的能带结构和 DOS

有我们所熟悉的宽的  $s, p$  带和窄的  $d$  带。图 30 中间的 DOS 图的底部是  $3d$  带, 顶部是  $4s, 4p$  带的较低部分。图 30 的右边是合成的  $\text{Mn}_2\text{P}_2$  层的态密度。请注意在形成合成晶格时, P 和 Mn 的态束之间是如何相互排斥的。同时也请注意, 一部分 Mn 的  $d$  带位置不动, 而另一部分  $d$  带则向上移动。这是在离域结构中, 晶体场分裂的定域  $e$  在  $t_2$  之下的再现。再也没有别的更好的图解方法来表示这种无机固体和单个无机分子中所发生的相互作用之间的相似性了。

此处再多谈一些化学上的细节。层状结构中每个 P 原子都具有异常的配位环境, 处于 Mn 原子四方锥的顶点。化学家会注意到从配体伸出的孤对电子, 如 46 所示。原则上, 只要集中注意它的方向性, 就能发现这





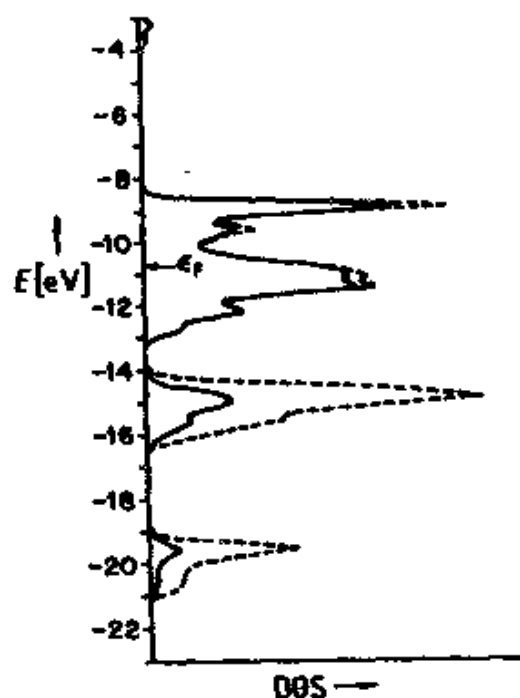


图 28 合成  $\text{MnP}_2$  层的总 DOS (虚线), 和 Mn 轨道对 DOS 的贡献 (实线), 除此之外是 P 轨道的贡献

种孤对电子。P3  $p_z$  应对这种孤对电子有主要贡献。因此, 让我们来考察一下  $p_z$  对 DOS 的贡献 (图 31)。  $p_z$  轨道确实是很定域化的, 其 70% 处于  $-15\text{eV}$  附近的能带之中。在这里我们看到了孤对电子。

此处可以指出的一点是, 能量中的定域化 (正如我们对 P 所看到的  $p_z$  投影) 意味着实空间中的定域化。想通这个问题的最好方法是回到本书开始时谈到的能带的构造。晶体的分子轨道总是完全离域化的 Bloch 函数,

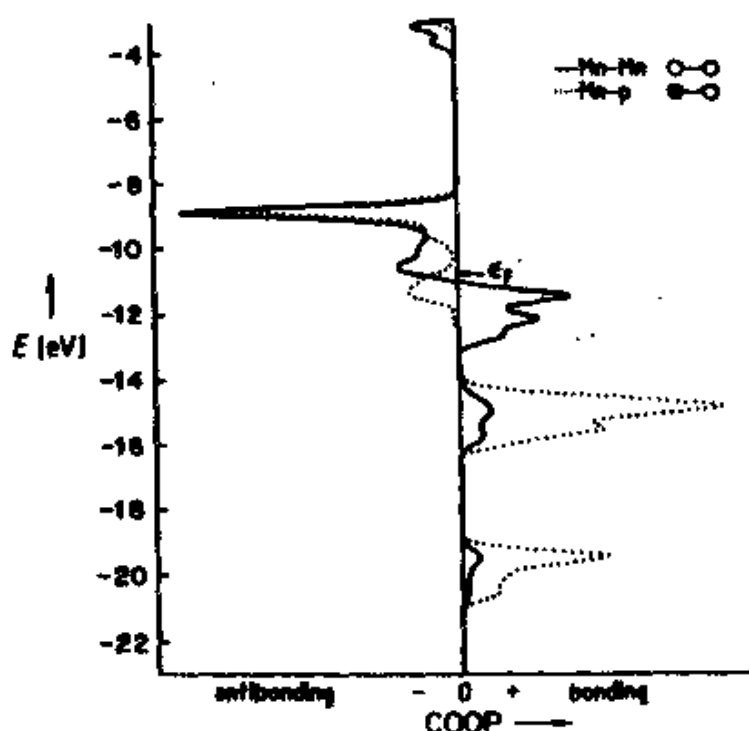


图 29  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{2-}$  单层的 Mn-Mn 键和 Mn-P 键的晶体轨道重叠布居曲线 (前者为实线, 后者为点线)

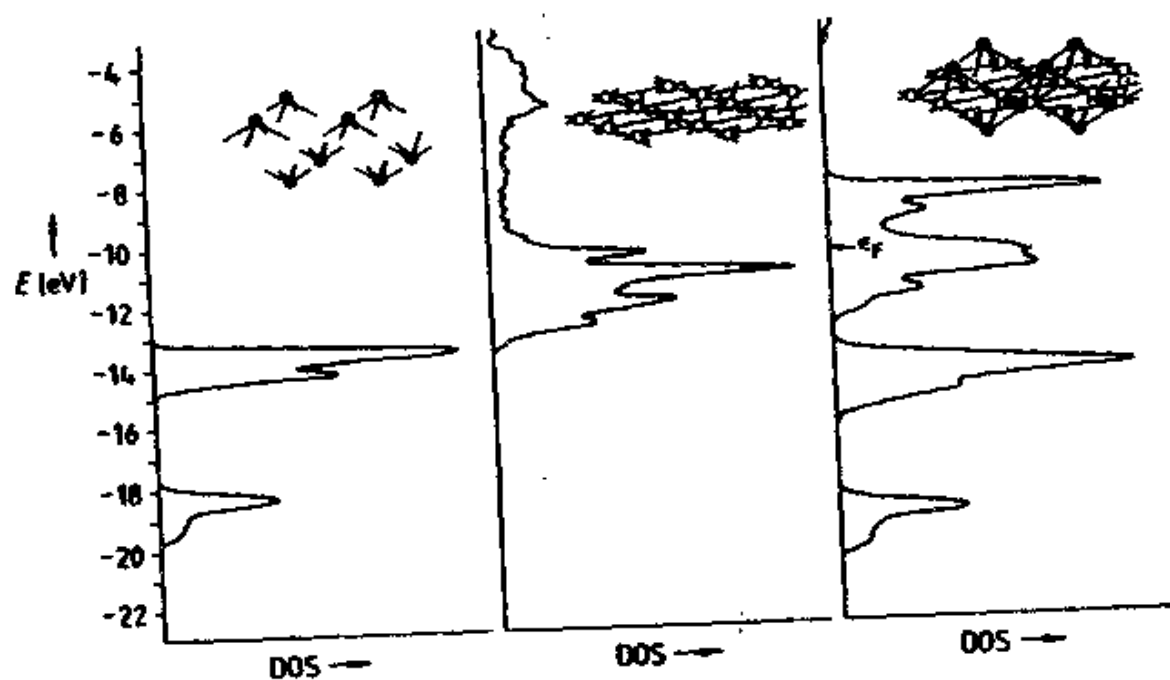


图 30 P 亚层(左), Mn 亚层(中间)和合成的 Mn-P 层(右)的总 DOS

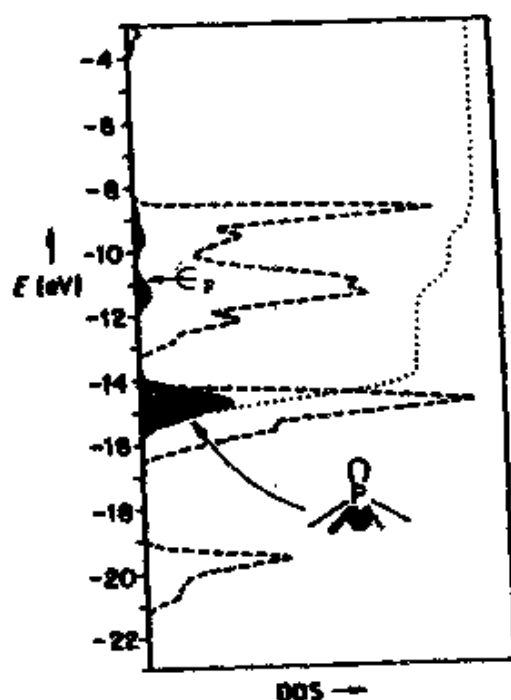


图 31 磷的  $3p_z$  轨道对  $\text{Mn}_2\text{P}_2$  单层的总 DOS(虚线)的贡献  
(黑色区域)。点线是黑线的积分,标度为 0~100%

但是所谓的对称性限制的离域化(Bloch 函数的生成,几乎不重叠)和真实的化学离域化(单胞之间的重叠)之间有所不同。前者形成窄带而后

者则形成高发散带。反过来讲,窄带是化学定域的标志,而宽带则表示真实的离域。

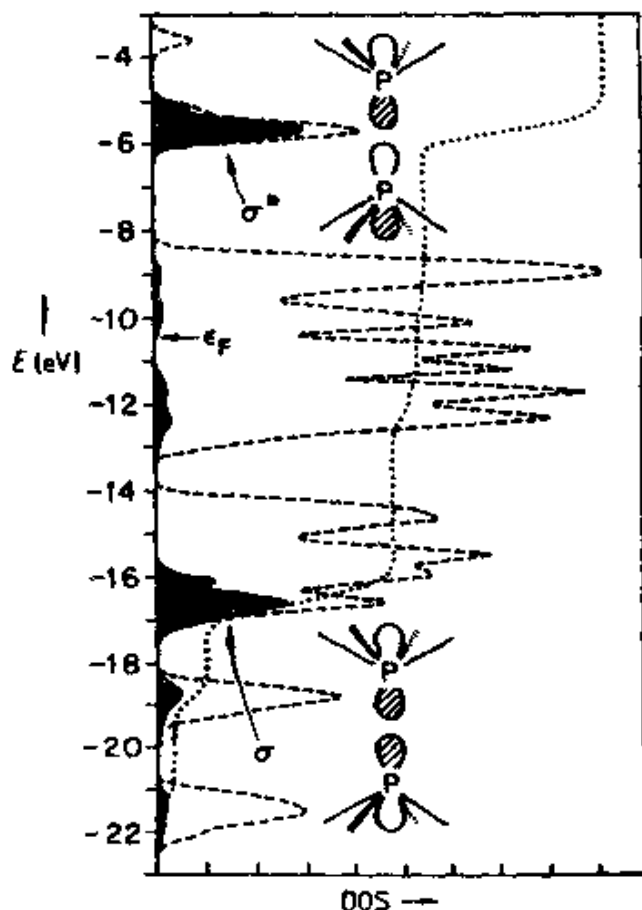


图 32 磷的  $3p_z$  轨道对三维  $\text{Mn}_2\text{P}_2^-$  晶格的 DOS(虚线)的贡献(黑色区域),磷-磷键长为  $2.4 \text{ \AA}$ ,点线为占有的  $3p_z$  轨道的积分线;标度为  $0 \sim 100\%$

现在我们来讨论三维固体。当二维  $\text{Mn}_2\text{P}_2^-$  层重叠堆积在一起形成三维固体时(即  $\text{Mn}_2\text{P}_2^-$ , 仍不考虑与之平衡的正离子),每一层中 P 的  $3p_z$  轨道或孤对电子与上层或下层之中的相应轨道形成成键和反键组合。图 32 表示层间  $\text{P-P} = 2.4 \text{ \AA}$  时 P 的  $3p_z$  的态密度。处于  $-8$  至  $-12 \text{ eV}$  的宽带是 Mn 的  $3d, p$  带位于这个金属带的下面和上面。其中 P-P 的  $\sigma$  和  $\sigma^*$  组合在很大程度上是定域的,<sup>47</sup>。这些能带都是窄带,因为层间 P-P 距离很远。

在此我们最好停下来并思考一下这是怎么一回事。在固体中,每种原子轨道的数目皆如 Avogadro 数之多,它们都是离域成键。然而,应用

理论方法可以得到在能量上很大程度是定域化的双原子分子轨道。能量定域化反映出空间定域化的真实性,即键的存在。

如果对不同的层间距或不同的  $P \cdots P$  距离重复这种三维计算,得到的结果仅是定域的  $P-P$  的  $\sigma$  和  $\sigma^*$  带出现在不同的能量位置

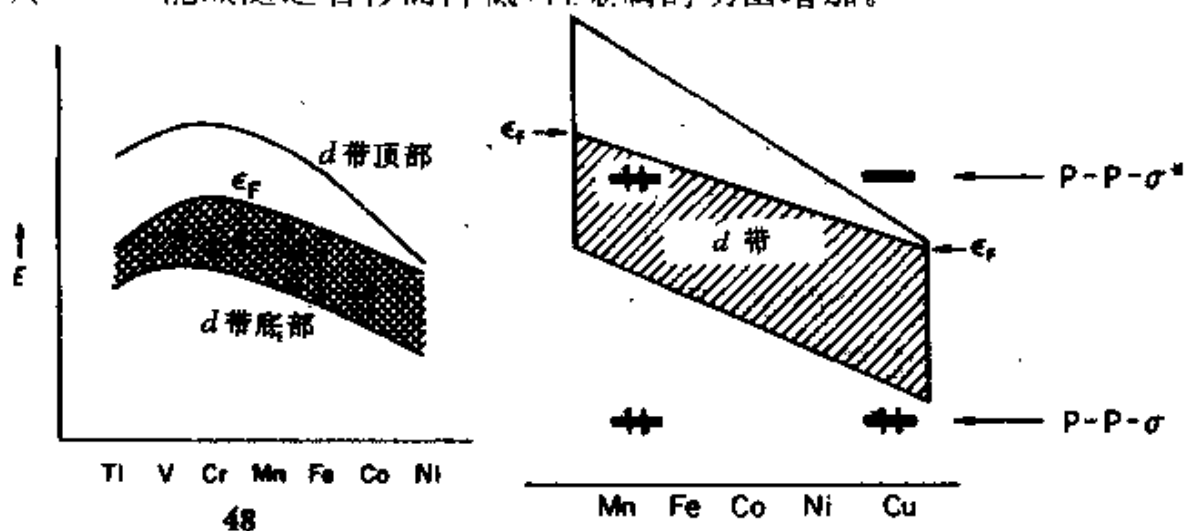


47

上。它们之间的能量间隔随  $P \cdots P$  间距增大而减小,这和人们从成键和反键各自的特性所做的预测是一致的。

现在我们就可以简单解释过渡金属对  $P-P$  间距的影响了。当过渡金属沿周期表右移时会出现什么情况呢? 随着核电荷增加它受到的屏蔽作用越不完全,  $d$  电子受的束缚就越大。因此,  $d$  带能量降低而且变得较窄。与之同时,在过渡金属系列中,随着向右移动,能带的填充电子也在增加。权衡二者很复杂,但也很重要。48 表示这一结果。读者如想得到更详细的了解,可参考 O. K. Andersen 的权威性著作<sup>[40]</sup>。

48 是金属物理学中最重要的一张图。其重要性可与原子或双原子分子的电离势图相比。我们所关心的是处于过渡金属系列右边的部分,其 Fermi 能级随之右移而降低,且金属的功函增加。



48

49

对于某些典型的,成键强度中等的  $P-P$  间距,可以想象将  $P-P$   $\sigma$  和  $\sigma^*$  能带重叠在这片能量可变的“电子海”上,如 49。对于处于过渡金属系列中间的金属,其 Fermi 能级处于  $P-P$   $\sigma^*$  之上,  $\sigma$  和  $\sigma^*$  带皆被填充,因而不存在有效的  $P-P$  键。随着  $P-P$  伸长,仅使  $\sigma^*$  带被更多地填充。对

于处于过渡金属系列的右边的金属, P-P 的  $\sigma^*$  处于其 Fermi 能级之上, 因而是未被填充的。填充的 P-P  $\sigma$  促使形成 P-P 键。让 P-P 距离缩短只能增强这种作用。

P-P 距离逐渐连续变化的情形, 与之不能用 Zintl 观点解释一样, 似乎和此处所说的分子轨道模型也不相符。实际并非如此。如果考虑 P 原子和金属层之间的相互作用(前面已经看到, 这种相互作用很重要), 我们会得到一种 P 和 Mn 轨道的混合轨道。上述图象的不连续性(要么单键, 要么没有键)将会变成 P 的  $\sigma$  和  $\sigma^*$  轨道的电子填充在 2 和 0 之间连续变化。

实验观测到的变化趋势到此已经得到解释。当然,  $AB_2X_2$  结构所包含的内容比我们在此提到的要多得多<sup>[37,39]</sup>。比起能对实验事实进行解释和预测更为重要的是人们对此类问题的理解程度以及对化学和物理观点之间的沟通。

## 前线轨道概念

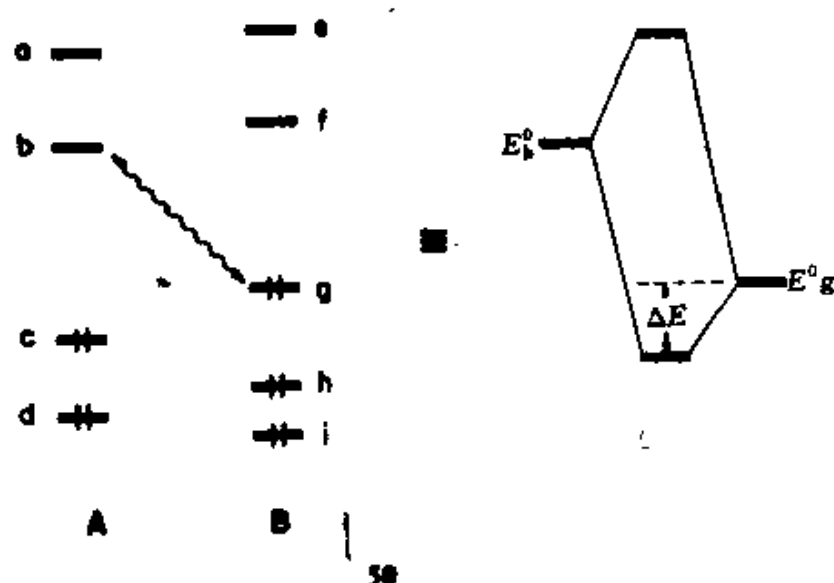
从能带计算反向回到最基本的相互作用所需的分析工具是现成的。现在我们利用微扰理论按正向来讨论这个过程、轨道模型及其相互作用。在某种意义上说, 在 27、29 和图 26 中我们已经用过这种方法, 即在建立  $Mn_2P_2$  层时, 我们进行预测所用的那种想象构造法。

这就是前线轨道图象<sup>[11,41]</sup>。从相互作用的分子片或分子的能级可以分析一个分子的两个部分之间的化学作用或两个分子之间的化学反应。人们所用的理论方法是微扰理论。考虑到二级微扰时, 两个体系之间的相互作用都是 MO 之间的成对混合。每对相互作用服从以下的表达式:

$$\Delta E = \frac{|H_{ij}|^2}{E_j^0 - E_i^0}$$

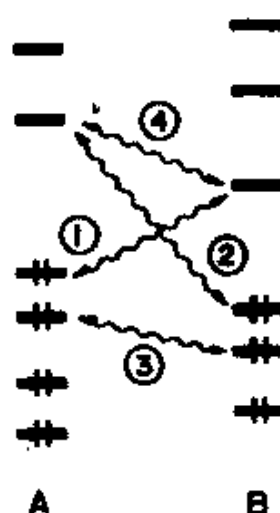
也就是相互作用图 50 中波纹线所示的一对轨道。

单个相互作用可根据参与相互作用的两个轨道中的电子总数来分类。因此, 51 中的①和②是两电子, ③是四电子, ④是零电子相互作用。

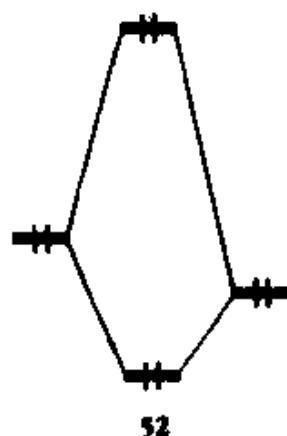


显然,①和②起稳定化作用(见 50 的右边)。它们表示真正的成键,处于共价(两个轨道能量相近且在空间有足够的重叠)或配价(相互作用的轨道不同,从给体向受体发生电荷转移)之中。相互作用④没有直接的能量效应,因为成键组合是非占有电子的。相互作用③是排斥的,因为计算中包括重叠时(见 52),反键组合的能量升高比成键作用的能量下降要多,总能量比分离的孤立能级时的总能量还要高<sup>[11]</sup>。

分子电子能级间隔约为一个电子伏特的数量级。这使之成为典型的量子体系,并能找出那些对几何构型选择或反应性能起控制作用的能级。例如,50 中,分子片 A 的受体能级  $|b\rangle$ ,在能量上与分子片 B 的给体能级  $|g\rangle$  比  $|h\rangle$  和  $|i\rangle$  能级更为接近。如果重叠  $\langle b|h\rangle$  和  $\langle b|i\rangle$  比  $\langle b|g\rangle$  小得多,那么微扰表达式中的分子和分母都表明  $b(A)-g(B)$  相互作用是重要的,也许是最重要的。一般地说,最高占有分子轨道(HOMO)或最高的几个占有分子轨道



51



52

和最低空分子轨道(LUMO)或最低的几个空分子轨道支配着两个分子之间的相互作用。这些分子轨道称为前线轨道,它们是分子的价轨道。这些价轨道在分子之间的任何相互作用中最易受到微扰。分子的化学就是受这些分子轨道的控制。

应当认识到,尽管这种描述十分有用,但它只是一种单电子模型。采用多电子模型严格地分析轨道相互作用不是很容易的事。象 51 这样简单的图象似乎失去意义。有人提出竞争相互作用(competition interaction)或配分图象(partition schemes)<sup>[42]</sup>。要了解一个真正的多电子理论在分析相互作用时所出现的困难,一种办法就是认识到,对于电子转移,A 和 B 的能级并不是不变的。它们的能量变化取决于电荷:在分子片 A 和 B 上,正电荷使所有能级下降,而负电荷则使之升高。认识到这一点,也就了解了它与简单的单电子图象之间的最重要的相关性。

## 表面上的轨道相互作用

很明显,运用态密度和晶体轨道重叠布居,可以使我们重新建立一种前线轨道或相互作用图的研究方法来研究分子与表面的成键方式或三维扩展结构中原子或原子簇的成键方式。无论是与 Ni(100) $d_{\pi}$  作用的 CO  $2\pi^*$ ,与 Pt(111)能带某部分作用的 CR 的 e, $Mn_2P_2^{2-}$  中的 Mn 和 P 亚晶格,还是后面讨论的 Chevrel 化合物,我们都能按照定域行为描述所发生的作用。至此,我们所遇到的唯一的一个问题就是固体中相互作用的轨道往往不是在能量或空间上定域的单个轨道,而是能带。

分立的分子之间和分子与表面之间的相互作用的差别,可通过相互比较揭示出来。53 是典型的分子相互作用图。54 是分子与表面相互作用图。虽然分子一般是多能级体系,按照前线轨道分析的原则,我们假定仅少数几个前线轨道起支配作用。这就是为什么把标识相互作用的波纹线连在每个组分的 HOMO 和 LUMO 上的原因。

在单电子模型处理中,可以做如下表述(除特别指出外,这些表述对分子和表面皆适用):

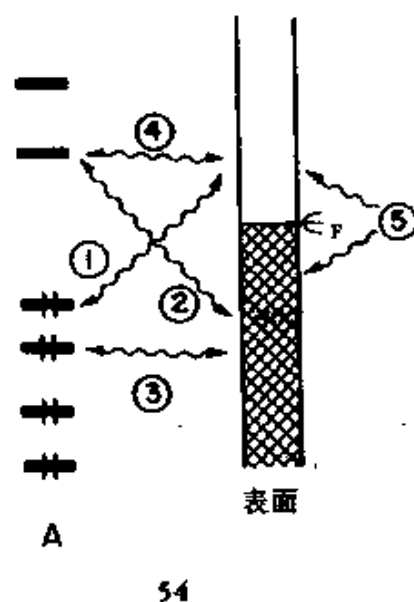
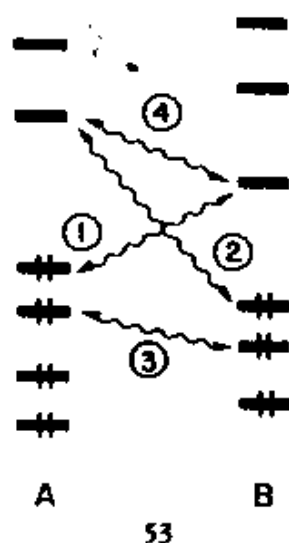
(1) 起主导作用的相互作用可能是两轨道两电子的稳定化相互作用

用①和②。每个这样的相互作用是否发生从一个体系到另一个体系的电荷转移,要依轨道之间的相对能量和重叠性质而定。在相互作用①中,A是给体或“碱”,B或表面是受体或“酸”。在相互作用②中,它们的作用恰好相反。

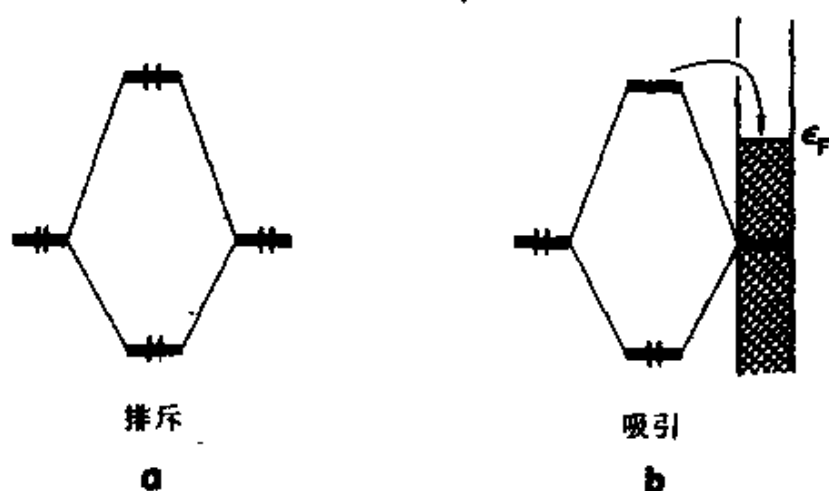
(2) 相互作用③是两轨道四电子的。它具有去稳定化作用和排斥作用,如 55a 所示。在单电子理论中,就是在这种作用中寻找立体效应,孤电子对排斥等等<sup>[11,41]</sup>。这种相互作用可能是重要的,它可能阻止成键相互作用①和②。此相互作用有一种特殊情况,它仅出现在固体中,而不太可能出现在分立的分子中。这种情况图示于 55b,即四电子两轨道相互作用的反键成分可能升至 Fermi 能级之上。在 Fermi 能级处腾空其电子而不再对体系起去稳定化作用。而体系间的成键组合仍是被填充的。

由于这种情况而促成的分子-表面的成键作用是清楚了,而表面内部所发生的变化还不够清楚,这个问题留到分析相互作用⑤时再讨论。

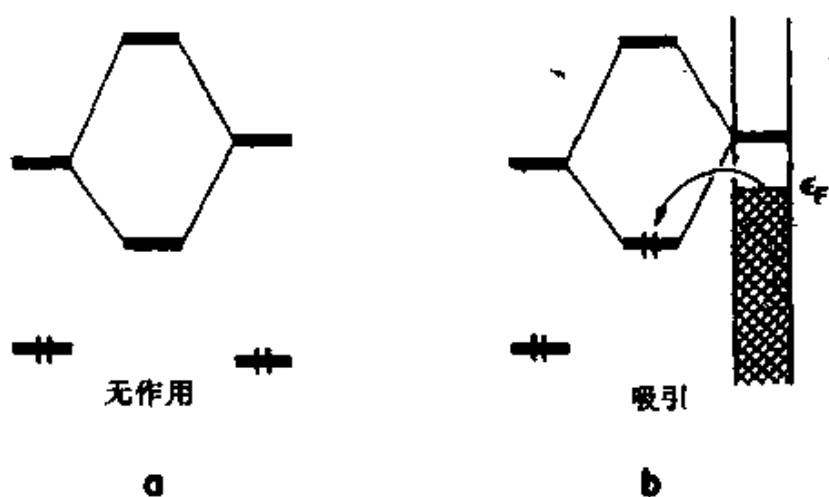
(3) 相互作用④涉及两个空轨道。由于它不产生能量效应,所以一般可能被忽视。在分子情况下这是绝对正确的,如 56a。但对于固体,由于能级是连续的,这种相互作用可能使两个相互作用能级之间的成键组合落在 Fermi 能级之下,如 56b。当成键组合变成占有能级之后,分子片 A-表面成键作用将会得到加强。此外,由于必须为填充该能级而提供电子,很可能对表面产生某种影响。







55



56

(4) 相互作用⑤是专指金属固体中发生的作用,它是由于金属表面形成近乎是连续的态而产生的。这种作用是描述由于电子密度在Fermi能级附近的移动而产生的能量上和成键作用上次级作用的结果。初级相互作用①,②,③和④都会使金属能级向上和向下移动。这些移动的能级属于那些表面上与吸附质相互作用的原子。Fermi能级仍保持不变,因为固体内部和表面是很好的电子储存库。这样,电子(或空穴)将会在表面中和固体内部流动,以补偿初级相互作用中的电子。但是,这些补偿电子或空穴本身并不是与成键作用没有关系。依照电子的填充情况,在固体内部,在那些不参与和吸附质作用的表面原子之

间,它们很可能成为成键或反键的电子,甚至对于那些参与了和吸附质作用的表面原子的一部分没有用于与化学吸附分子成键的轨道来说也是如此。

在结束本节之前,我想非常明确地指出,我的同事和我在相互作用图和微扰理论对表面的应用上并没有提出什么新东西。A. B. Anderson 一贯应用这种理论做出自己的解释<sup>[43]</sup>。Shustorovich 和 Baetzold 也是如此<sup>[31,32]</sup>。Shustorovich 考察化学吸附就是以一种显微扰理论模型(explicit perturbation theoretical model)为基础的<sup>[44a]</sup>。Gadzuk 在他的研究工作中<sup>[44a]</sup>,以 Grimley<sup>[45]</sup>较早的思想为基础对这一模型进行了非常好的,十分化学化的处理。van Santen 画出的相互作用图和我们的很相似<sup>[46a]</sup>。最近,Lowe 明确地讨论了前线晶体轨道<sup>[46b]</sup>,Fujimoto 也将相互作用轨道的概念推广到表面<sup>[46c]</sup>。Salem 及其同事基于考虑催化作用的方法建立了相关的微扰理论,讨论包括有限 Hückel 晶体模型(model finite Hückel crystals),特许轨道(privileged orbitals),广义相互作用图和将吸附质溶入催化剂能带<sup>[47]</sup>。其他一些化学家们也曾对相互作用图,特许轨道组或固体中的对称性问题进行过讨论<sup>[48]</sup>。

我们将通过一些具体的应用例子使这些相互作用和相互作用图更加生动。

## 一个研究实例: Ni(100)面上的 CO

已讨论过的 Ni(100)-CO 体系<sup>[26]</sup>似乎可作为初级两电子相互作用的一个很好的例子。我们看到从  $5\sigma$  到表面的电荷转移(其布居从自由 CO 中的 2.0 变到 CO-表面络合物中的 1.62)以及表面对  $2\pi^*$  (其布居从 0 升至 0.74)的电荷反转移。实际上,此处有一个有趣的现象,即前面列举的第三点中所说的四电子和零电子相互作用。

为了给下面讨论打下基础,这里准备一个模型分子体系以作对比。在  $d^6ML_5$  体系和一氧化碳之间形成一个金属-羰基键。它们的相互作用图 57 是化学家所熟悉的:处于低能态的  $dsp$  杂化轨道使  $ML_5$  分子片具有受体功能<sup>[11,49]</sup>。十分清楚,此处是两电子成键作用,这种作用

(若  $M=\text{Ni}$ ,  $L=\text{H}^-$ ,  $M-\text{H}$  为  $1.7 \text{ \AA}$ ,  $M-\text{CO}$  为  $1.9 \text{ \AA}$ ) 使  $5\sigma$  的布居减少了  $0.41$  电子,  $2\pi^*$  布居增加了  $0.51$  电子。在这些相互作用中所涉及的金属轨道的相应变化为  $xz, yz$  失掉  $0.48$  电子, 而杂化轨道得到  $0.48$  电子。在这些轨道中发生的电荷变化之加和可以相当好地描述净电荷转移:  $\text{CO}$  总共得到  $0.01e^-$ ,  $\text{ML}_n$  片失去与之相同的电荷。这些数据综合于表 2 中。

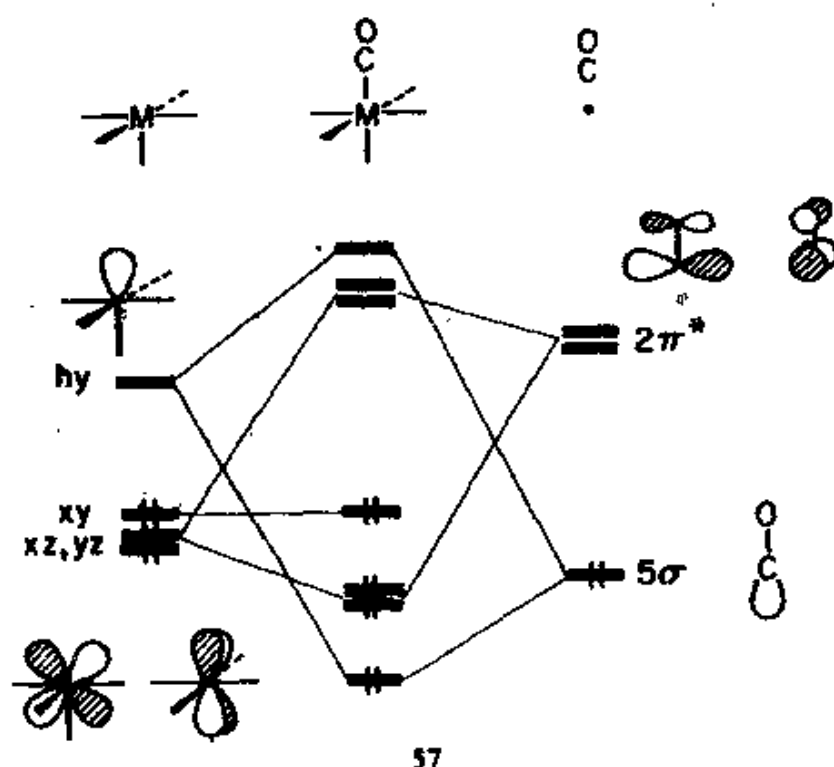


表 2 模型体系  $\text{H}_5\text{NiCO}$  和  $c(2 \times 2)\text{CO-Ni}(100)$  中的一些电子密度

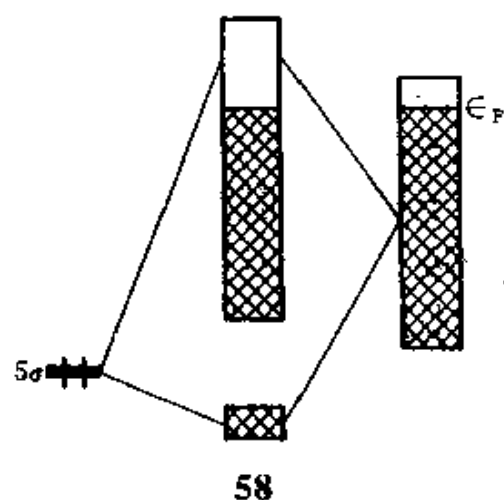
	$\text{NiH}_5^-$	$\text{NiH}_5(\text{CO})^-$	$\text{CO}$		$\text{Ni}(100)$	$c(2 \times 2)\text{CO-Ni}(100)$	$\text{CO}$
$5\sigma$	—	1.59	2.0	$5\sigma$	—	1.62	2.0
$2\pi^*$	—	0.51	0.0	$2\pi^*$	—	0.74	0.0
$h_y$	0.0	0.48	—	$d_{xy}$	1.93	1.43	—
$d_x$	4.0	3.52	—	$d_{xz}$	3.81	3.31	—
$\text{CO}$	—	10.01	10.0	$\text{CO}$	—	10.25	10.0
$\text{H}_5\text{Ni}$	16.0	15.99	—	$\text{Ni}$	10.17 <sup>b</sup>	9.37	—

注 a. 对  $\text{CO}$  下方的表面原子。

b. 此数不是  $10.0$ , 因为表面层相对于内层是负的。

如果我们只看 CO 这一边,正如前面指出的,在表面上发生的变化似乎与分子相互作用是相似的。而且  $d_x$  轨道  $xz, yz$  在  $c(2 \times 2)$  CO-Ni (100) 相互作用中布居减少。但是,  $d_z$ , 即  $z^2$ , 相当于表面上的杂化轨道, 在 CO 化学吸附时实际上失去电子密度。

这里发生的情况是 CO 的  $5\sigma$  与整个  $z^2$  带, 也许更多地与之底部进行相互作用, 因为在底部耦合重叠较大。 $z^2$  带几乎是填满的(在金属块中为  $1.93e$ )。  $5\sigma-d_z$  带的净相互作用本应当是排斥的, 这主要是由于四电子两轨道相互作用的影响。但现在由于某些反键轨道组合被推到 Fermi 能级之上, 所以总的结果是  $z^2$  的电子密度减少且伴随成键作用(见 58 示意图)<sup>[50]</sup>。



这些失去的电子到哪去了呢? 由表 2 可见, 其中的一些转移到 CO 上, 但不是全部。许多电子在 Fermi 能级处“注入”主要是  $d$  带的轨道中, 这些轨道属于内部金属原子, 或属于不是处于吸附的 CO 之下的表面原子。稍后我们会再回过头来讨论这些电子的成键结果, 即相互作用⑤。

在结束这个有启发性的例子之前, 我想再强调这样一点: 初级成键相互作用①和②对分子之间和分子与表面之间的情况是非常相似的。当然, 这些电子的给予和反馈实际上是乙烯(或其他分子片)在有机金属分子中成键作用的 Dewar-Chatt Duncanson 经典模型的结果<sup>[51]</sup>。在表面问题中, 往往称之为 Blyholder 模型, 它是早期提出的能很好解释 CO 在表面上的成键作用的模型<sup>[41b]</sup>。更一般地说, 相互作用①和②是研究原子簇-表面(cluster-surface)类似问题中电子性能的基本根源。作为一种非常有用的构造手段, 将有机金属化学与表面科学从结构上、光谱上和热力学上联系起来<sup>[52a]</sup>。

若想对有机金属分子和其在表面上的结构、成键作用及反应性能进行更充分的比较, 请读 Albert 和 Yates 的最近著作<sup>[52b]</sup>。

## 化学吸附势垒

当能量升高的电子在 Fermi 能级处被“注入”时,具有排斥作用的两轨道四电子相互作用变成具有吸引力的成键作用,这并不仅仅是一个奇特的性质而已。我认为,它是引起在化学吸附过程中观测到的动力学势垒的原因。而且当分子趋近表面时,可能存在几个独立的势能极小点,这也是由于上述的作用。

考察这样一个模型,一个被简化成只具有一个占有能级的分子在向表面接近。几个能级示意图及相应过程的总能量曲线表示在图 33 中。电子相互作用随着向表面趋近的坐标的变化而变化。当分子相距表面很远时,只有排斥。随着分子趋近表面,排斥增加。但是,当反键组合被向上推至 Fermi 能级时,电子转移至空穴态的贮存库,即空的金属带能级中。进一步的相互作用则是吸引的。

据我所知,这个简单图象是 E. L. Garfunkel 和 C. Minot 及其同事首先提出的<sup>[53]</sup>。实际上,当金属与吸附质相距较大时,排斥作用变弱。有时会被类型①和②相互吸引的两电子作用(见 54)所克服。然而,我认为这种相互作用的存在是相当普遍的。在我看来,它是 CO 化学吸附和 CH<sub>4</sub> 分解这些过程存在较大动力学势垒的根源, S. T. Ceyer, R. J. Madix 及其同事用一流的分子束实验测定了这些势垒<sup>[54]</sup>。

实际上,上面描述的只是势能面的一个相交。而且可能不只一个相交,而是若干个这样的相交,因为不是一个能级,而是若干个能级组被“推”至 Fermi 能级之上。随着分子趋近表面,可能出现几个介稳势谷,即预吸附态<sup>[55]</sup>。

本节中,我已第二次谈到在 Fermi 能级处让那些离域于整个吸附质和表面的分子轨道腾空而导致的成键作用,以及吸附质与表面之间的反键作用。Salahub<sup>[56]</sup>和 A. B. Anderson<sup>[56a]</sup>强调的作用与 Harris 和 Andersson<sup>[56b]</sup>在另一篇文章中强调的作用是相同的。这一现象和 Mango 与 Schachtschneider<sup>[57]</sup>前些时间提出的聪明推测之间存在着密切的关系,这是他们在解释(连接配体的)金属原子可以使禁阻协同反应

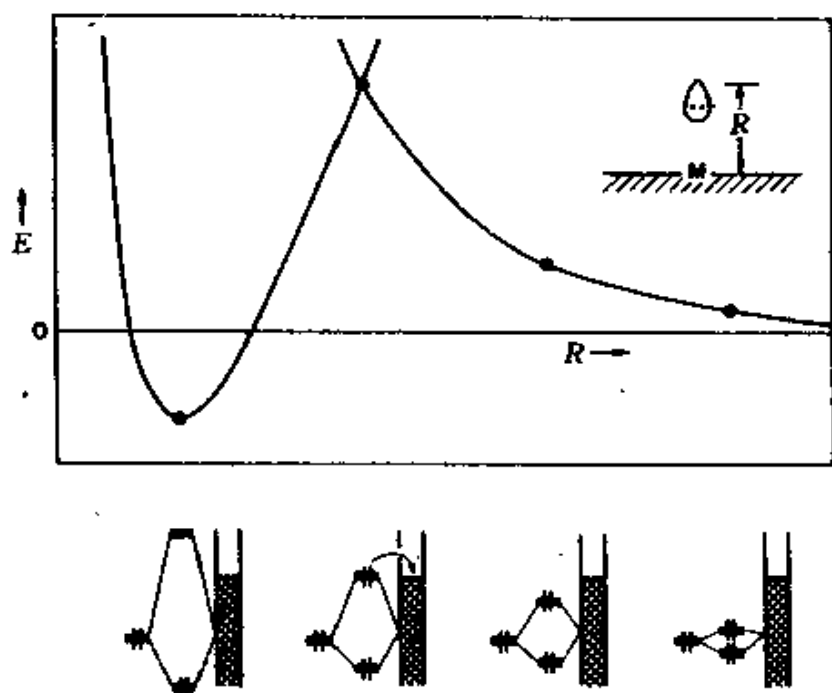


图 33 说明能级相互作用(下面)如何产生一个对化学吸附具有较大势垒的势能曲线(上面)的示意图。 $R$  量度分子趋近表面的距离,分子用一个相互作用的电子对表示。在  $R$  较大时,具有排斥性的四电子相互作用为主导;在某个  $R$ (左边第二点)时,反键组合越过 Fermi 能级,并腾空其电子;在  $R$  较小时,产生成键作用

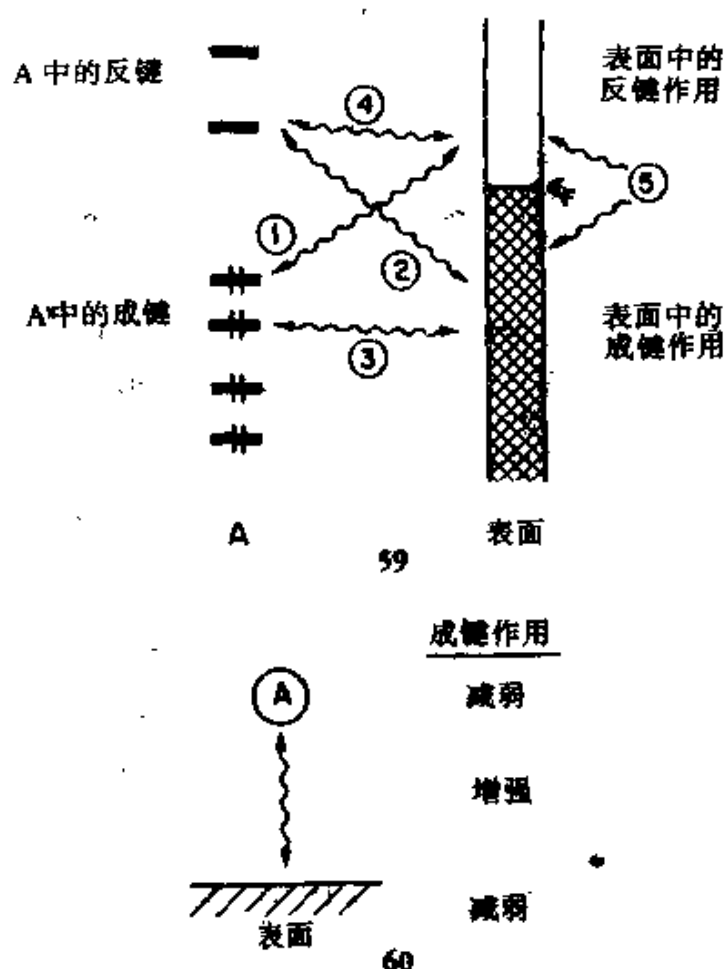
(concerted reaction)的活化能降低时提出的。他们指出,这样的电子不填入能量高的反键能级,而是转移到金属。我们及其他一些人曾对某些具体的有机金属反应,如还原消去<sup>[58]</sup>,研究了这类催化过程的机理。这是一种相当普遍的现象,在后面一节我们将回过头来讨论这个问题。

## 化学吸附是一种折衷效应

请再考虑一下基本的分子-表面相互作用,<sup>59</sup>并画出每个组分内部的成键作用。分子 A 的占有轨道在该分子内一般是成键或非键的,而非填充轨道通常是反键的。金属的情况要取决于 Fermi 能级在一个能带中所处的位置; $d$  带的底部是金属-金属成键的,顶部是金属-金属反键的。这就是为什么过渡金属的内聚能在过渡金属系列中间附近达到最大的原因。大多数有催化作用的金属都处于过渡金属系列的中间

或偏右区域。由此可以看出,在 Fermi 能级处,轨道一般具有金属-金属反键作用。

各种相互作用对吸附质和表面内部的及它们之间的成键作用产生什么影响呢? 相互作用①和②最容易分析; 它们使分子结合在表面上。在此过程中,一般是将电子密度从一个组分的成键轨道转移到另一个组分的反键轨道。总的结果是,在吸附分子 A 与表面之间形成一个键,但在表面和 A 的内部,成键作用则被减弱了,60。

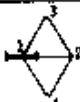





此过程示意地表示在 60 中。相互作用③和④产生的影响是什么呢? 对中等程度的相互作用,③是排斥的,④不起作用。在 A 或表面内部,二者皆无任何作用。当相互作用加强,反键的(③)或成键的(④)状态发生移动以至越过 Fermi 能级时,这些相互作用则为分子-表面提供成键作用。同时在 A 内部将电子密度从成键能级转移到反键能级,使 A 内部的成键作用减弱。类型③或④,或者更一般地说,具有次级电子

转移的类型⑤,这些强相互作用对表面内部成键作用的影响要取决于 Fermi 能级的位置和净的电子转移。

这些相互作用的总效果也表示在 60 中。金属-吸附质成键作用的形成是以削弱金属和吸附分子内部的成键作用为代价的。这就是本节标题所指出的那种“协同”作用。

表 3 Pt(111)面上乙炔的几种吸附位的成键特征

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 裸露表面					
结合能(eV) <sup>a</sup>		3.56	4.68	4.74	4.46
重叠布居					
C-C	1.70	1.41	1.32	1.21	1.08
Pt <sub>1</sub> -Pt <sub>2</sub>	0.14	0.12	0.08	0.09	-0.02
Pt <sub>2</sub> -Pt <sub>3</sub>	0.14	0.14	0.13	0.07	0.06
Pt <sub>1</sub> -Pt <sub>4</sub>	0.14	0.13	0.13	0.15	0.06
Pt <sub>1</sub> -C <sup>b</sup>		0.30	0.54	0.52	0.33
Pt <sub>3</sub> -C		0.00	0.01	0.19	0.27
占有数					
π*	0.0	0.08	0.17	0.33	0.53
π <sub>o</sub> *	0.0	0.81	1.06	1.03	0.89
π <sub>g</sub>	2.0	1.73	1.59	1.59	1.57
π	2.0	1.96	1.96	1.73	1.53

a. 取能量差:  $E(\text{体相}) - E(\text{C}_2\text{H}_2) - E(\text{几何构型})$ , 以 eV 为单位。

b. 此处是指最靠近所考虑的 Pt 原子的那些碳原子。

下面用一个具体实例来解释这一点,并说明如何从这个非常简单的概念得到一个重要结果。前面,我们曾对覆盖度为  $\frac{1}{4}$ , 吸附在 Pt(111)上的乙炔单层画出四种可能的吸附类型,如 25 所示。表 3 列出了在四种不同几何构型中,相互作用的若干指数,特别是四种乙炔分子片轨道( $\pi, \pi_o, \pi_o^*, \pi^*$ )的电子占有数,各种重叠布居和计算的结合能。

采取三重帽式位几何构型(25c)是有利的,它与实验和其他理论结果相一致<sup>[29]</sup>。有人会马上说这可能是偶然的——因为扩展的 Hückel 法不太适于预测结合能。双重位(25b)和四重位(25d)略差,但比单重位(25a)稳定。但是这种稳定性顺序并不反映相互作用的程度。现在我们来看看为什么和怎么样会是如此。



观察乙炔分子片的轨道布居或重叠布居可以衡量相互作用的大小。在前面有一节对双重位的详细讨论中,我们看到 $\pi$ 和 $\pi^*$ 大致不受影响, $\pi_g$ 布居减少,而 $\pi_g^*$ 被填充。因此,Pt-C键生成,C-C键减弱和(相互作用⑤)表面上的某些Pt-Pt键减弱。从表3<sup>[29]</sup>中的分子



61

子片MO布居和重叠布居可以发现,在四重位25d中所有这些作用都会强得多,甚至 $\pi$ 和 $\pi^*$ 也在很大程度上参与作用。其中一种相互作用示于61中。请注意,它基本上是类型④。

不管怎样来衡量,采用顶式,或单重位几何构型,相互作用是最小的,而采用四重位几何构型的相互作用最大。例如,看一下C-C重叠布居或Pt-Pt键的减弱趋势,在四重位几何构型中,有一个Pt-Pt重叠布居甚至是负的;表面中的金属原子间的成键被破坏。很明显,有利于化学吸附的条件或有利于烃分子片对特定吸附位的选择性的条件,是由表面-吸附质成键作用的增加和表面内或被吸附分子中成键作用的减弱之间的平衡来决定的。

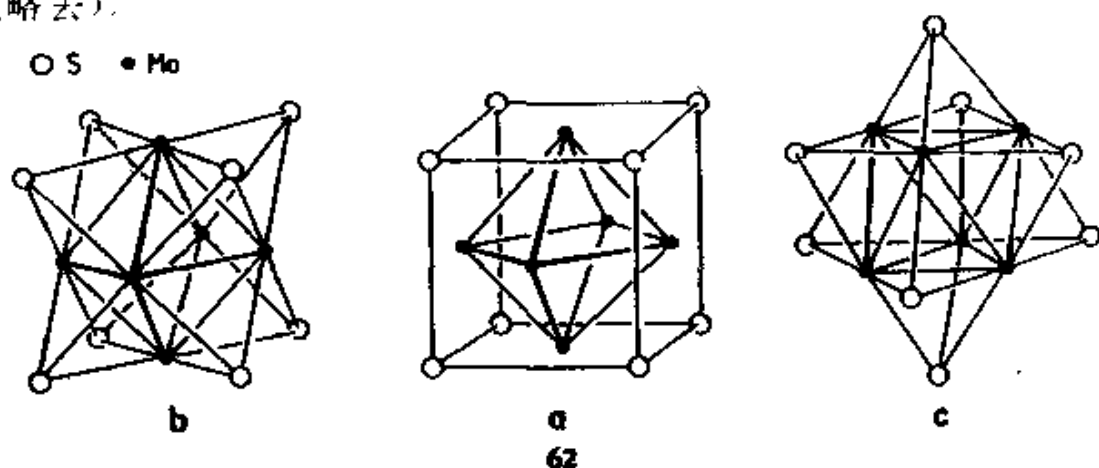
吸附质诱导的表面重构和解离化学吸附只是这种微妙平衡所固有的两个末端点情况。在每种情况中,吸附质-表面之间的强相互作用都支配着转变过程,一个末端点是破坏表面内的成键,因此使表面重构;一个末端点是使吸附分子解离<sup>[59]</sup>。乙炔在铁和钌表面上发生的解离型吸附,属于后一种情况,对此A. B. Anderson进行过深入的讨论<sup>[60]</sup>。

### 三维扩展结构中的前线轨道

用前线轨道考虑问题的方法,特别是对于给体-受体相互作用,在固体中有重要的应用。这里给出一个例子。

Chevrel化合物是非常吸引人的一类钼的三元硫族化合物材料,通常具有可变的维数和有趣的物理性质<sup>[61]</sup>。其母体可用 $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ 来代表,其中含有 $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 原子簇。如62中三个视图所示,在这些原子簇中,

硫处于钼八面体的八个面上帽式的顶点。 $\text{Mo}_6\text{S}_8$  原子簇则被置于铅的立方亚结构之中(这是对此结构的一种想象的构造),如 63 所示。不过,这个结构并不是保持在那里不动的。在每个立方晶胞中, $\text{Mo}_6\text{S}_8$  要绕立方对角线旋转 $\sim 26^\circ$ ,得到结构 64(为了清楚起见,图中 Pb 被略去)。

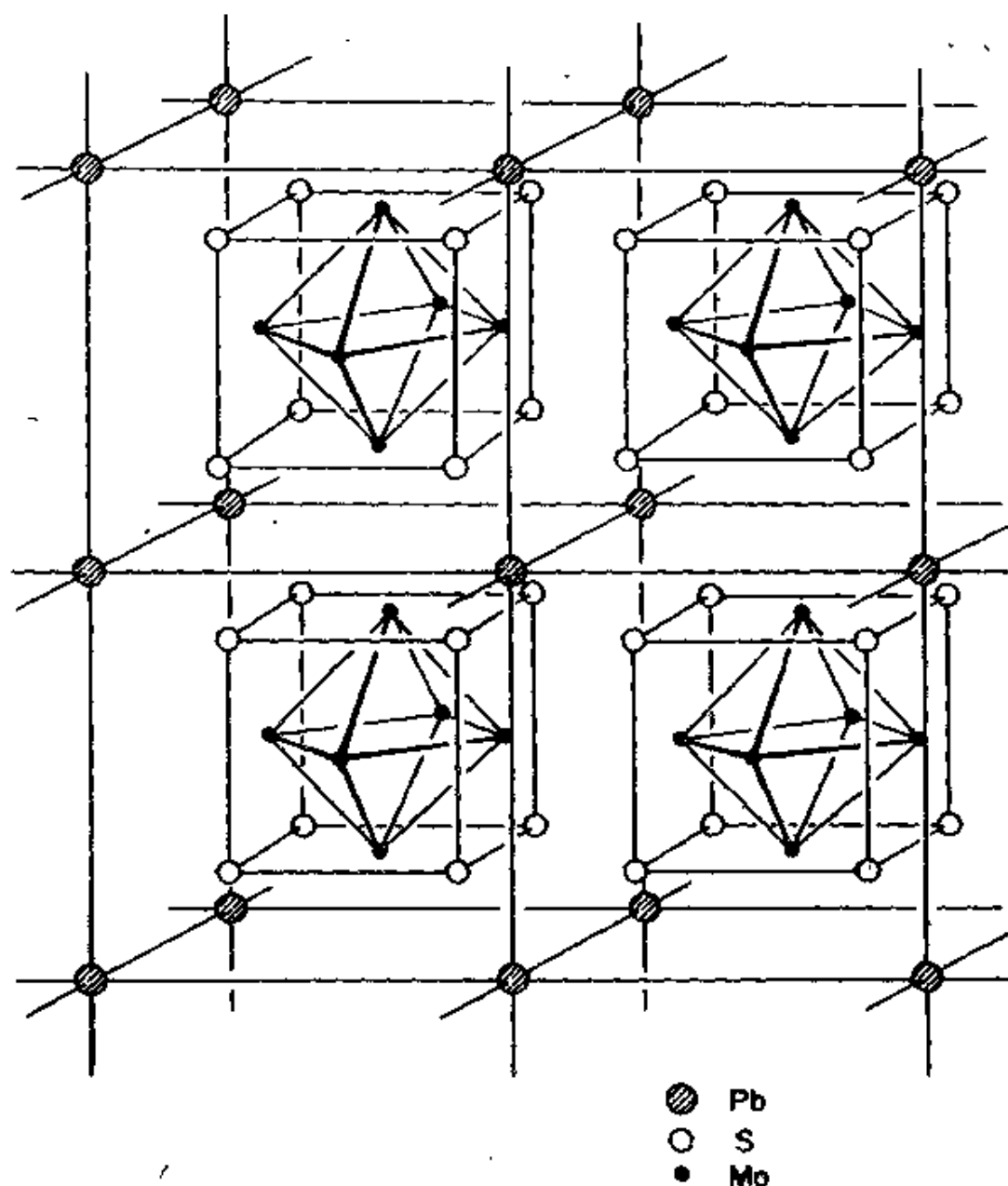


为什么?从 64 中可以找到答案。要使单胞中的每个 Mo 都能与相邻的空立方体中的一个硫产生第五个成键相互作用,大约需要旋转这个角度。如果对一孤立的原子簇进行分子轨道计算(图 34),就会发现,原子簇的五个最低的空轨道从钼原子伸向外边,渴求相邻硫原子的电子密度<sup>[62,63a]</sup>。

此材料的结构受给体-受体相互作用的支配。对于  $\text{In}_3\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$  和  $\text{K}_2\text{Mo}_9\text{S}_{11}$  也是这种情况,它们的结构中包含有  $\text{Mo}_{12}\text{X}_{14}$  和  $\text{Mo}_9\text{X}_{11}$  原子簇,示于 65<sup>[61]</sup>。对其中每个原子簇都进行分子轨道计算,结果表明,重要的低能级轨道都是从末端钼原子向外伸出的,也就是虚线标出的方向<sup>[63a]</sup>。这些原子簇就是如此在其相应的固态结构中连接,聚合的。

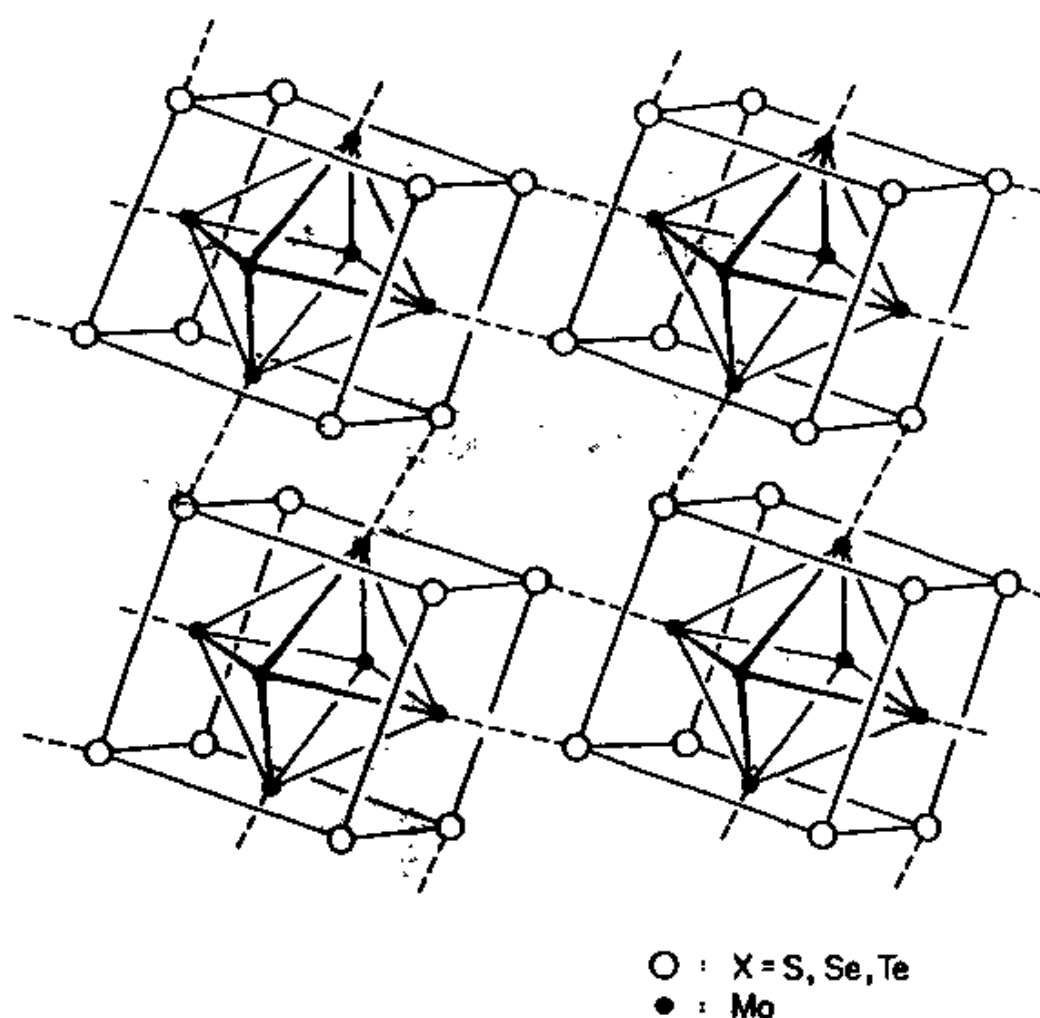
对晶体结构的这种给体-受体分析指出,如果要把晶体中的这些原子簇“溶解”变成单个的分子实体,就必须提供另外一种比分子本身更强的碱。只有这样才能得到单个的  $\text{Mo}_6\text{S}_8 \cdot \text{L}_5$  络合物<sup>[63b]</sup>。

应用我们已知的结论,从图 34 可容易地得出另一个结论:当原子簇置于晶格 64 之中时,由于和相邻的立方中的硫原子相互作用,使图 34 中的五个 LUMO 升高。并且所有的原子簇能级将扩展



成能带。那么, HOMO 带将会变宽还是变窄? 这个能带最重要, 因为, 如果数一数  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  中的电子数目就会知道, 每个  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  有 22 个电子, 图 34 中的顶部占有能级是半充满的。从图 34 可知, 这个具有  $e_g$  对称性的能级是由 Mo 的  $d$  函数构成的, 这些  $d$  函数相对于 Mo-S 外轴为  $\delta$  型。与相邻单胞的相互作用对能带宽度影响甚微, 结果在 Fermi 能级处具有很大的 DOS 密度。这是超导性所要求的几个条件之一<sup>[64]</sup>。

关于固体中的给体-受体问题, 一个重要的不同是给体或受体无需



64

是分立的分子,如同在 Chevrel 化合物中, $\text{Mo}_6\text{S}_8$  原子簇一个指向另一个。相反,电子可以从结构中的一个亚晶格,或一个组分(结构的一部分)转移到另一个亚晶格,或另一个组分。在  $\text{AB}_2\text{X}_2$  型的  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  结构中,我们解释  $\text{X}\cdots\text{X}$  距离的适应性调节时就已经看到这一点。在那儿,对子由  $\text{X}\cdots\text{X}$  对构成的 X 亚晶格,全部过渡金属或 B 构成的四方网亚

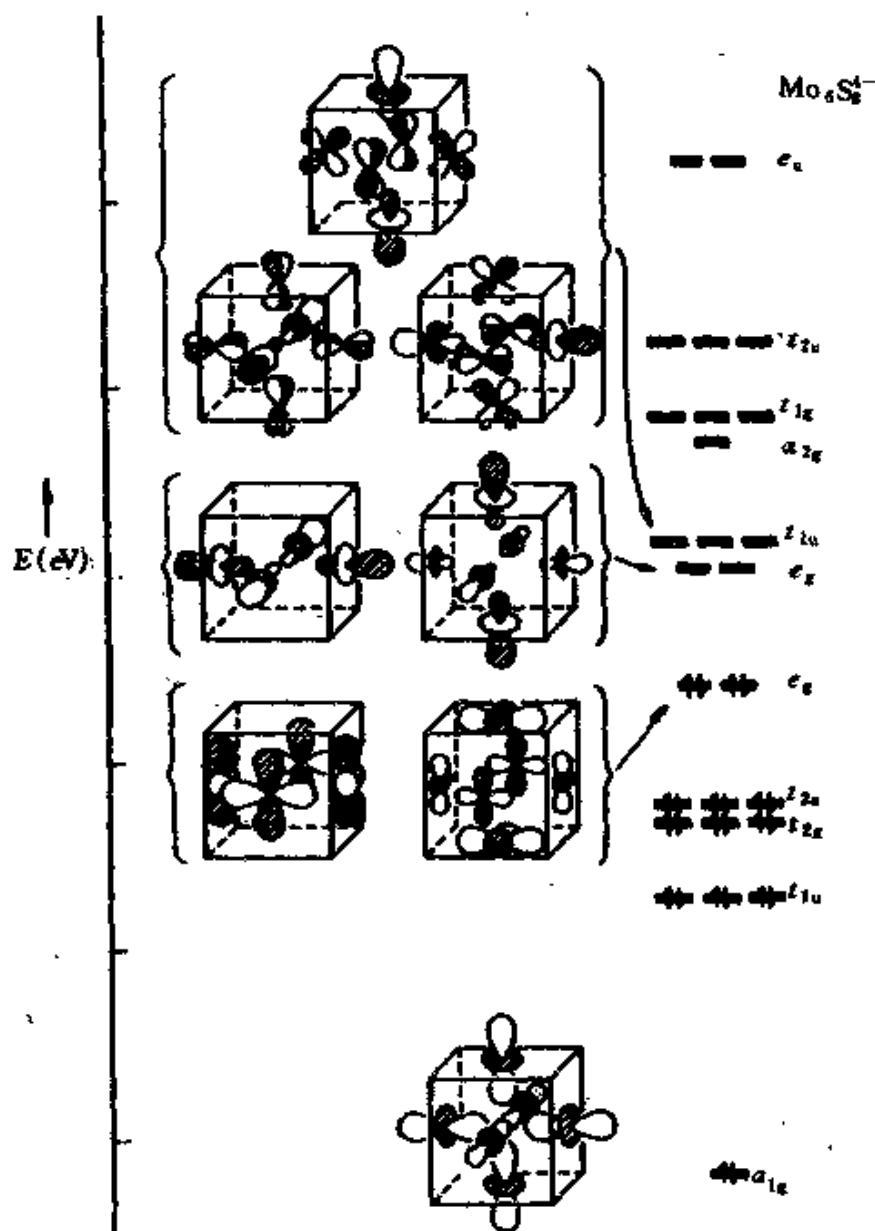
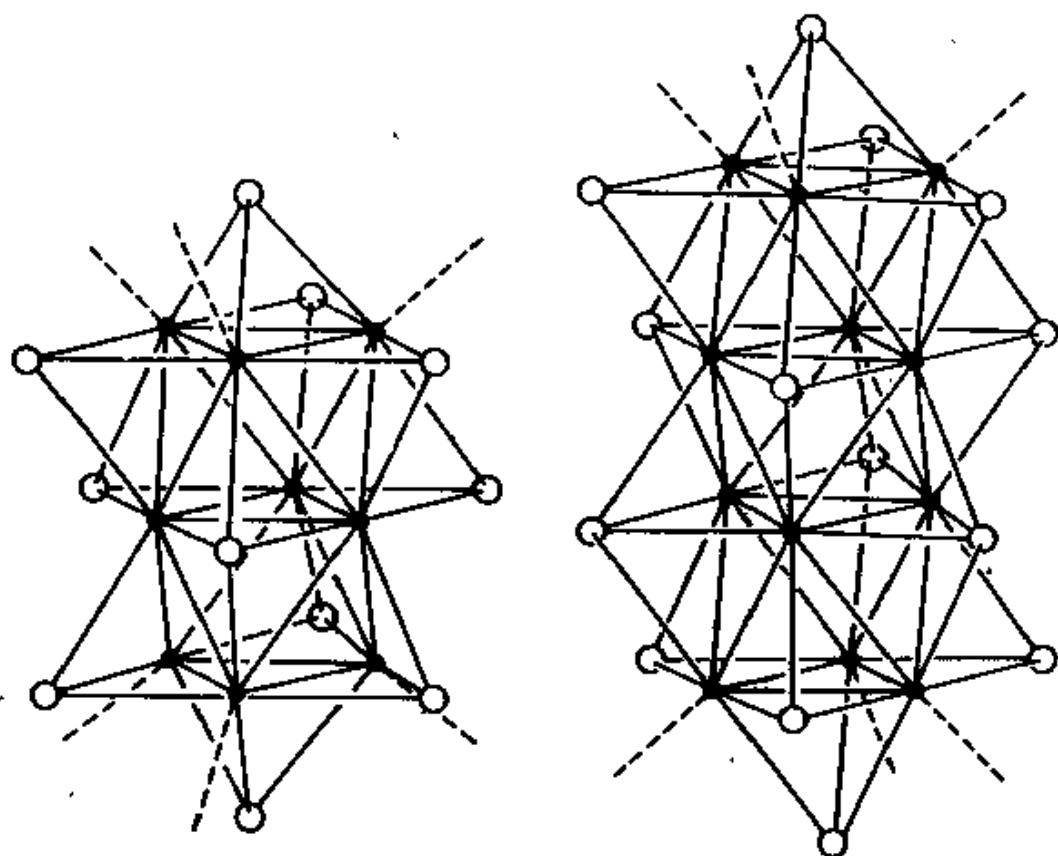


图 34  $\text{Mo}_6\text{S}_8^{4-}$  原子簇的前线轨道, 其中画出部分轨道的素描图。最低的  $a_{1g}$  和较高的  $e_g$  以及  $t_{1u}$  轨道具有很大的定域  $z^2$  成分, 即指向“外”

晶格起着给体或受体, 即氧化剂或还原剂的作用。奇特的  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  的结构, 66, 为我们提供了另一个例子<sup>[65]</sup>。在此结构中, 在  $\text{B}_2\text{X}_2$  层 68 和另一层 67 中 B 和 X 组分互换位置。这些层并非完全相同, 而是同分异构, 它们具有不同的 Fermi 能级。晶体中的一层相对于另一层是给体。



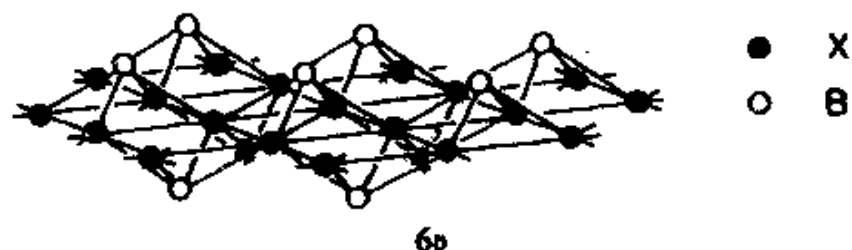
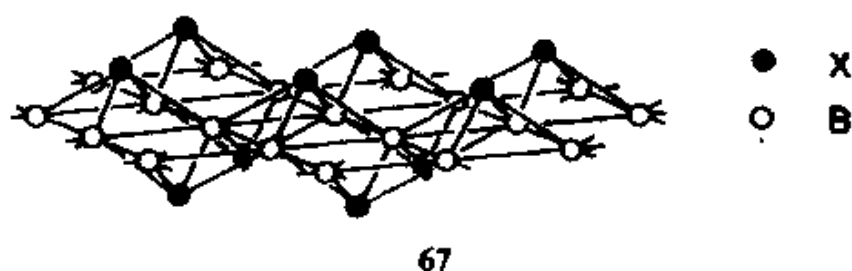
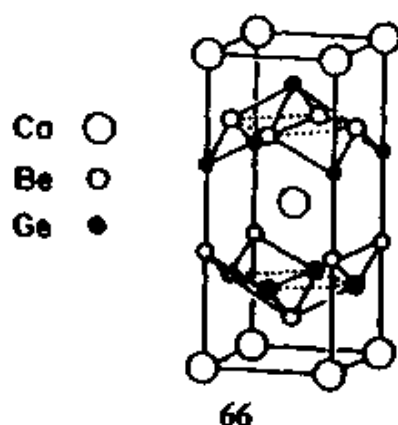
65

你能推断出哪一层是给体,哪一层是受体吗?下面我们还要回过来讨论这些分子。

## 含多于一个电子单元的单胞,能带折叠

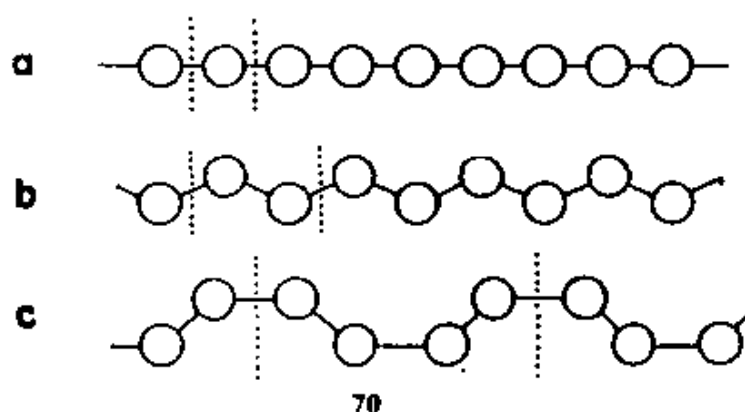
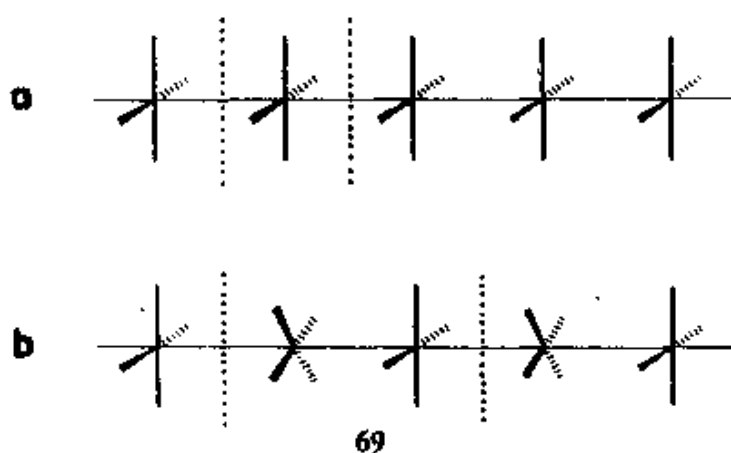
你还记得美丽的氰亚铂酸盐(Platinocyanide)重叠堆积吗?作为教学工具,它的优势还没有充分发挥。氧化的氰亚铂酸盐其结构不是重叠排列的,69a,而是交错排列的,69b。多烯(polyene)不是一个简单的线型链,70a,而起码是个 *S*-反式结构的锯齿型链,70b,也可能是个 *S*-顺式结构的链,70c。显然,还有其他一些可能的排列。确实,自然界总能提供一些我们还没想到的东西。

在 69a 和 70a 中,单胞分别包含一个基本的电子单元  $\text{PtH}_2^{2+}$  和  $\text{CH}$  基团。在 69b 和 70b 中,电子单元为前者的两倍,单胞的大小增加大约一倍左右,而化学组成则增加整整一倍。在 70c 中,每个单胞包含四个



CH 单位。对于这些,物理学家可能会认为它们情况各有不同。而化学家则会说将单胞容量扩大至二倍,四倍或十七倍,可能不会有什么大的变化。如果被重复的基本电子单元的几何形变不大,该单元的任何电子特性都可能会保持不变。

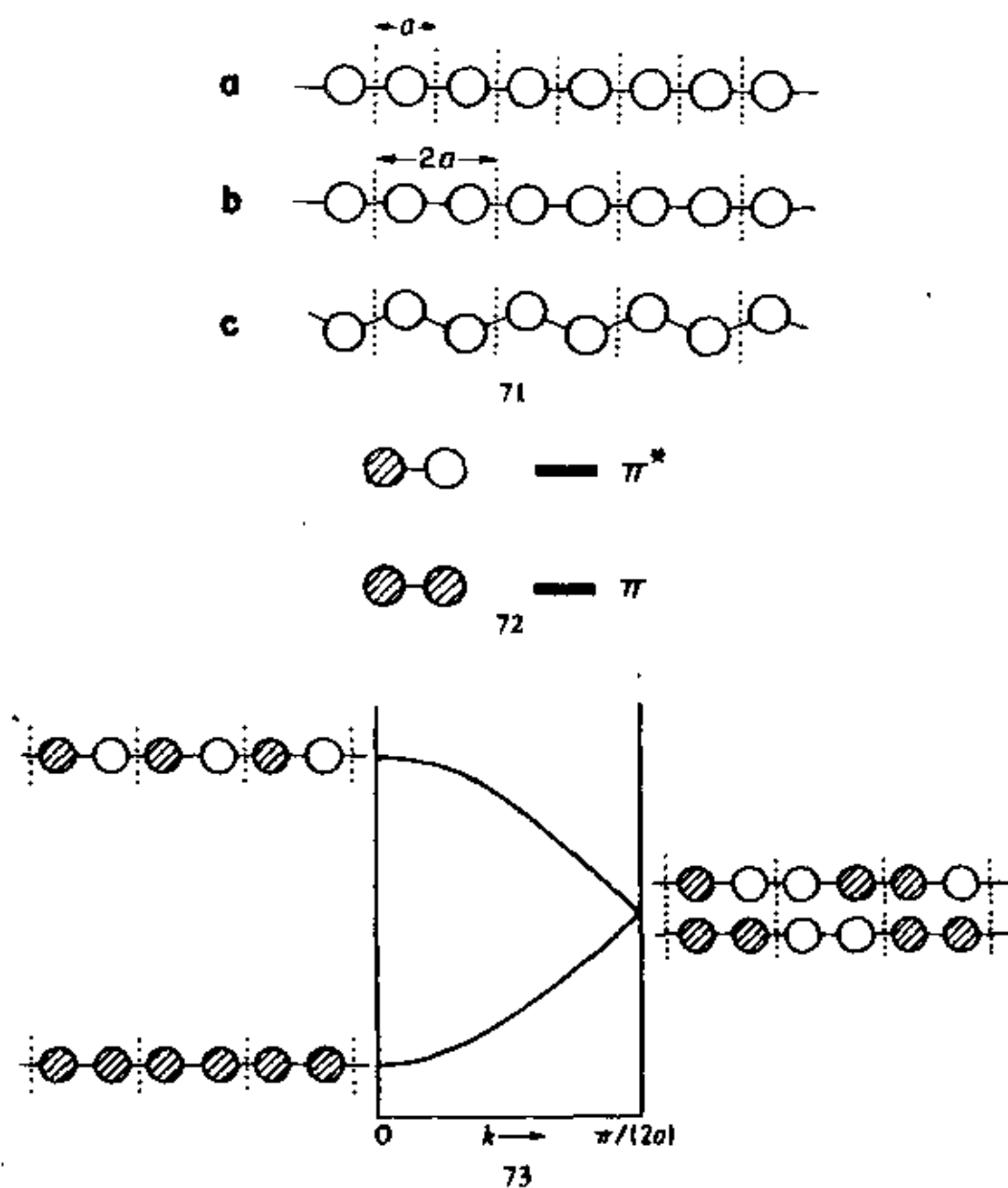
在一个能带结构中,能带的数目等于单胞中分子轨道的数目。因此,如果单胞含有的原子数是基本单元的十七倍,那么和基本单元相比,它将拥有十七倍之多的能带。这样的能带结构看起来会非常杂乱。化学家认为,十七聚体对于基本电子单元仅是一个很小的微扰。这一点可用来简化复杂的计算。我们来看看如何进行简化,首先考虑多烯链,然后考虑  $\text{PtH}_2^-$  聚合物。



构型 70a, b, c 不仅在单胞中 CH 单元的数目不同,而且它们的几何构型也不同。我们来逐个地处理。首先,将 70a 的单胞扩大一倍,然后再进行形变,由 70a 至 70b,过程的顺序如 71 所示。

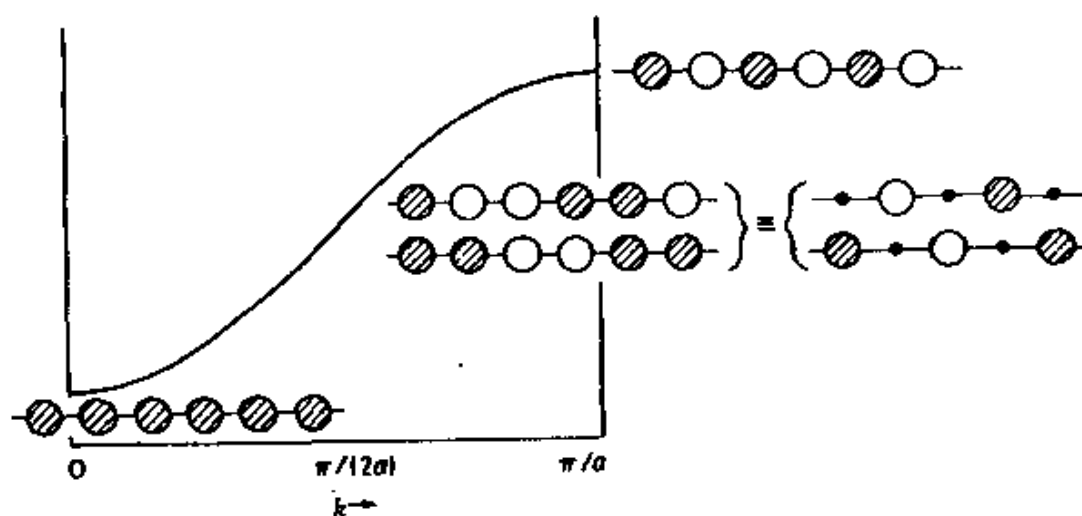
假定我们采用标准方法来构造二倍单胞聚合物 71b 的轨道:(1)得到单胞内的分子轨道。(2)由它们构成 Bloch 函数。在单胞内部,二聚体的 MO 为  $\pi$  和  $\pi^*$ , 72。每个这样的 MO 皆扩展成为一个能带。 $\pi$  生成的能带向上延伸,而  $\pi^*$  生成的能带向下伸展, 73。图中画出了区边界处的轨道。我们从中可以看出,  $\pi$  带的顶部和  $\pi^*$  带的底部皆落在  $k = \frac{\pi}{2a}$  点,且严格简并。在该多烯中还没有键的交替,而且这两个轨道可以由两种不同的方式构成,但是,它们显然具有相同的结点结构——每两个中心一个结点。



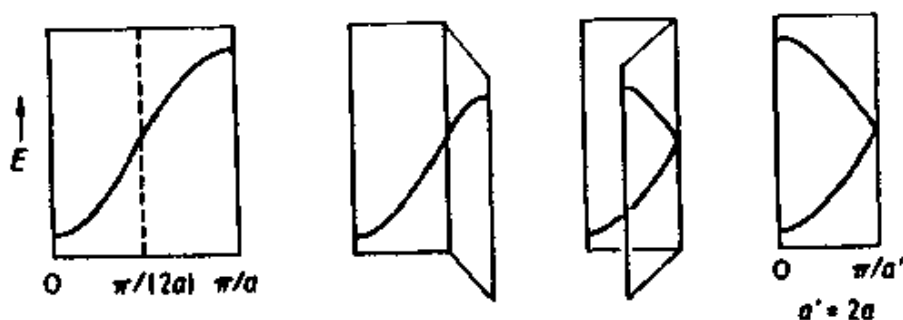


如果我们现在把上述情况暂时放在一边,而回到前面考虑过的另一种情形,即构造每个单胞只有一个CH单元的线型链 71a 的轨道,我们就得到 74。71b 的 Brillouin 区(73)仅为 Brillouin 区长度的一半,因为它的单胞长度为 71a 的二倍。

这里,我们会突然意识到这样一个事实,这些聚合物的轨道当然是相同的。因为这两个聚合物是全同的,仅仅是由于某种特殊的想法,使我们在一种情况下选择一个CH作为单胞,而另一种情况下则选择两



74



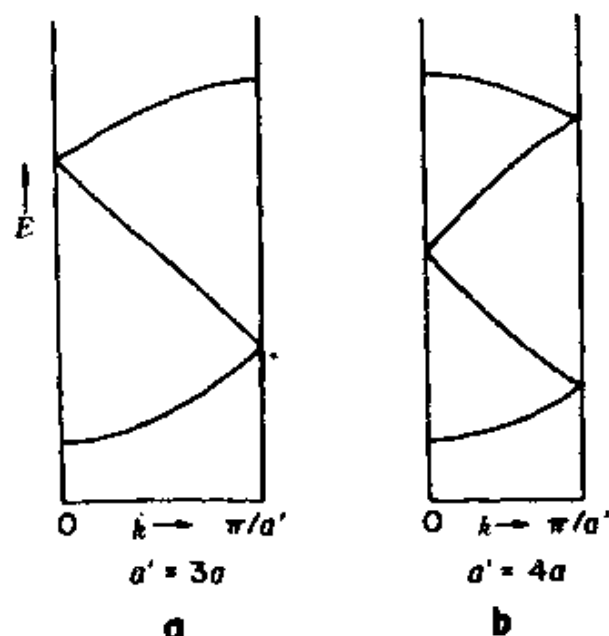
75

个CH作为单胞。前面，我已采用了两种独立的构造方法，清楚地表明这些轨道的全同性。

这样，我们有两种方式来表示相同的轨道。含两个能带的带结构73和只有一个能带的74是同一个东西，所要做的只是将每个单胞只有一个CH的最小单胞聚合物的能带74“折回来”(folded back)就行了。具体做法示于75中<sup>[66]</sup>。

这种做法可以一直继续下去。如果将单胞扩大三倍，能带将折成76a；如果将单胞扩大四倍，将得到76b，以此类推。然而，这种做法并非只是一种多余的重复，而是为了用不同的方式来观察同一个事物。这种折叠方法有两个重要的结果或应用。第一，如果单胞含有一个以上电子单元(经常遇到这种情况)，那么，首先意识到这一点并按指出的做法将能带数目加倍(回忆74→73→76a→76b)，使化学家可以按照自己的观点去简化对问题的分析。能带数加倍是单胞扩大的结果。如果在我们

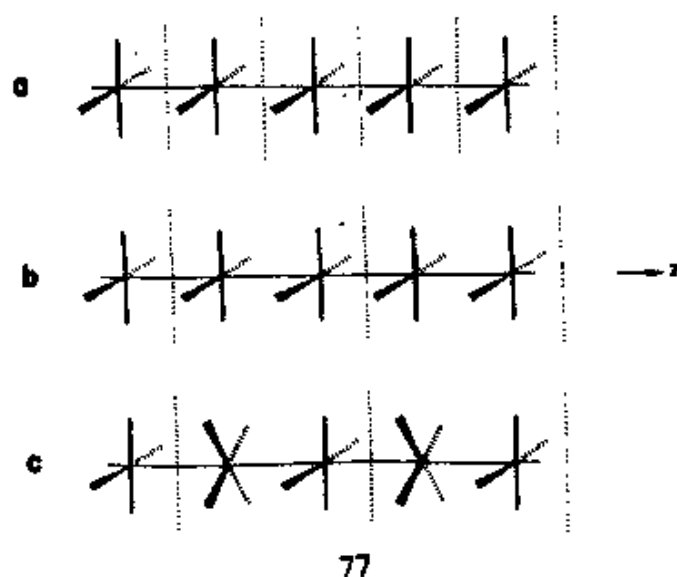
头脑中进行一个模型计算,用掀开的方法将折叠过程反过来进行,我们就可以回到最基本的电子单元——真正的单体。



76

为了举例说明这一点,让我们把交错的  $\text{PtH}_4^{2-}$  链, 69b 的带结构表示出来,如图 35 的左图所示。此区域的能带数目是重叠单体产生能带数目(xy 带是二重简并)的二倍。毫不奇怪,因为交错式聚合物的单胞是  $[\text{PtH}_4^{2-}]_2$ 。我们也可以将图 35 理解为重叠式聚合物受到一个小的微扰。想象一个假想过程  $77a \rightarrow b \rightarrow c$ , 将重叠式聚合物的单胞加倍,然后每隔一个单位逐个绕  $z$  轴旋转  $45^\circ$ 。

从 77a 到 b,其带结构只是一个很平常的简单的来回折叠。结果画在图 35 的右边。图中两个图形几乎相同。只是 xy 带略有不同。在来回折叠的重叠式聚合物中,xy 带多一条,是非简并的(图 35 的右边),而在交错式的聚合物中,则是简并的。此处出现的情况可以用两种方式解释。但二者都是 77b 和 c 之间真实旋转的结果。从群论观点看,交错式聚合物有一个新的更高阶的对称元素,即八重旋转轴。较高的对称性意味着较多的简并性。很容易看出,78 中的两种组合是简并的。



除了这个小的不同之外,交错式聚合物的带结构和重叠式聚合物的折回带结构是极其相似的。我们也可以反过来讨论这个问题,即利用重叠式聚合物外加上每隔一个单元依次旋转所产生的很小微扰来理解交错式聚合物。

化学家凭直觉认为重叠式和交错式聚合物不可能有很大的不同——至少在配体之间彼此没有发生相互作用的情况下。反过来说,如果确实发生这种立体效应也可能相应带来更多的直觉。它们的能带结构可能貌似不同,因为一种聚合物在单胞中含有一个基本电子单元,而另一种聚合物则有两个基本电子单元。然而,在化学上它们应当是相似的。从倒易空间返回到实空间,我们就能明白这一点。图 36 比较了交错式和重叠式聚合物的 DOS,从中可以看到它们的能级分布是多么相似。

要对往回折叠的能带构造方法熟悉了解的另一个原因是,这种方法对于理解有化学意义的聚合物畸变可能是必要的。为了说明这一点,我们再看一下多烯,71。从 71a(线型链,每个单胞含有一个 CH)到 71b(线型链,每个单胞含两个 CH)并没有畸变。然而,71b 是一个过渡点,为畸变成更符合真实情况的扭曲链,71c,做准备。如果想要解释 71c 的能级,我们应当对过程的各个步骤,71a→71b→71c 进行分析。

显而易见,从 71a,b 变到 c,聚合物的  $\pi$  体系不会发生什么变化。如

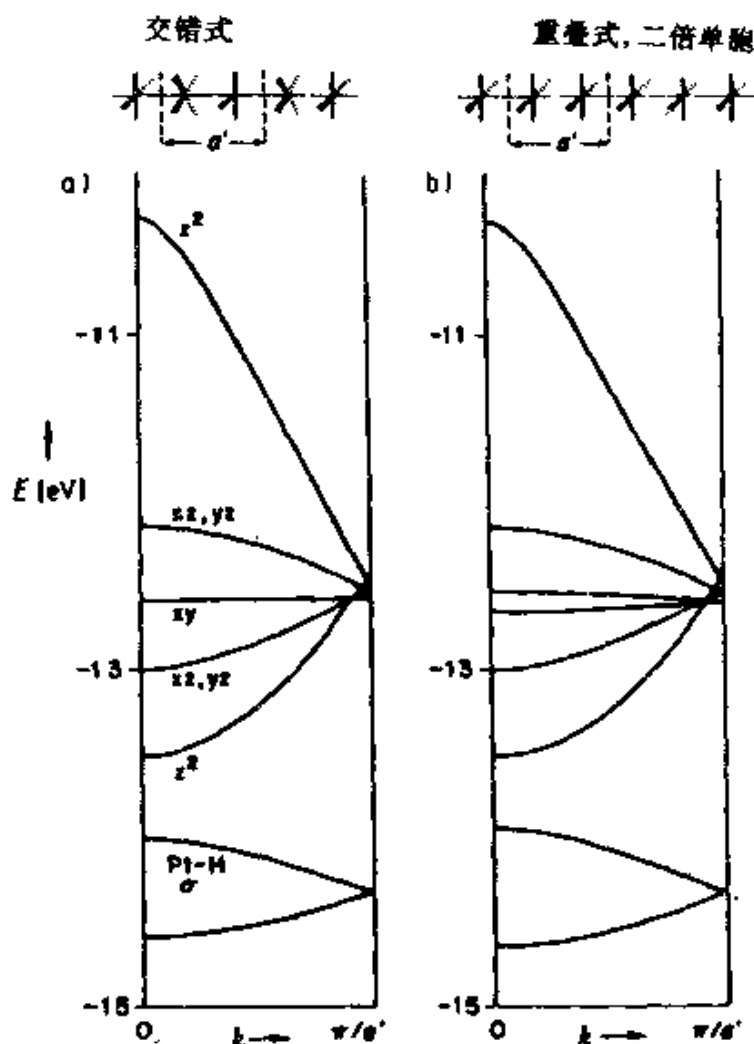


图 35  $\text{PtH}_2$  交错式叠层的带结构(左)和其重叠式叠层(一个单胞中有两个  $\text{PtH}_2$ )折回带结构(右)的比较



78

果最邻近的原子间距离保持不变,那么首先发生的真正变化则是 1,3 相互作用。对于多烯,这些相互作用不可能很大,因为离开

成键区域  $\pi$  重叠会很快下降。我们可以在能带中选出一些点,估计其发生的变化,以确定 1,3 相互作用是起稳定化还是起去稳定化作用,如 79 所示。在真实的 CH 聚合物中,这种扭曲畸变是很重要的,但它与  $\pi$

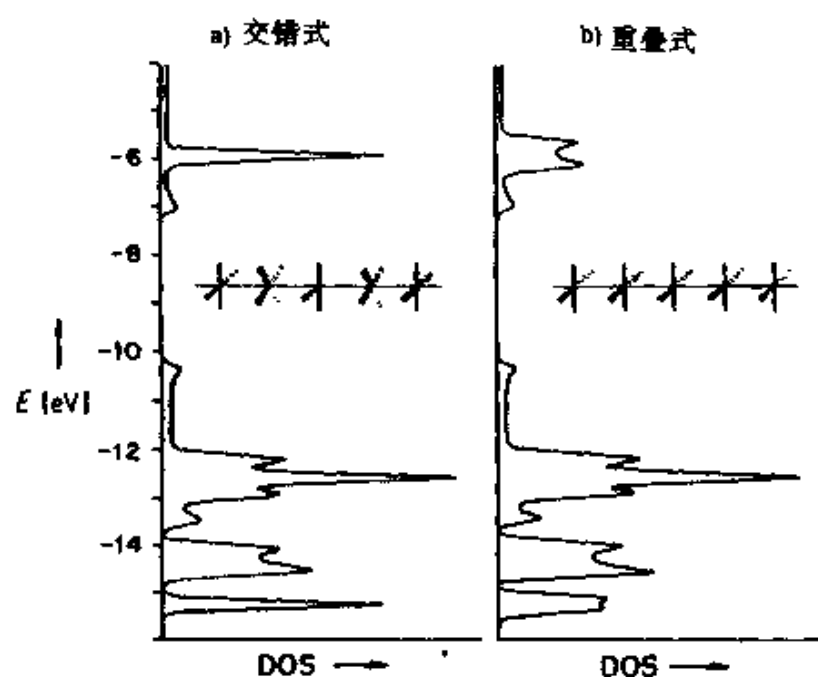
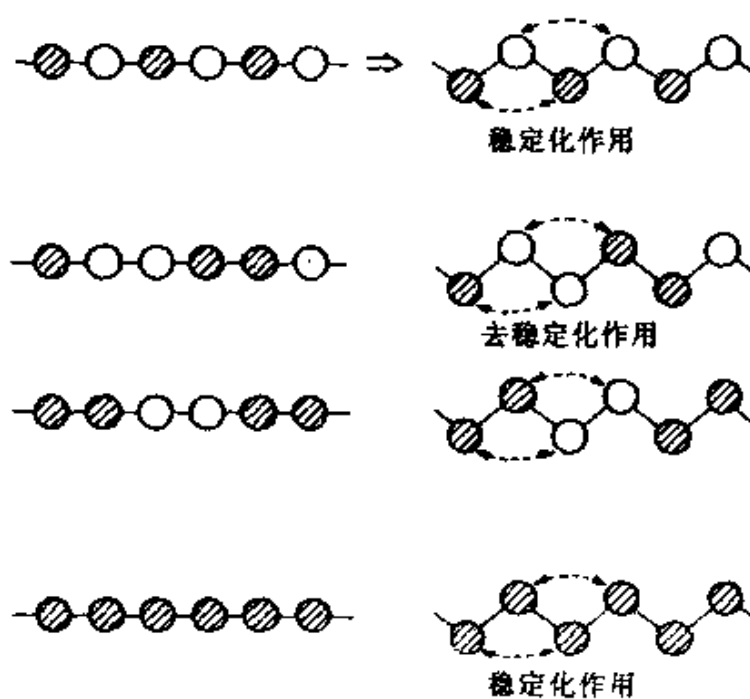


图 36  $\text{PtH}_2$  的交错式(左)和重叠式(右)堆积的 DOS 之间的对比



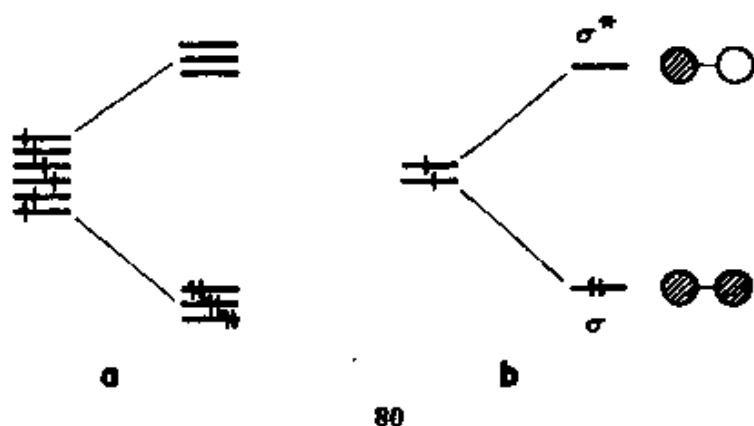
体系没有很大的关系,而是由于张力作用的结果。

然而,多烯还能并且确实产生另外一种畸变,就是双键定域比。Peierls 畸变就是一个非常重要的例子,即固体中的 Jahn-Teller 效应。

## 晶体中的成键

当化学家看到含几个自由基的分子结构及其未成对电子的轨道时,他或她倾向于作出这样的预测,此结构的几何构型将发生变化,其电子会配对,并形成键。这个道理很明显,以至于几乎不说自明,正是这种认识支持着化学家的直觉,即氢原子链将会变成一个氢分子链。

如果将这种直觉转化成分子轨道图象,我们就得到一组正在成键的自由基,80a(这里画出六个)。这一成键过程类似于  $H_2$  的生成,80b,即在每个键的生成过程中,一个能级下降,一个能级升高。两个电子占据较低的成键轨道而被稳定化。



在固体物理中,键的生成问题尚未具有在化学中那样的中心地位。之所以如此,理由很明显,固体物理中最重大的进展都与金属和合金有关,对于这些通常是密堆积或近似密堆积结构的物质,主要是定域的化学观点似乎无能为力。对于其他大量的无机固体材料,考虑键似乎也是无用的。然而,我的观点是,在包括通常所称为的金属、共价和离子固体

中皆存在着成键作用。事实上,在这三种类型的晶体中,那些看起来十分扩展的成键骨架之中实际上存在有明显的重叠。我将采取这种以共价方法为中心的观点来考虑别人认为不存在的那些键。允许我如此莽撞的一个理由是,其它方法(金属键、离子键)已经有了它们的天下,为什么不给共价键方法一个机会呢?第二个理由,如前面提到过的,人们在考虑和谈及晶体中的成键问题时,从理智的角度上来说,将其和分子的化学联系起来是很有价值的。

为了回到关于分子和固体成键问题的讨论,我们采用本节开始所用的简单化学图象。**80**所包含的指导原则是使成键作用最大化。在成键过程中可能存在一些障碍,其中之一可能是电子排斥,另一种可能是立体效应,即两个基团不可能达到彼此成键的距离之内。显然,稳定状态是一种折衷的结果;某些成键作用可能不得不减弱,以使另一些成键作用得到加强。但是,一般来说,体系会发生畸变,以便在基团所处的位置上成键。或者转换成态密度的语言来说,固体中的最大化成键作用与 Fermi 能级处 DOS 的减少,并使成键态移向低能级和反键态移向高能级有关。

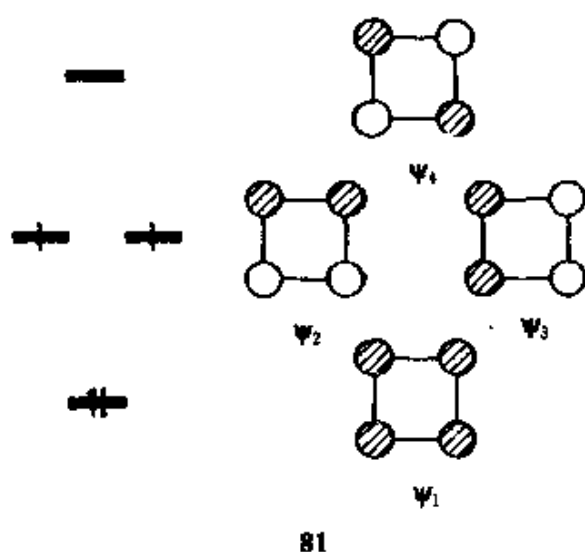
## Peierls 畸变

在固态研究中,一个自然的起点是高对称性——线型链、立方或密堆积的三维晶格。高对称性的理想化结构的轨道是容易得到的,但它们并不对应于最大成键的情况。那些具有最大成键的结构通常是最简单的典型结构的变形,具有较低的对称性。

化学家的经验通常是反过来,从定域结构开始。然而,我们也有一些经验,和固体物理学家考虑问题的方法相适应。这就是 Jahn-Teller 效应<sup>[67]</sup>。用一个简单的例子来说明它是如何起作用的是很值得的。

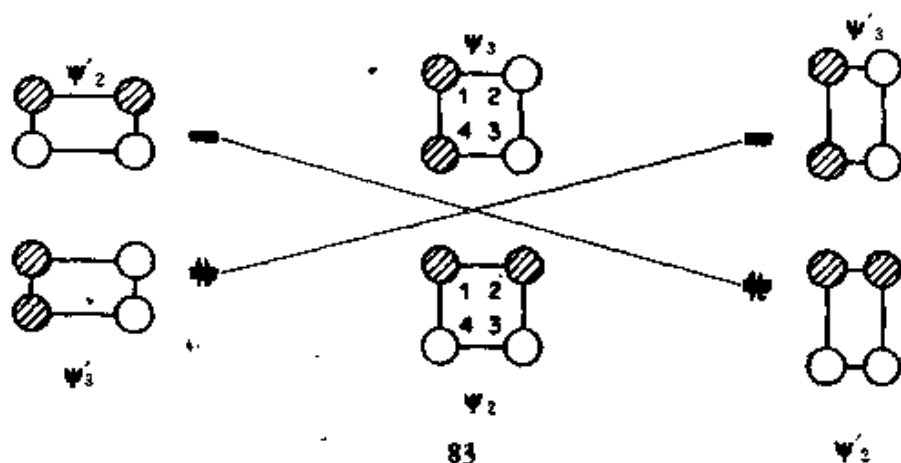
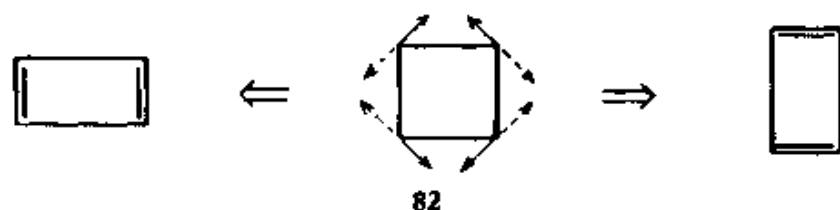
平面四方型的环丁二烯的 Hückel  $\pi$ -分子轨道是大家熟悉的。它的能级是上下各一个,中间为二个,如 **81** 所示。这是一个典型的 Jahn-Teller 效应的情况,即两个电子处在一个简并的轨道上(当然,我们需要考虑由这种占据情况而产生的各种状态,而 Jahn-Teller 定理实际上





仅用于一个状态<sup>[67]</sup>)。Jahn-Teller 定理指出,这种情况使得振动和电子运动之间有很强的相互作用;并指出,必须存在至少一种简正振动方式,它能打破这种简并性并使体系的能量降低(当然,也降低了体系的对称性),该定理甚至能够指出哪种振动方式会起这种作用。

对我们讨论的这种情况,最有效的简正振动方式图示于 82。它使对称性从  $D_{4h}$  降低至  $D_{2h}$ ,用化学的语言来说,使双键定域化。



很容易看出,这种 Jahn-Teller 畸变对轨道产生的影响。在 83 中,  $\psi_2$  是被稳定化的;右边的畸变使在正方形中起成键作用的 1-2, 3-4 相互作用增大;起反键作用的 1-4, 2-3 相互作用减小。对  $\psi_3$  的作用相反

——右边的畸变使之去稳定化。如果按照反相(opposite phase)振动,即 **82** 和 **83** 的左边,  $\Psi_3$  是被稳定化的,而  $\Psi_2$  则是去稳定化的。

这里揭示出 Jahn-Teller 定理的本质:对称性降低的形变消除了轨道的简并性,使一个轨道稳定化,而另一个轨道去稳定化。注意,这与前节中的 **80** 在唯象上是一致的。

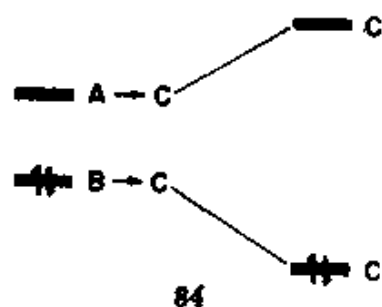
从这种效应取得效益不一定需要真实的简并性。考虑一个非简并的两个能级的体系, **84**, 它属于一个几何构型中含有不同对称性的两个能级(这是标为 A 和 B)的情况。如果一种振动使其对称性降低,以致这两个能级按相同的不可约表示变换,称之为 C, 它们则会相互作用,混合,并彼此相排斥。如果有两个电子,体系将被稳定化。此效应的专业名称为二级 Jahn-Teller 畸变<sup>[67]</sup>。

一级或二级 Jahn-Teller 效应的本质是高对称性的几何构型产生一个真正的或近似的简并态,这种简并态可被一种降低对称性的形变所打破而起稳定化作用。还有一点要注意:只有能级简并性是不够的,还需要有适当的电子数。对于 **83** 中的环丁二烯(或任何四方形构型)情况,在有 3, 4 或 5 个电子时,会被  $D_{2h}$  畸变稳定化;但是,在有 2 或 6 个电子时( $S_4^{2+}$ ),则没有这种作用。

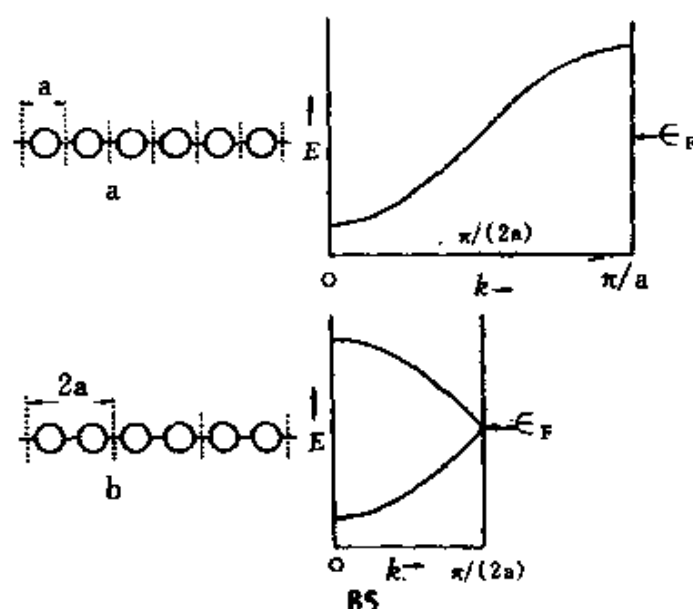
我们可以将这种思想用于固体。对任何部分填充的能带,皆有简并性或近似简并性。这种简并性以前已经讲过,因为在 Brillouin 区内,对任何  $k$  值,皆有  $E(k) = E(-k)$ 。近似简并性是对应于刚好处于特定 Fermi 能级附近的那些  $k$  值。对于任何部分填充的能带,原则上总是存在某种形变会使体系的能量降低。

用专业术语来讲,即部分填充导致电子-声子耦合,刚好在 Fermi 能级处打开一个能隙。这就是 Peierls 畸变<sup>[68]</sup>,即固体中的 Jahn-Teller 效应。

我们来看一下这一效应在氢原子链(或聚乙炔)中是如何起作用的。原始链在一个单胞中有一个轨道, **85a**, 并组合成一个简单的能带。



为进行形变作准备,我们把单胞加倍,85b,其能带是典型的由折叠而成的。Fermi 能级位于能带的半高处。该能带相对于每个轨道可容纳两个电子,然而,对于 H 或 CH,每个轨道只有一个电子。



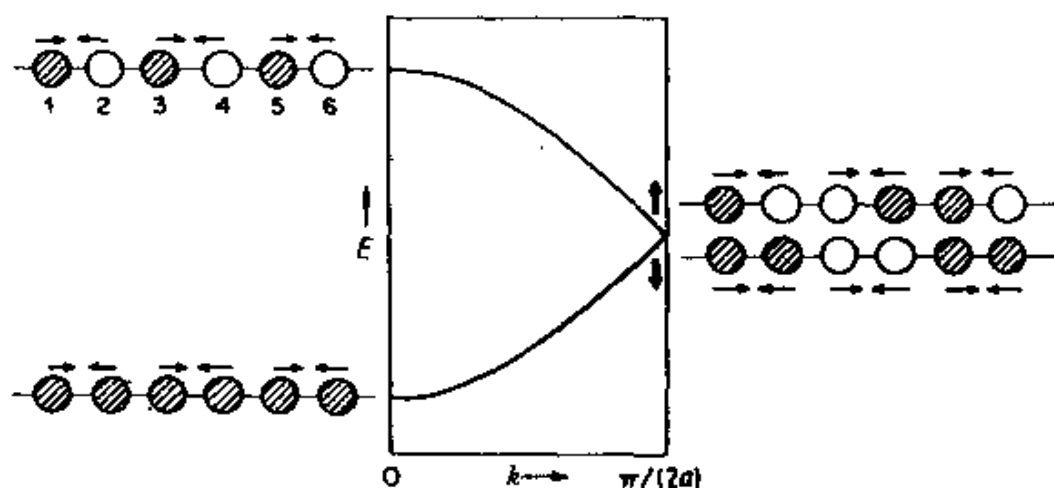
能与电子运动产生最有效耦合的声子或晶格振动模式是对称的反对振动,86。让我们来检验一下,它对能带的底部、中部(Fermi 能级)和顶部有代表性的轨道起什么作用,87。在能带的底部和顶部没有什么影响。因为由于 1-2,3-4,5-6 等等之间的成键作用(反键作用)的增强所得到(失去)的正是 2-3,4-5,6-7 等等成键作用(反键作用)的减弱所失去(得到)的。但是,在能带的中部 Fermi 能级处,其效果是明显的,一个简并能级因畸变而被稳定化,另一个则被去稳定化。注意,这种现象与环丁二烯中发生的情况很相似。

这种作用并不是只发生在 Fermi 能级处,其稳定化作用以次级方式“渗入”Brillouin 区,它的确随  $k$  的增大而减小,这是由于微扰理论作用的结果。这种情况示意地表示在 88 中。对任何 Fermi 能级,体系皆出现一个净的稳定化作用,然而很明显,对半填满的带,稳定化作用最大,而且正是在这个  $\epsilon_F$  处,产生一个带隙。如果用方块图的形式来概括其发生的情况,可以用 89 表示。请注意它与 80 是很相似的。

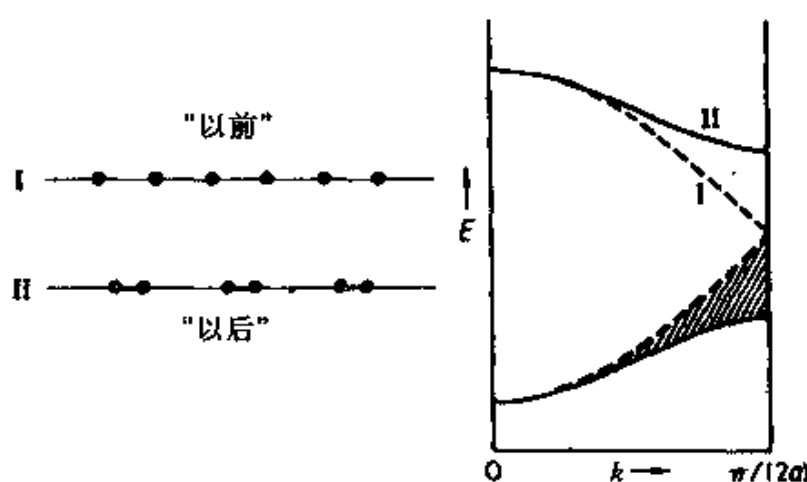
多烯的情况(现在称之为聚乙炔(polyacetylene))特别有趣,若干年



86



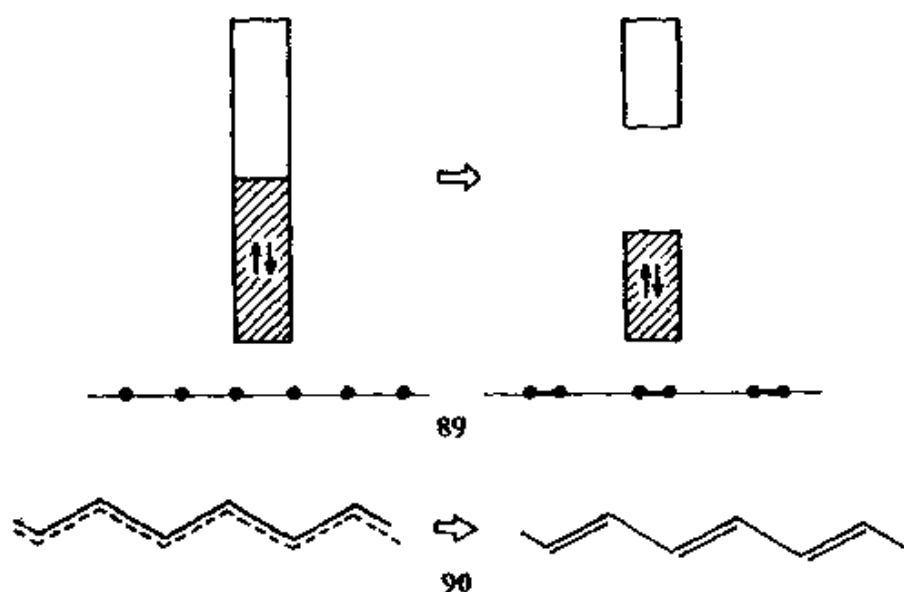
87



88

前它引起了许多争论。无限长的多烯会定域化吗，如 90？后来 Salem 和 Longuet-Higgins 证实它确实会定域化<sup>[69]</sup>。聚乙炔是一个振奋人心的现代研究领域<sup>[70]</sup>，纯的聚乙炔不是导体。当它被掺杂时，89 中所示其较高能带被部分填充电子，或者腾空一部分较低的能带，这样使之变成一个极好的导体。

关于一级、二级和低或高-自旋 Peierls 畸变，有很多奇妙但难懂的内容。想了解这些情况，读者可参考 Whangbo 的非常易懂的评



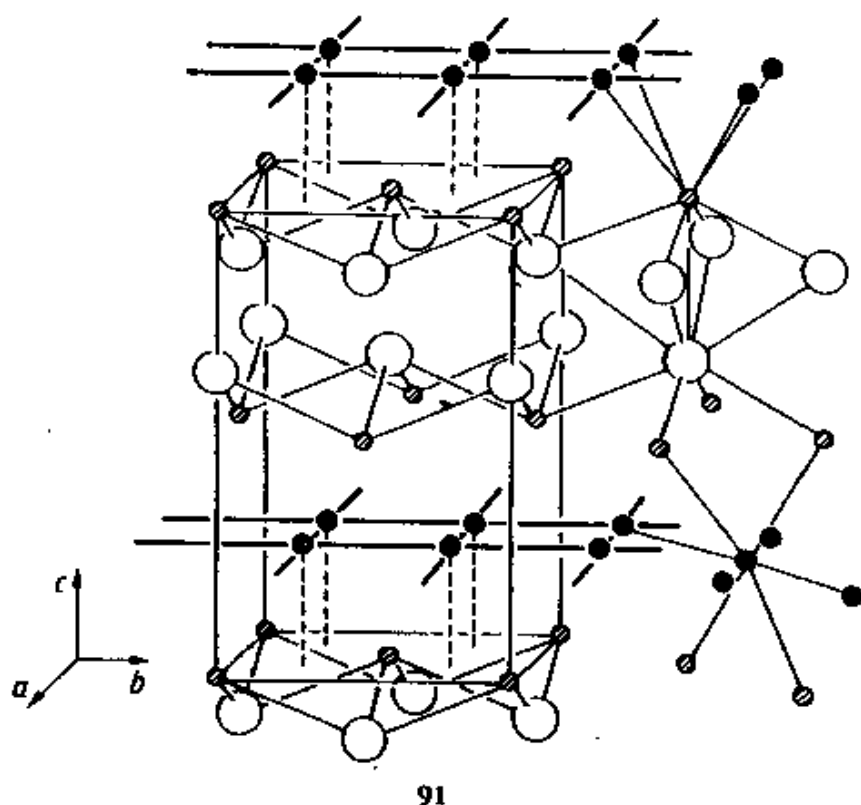
述<sup>[8]</sup>。

一般来说,在决定固体的结构方面,Peierls 畸变起着关键作用。一维成对畸变仅是其起作用的一个例子,现在来讨论较高维数的情形。

$\text{PbFCl}(\text{ZrSiS}, \text{BiOCl}, \text{Co}_2\text{Sb}, \text{Fe}_2\text{As})$  的结构是一种最普通的三元结构<sup>[16,71]</sup>。此处我们称之为 MAB,因为在我们感兴趣的化合物中,第一个元素往往是过渡金属,其它的成分, A 和 B,通常是主族元素。91 是这个结构在某一个方向上的视图,而 92 是在另一个方向上的视图。

在此结构中,我们看到两个相互结合的 M 和 B 原子构成的四方网,它由 A 原子构成的四方网隔开。A 层的原子密度是其它层的两倍。因此有 MAB 的化学计量式。按照 Zintl 观点,最有意思的是由 A 层密度所造成的短的 A-A 间距。对于 Si,其典型数据为  $2.5 \text{ \AA}$ 。这个距离毫无疑问处于某种成键作用的范围之内。而此处不存在短距离的  $\text{B}\cdots\text{B}$ 。

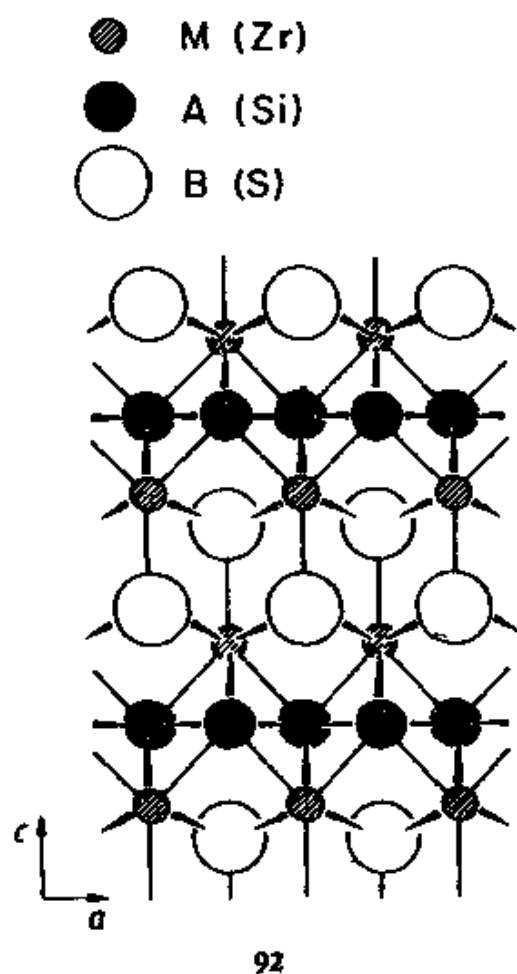
事实上,在此系列中,有些化合物是保持这种结构的,而另些化合物则发生畸变。其原因很容易了解。以  $\text{GdPS}$  为例。如果假定正常氧化态是  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{S}^{2-}$ ,那么在 P 的密堆积网上就要有  $\text{P}^-$  的形式电荷。按照 Zintl 观点, $\text{P}^-$  和 S 类似,因而每个 P 应当形成两个键。实际情况正是如此。 $\text{GdPS}$  的结构示于 93,是按照 Hulliger 等的非常好的表示方法画出



的<sup>[72]</sup>。注意,在这个别致的结构中 P-P 键是顺式的。

从能带结构计算的观点出发,也可以预料到有键的形成和四方网的畸变。**94** 表示的是 GdPS 的定性 DOS 图。之所以能构造出这个图是依据对电负性顺序  $Gd < P < S$  的判断和在未畸变的四方网中存在短距离的  $P \cdots P$  相互作用,但没有  $S \cdots S$  短距离接触这样一些结构信息。如上所述,采用正常氧化态  $Gd^{3+}$  和  $S^{2-}$  时,可以得到  $P^-$ 。这意味着  $P3p$  带被填充了三分之二。因此可以预料, Fermi 能级将落在 DOS 密度高的区域内,如 **94** 所示。在此种情况下应当发生畸变。

实际发生的详细情况另有报导<sup>[16]</sup>。情况很复杂,所观察到的结构仅是可能使母体结构稳定化的几种方式中的一种,此外还有其他一些方式。**95** 表示出 Hulliger 等推测的一些可能方式<sup>[72]</sup>, CeAsS 选择 **95c** 这种结构<sup>[73]</sup>。即使这些畸变方式也并不包括 MAB 类化合物的所有可能的几何结构。其他的形变仍是可能的,其中许多可以根据固体中的二级 Peierls 畸变来解释<sup>[16]</sup>。



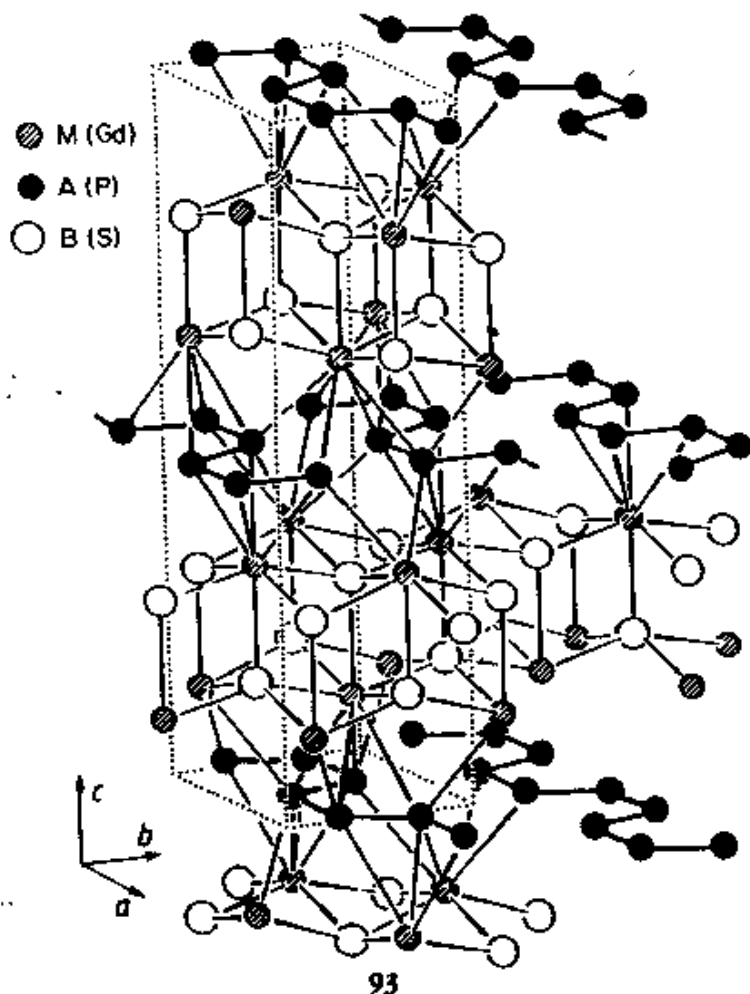
关于三维 Peierls 畸变,正要研究的一个有趣的例子(从某种观点来看)是元素砷和黑磷的实测结构从立方晶格畸变的演变过程。这一工作是由 Burdett 及其同事们作的<sup>[6,74]</sup>。两种结构的常见表示方法示于 96。从中可以很容易地看出它们与简单立方结构 97 之间的关系。

在结构 97 中的每个晶格位置上放置一个 15 族主族元素,其能带结构相应的 DOS 必然具有 98 那样的块型图。每个原子有五个电子,因此,如果  $s$  带被完全充满,将会得到一个半充满的  $p$  带。详细的 DOS 在别处给出<sup>[74]</sup>。此处重要的是,没做计算我们就能知道有一个半满带。该体系是可发生 Peierls 畸变的一个很好的代表。沿  $x$ 、 $y$  和  $z$  方向,将所有原子成对化时,将获得最大的稳

定化作用,如 99 所示。

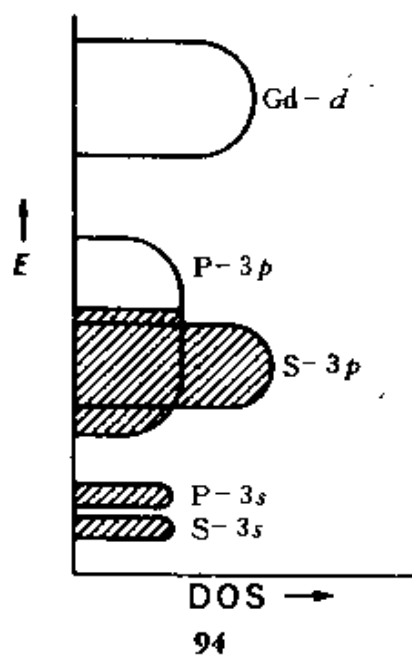
Burdett, McLarnan 和 Haaland<sup>[74a,c]</sup>指出,此种畸变具有不少于 36 种不同的方式。其中两种对应于黑磷和砷,100。此外还会存在其他可能的方式。

Peierls 畸变的一个结果,是在 Fermi 能级处产生一个带隙。在前面的例子中可以看到,这是很典型的。但在有些情况下并非一定如此。在一维情况下,Peierls 畸变总是产生一个带隙。在三维情况下,原子更紧密地连接在一起。有的时候,起稳定化作用的形变会产生一个真正的带隙,即产生绝缘体或半导体。在其他情况下,形变有效地促使了键的生成,因而,使某些态从 Fermi 能级处下降。但是由于是三维结合网,不可能将所有的态都从 Fermi 能级处移走,有一些 DOS 仍留在那里,因此

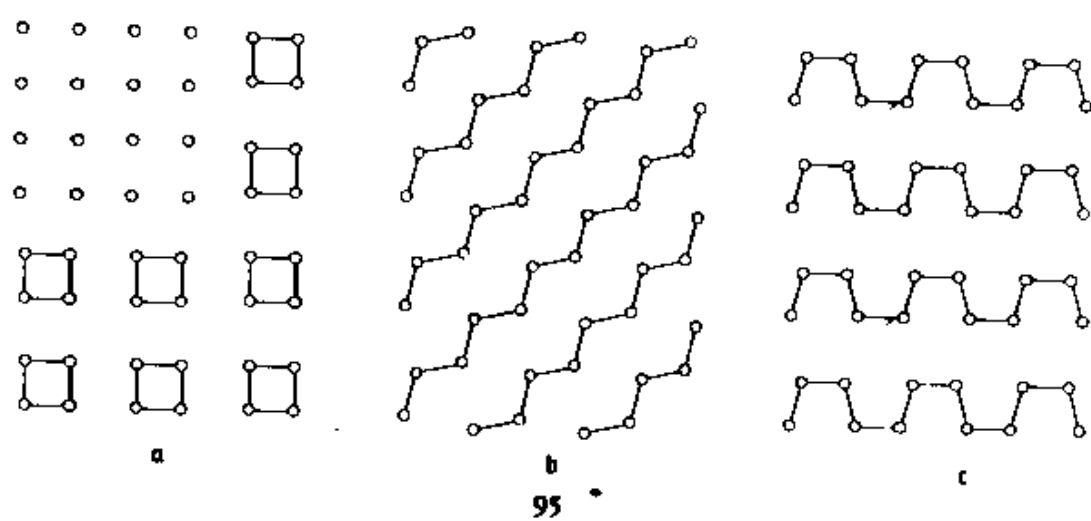


这种材料很可能仍然是导体。

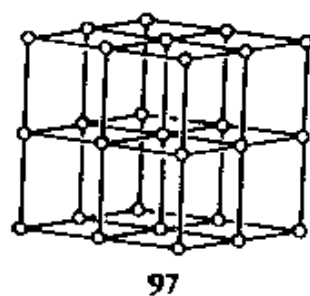
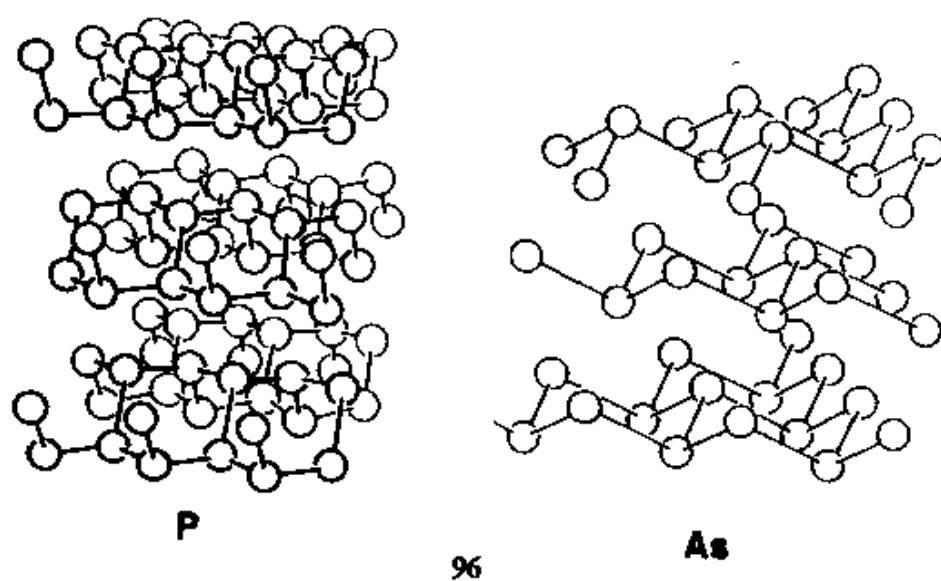
最后一点要讨论的问题与  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  结构有关。读者会注意到：早些时候我们在解决这种常见结构类型中的 P-P 成对问题时，并没有应用 Peierls 畸变理论。如果我们这样做，就得在一定程度上人为地选择这样一种结构，让 P...P 的层间距离较大以致使 P-P 的  $\sigma$  和  $\sigma^*$  DOS 正好出现在 Fermi 能级上。然后，可采用成对畸变，得到实际上所观测到的键。然而，这种方法有些人为的性质。Peierls 畸变是普遍存在的和十分重要的，但不是研究固体中成

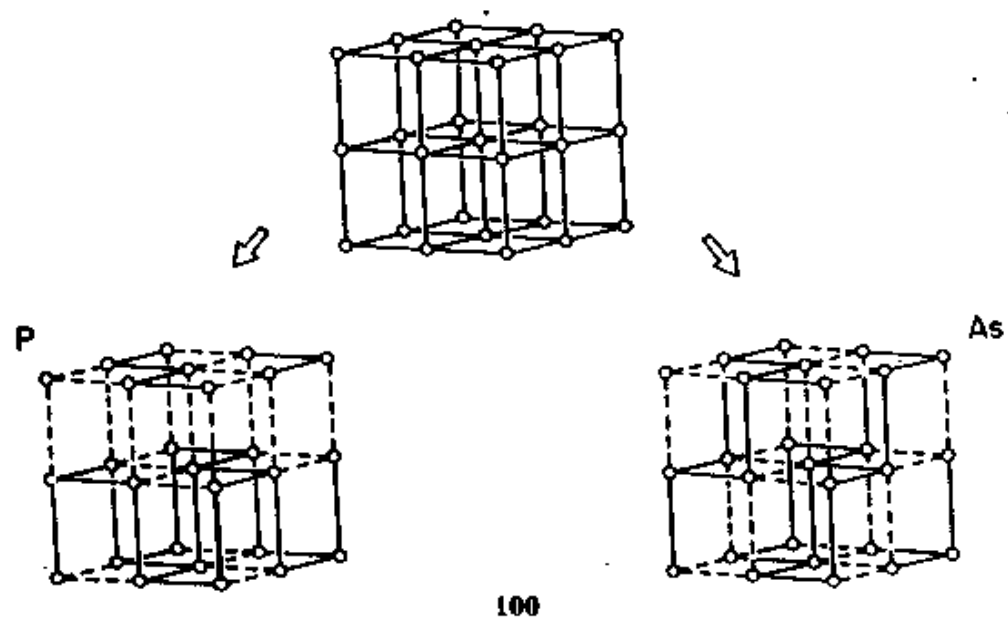
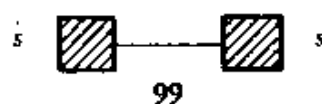
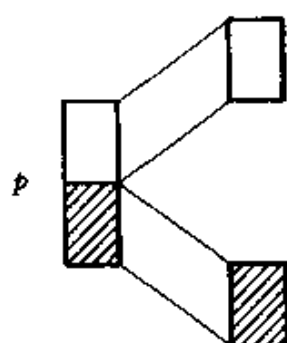
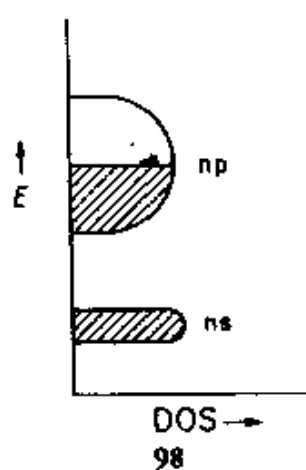






键的唯一方式。



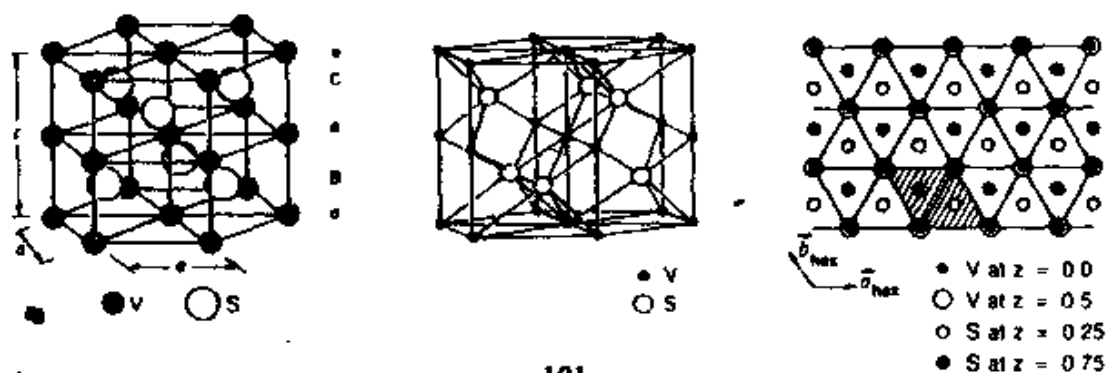


## 三维体系概述

前节讨论的应用清楚地表明,人们在认识二维和三维材料具有丰富的奇妙的几何结构之前,必须,至少是大概地了解它们的能带结构(及其DOS)。我们已经详细讨论过的能带结构大部分是一维和二维的。现在让我们更细致地考察随着维数的增加而出现的情况。

除了画图复杂和讨论 230 个空间群所涉及的群论比较深奥一些之外,三维体系实际上并没有引入什么新内容。立方晶格,面心或体心密堆积结构的  $s, p, d$  能带特别容易构造<sup>[9,40]</sup>。

我们来看一下具有一定复杂性的三维体系,  $\text{NiAs} \rightarrow \text{MnP} \rightarrow \text{NiP}$  的畸变<sup>[75]</sup>。NiAs 的结构是最常见的 AB 结构中的一个,有一百多个已知结构的材料是以这种型式结晶的。101 中以三种不同方法表示的该结构是由金属和非金属原子的六方密堆积层交替组成的。为了具体一些,我们来讨论有代表性的体系 VS。此结构在  $z=0$  有一个钒原子组成的



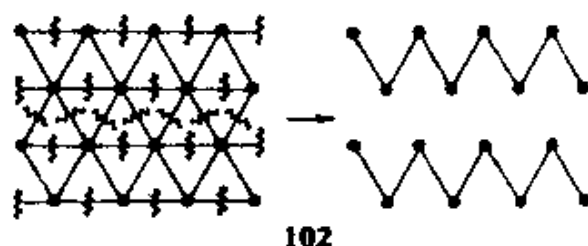
六方层;在  $z=\frac{1}{4}$  有一个硫原子层;然后,在  $z=\frac{1}{2}$  是第二金属原子层,重复  $z=0$  时的第一层;最后,在  $z=\frac{3}{4}$ ,是主族原子的第二层。沿  $c$  方向重复这种排列形式则产生  $\text{AbAcAbAc}$  型式的三维堆积。然而,不应当将其想象成一个层状化合物,而是一个紧密结合的三维排列。V-V 的

轴向间距为  $2.94 \text{ \AA}$ ，在六方网内，V-V 接触距离较长，为  $3.33 \text{ \AA}$  [75]。

从局部配位看，每个硫皆位于钒的三棱柱中心，反过来，钒本身又被六个硫呈八面体形式配位。V-S 距离与配位化合物中典型的配位键长一致。硫原子相互接触，但不存在 S-S 成键。

这是在高温 ( $>550^\circ\text{C}$ ) 下化学计量的 VS 的结构。在室温下，其结构是对称性较低的正交  $\text{MnP}$  结构。在室温下， $\text{VS}_x$  化学计量的微小变化，即  $x$  从 1 变小，也可触发同样的结构转变 [76]。

$\text{MnP}$  结构是对  $\text{NiAs}$  型结构的一个小的但很重要的一个微扰的结果。大多数(但不是全部)移动发生在垂直于六重轴的平面内。每个六方网内的净效果是把网打破而生成锯齿链，如

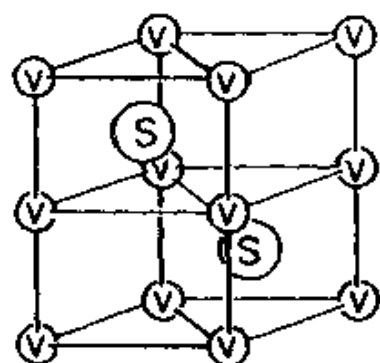


102 所示。链的孤立性被突出地表示出来。102 中所强调的 V-V 短接触从  $3.33 \text{ \AA}$  变为  $2.76 \text{ \AA}$ ，而垂直于平面的 V-V 距离(102 中没有标出)并没有长多少( $2.94 \text{ \AA}$ )。

更进一步的畸变还可以发生。在  $\text{NiP}$  结构中，相对于  $\text{MnP}$  结构，存在的 Ni 和 P 原子链断裂成原子对  $\text{Ni}_2$  和  $\text{P}_2$ 。对于磷化物，实验表明，电子的数目起着调节从一种结构类型转变到另一种的作用。九个或十个价电子有利于  $\text{NiAs}$  结构(对于磷化物)，11—14 个价电子有利于  $\text{MnP}$  结构，而更多的电子数则适合于  $\text{NiP}$  结构；对于砷化物，这一趋势不够明显。

关于这些十分迷人的晶型转变的详细情况另有报导 [75]。很明显，任何关于这个问题的讨论都必须从典型(aristotype)  $\text{NiAs}$  (此处计算的是 VS) 的能带结构开始。此能带结构如图 37 所示。它的确象一把面条，其复杂程度似乎超出了任何人的理解能力。何不放弃去理解它们，而只让计算机去“吐出”这些能带，然后简单地接受它们(或表示怀疑)呢？当然不能，因为这条出路太容易了。其实，我们是能够从此图中认识理解许多东西的。

首先看看一般特征。103 中所示的是六方单胞，含有两个化学式单

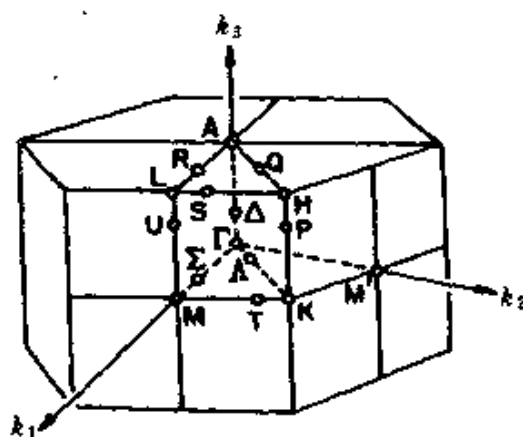


103

元  $V_2S_2$ 。它直接告诉我们,预计应有  $4 \times 2 = 8$  条硫的能带,即六条  $3p$  带和与之分开的两条  $3s$  带。还有  $9 \times 2 = 18$  条钒的能带,其中  $3d$  组的十条能带应当最低。

104 给出 Brillouin 区,其中标出了一些特殊的点。这种标法是有规定的<sup>[9,15]</sup>。当然,此 Brillouin 区是三维的。能带结构(图 37)表示能级沿区内几个方向的变化。数一数能级数目则可以证实有六条低能带(DOS 分解表明它们主要是硫的  $3p$  产生的能带)和钒的十条  $3d$  带。硫的两条  $3s$  带位于图面的能量范围以下。在 Brillouin 区的一些特殊点上具有简并性,所以,在数能带数目时,应选择一般的点。

我们认为此结构是由较简单的成分构成的。可以将其分解成  $V$  和  $S$  的亚晶格以便考察,这就是图 37b 和 c。请注意约在  $-8$  至  $-9\text{eV}$  有比较窄的  $V$  的  $d$  带。在  $V$  的亚晶格中存在金属-金属成键作用,正如  $V$  的  $s, p$  带的宽度所显示的那样。当变成合成的  $VS$  晶格时,  $V$  的  $d$  带也要发生变化。在这种情况下,化学家通常会去注意处于八面体环境下的钒的定域  $t_{2g}-e_g$  分裂特征。



104

对每个构成部分的能带结构都可以做出更详细的解释<sup>[77]</sup>。现在看一下  $S$  的亚晶格在  $\Gamma$  点上的  $3p$  带。单胞包含两个硫原子,在 105 中重新画出其晶格的二维图以突出其中心反演对称性。106-108 是在  $\Gamma$  点上硫的一个二维六方层内  $x, y$  和  $z$  轨道的有代表性的组合。很明显,  $x$  和  $y$  组合是简并的,且  $x, y$  组合应在  $z$  组合之上。——前者是定域的  $\sigma$  反键作用,后者是  $\pi$  成键作用。现在将两层组合起来,层与层之间的( $x,$

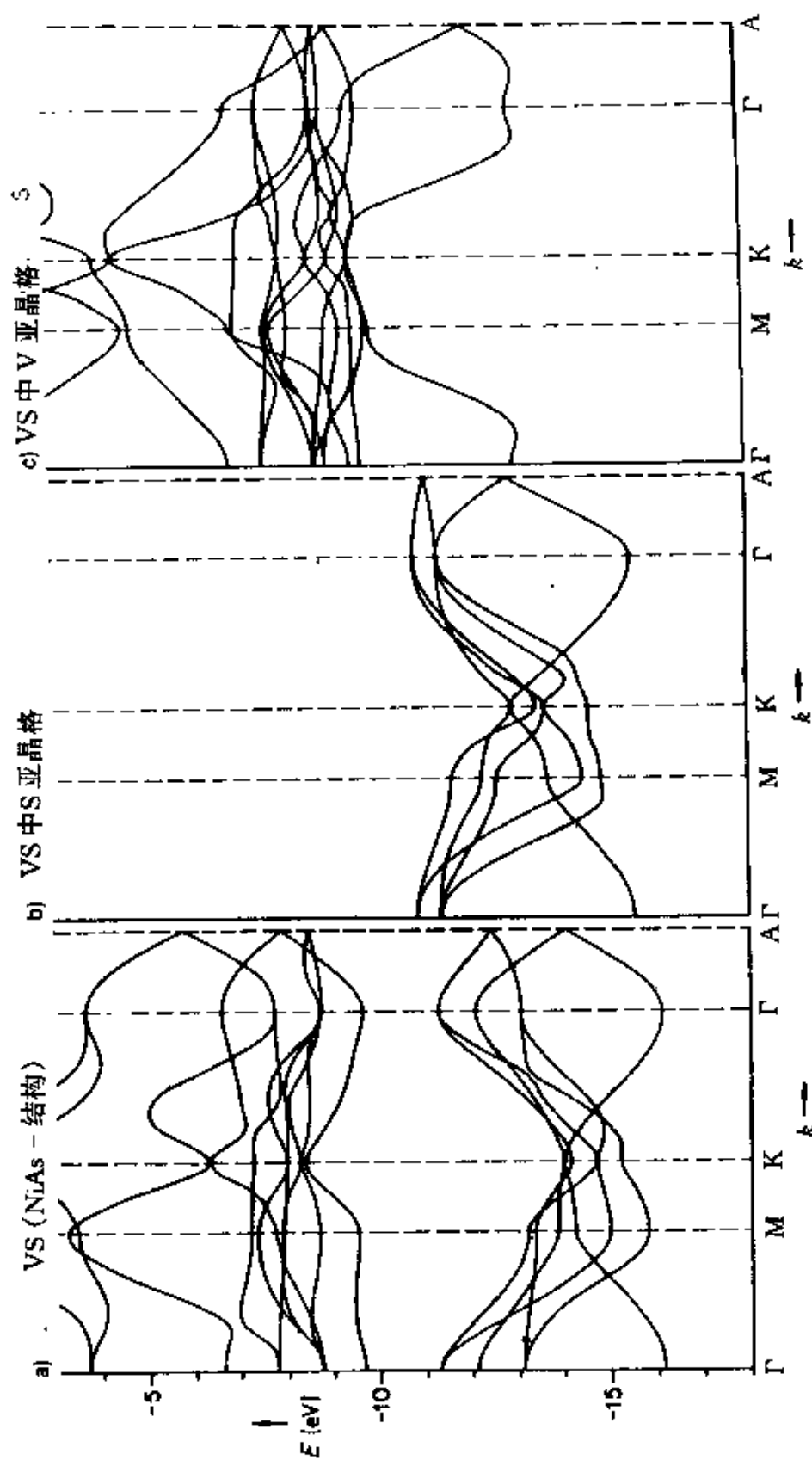
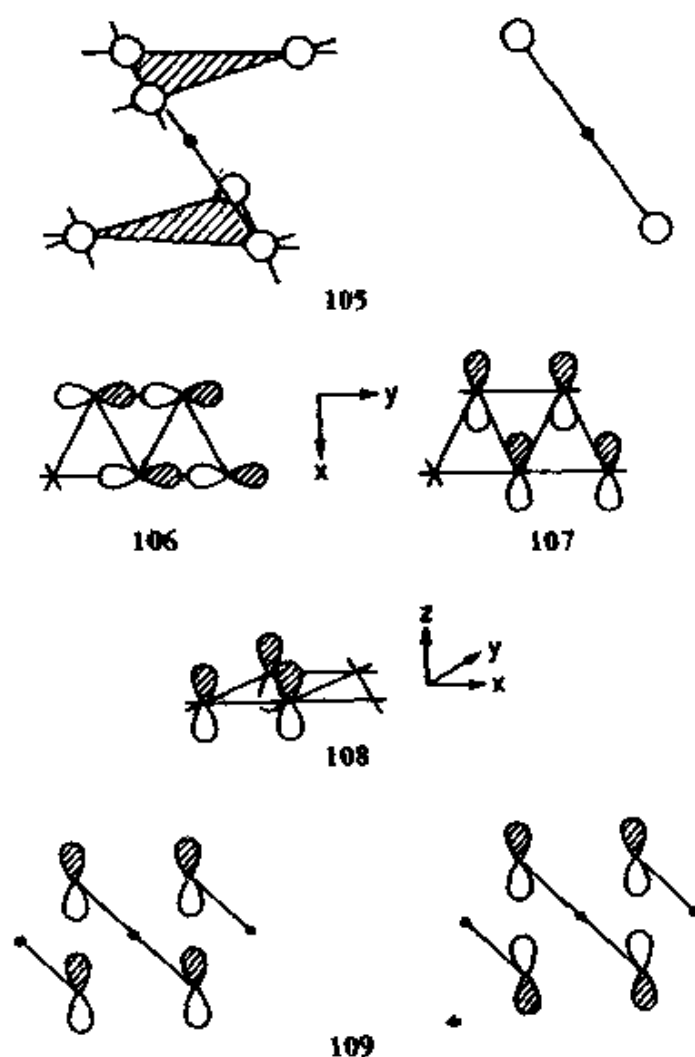


图 37 NiAs 型结构的 VS 的能带结构(左边),中间和右边分别是其 S 和 V 亚晶格的能带结构

y) Bloch 函数的相互作用( $\pi$  重叠)比 z 函数的作用(在  $\Gamma$  点是  $\sigma$  反键, 109)要小。这种定性考虑(x, y 带位于 z 带之上, z 带比 x, y 带有更强的分裂)可从图 37a 和 b 中能带 3-8 的位置排布明显看出来。

只要进行更多的但可能是复杂而令人乏味的工作, 就能解释这些面条图的每个特征。而且, 更加有意义的是能够解释电子数是如何控制  $\text{NiAs} \rightarrow \text{MnP} \rightarrow \text{NiP}$  的转变的。



现在我们再回来讨论一些有关表面的比较简单的问题。

## 表面上轨道相互作用的定性解释

前面几节已经指出,人们可以在研究问题时从能带结构和态密度回到定域化学作用——即电子转移和键的生成。但是,直接去构造定域的表面-吸附质或亚晶格-亚晶格轨道相互作用图似乎仍然是困难的。所有这些轨道都是存在的,但怎样确定它们之间有关的相互作用呢?

就象处理分子体系一样,对称性和微扰理论同样可以使这种正向构造相对简单。第一,在扩展体系中,波矢量  $k$  也是对称性的标记,它将平移群分成不同类型的不可约表示。在分子中,只有属于相同不可约表示的能级才能相互作用。相似地,在固体中也只有  $k$  相同的能级才能相互混合<sup>[9,15]</sup>。

第二,任何相互作用的强度可用与处理分子的相同表达式

$$\Delta E = \frac{|H_{ij}|^2}{E_i^0 - E_j^0}$$

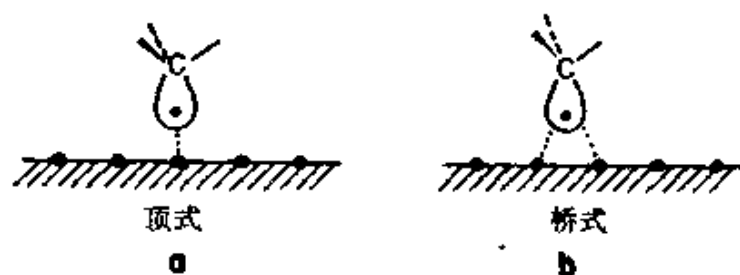
来量度。重叠和能量间隔很重要,可以对它们进行估算<sup>[6,8,11]</sup>。

可以肯定,由于大量能级的存在,会导致一些复杂的结果。所以也许我们不得不说“此能级较有效地(或较少地)和一个能带或它的某一部分相互作用”,而不是说“此能级必定和(或不和)另一个能级相互作用”。让我们用一些例子来说明这个问题。

考虑甲基  $\text{CH}_3$  以顶式和桥式位与一个表面之间的相互作用, 110<sup>[78]</sup>。假定覆盖度很低。主要参与作用的甲基轨道显然是其非成键轨道或自由基轨道  $n$ , 这是从  $\text{CH}_3$  基伸出的一个杂化轨道。它与任何表面轨道皆会有最大的重叠。 $n$  轨道的能量位置可能刚好紧靠在金属  $d$  轨道能带底部的下面。如何分析金属和甲基之间的相互作用呢?

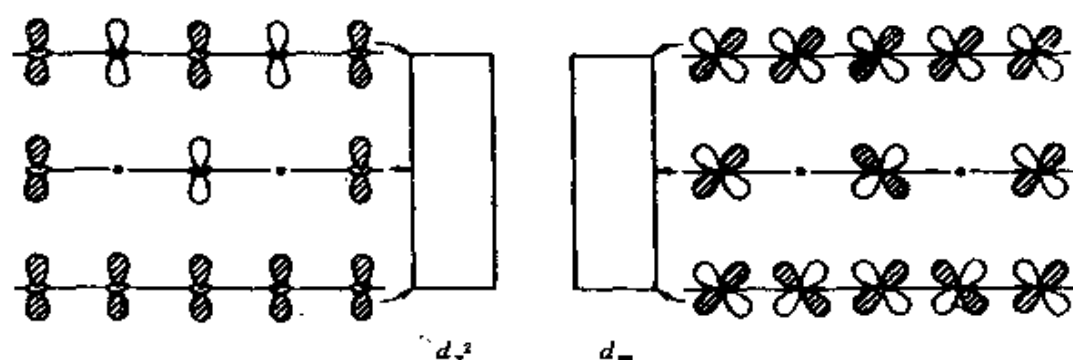
把所研究的问题加以分解并逐个考虑金属的能级是个有效的方法。111 示意地说明  $z^2$  和  $xz$  带中几个有代表性的轨道。在能带底部的轨道是金属与金属成键,中间的是非键,而顶部的是反键。虽然在三维情况下问题无疑会复杂得多,但是,这些一维图象也可相当不错地表示





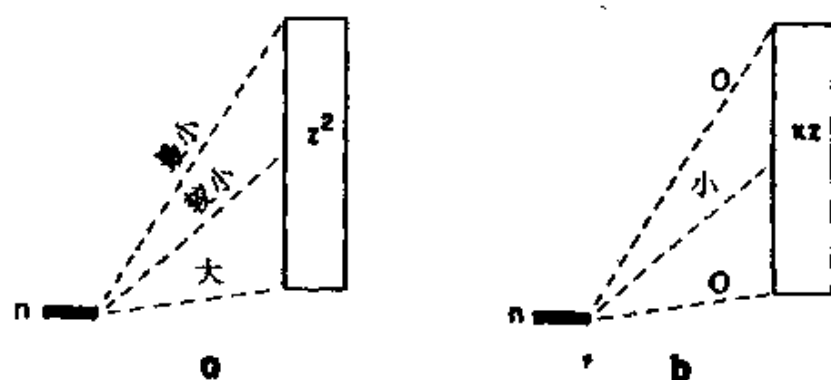
110

出三维情况下出现的特征。



111

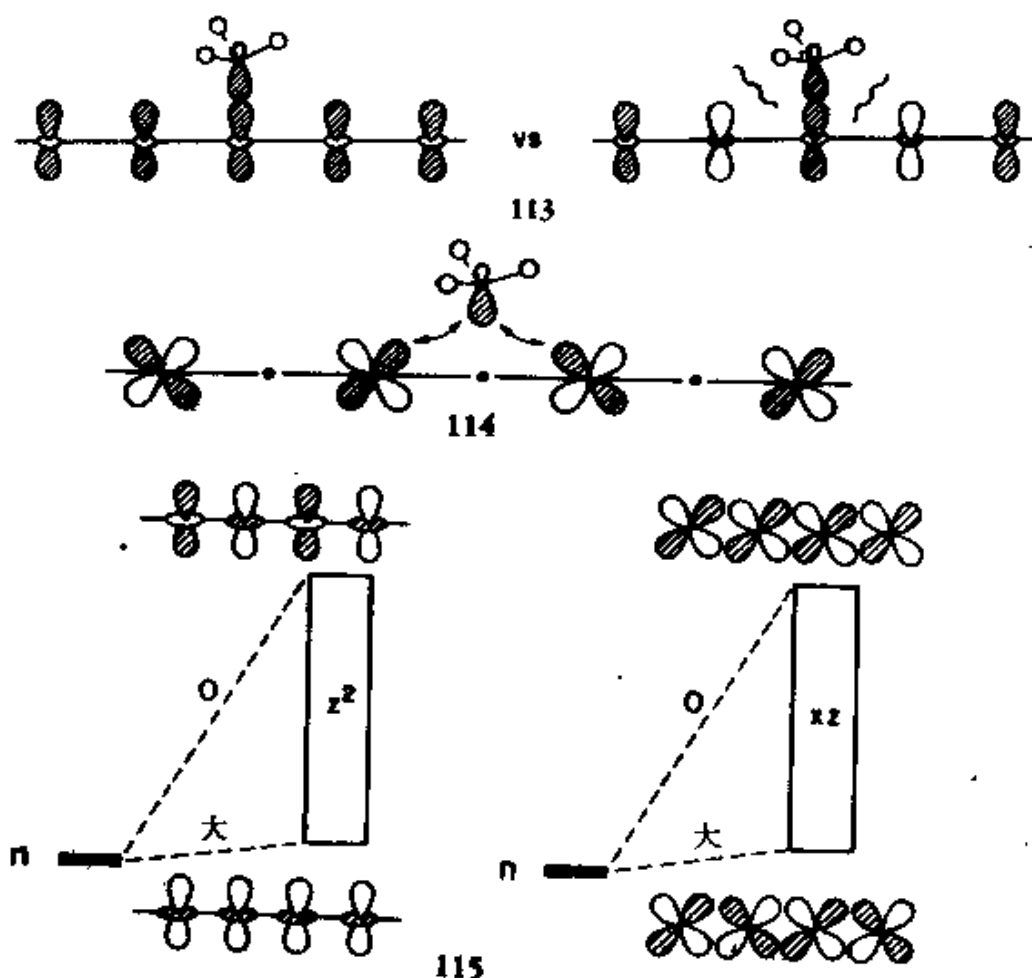
甲基的自由基轨道(实际是一个能带,但对低覆盖度,此能带很窄)与金属的整个  $z^2$  和  $xz$  带相互作用,只有很少的几个由对称性决定的特殊点除外,因为在这些点的重叠为零。但很容易对上述各相互作用排出重叠大小的顺序,在 112 中对顶式位吸附就是这样排出来的。



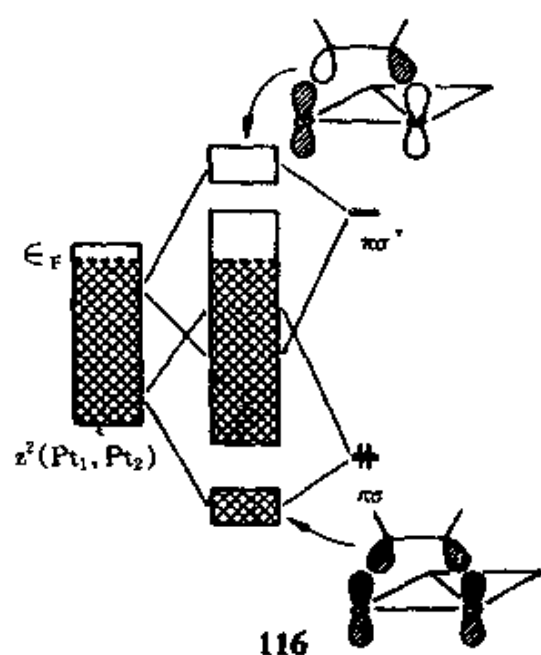
112

$n$  与整个  $z^2$  带上、下部分都相互作用,但它与能带底部的能量匹配更好,相互作用更强,如 113 所示。对于和  $xz$  的相互作用,在能带的顶

部和底部重叠皆为零,其它部分的作用也不会非常有效,如 114。对于 110b 中所示的桥式位吸附,可以估计,其重叠可能接近于 115 所示的情况。这里没有什么难懂的东西。使用微扰理论方法,特别是在划分表面上相互作用时利用  $k$  的作用可追溯到 Grimley<sup>[45]</sup>和 Gadzuk<sup>[44]</sup>的工作,Salem<sup>[47]</sup>也一贯强调这一点。



第二个例子。我们再回到乙炔在 Pt(111)面上的吸附问题,特别是双重位和四重位吸附的几何构型<sup>[29]</sup>。在双重位几何构型中,前面(从 DOS 的分解)我们已经知道,最重要的乙炔轨道是  $\pi_c$  和  $\pi_c^*$ ,它们指向表面。很自然它们主要是与表面的  $z^2$  带相互作用。然而  $\pi_c$  和  $\pi_c^*$  有选择地与该带的不同部位相互作用,特别是那些具有和吸附质相似的节面特征的金属表面轨道,如 116 所示。在所讨论的双重位吸附几何构型中, $\pi_c$  轨道能更好地与表面  $z^2$  带的底部相互作用,而  $\pi_c^*$  则能更好地与该带的顶部相互作用。



请注意,  $z^2$  带的重构作用 (restructuring) 会导致该能带中处于能带底部的一些金属-金属成键能级升高, 同时一部分金属-金属反键能级下降。十分明显, 这是化学吸附时金属-金属成键作用削弱的部分原因。

前面我们已经指出, 四重位化学吸附对于表面成键作用的削弱和向  $\pi^*$  以及  $\pi_c^*$  的电子转移特别有效, 因此, 也会削弱 C-C 成键作用。相应的相互作用已画于 61

之中。注意, 这种作用主要来自  $\pi^*$  与  $xz$  带顶部的重叠。两个形式上的空轨道发生强相互作用, 使之成键成分 (在金属和分子内部是反键的) 被填充。

总之, 采用前线轨道理论, 即单电子微扰理论的方法对表面进行分析是可行的。

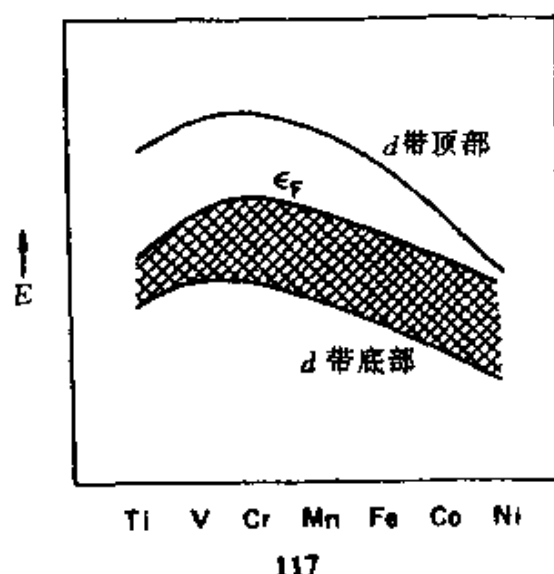
## Fermi 能级问题

人们的最终目的是想了解金属表面的催化反应性能。从实验上我们已经知道反应性能以特定方式与金属有关, 与金属所暴露的表面有关, 与表面杂质或共吸附物有关, 与缺陷和表面的覆盖度有关。在解释表面反应性能的这些决定因素方面, 理论还落后得相当远, 但人们已开始理解某些现象。Fermi 能级的作用就是其中之一。

对所有的过渡金属系列, 其 Fermi 能级皆落在  $d$  带内——如果在  $(n)d$  和  $(n+1)s$  能级中总共有  $x$  个电子, 那么, 任何金属的组态或有效价态差不多都是  $d^{x-1}s^1$ 。在过渡金属系列中, 随着向右移动,  $d$  带填充的电子增加。但是, Fermi 能级的位置又如何呢?

实际的情况表示在 117 中 (重复 48), 也许这是金属物理的一个最

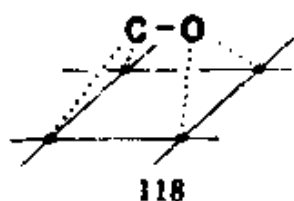
重要的图。如果读者想了解有关能带结构的详细讨论,可以查阅 O. K. Anderson 的权威性著作<sup>[40]</sup>。粗略地说,出现的情况是,沿过渡金属系列向右移时, $d$  带的重心下降。这是由于对一个  $d$  电子来说,其它  $d$  电子不能将其原子核有效地屏蔽起来所造成的。单个  $d$  电子电离势的大小随着右移而增加。随着右移,轨道也会变得更收缩,从而导致能带发散较小。同时,能带的填充增加。能带重心的位置与填充竞争,前者取胜。因此,在过渡金属系列的右边 Fermi 能级下降。在此系列的中间,情况略为复杂一些<sup>[40]</sup>。



我们来看一下这种趋势对两种化学反应所产生的影响。一个是已经充分研究过的反应,即 CO 的解离型化学吸附,另一个反应,我们了解得较少,但无疑非常重要,因为在 Fischer-Tropsch 催化中一定会发生这个反应。它是两个烷基在表面上偶联生成烷烃的反应。

一般来说,靠前和中间的过渡金属使一氧化碳断裂;而靠后的过渡金属则与 CO 以分子形式相结合<sup>[79]</sup>。CO 是怎样被打断的,详细情况还无法从实验上得到。但显然在断键过程中的某一时刻,CO 分子的氧端必然与金属原子发生作用,尽管表面上常见的配位方式是通过碳原子,就象在分子络合物中那样。在研究 CO 解离途径问题上,最近的发现表明,它在某些表面上是“躺着”的,118,这一点引起大家的兴趣<sup>[80]</sup>。也许这种几何构型的确存在于双原子分子分裂为化学吸附原子的过程,关于 CO 的成键与分解就会有很好理论模型<sup>[81]</sup>。

顺便提一下,对于 118,以及其他一些在分子络合物中不存在的表面结合方式的发现说明,无机和有机金属化学家阅读有关表面的文献,不应该仅仅是为了找一些参考资料来充实那些资助费的申请书。当然,表面-原子簇这种模型是个可供选择的两种途径,采用已知的小分子与



无机分子结合作为范例,进行模拟,至今已广泛地用于表面研究,并为其提供了大量信息(或支持某些推测)。但是目前表面结构的研究方法越来越好,而且不断出现全新的表面结合模型。在这种情况下,我们是否能够从 118 那样的结构中得到启发而设计出类似的分子络合物呢?

现在我们回到金属表面对 CO 离解的影响这个问题,可以考察这个分子的化学吸附,其中 C 的一端成键,来看一下是否能发现什么线索。表 4 表明,从 CO  $5\sigma$  和  $2\pi^*$  的布居可以看出 CO 在几种不同表面上成键的某种迹象<sup>[27]</sup>。

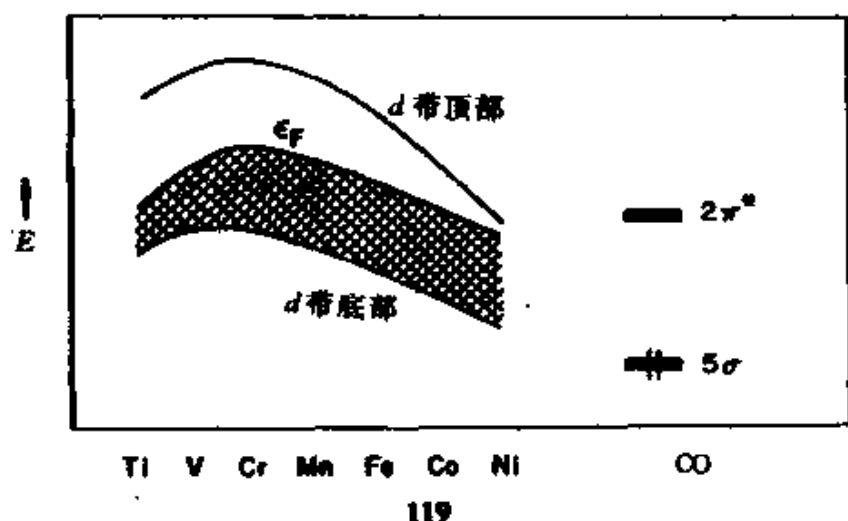
表 4 化学吸附在第一系列过渡金属表面上的 CO  
的某些轨道布居<sup>[27]</sup>

	分子片轨道中的电子密度					
	Ti(0001)	Cr(110)	Fe(110)	Co(0001)	Ni(100)	Ni(111)
$5\sigma$	1.73	1.67	1.62	1.60	1.60	1.59
$2\pi^*$	1.61	0.74	0.54	0.43	0.39	0.40

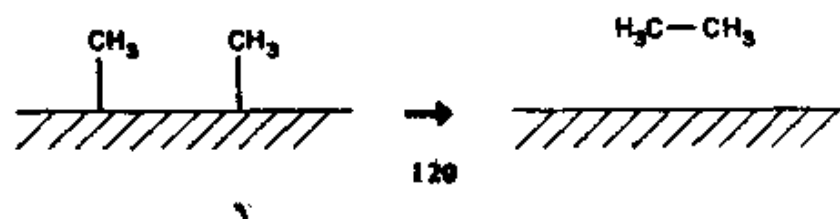
$5\sigma$  的布居几乎是常数,随着金属从右向中间移动,它缓慢增加。然而, $2\pi^*$  的布居却升高很快,移至 Ti 时,CO 键已所剩无几。如果从动态上考虑作进一步的几何构型变化,使 CO 伸长,向表面倾斜,等等,那么人们肯定会看到,在过渡金属系列左边的金属表面上,CO 发生解离。

产生这些键合作用趋势的原因是很清楚的。在 119 中,将金属  $d$  带与 CO  $5\sigma$  和  $2\pi^*$  的位置都放在同一张图上。随着向左移动,金属与  $5\sigma$  的相互作用会越来越弱,而金属对  $2\pi^*$  则有明显的作用。在系列右边,相互作用是化学吸附所要求的,但此时  $2\pi^*$  处于  $d$  带的上面,在过渡系列的中间和左边,Fermi 能级升至  $2\pi^*$  之上。 $2\pi^*$  相互作用越强,它被占据的程度就越大。这就是 CO 开始发生解离的内在因素<sup>[27]</sup>。

我们研究的第二种情况是一个特殊的反应。这个反应在一氧化碳多相催化剂上进行的还原奇聚反应(即 Fischer-Tropsch 合成)中,可能是重要的。此反应很复杂,曾提出许多反应机理。其中一个机理,我

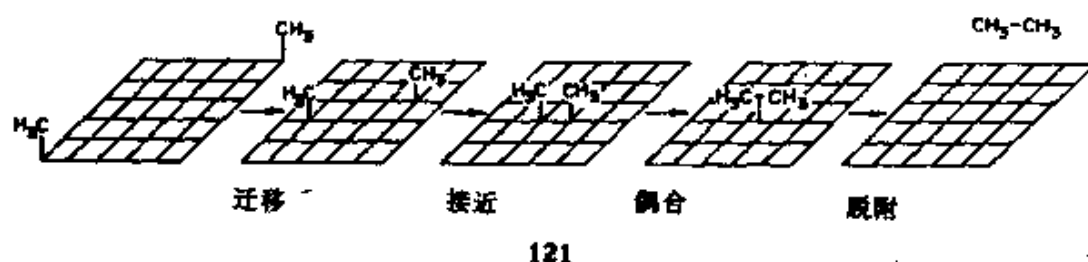


认为有可能,即碳化物/亚甲基机理<sup>[82]</sup>。它由这样的反应顺序组成,首先CO和H<sub>2</sub>解离,然后对碳加氢,在表面上生成甲基、亚甲基(methylene)和次甲基(methyne),然后由它们结合成各种链,最后以还原消去终止。我想讨论的就是诸多终止步骤中的一种,即典型的两个被吸附的甲基经偶联生成乙烷的过程,120<sup>[78]</sup>。



画出120图很容易,但是它隐含着各种奇妙的过程,剖析这些过程的图解表示在121中。首先,对一个给定的表面和覆盖度,有一个被甲基优先选择的位置,也许它是在几个位置之间平衡的位置上。第二,这些甲基必须在表面上进行迁移,以便相互靠近。可能中间存在一个势垒(称之为“迁移能”)。第三,一个甲基光靠近另一个甲基附近的区域可能还不够,它可能必须有效地接触,譬如说在相邻金属原子的顶上。这可能要耗费能量,因为这样会产生局部的高覆盖度,而如此之高的覆盖度通常是达不到的。可以称这种作用为立体效应,不过让我们称之为“接近能”(proximity energy)。第四,一旦组分移动到位,就会生成真正的碳-碳键,这里存在一个活化能,我们称之为“偶合势垒”(coupling barrier)。第五,还可能有一种能量使产物分子结合在表面上。对于乙烷,这

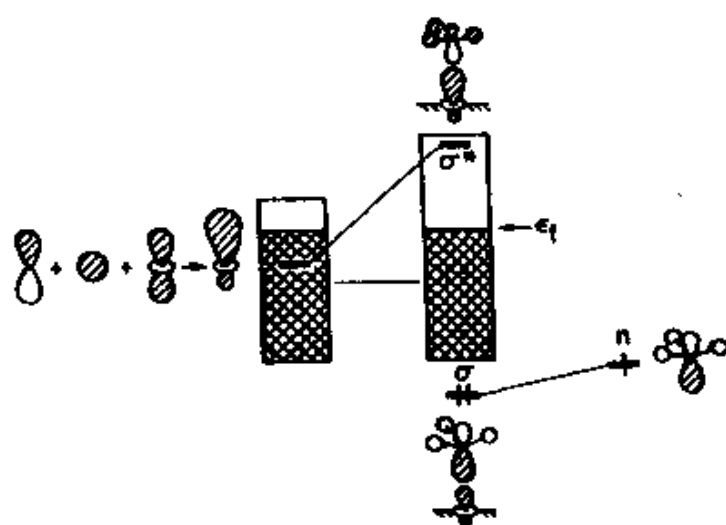
种能量可能不重要,但对于其它分子,就可能相当重要<sup>[83a]</sup>。按这种方式剖析反应是人为的,在真实情况中,它们是同时发生的。然而,尽管只是对真实过程的非常粗略的近似(而且这里我们是以静态能表面考虑问题的;甚至还没有考虑其动力学,以允许分子在表面上移动),我们还是可以认为阻碍耦合的势垒分为若干部分:迁移能+接近能+耦合能+解吸能。



为了更加具体,我们选择三种密堆积表面:Ti(0001),Cr(110)和Co(0001)。我们做的计算是对三层厚的片,初始表面覆盖度为三分之一的体系。考虑的三种结合位是顶式或单重位吸附,122,桥式或双重位吸附,123,和帽式或三重位吸附,124。每种金属都优先选择顶式位吸附,122<sup>[78]</sup>。

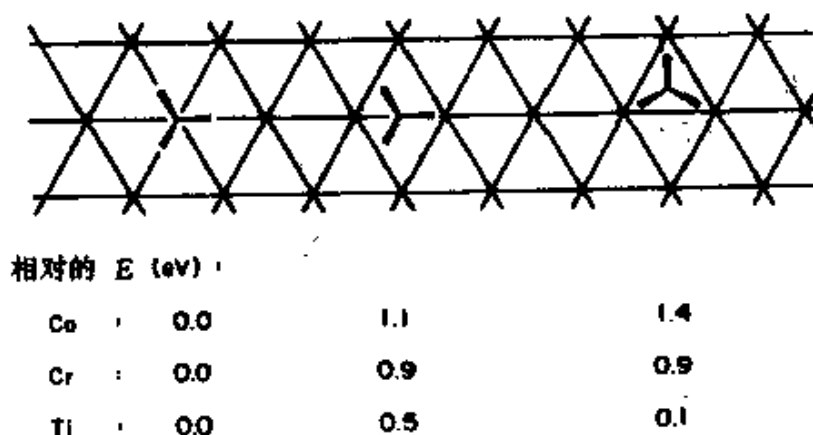


总的结合能是Ti大于Cr,Cr大于Co。125是CH<sub>3</sub>化学吸附的相互作用图。CH<sub>3</sub>的一个前线轨道,即主要含碳原子贡献的自由基轨道,沿其主瓣伸出的方向和金属的s和z<sup>2</sup>相互作用,它与CO的5σ非常相似。一些z<sup>2</sup>态被推至Fermi能级之上,这只是成键作用的一个因素。另外一个因素是电子转移。我们是从中性表面和中性甲基开始的。但是,一个甲基瓣具有容纳两个电子的空间,在与表面作用的过程中,它被金属的电子占据。因此又提供了附加的结合能。而且,对于过渡金属系列左边的金属,由于Fermi能级升高,这种“离子性”成分对Ti比对Co要有更多的贡献<sup>[78]</sup>。



125

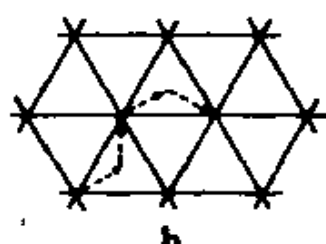
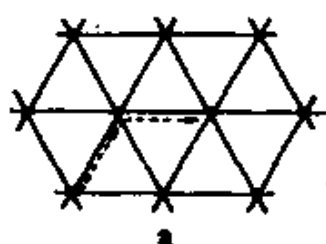
在某种意义上,单个配体的这些结合能与确定的两个配体在不同表面上的相对偶合速率大小是无关的。但是,这些结合能却显示出对 Fermi 能级的影响。对甲基偶合过程,第一步是考察孤立基团的迁移势垒,如 126 所示。在每一种情况下,相对能量的零点是最稳定的顶式位吸附几何构型



126

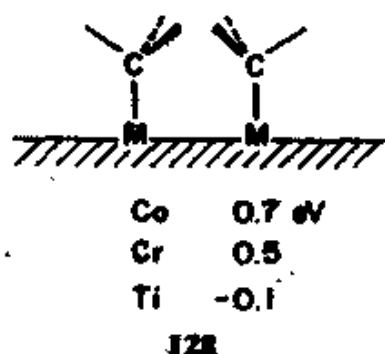
126 的含义是,Co 所优先选择的迁移路线是经过桥式位过渡态,127a, Ti 经过帽式位或空心位(hollow sites),127b, 而 Cr 则是在二者之间进行竞争。对计算势垒的大小所进行的解释,读者可以参考我们完整的论文<sup>[78]</sup>。人们能否设计一种实验来探测所选择的这些迁移路线?  $\text{CH}_3$  终于在一些表面上被观测到,但它只代表一种不太常见的表面物种<sup>[54]</sup>。





127

如果将两个甲基放在相邻金属的顶式位, 我们就会看到  $\text{CH}_3$  的被占有态发生分裂。这是一种典型的两轨道四电子相互作用, 即立体效应在单电子计算中的体现。如果将这些相互趋近的结构中每个甲基的结合能与低覆盖度时孤立甲基的结合能相对比, 我们就得到 128 中计算出的接近能。去稳定化作用随  $d$  电子数的增加而增加, 因为一些被占  $d$  能级含有  $\text{CH}_3$  孤对电子的贡献。



当两个  $\text{CH}_3$  基真正进行偶合时, 会出现什么情况? 反应首先从几乎被充满, 也就是说, 几乎可用  $\text{CH}_3$  来描述两个  $\text{CH}_3$  的孤对电子开始。和通常一样, 要生成一个新的  $\text{C}-\text{C}$   $\sigma$  键, 我们必须考虑其  $\sigma$  和  $\sigma^*$  的组合,  $n_1 \pm n_2$ 。二者开始都是被填充的, 但随着  $\text{C}-\text{C}$  键的生成,  $\sigma^*$  组合会被推向上边, 最终将电子腾空而转移到金属  $d$  带。

DOS 和 COOP 曲线的实际变化过程可使人们紧密地跟踪这个过程。例如, 图 38 表示出甲基的  $n$  轨道, 即自由基瓣, 在沿假设的偶合反应坐标变化时对总 DOS 的贡献。注意, 在此过程中双峰结构逐步形成。COOP 曲线表明, 较低的峰是  $\text{C}-\text{C}$  成键, 较上面的一个峰是  $\text{C}-\text{C}$  反键。它们是在乙烷生成过程中, 乙烷的  $\sigma$  键和  $\sigma^*$  键。

沿反应途径, 体系的总能量增加, 因为  $n_1 - n_2$  反键程度越来越大。在 Fermi 能级处, 总能量有一个转折点。在此之上  $\sigma^* = n_1 - n_2$  被腾空, 总能量随  $\sigma = n_1 + n_2$  而下降。转折点取决于 Fermi 能级的位置。因此, 可以预料, Ti 的偶合活化能大于 Cr 的, Cr 的又大于 Co 的。正如上面指出的那样, 这是因为, 对于靠前的过渡金属, 尽管  $d$  电子数较少, 但 Fermi 能级较高。熟悉有机金属化学中还原消去反应的读者会注意到这与金

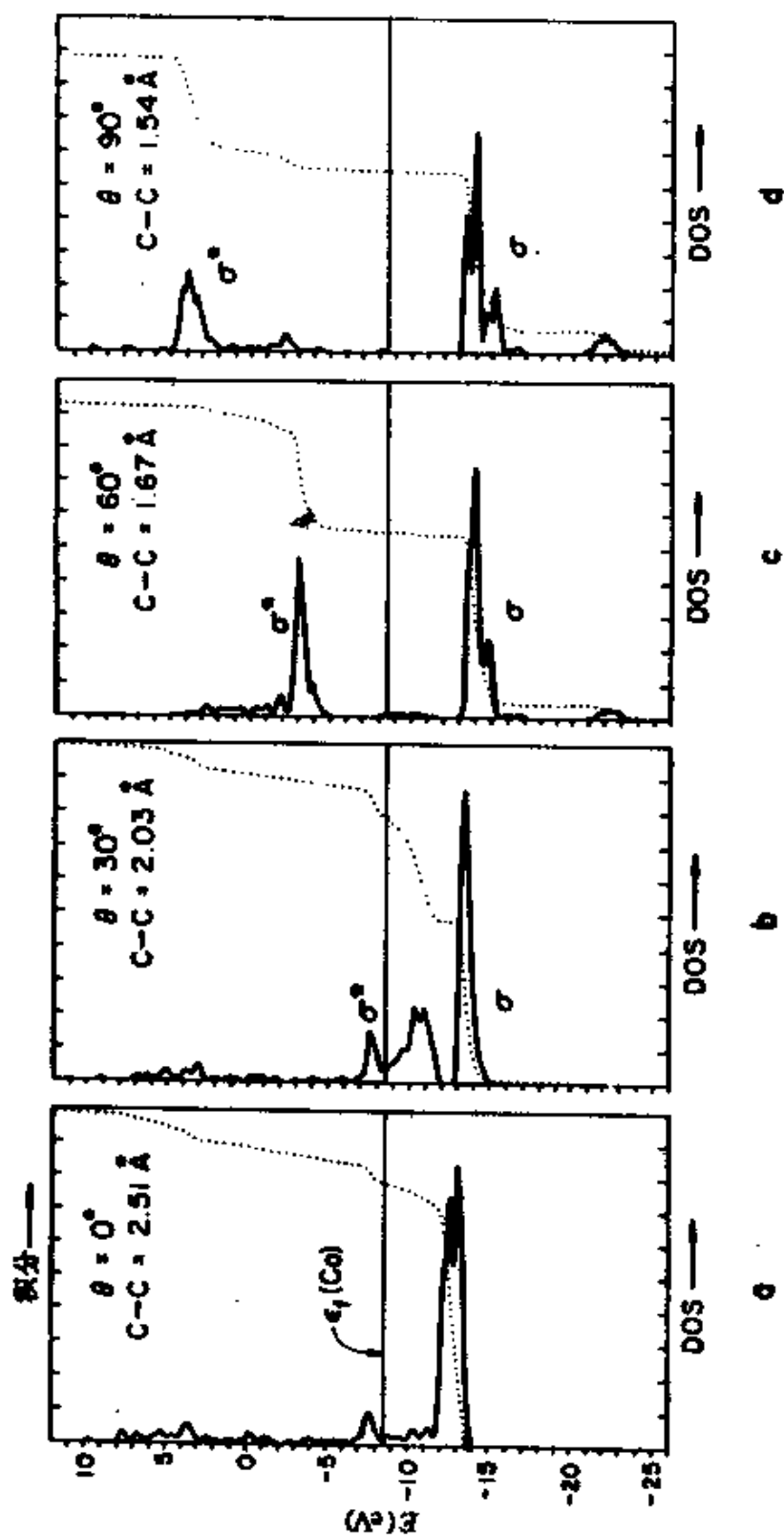


图 38 甲基孤对电子对 CH<sub>3</sub> 化学吸附的 Co(0001) 表面上的 DOS 的贡献随两个甲基偶合成乙烷过程的变化。图的上  
方给出  $\theta$  的定义。注意对应于乙烷中 C-C 键的  $\sigma$  和  $\sigma^*$  的两个峰的变化

属有机中的消去反应是基本相似的<sup>[58,83b]</sup>。这里我们再次提到我们的解释与 Mango 以及 Schachtschneider 关于配位金属原子对有机反应的作用的定性概念之间的关系<sup>[57]</sup>。

在决定金属表面上的结合作用和反应性能上, Fermi 能级的位置和位于该能级的态的性质显然是重要因素。这一观点并非来源于此项工作,而是早已被明确讨论过并多次载入文献<sup>[56b,83c]</sup>。我特别要强调而引起注意的是关于这个特别有兴趣的问题的讨论,即化学吸附如何影响 Fermi 能级处的局部 DOS<sup>[83d]</sup>。

## 另一种方法论及其他人的贡献

对于固态和表面科学,已有许多理论贡献<sup>[84]</sup>。这些理论贡献来自物理学家和化学家,涉及从半经验的分子轨道(MO)计算到现代的 Hartree-Fock 自洽场加组态相互作用(CI)计算以及先进的密度泛函(density-functional)法。对于表面,有的人采用原子和原子簇模型,另一些人采用扩展片或膜模型(extended slab or film models)。我不会去讨论所有这些理论贡献,甚至不去讨论那些与我们所谈的体系有关的模型,因为(1)此书不是对理论方法进行详尽评述的著作,(2)我也手懒,(3)在这个领域,关于所用理论方法的正确性充满着相互矛盾的各种主张。当然,在现实(不是理想)中,所有的科学领域里都很自然地存在着这种情况。但是,在理论领域中,这个问题表现得特别突出,因为理论家很少与真实的材料对象接触,而主要是处理那些抽象的,近乎神秘的问题。这是在对某些必要的和深入的问题,诸如“为什么”和“怎么样”所作回答的固有本性。总的来说,我不能肯定是否能够回答哪个方法好。我也没有勇气去尝试。

现有的大多数理论方法只是在解已知复杂体系的波动方程时给出较好的途径,而不一定能引出更多的化学和物理解释。有一个例外,就是 Lundqvist, Nørskov, Lang 及其同事们提出并发展的关于化学吸附的思想体系<sup>[85]</sup>。这是一种具有丰富物理意义的方法论。由于这个原因,也由于它提供了一种不同的认识化学吸附势垒的方式,我想在此特别

讲一讲这个方法。

同许多密度泛函法的作法一样,该方法把焦点集中在电子密度的关键作用上。用 Kohn-Sham 法<sup>[86]</sup>自洽地解 Schrödinger 方程。最初处理的是一个糊状体-吸附原子(jellium-atom)模型。这个模型缺少微观描述,乍一看似乎不太象一个化学体系。但是,在这样一种有效介质理论(effective medium theory)中有许多物理学特性,随着时间的推移,表面上原子的详细情况被比较精确地模拟出来。

此方法所提供信息的一个例子示于图 39,它是 Mg(0001)面上  $H_2$  解离的总能量和态密度的剖面图<sup>[87]</sup>。图中有物理吸附(P),分子的化学吸附(M)和解离化学吸附的势井以及其间的势垒。分子化学吸附的基本控制因素取决于  $H_2$  的  $\sigma^*$  占据程度的逐渐增加,其主要态密度随着  $H_2$  靠近表面而降至 Fermi 能级及其以下。

采用此法进行的这项研究及其它研究中,人们可以看到,分子能级,有时扩展成能带,在能量空间上的移动情况。然而,这种移动似乎和扩展的 Hückel 法计算得到的结果不一致。图 18 表明,对于吸附在 Ni<sup>[88]</sup>上的  $H_2$ ,一些  $\sigma_u^*$  的密度降至 Fermi 能级以下,但是,正如简单相互作用图所推测的那样, $\sigma_u^*$  的主峰被推向上部,这与图 39 的结果明显不一致。也许(我不能肯定)对于这两种图象相互不一致的一种解释,就是认为我的方法是不自洽的,即没有正确考虑随着  $H_2$  向表面趋近面受到的屏蔽作用。如果将自洽或金属中电子的屏蔽作用包括在单电子理论公式之中,那么这两种图象就可能会一致。而且,这两种方法之间的不同并没有人们所想象的那样大。在图 39 的反应坐标中,沿着  $P \rightarrow A \rightarrow M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow D \rightarrow B$  进程, H-H 键被拉长。在我们的计算中,同样随着 H-H 键被拉长,  $\sigma_u^*$  急骤下降。

在 Nørskov 等人<sup>[87]</sup>的工作中,化学吸附势垒来自“动能排斥(kinetic energy repulsion)”,它在初始阶段起主导作用,是 Pauli 效应的结果。我很想导出我们的四电子排斥作用与这个动能效应之间的对应关系。问题(和往常一样)是不同的模型是根据不同的物理事实建立起来的,将它们进行对比变得非常困难。值得做此项工作的理由是,已证明 Lundqvist-Nørskov-Lang 模型对揭示化学吸附的趋势非常有用。

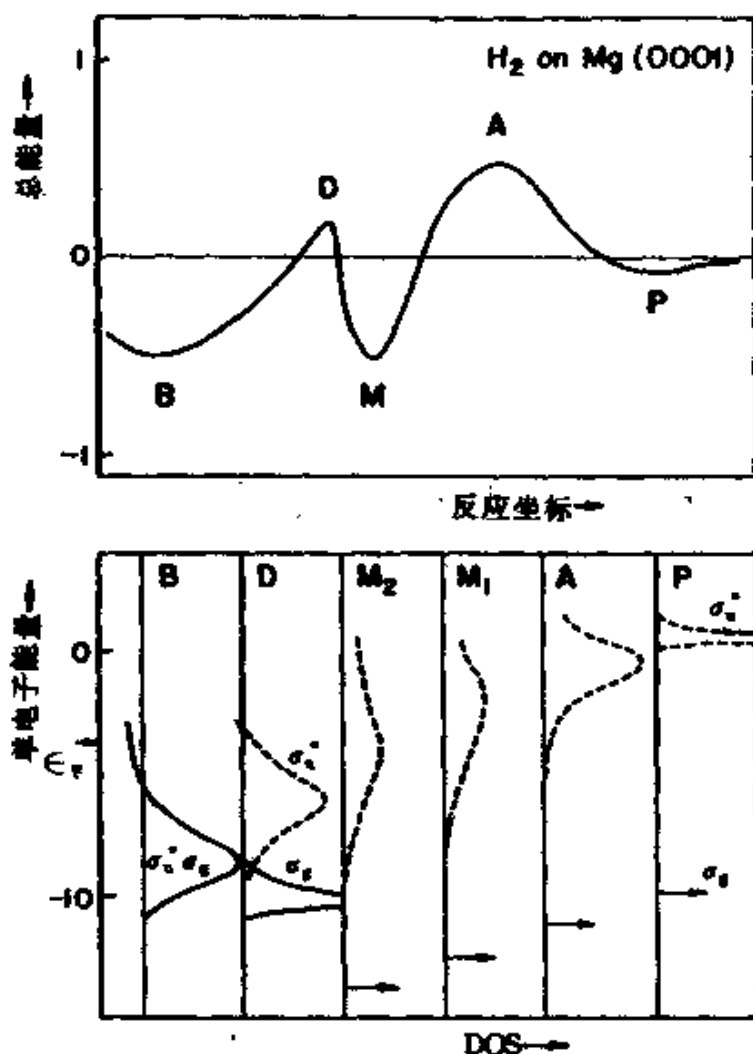


图 39 按照参考文献 87, 计算得到的  $Mg(0001)$

面上  $H_2$  的某些特征

上部: 示意势能曲线。P=物理吸附的能量极小; M=化学吸附分子; B=化学吸附原子; A和D为化学吸附和解离过程的过渡态。

下部: 在一定的特征点上, 单电子计算的态密度的变化。M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>对应于分子对表面不同距离的两个化学吸附点。虚线表示  $\sigma_z^*$  密度, 随着解离的进行移向较低能级。

它在化学上和物理学上都引起了人们的注意。

这里, 我想提一提一些对理论固体化学和表面科学作出贡献的人, 因为他们特别侧重于从化学的角度看问题。一位是 Alfred B. Anderson, 他分析过最重要的催化反应, 本书中引用了许多他预测的表面反

应的结果<sup>[89]</sup>。一起和分别从事研究的 Evgeny Shustorovich 和 Roger C. Baetzold 二人都对表面反应进行过详细的计算,并为化学吸附现象提供了一个重要的以微扰理论为基础的模型<sup>[90]</sup>。Christine Minot 解决了某些很有意思的表面问题<sup>[91]</sup>。Myung-Hwan Whangbo 关于低维材料,如铌的硒化物,TTF-型有机导体和钼青铜(Molybdenum bronzes)中成键作用的分析和他最近关于高温超导体的研究都为我们提供了许多有关导电固体中离域平衡(the balance of delocalization)和电子排斥(electron repulsion)的知识<sup>[7,8]</sup>。Jeremy Burdett 是继 Pauling 开创性工作之后,最早提出关于决定固态结构因素的一些新思想的人。他的工作一直具有独创性和革新性<sup>[93]</sup>。

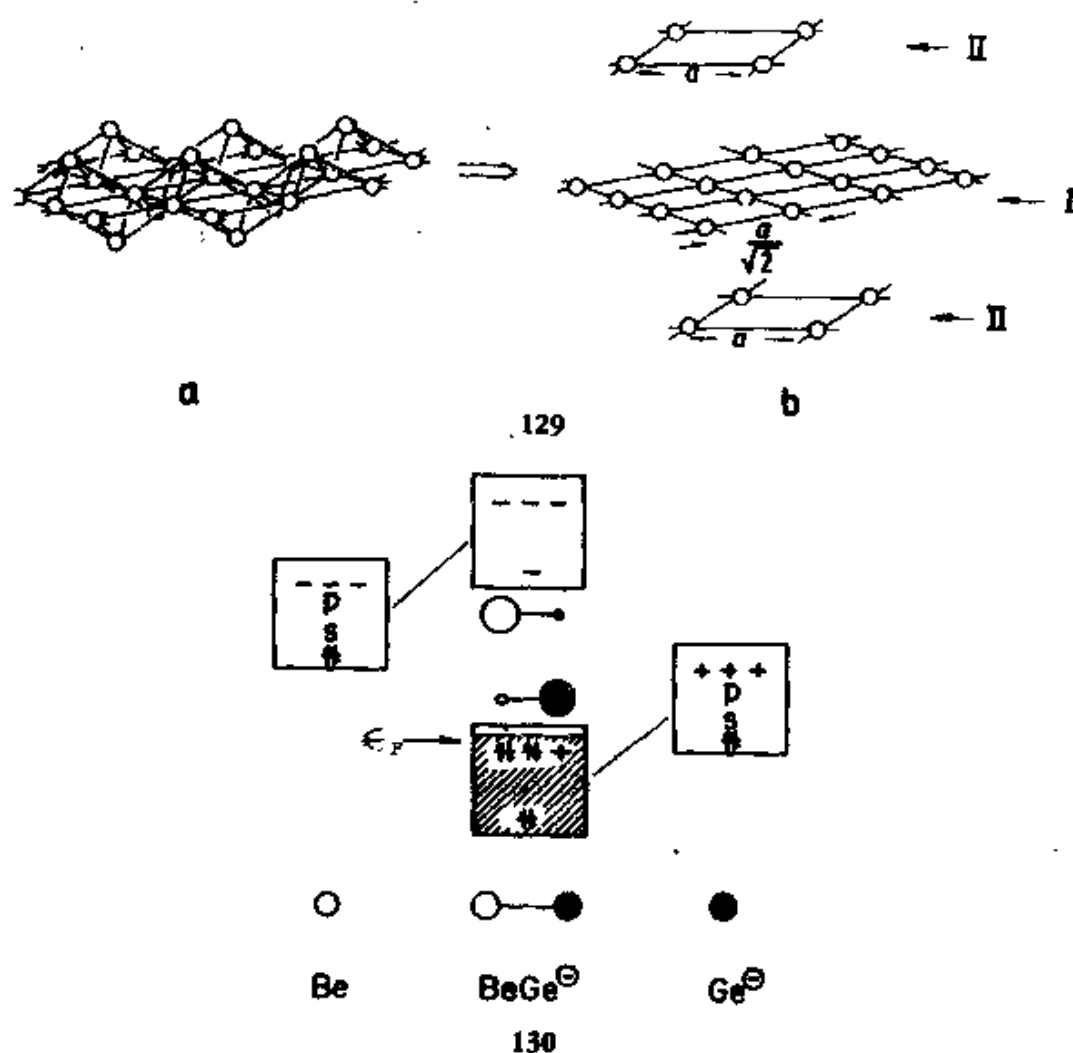
我提到这些人,还有一个原因(并非不重要)并为之感到自豪:他们都曾有一段时间(在他们做重要的独立研究工作之前)在我的研究组进行过访问研究。

## 固体科学中的新内容是什么?

如果晶体中的所有能带都很窄(象在分子晶体和极端离子型固体中那样),即重复的分子单元之间几乎没有重叠,那么,就没有新的成键作用可言。但是,如果至少有一些宽的能带,那么就有离域,就有新的成键作用。这时,分子轨道图象就是必要的了。这并不是说,在如此大发散的离域化情况下,我们就无法找到定域的成键作用。前面的章节中已经证实我们是可以找到定域键的。但是,由于显著的离域化作用,从定性上看可能有新的成键模式。由此我们可以联想到有关有机化学中的芳香性和无机原子簇化学中的“骨架电子对计数法”(skeletal electron pair counting algorithms)的重要结果<sup>[21]</sup>。在本书最后一节的开始,我想追溯一下关于扩展体系中成键作用的一些新特点。

轨道相互作用和微扰理论方法,正如应用于分立的小分子那样,也给分析高度离域化体系提供了一个有力的工具。比如,以前面一节中最后一部分提出的问题为例。有两个异构的二维晶格,67 和 68,两者相比较哪一个为电子给体,哪一个更为稳定?

这些晶格是由数目相等的 B 和 X 原子构成的, 它们分别占据两个亚晶格, 129 中的 I 和 II。在通常情况下, 元素具有不同的电负性。在  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  中, 一个元素是过渡金属, 另一个是主族元素。在  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  中, 两个均是主族元素。为了便于讨论, 我们以后者为模型并画出其局部相互作用图, 130。



图中, 电负性较强的元素是 X。此处还没有涉及到带宽, 轨道方框只是表示能级的大概位置。较低能级的方框显然是由电负性较大的元素 (此处是 X) 的轨道产生的, 或者说它主要含电负性较大的元素的定域轨道的贡献。能带的填充情况正符合  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  的结构; 即  $\text{Be}_2\text{Ge}_2^{2-}$ ,

或  $\text{BeGe}^-$ ，或每两个主族原子有七个电子。

轨道扩展成能带，能带的宽度取决于单胞之间的重叠。处于 I 位的原子间距比 II 位原子间距要大得多（回想一下， $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  结构中短的金属-金属接触距离）。我们可以说，亚晶格 I 比 II 更发散。处于亚晶格 I 中的原子轨道与处于 II 中的原子轨道相比，将形成更宽的能带。

现在我们面临两个选择：电负性较大的原子可进入发散较小的位置（亚晶格 I），或者发散较大的位置（亚晶格 II），其结果示于 131 和 132 中。

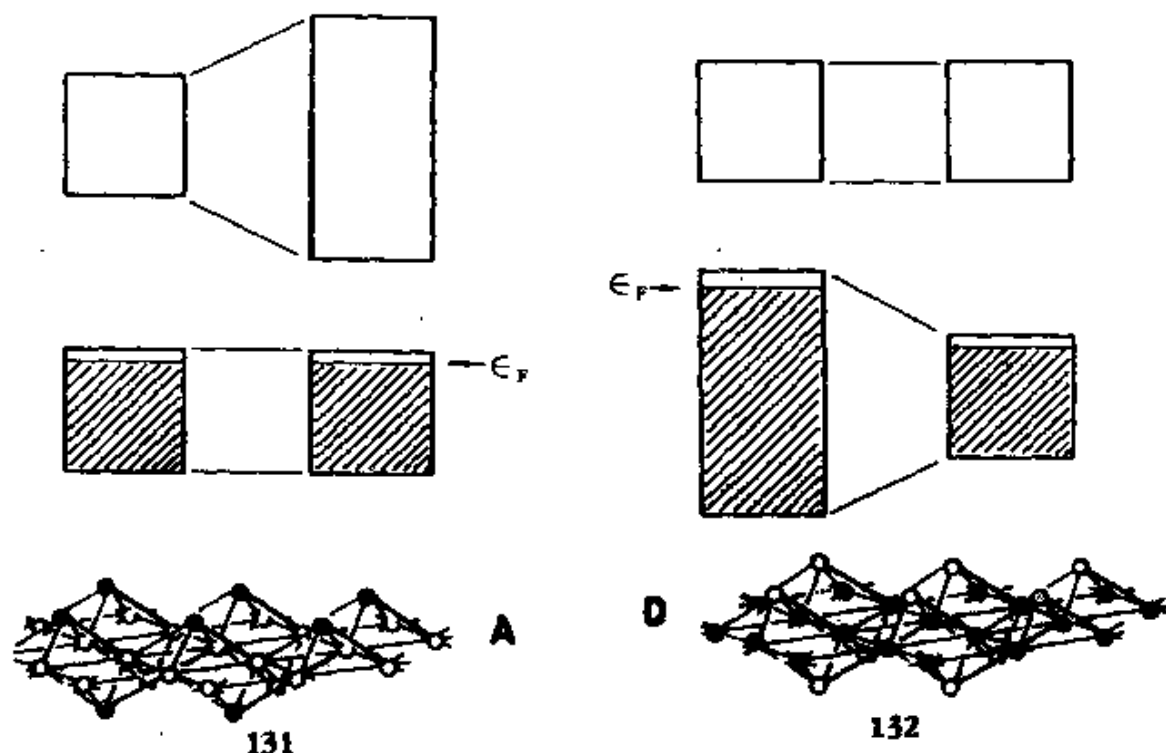
哪一层最稳定，哪一层具有更高的 Fermi 能级将取决于电子的填充情况。对于  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  或一般地说，在较低能带被填充一半以上的情况下，电负性较大的原子将优先选择发散较小的位置，131。如此获得的层状结构具有较高的电离势，不是一个好的电子给体。

这种稳定性结论还需进一步说明。它是以“重叠排斥 (overlap repulsion)”观点为基础的，而这一观点同样地曾用于氢原子链能带的非对称分裂（图 1）。当轨道相互作用时，反键组合的反键作用强于成键组合的成键作用。填充反键组合时，即填充高发散能带的顶部，需要很高的能量。因此，关于稳定性的结论和分子化学的情况一样，很大程度上取决于电子的数目。对于我们所讨论的这个特殊体系，如果较低能带填充不够一半，那么，结论将相反，电负性大的元素将优先选择扩展较大的位置。

对于  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  的  $\text{AB}_2\text{X}_2$  型结构，我们的结论是电负性较大的元素应当进入扩展小的位置，这表明在大多数情况下，主族 X 组分将优先选择发散较小的四方锥即亚晶格 I 的位置。在  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  中，Ge 的电负性比 Be 大，这意味着 Ge 所处的扩展较大的位置形成的层（66 中的底层）相对于上层应是一个电子给体。

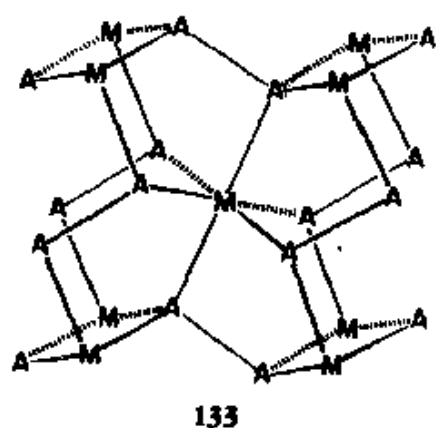
那么，一个显而易见的问题是，如果  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  中的一层（受体层）比另一层（给体层）更稳定，那么，为什么还会形成  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  结构呢？为什么不形成仅以受体层为基础的  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  结构呢？答案是共价和配体两种相互作用之间的平衡；对于某些元素，从给体层-受体层之间的相互作用所得到的结合能超过单独一层所固有的稳定性<sup>[39C]</sup>。





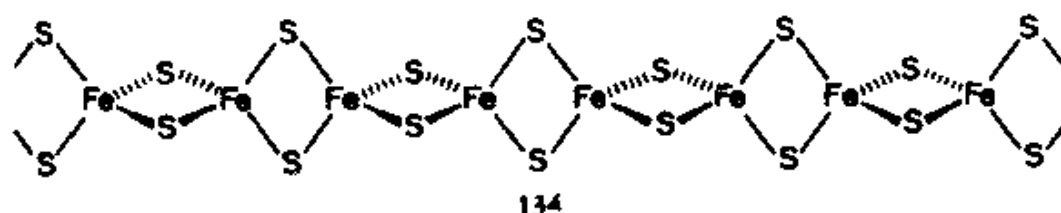
有时,离域所产生的微扰可能很强,以致于使定域的,比较“化学的”成键描述受到干扰和影响。下面举出两个例子。

白铁矿和砷黄铁矿的结构代表一种典型的  $MA_2$  型化合物所具有的结构,其中  $M$  是后期过渡金属,  $A$  是 15 或 16 族元素。其结构 133 与金红石 (rutile) 型结构有关。可以清楚看出其中金属有八面体型配位和由有公用边的八面体形成的一维链。不过此处配体之间存在着相互作用,它们不是金红石中的两个  $O^{2-}$ ,而是白铁矿中的  $S_2^{2-}$  或  $P_2^{4-}$  双原子单元<sup>[92]</sup>间的相互作用。



三元化合物  $KFeS_2$ , 或  $Na_3Fe_2S_4$  型结构<sup>[93,94]</sup>代表另一组  $MS_2$  型晶格,它们具有低维特征。在这些分子中可以发现由共边四面体构成的一

维  $MS_2$  链, 134。



在这两种具有明显特征的结构类型中, 金属-金属间距大约在  $2.6 \sim 3.1 \text{ \AA}$  范围内。有理由怀疑这样大的距离是否会有金属-金属成键作用。在有桥式配体的情况下, 真正的金属-金属成键作用是很难与通过桥而实现的成键作用区分开来的。当然, 金属-金属键即使存在, 看来也不会很强。因此, 化学家宁愿从金属局部配位环境出发来考虑问题, 这样会使问题特别简单。

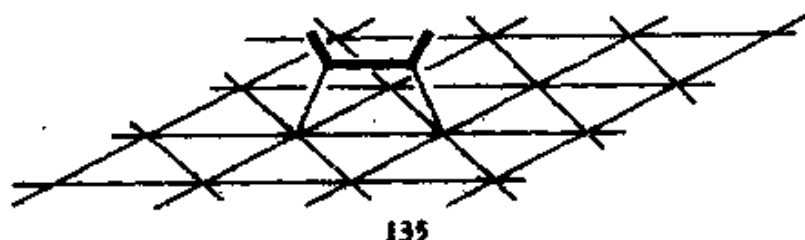
于是, 在八面体白铁矿中, 人们可以预测每个金属将有三下二上的轨道分裂, 而在四面体  $MS_2$  链中, 则有二下三上的轨道分裂。这样, 对于闭壳层低自旋结构, 八面体 (133) 的合理电子数应是  $d^6$ , 而四面体 (134) 应是  $d^4$ 。人们可能会想到, 形成一维链, 然后再形成三维结构时, 这些能带会有一定程度的加宽, 但程度不会太大; 因此对于半导体和非磁性物质来说, 133 的合理电子数应保持为  $d^6$ , 134 应保持为  $d^4$ 。

实验事实如下: 具有  $d^4$  组态的白铁矿和砷黄铁矿是半导体, 但是, 令人惊讶的是具有  $d^4$  组态时也是半导体。在至今所合成的  $AMS_2$  型结构中, 大部分具有这样的特征, 即金属原子的电子组态处于  $d^5 \sim d^{6.5}$  之间。测得的磁矩都异常之低。

当对这些链进行计算时, 起初人们惊奇地发现, 八面体的白铁矿结构在  $d^4$  和  $d^6$  情况下都有一个带隙, 而四面体链结构在  $d^{5.5}$  情况有一个带隙, 在  $d^4$  情况下则没有。这似乎说明定域晶体场理论不适用。实际上, 在这种情况下 (读者可参考我们文章中的详细解释<sup>[92,94]</sup>), 定域场是一个很好的出发点, 但必须进一步把离域相互作用 (包括配体-配体, 金属-配体之间的相互作用, 在所考虑的距离范围内, 金属-金属之间的

相互作用则不会很大)考虑进去。扩展的相互作用可以修正仅从考察金属位置的对称性所预测的想象或区间电子计数(magic or gap electron counts)。

在前一节中,我简要地叙述了固体中起作用的轨道相互作用。这些相互作用和决定分子的几何构型及反应性能的轨道相互作用是相同的,但也有一些重要差异。对于表面问题而言,这些差异是由于参与反应的成分之一,表面本身在 Fermi 能级处的能级的连续性所造成的。这就为强的四电子和零电子两轨道相互作用转变成一种成键作用提供了途径。由此推断这种相互作用在 Fermi 能级附近的行为会产生成键效应。举一个曾提到过的例子来详细看一下这个新性质,即乙炔以平行的双重桥式位在低覆盖度 Pt(111)面上的化学吸附,135<sup>[29]</sup>。

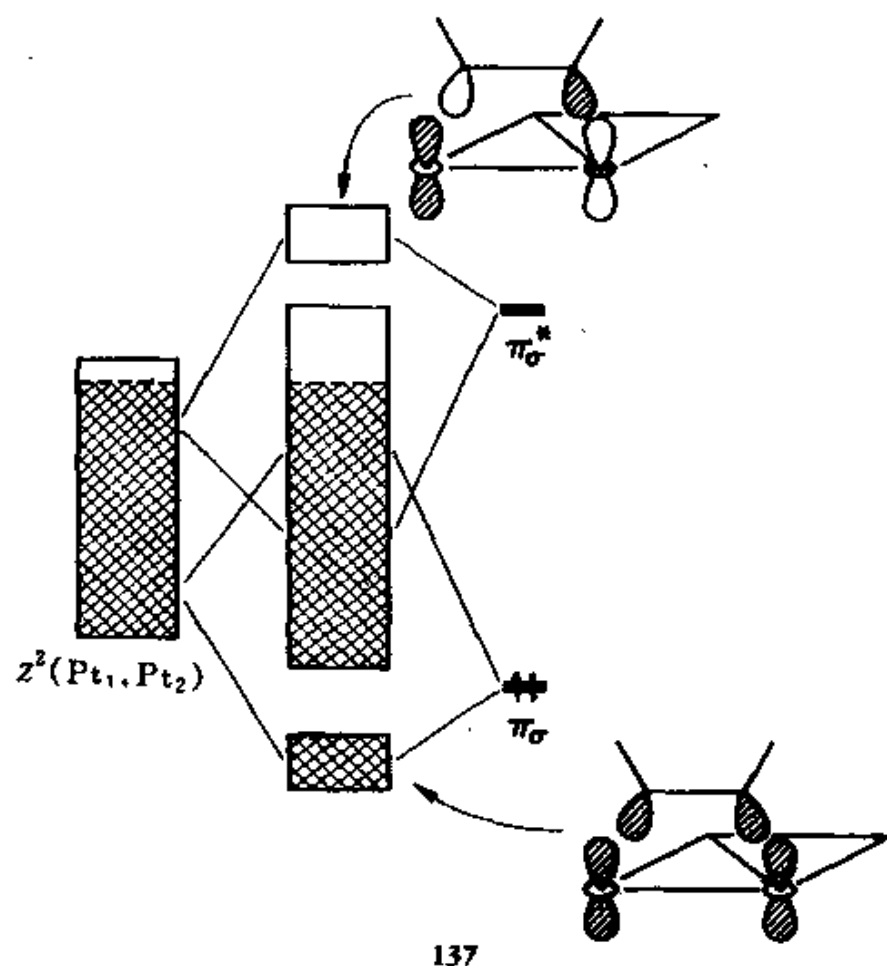
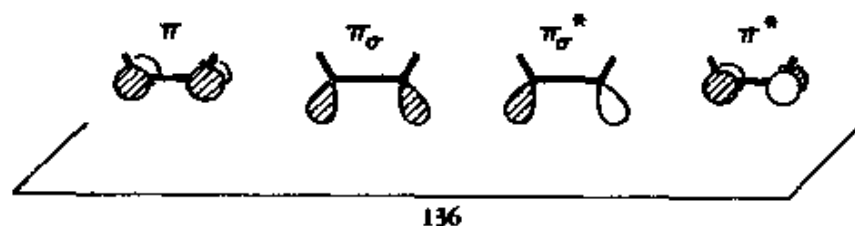


最重要的两电子成键相互作用发生在乙炔的两个  $\pi$  轨道,  $\pi$ ,  $\pi^*$  (见 136) 和  $d$  带之间。 $\pi$  和  $\pi^*$  “指向”表面,与金属之间重叠较大,而且分别优先选择与能带不同部分,即选择那些节面形式与吸附分子相似的金属表面轨道进行相互作用,如 137 所示。对于所研究的平行桥式几何构型,  $\pi$  轨道与表面  $z^2$  能带的下部能更好地相互作用,而  $\pi^*$  则与该能带的上部较好地相互作用。

这两种相互作用基本上是类型③和②<sup>①</sup>(见 54 或 59),即四电子排斥和两电子吸引相互作用。能量和成键的结果实际上要略微复杂一些:如果  $z^2-\pi$  相互作用的反键成分在 Fermi 能级以下,即仍被填充,那么  $z^2-\pi$  相互作用应是去稳定化的。事实上,许多  $z^2-\pi$  反键状态被推至 Fermi 能级之上,成为空轨道。因此,去稳定化的四电子相互作用变成起稳定化作用的两电子相互作用。

① 原文中为①和③。——译者

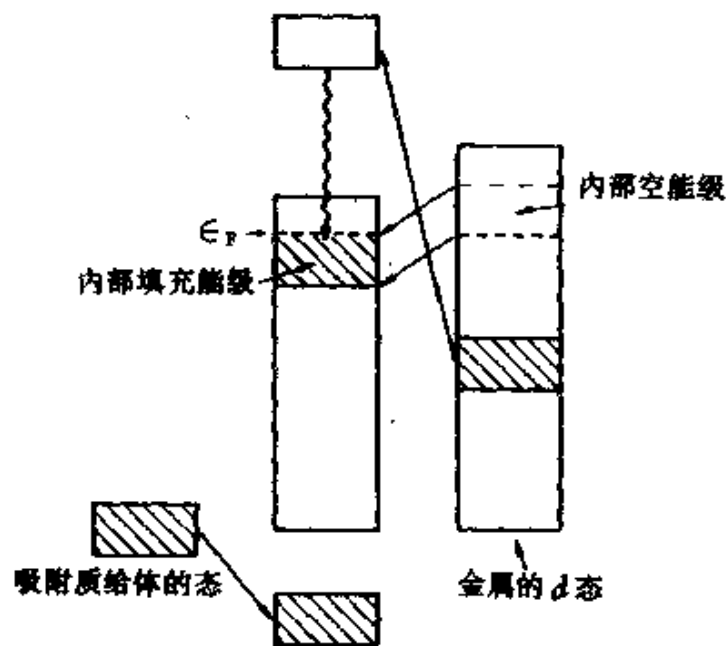
和此相互作用对应的是相互作用⑤。通常我们不必担心零电子相互作用,因为如果没有电子也就没有“动力”。但是,对于金属,其能级构成连续的能带,有些能级,即  $\pi^*$  和  $z^2$  带上部的成键组合,被推至Fermi能级以下,因而被填充,如 137 所示。因此,它们对吸附质与表面之间的成键也有贡献



有一点应该注意,所有这些相互作用的结果是不仅增强了金属-乙炔之间的成键作用,而且减弱了金属内部和乙炔自身的成键作用。相互

作用意味着离域,从而也暗示有电荷转移。相互作用①和②使  $\pi$  电荷减少,而使  $\pi^*$  电荷增加。这两种作用均使乙炔的  $\pi$  键减弱。从  $z^2$  带底部移去电子,并使该带上部得到更多的填充,二者都会使 Pt-Pt 键减弱。

固体所特有的相互作用⑤是由于初级相互作用①,②,③和④引起的对 Fermi 能级附近能态的一种重组作用(reorganization)。例如,考察由于四电子排斥的相互作用③而被推至 Fermi 能级以上的那些能级,考虑这个问题的一种思路如下:实际上电子并没有升到 Fermi 能级以上,(在作用的过程中 Fermi 能级大致保持不变),但被堆积在 Fermi 能级处的固体内部的某处能级中,如 138 所示。



138

但是,这个“某处”在哪儿呢?进入的电子主要进入非直接参与与吸附分子成键的区域。在此例中,这些区域可能处于 Pt 的内部能级,也可能处于 Pt 的未和乙炔作用的表面原子,甚至处于与乙炔结合的 Pt 原子,但仅是这些原子的未与乙炔成键的那些轨道。金属表面是这些电子的一个大的贮存库,然而,它们并非与成键毫无关系。它们处在各自能带的靠近顶部的位置,因此具有金属-金属反键作用。这样,相互作用⑤

就减弱了表面中的成键作用。加上前面所说的相互作用①,②,③和④的电子转移作用,这就造成了吸附质诱导的表面重构作用(reconstruction)。

一般来说,正如我在前节所概述的那样,非解离化学吸附是与上述完全相同的相互作用的一个微妙的平衡,它同样有着减弱吸附质分子和表面中的键的作用。解离化学吸附和表面重构则是同一过程的两个极端。

那么,什么是固体科学中的新思想呢?物理学家朋友想的是超导性,电荷和自旋密度波,重费米子,孤子,非线性光学现象,以及各种形式的铁磁性,所有这些他深感兴趣的诱人的东西,我在本书中都省略了。他会说,“每一种东西都包含着新内容”。而在我看来,如果用在本书中曾用过的夸张说法,则是“没有什么新的内容”。由于离域作用和宽带的形成确实会得到有意义的新结果,但即使这些结果也可以用轨道相互作用的语言加以描述。

如果说真实的情况是介于两者之间,这一点不会使任何人感到惊奇。的确,总体来说,我省略了固体的大多数物理性质的根源,特别是超导性和铁磁性,它们是物质处于该状态下所特有的。化学家想要理解这些可观测量,就一定要学习比我在本书中所讲述的要多得多的固体物理学知识,而且必须真正弄懂,才能做到合理的综合运用它们。

我在本书以及在构成本书主要内容的已发表的文章中所尽力去做的是同时在两个方面进行以下的工作。其一是把简单的能带图象应用于有关表面的化学研究,从而在化学和物理学之间架起一条纽带;其二是用非常化学的观点,即通过前线轨道理论,以相互作用图为基础来理解离域的能带结构。

总面言之,对扩展体系电子结构的处理并不比处理单个分子复杂多少(当然也不会更简单)。DOS的解析和晶体轨道重叠布居(COOP)曲线是通向本书所倡导的定域化学作用的桥梁。它们都涉及一个基本问题,即电子在何处?键在何处?

应用所有这些工具,人们就可以象对单个分子那样来构造表面反应的相互作用图,还可以通过亚晶格来建造复杂的三维固体的电子结

构。分子与扩展结构在许多方面表现出相似性,这在由于扩展的离域作用而产生的一些新效应中也是如此。

我已把问题集中在一个最化学的概念上,即固体是一个分子,可以肯定它是一个很大的分子,但它又仅仅只是一个分子。让我们尝试从 Bloch 函数的必然离域的图象中提取出化学的本质,即决定这种大分子结构和反应性能的键。这些键肯定是存在的。

## 参 考 文 献

- [1] There is no single, comprehensive textbook of solid state chemistry. Perhaps this reflects the diversity of the field and the way it has grown from many different subdisciplines of chemistry, physics, and engineering. Among the books I would recommend are:
- (a) Wells, A. F., "Structural Inorganic Chemistry," 5th ed. Oxford University Press, Oxford, 1984.
  - (b) Krebs, M., "Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry," McGraw-Hill, 1968.
  - (c) West, A. R., "Solid State Chemistry and its Applications," John Wiley and Sons, New York, 1984.
  - (d) O'Keeffe, M.; Navrotsky, A. (eds.), "Structure and Bonding in Crystals," Vols. 1 and 2, Academic Press, New York, 1981.
  - (e) Cox, P. A., "The Electronic Structure and Chemistry of Solids," Oxford University Press, Oxford, 1981.
- [2] For a highly readable introduction to surface chemistry, see Somorjai, G. A., "Chemistry in Two Dimensions: Surfaces," Cornell University Press, Ithaca, 1981. See also Rhodin, T. N., Ertl, G. (eds.), "The Nature of the Surface Chemical Bond," North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [3] (a) Zintl, E.; Woltersdorf, G. Z. Elektrochem., 1935, 41, 876; Zintl, E.; Angew. Chem., 52 (1939).
- (b) Klemm, W.; Busmann, E. Z. Anorg. Allgem. Chem. 1963, 319, 297; (1963). Klemm, W. Proc. Chem. Soc. London 329 (1958).
  - (c) Schäfer, H.; Eisenmann, B.; Müller, W. Angew. Chem. 85, 742 (1973). Angew. Chem. Int. Ed. 12, 694 (1973).
  - (d) Schäfer, H. Ann. Rev. Mater. Sci. 15, 1 (1985) and references therein.
- [4] Hoffmann, R. J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963). Hoffmann, R.; Lipscomb, W. N. *ibid.* 36, 2179 (1962). 37, 2872 (1962). The extended Hückel method was devised in the exciting atmosphere of the Lipscomb laboratory; L. L. Löhr played an essential part in its formulation. The first Cornell implementation to an extended material was made by M.-H. Whangbo [Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R. J. Am. Chem. Soc. 100, 6093 (1978). Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R.; Woodward, R. B. Proc. Roy. Soc. A366, 23 (1979).
- [5] (a) Burdett, J. K. Nature 279, 121 (1979).
- (b) Burdett, J. K. in Ref. 1d.
  - (c) Burdett, J. K. Accs. Chem. Res. 15, 34 (1982) and references therein.
  - (d) Burdett, J. K. Accs. Chem. Res. 21, 189 (1988).
- [6] Burdett, J. K. Progr. Sol. St. Chem. 15, 173 (1984).
- [7] Whangbo, M.-H. in "Extended Linear Chain Compounds," Miller, J. S. (ed.), Plenum Press, New York, 1982, p. 127.
- [8] Whangbo, M.-H. in "Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One Dimensional Structures," Rouxel, J. (ed.), Reidel, Dordrecht, 1986, p. 27.
- [9] The modern classic solid state physics text is by Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., "Solid State Physics," Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976. Three other introductions to the field, ones that I think are pedagogically effective and accessible to chemists, are: Harrison, W. A., "Solid State Theory," Dover, New York, 1980. Harrison, W. A.: "Electronic Structure and the Properties of Solids," W. H. Freeman, San Francisco, 1980; Altman, S. L., "Band Theory of Metals," Pergamon Press, New York, 1970.
- [10] Excellent introductions to this subject, written in the spirit of this book, and with a chemical audience in mind, are to be found in Refs. 6 and 8, in the book by P. A. Cox in Ref. 1, and in the article by Kertesz, M. Int. Rev. Phys. Chem. 4, 125 (1983).
- [11] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. H. "Orbital Interactions in Chemistry," Wiley-Interscience, New York, 1985, Chap. 20.
- [12] For a review of this fascinating class of materials see Williams, J. R. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 26, 235 (1983). Related to these molecules are the "platinum blues", in which one finds oxidized Pt(II) oligomers. For a leading reference, see: O'Halloran, T.



- V.; Mascharak, P. K.; Williams, I. D.; Roberts, M. M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* 26, 1261 (1987).
- [13] Cotton, F. A.; Walton, R. A. "Multiple Bonds Between Metal Atoms," John Wiley and Sons, New York, 1982 and references therein.
- [14] For more information on the platinumocyanides, see Refs. 7, 8, and 12.
- [15] For this task, and for band structure calculation in general, a chemist needs to learn group theory in the solid state. For a lucid introduction, see Tinkham, M. J.: "Group Theory and Quantum Mechanics," McGraw-Hill, New York, 1964; Burns, G.; Glazer, A. M. "Space Groups for Solid State Scientists," Academic Press, New York, 1978; Madelung, O. "Introduction to Solid State Theory," Springer Verlag, Berlin, 1978.
- [16] Tremel, W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 124 (1987); *Inorg. Chem.* 26, 118 (1987); Keszler, D.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 118 (1987).
- [17] Zonnevylle, M. C.; Hoffmann, R. *Langmuir* 3, 452 (1987).
- [18] Trinquier, G.; Hoffmann, R. *J. Phys. Chem.* 88, 6696 (1984).
- [19] Li, J.; Hoffmann, R. *Z. Naturforsch* 41b, 1399 (1986).
- [20] The following references are just ways in to the vast literature of reconstruction: Kleinle, G.; Penka, V.; Behm, R. J.; Ertl, G.; Moritz, W. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 148 (1987); Daum, W.; Lehwald, S.; Ibach, H. *Surf. Sci.* 178, 528 (1986); Van Hove, M. A.; Koestner, R. J.; Stair, P. C.; Biberian, J. P.; Kesmodel, L. L.; Bartos, I.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* 103, 189 (1981); Inglesfield, J. E.; *Progr. Surf. Sci.* 20, 105 (1985); King, D. A. *Phys. Scripta* 4, 34 (1983); Chan, C.-M.; Van Hove, M. A. *Surf. Sci.* 171, 226 (1986); Christmann, K. *Z. Phys. Chem.* 154, 145 (1987).
- [21] (a) Wade, K. *Chem. Commun.* 792 (1971); *Inorg. Nucl. Lett.*, 8, 559 (1972); "Electron Deficient Compounds," Nelson, London, 1971.  
(b) Mingos, D. M. P. *Nature* 236, 99 (1972).
- [22] It should be clear that this is just one possible methodology. Many other theoretical chemists and physicists prefer a cluster approach, i.e., a finite group of metal atoms and single adsorbate. The local chemical action is then emphasized, though one has to worry about how the cluster is terminated, or what the end effects are. More recently, people have begun to consider embeddings of clusters in extended structures.
- [23] For more on the electronic structure of rutile and related compounds, see Burdett, J. K.; Highbanks, T. *Inorg. Chem.* 24, 1741 (1985); Burdett, J. K. *Inorg. Chem.* 24, 2244 (1985); Mattheiss, L. F. *Phys. Rev.*, B13, 2433 (1976).
- [24] Some leading references to early band structure calculations are the following:  
(a) Mattheiss, L. F. *Phys. Rev. Lett.* 38, 1028 (1987).  
(b) Yu, J. J.; Freeman, A. J.; Xu, J.-H. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1035 (1987); Massidda, S.; Yu, J.; Freeman, A. J.; Koelling, D. D. *Phys. Lett. A* 122, 198 (1987).  
(c) Whangbo, M.-H.; Evain, M.; Beno, M. A.; Williams, J. M. *Inorg. Chem.* 26, 1829 (1987); *ibid.*, 26, 1831 (1987); Whangbo, M.-H.; Evain, M.; Beno, M. A.; Geiser, U.; Williams, J. M., *ibid.*, 26, 2566 (1987).  
(d) Fujiwara, R.; Hatsugai, Y. *Jap. J. Appl. Phys.* 26, L716 (1987).
- [25] Goodenough, J. B. "Magnetism and the Chemical Bond," Krieger, New York, 1976.
- [26] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* 23, 1833, 2343 (1955).
- [27] For further details see Sung, S.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 578 (1985).
- [28] (a) For discussion of other calculations of CO on Ni surfaces, see Kasowski, R. V.; Rhodin, T.; Tsai, M.-H. *Appl. Phys. A* 41, 61 (1986) and references therein.  
(b) Avouris, Ph.; Bagus, P. S.; Nelin, C. J. *J. Electron. Spectr. Rel. Phen.* 38, 269 (1986) stressed the importance of this phenomenon. We disagree on its magnitude, in that we find  $p_{\pi}$  mixing into the main  $2\pi^*$  density at  $\sim 7$  eV small. The COOP curve, to be shown later in Fig. 24, indicates that the density in this peak is Ni-C antibonding\*.
- [29] For further details, see Silvestre, J.; Hoffmann, R. *Langmuir* 1, 621 (1985).

- Desorption Phenomena," Academic Press, New York, 1972, p. 215 and subsequent papers. See also Thorpe, B. J. *Surf. Sci.* 33, 306 (1972).
- [46] (a) van Santen, R. A. *Proc. 8th Congr. Catal.*, Springer-Verlag, Berlin, 1984, Vol. 4, p. 97; *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 83, 1915 (1987).  
 (b) LaFemina, J. P.; Lowe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2527 (1986).  
 (c) Fujimoto, M. *Accs. Chem. Res.* 20, 448 (1987); *J. Phys. Chem.* 41, 3555 (1987).
- [47] Salem, L.; Lefebvre, C. *Surf. Sci.* 82, 390 (1979); Salem, L.; Elliot, R. *J. Mol. Struct. Theochem.* 93, 75 (1983); Salem, L. *J. Phys. Chem.* 89, 5576 (1985); Salem, L.; Lefebvre, R. *Chem. Phys. Lett.* 122, 342 (1985).
- [48] (a) Banholzer, W. F.; Park, Y. O.; Mak, K. M.; Masel, R. I. *Surf. Sci.* 128, 176 (1983); Masel, R. I., to be published.
- [49] See Elian, M.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* 14, 1058 (1975).
- [50] The effect mentioned here has also been noted by Rantz, R.; Salahub, D. R. *Surf. Sci.* 146, 1609 (1984); Salahub, D. R.; Rantz, F. *Int. J. Quantum Chem. Symp. No. 18*, 173 (1984); Andreola, J.; Salahub, D. R. *Int. J. Quantum Chem.* 29, 1091 (1986).
- [51] Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18, C71 (1951); Chatt, J.; Duncan, L. A. *J. Chem. Soc.* 2939 (1953).
- [52] (a) Muetterties, E. L. *Chem. Soc. Revs.* 11, 283 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 345 (1978); Muetterties, E. L.; Rhodin, T. N. *Chem. Revs.* 79, 91 (1979).  
 Albert, M. R.; Yates, J. T. Jr. "The Surface Scientist's Guide to Organometallic Chemistry," American Chemical Society, Washington, 1987.
- [53] Garfunkel, E. L.; Minor, C.; Gavezotti, A.; Simonetta, M. *Surf. Sci.* 167, 177 (1986); Garfunkel, E. L.; Feng, X. *Surf. Sci.* 176, 445 (1986); Minor, C.; Bigot, B.; Hariri, A. *Nouv. J. Chim.* 10, 461 (1986). See also Ref. 50 and Shustorovich, E. M. *Surf. Sci.* 150, L115 (1985).
- [54] Tang, S. L.; Lee, M. B.; Beckerle, J. D.; Hines, M. A.; Ceyer, S. T. *J. Chem. Phys.* 82, 2826 (1985); Tang, S. L.; Beckerle, J. D.; Lee, M. B.; Ceyer, S. T. *ibid.*, 84, 6488 (1986). See also Lo, T.-C.; Ehrlich, B. *Surf. Sci.* 179, L19 (1987); Steinruck, H.-P.; Hamza, A. V.; Madix, R. J. *Surf. Sci.* 173, L571 (1986); Hamza, A. V.; Steinruck, H.-P.; Madix, R. J. *J. Chem. Phys.* 86, 6506 (1987) and references in these.
- [55] Several such minima have been computed in the interaction of atomic and molecular adsorbates with Ni clusters: P. E. M. Siegbahn, private communication.
- [56] (a) Kang and Anderson in Ref. 43 and papers cited there.  
 Harris, J.; Anderson, S. *Phys. Rev. Lett.* 56, 1583 (1985).
- [57] Mango, F. D.; Schachtschneider, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2848 (1967); Mango, F. D. *Coord. Chem. Revs.* 15, 109 (1978).
- [58] Hoffmann, R. in "IUPAC: Frontiers of Chemistry," Laidler, K. J. (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1982; Tsumi, K.; Hoffmann, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 1857 (1981) and references therein.
- [59] See Ref. 29 for detailed discussion of this phenomenon.
- [60] Anderson, A. B.; Mehandru, S. P. *Surf. Sci.* 136, 398 (1984); Kang, D. B.; Anderson, A. B. *ibid.* 165, 221 (1986).
- [61] For a review, see Chevrel, R. in "Superconductor Materials Science: Metallurgy, Fabrication, and Applications," Foner, S.; Schwartz, B. B. (eds.), Plenum Press, New York, 1981, Chap. 10.
- [62] Lin, J.-H.; Burdett, J. K. *Inorg. Chem.* 21, 21 (1982).
- [63] (a) Huggbanks, T.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1150 (1983).  
 (b) Such a synthesis, by a different route, has recently been achieved: Saito, T.; Yamamoto, N.; Yamagata, T.; Imoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1646 (1988).
- [64] See also Andersen, O. K.; Klose, W.; Nohl, H. *Phys. Rev. B* 17, 1760 (1977); Nohl, H.; Klose, W.; Andersen, O. K. in "Superconductivity in Ternary Compounds," Fisher,

- [30] See Saillard, J.-Y.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 2006 (1984) for further details.
- [31] (a) Shustorovich, E. *J. Phys. Chem.* 87, 14 (1983).  
(b) Shustorovich, E. *Surf. Sci. Rep.* 6, 1 (1986).
- [32] Shustorovich, E.; Baerzold, R. C. *Science* 227, 876 (1985).
- [33] There is actually some disagreement in the literature on the relative role of C-H and H-H  $\sigma$  and  $\sigma^*$  levels in interactions with metal surfaces. A. B. Anderson finds  $\sigma$  donation playing the major role. See, for example, Anderson, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 696 (1977) and subsequent papers.
- [34] COOP was introduced for extended systems in papers by  
(a) Hughbanks, R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 3528 (1983).  
(b) Wijeyesekera, S. D.; Hoffmann, R. *Organometal.* 3, 949 (1984).  
(c) Kertesz, M.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3453 (1984).  
(d) An analogous index in the Hückel model, a bond order density, was introduced earlier by van Dooyn, W.; Koutecký, J. *Int. J. Quantum Chem.* 12, Suppl. 2, 13 (1977).
- [35] This is from an extended Hückel calculation (Ref. 30). For better estimates, see Ref. 40.
- [36] For some references to this story, see note 5 in Ref. 29. An important early LEED analysis here was by Kesmodel, L. L.; Dubois, L. H.; Somorjai, G. A. *J. Chem. Phys.* 70, 2180 (1979).
- [37] Pearson, W. B. *J. Sol. State Chem.* 56, 278 (1985) and references therein.
- [38] Mewis, A. Z. *Naturforsch.* 35b, 141 (1980).
- [39] (a) Zheng, C.; Hoffmann, R. *J. Phys. Chem.* 89, 4175 (1985).  
(b) Zheng, C.; Hoffmann, R. *Z. Naturforsch.* 41b, 292 (1986).  
(c) Zheng, C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3078 (1986).
- [40] Andersen, O. K. in "The Electronic Structure of Complex Systems," Phariseau, P.; Temmerman, W. M. (ed.), Plenum Press, New York, 1984; Andersen, O. K. in "Highlights of Condensed Matter Physics," Bassani, F.; Fumi, F.; Tosi, M. P. (eds.), North-Holland, New York, 1985. See also Varma, C. M.; Wilson, A. J. *Phys. Rev. B* 22, 3795 (1980).
- [41] (a) The frontier orbital concept is a torrent into which flowed many streams. The ideas of Fukui were a crucial early contribution (the relevant papers are cited by Fukui, K. *Science* 218, 747 (1982) as was the perturbation theory based PMO approach of Dewar (see Dewar, M. J. S. "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1969 for the original references). The work of Salem was important (see Jorgensen, W. L.; Salem, L. "The Organic Chemist's Book of Orbitals," Academic Press, New York, 1973, for references and a model portrayal, in the discussion preceding the drawings, of the way of thinking that my coworkers and I also espoused). The Albright, Burdett, and Whangbo text (Ref. 11) carries through this philosophy for inorganic systems and is also an excellent source of references.  
(b) For surfaces, the frontier orbital approach is really there in the pioneering work of Blyholder, G., *J. Phys. Chem.* 68, 2772 (1964). In our work in the surface field, we first used this way of thinking in Ref. 30, a side-by-side analysis of molecular and surface H-H and C-H activation.
- [42] Murrell, J. N.; Randić, M.; Williams, D. R. *Proc. Roy. Soc. A* 284, 566 (1965); Devaquet, A.; Salem, L. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 379 (1969); Fukui, K.; Fujimoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41, 1984 (1968); Baba, M.; Suzuki, S.; Takemura, T. *J. Chem. Phys.* 50, 2078 (1969); Whangbo, M.-H.; Wolfe, S. *Can. J. Chem.* 54, 949 (1976); Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* 55, 1236 (1971) is a sampling of these.
- [43] See, for instance, Kang, A. B.; Anderson, A. B. *Surf. Sci.* 155, 639 (1985).
- [44] (a) Gadzuk, J. W., *Surf. Sci.* 43, 44 (1974).  
(b) See also Varma, C. M.; Wilson, A. J. *Phys. Rev. B* 22, 3795 (1980); Wilson, A. J.; Varma, C. M. *Phys. Rev. B* 22, 3805 (1980); Andreoni, W.; Varma, C. M. *Phys. Rev. B* 23, 437 (1981).
- [45] Grimley, T. B. *J. Vac. Sci. Technol.* 8, 31 (1971); in Ricca, F. (ed.), "Adsorption-

- O.; Maple, M. B. (eds.), Springer-Verlag, New York, 1981, Chap. 6; Bullen, D. W. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 178 (1980).
- [65] See Ref. 39c and papers cited therein.
- [66] This drawing is taken from Ref. 11. Excellent descriptions of the folding-back process and its importance are to be found in Refs. 6 and 8.
- [67] The original reference is Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937). A discussion of the utility of this theorem in deriving molecular geometries is given by Burdett, J. K. "Molecular Shapes," John Wiley, New York, 1960; Burdett, J. K. *Inorg. Chem.* **20**, 1959 (1981) and references cited therein. See also Refs. 6, 8 and Pearson, R. G. "Symmetry Rules for Chemical Reactions," John Wiley and Sons, New York, 1976. The first application of the Jahn-Teller argument to stereochemical problems and, incidentally, to condensed phases was made by Dunitz, J. D.; Orgel, L. E. *J. Phys. Chem. Sol.* **20**, 318 (1957); *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 1 (1960); Orgel, L. E.; Dunitz, J. D. *Nature* **179**, 462 (1957).
- [68] Peierls, R. E. "Quantum Theory of Solids," Oxford University Press, Oxford, 1972.
- [69] Longuet-Higgins, H. C.; Salem, L. *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1959).
- [70] For leading references, see the review by Kertesz, M. *Adv. Quant. Chem.* **15**, 161 (1982).
- [71] Pearson, W. B. *Z. Kristallogr.* **171**, 23 (1985) and references therein.
- [72] Hulliger, F.; Schmelzer, R.; Schwarzenbach, D. *J. Sol. State Chem.* **21**, 371 (1977).
- [73] Schmelzer, R.; Schwarzenbach, D.; Hulliger, F. *Z. Naturforsch.* **36b**, 463 (1981) and references therein.
- [74] (a) Burdett, J. K.; Haaland, P.; McLarnan, T. J. *J. Chem. Phys.* **75**, 5774 (1981).  
(b) Burdett, J. K.; Lee, S. J. *Am. Chem. Soc.* **105**, 1079 (1983).  
(c) Burdett, J. K.; McLarnan, T. J. *J. Chem. Phys.* **75**, 5764 (1981).  
(d) Littlewood, P. B. *CRC Critical Reviews in Sol. State and Mat. Sci.* **11**, 229 (1984).
- [75] Tremel, W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5174 (1986) and references cited therein; Silvestre, J.; Tremel, W.; Hoffmann, R. *J. Less Common Met.* **116**, 113 (1986).
- [76] Franzen, H. F.; Burger, T. J. *J. Chem. Phys.* **49**, 2268 (1968); Franzen, H. F.; Wieggers, G. A. *J. Sol. State Chem.*, **13**, 114 (1975).
- [77] See Ref. 75 and Kertesz, M.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3453 (1984).
- [78] Zheng, C.; Apeloig, Y.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 749 (1988).
- [79] Brodén, G.; Rhodin, T. N.; Bracket, C.; Benbow, H.; Hurych, Z. *Surf. Sci.* **59**, 593 (1976); Engel, T.; Ertl, G. *Adv. Catal.* **28**, 1 (1979).
- [80] Shinn, N. D.; Madey, R. E. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2481 (1984); *J. Chem. Phys.* **83**, 5928 (1985); *Phys. Rev. B* **33**, 1464 (1986); Benndorf, C.; Kruger, B.; Thieme, F. *Surf. Sci.* **163**, L675 (1985). On Pt<sub>2</sub>Ti a similar assignment has been made: Bardi, U.; Dahlgren, D.; Ross, H. *J. Catal.* **100**, 196 (1986). Also for CN on Cu and Pd surfaces: Kordesch, M. E.; Stenzel, W.; Conrad, H. *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **38**, 89 (1986); Somers, J.; Kordesch, M. E.; Lindner, Th.; Conrad, H.; Bradshaw, A. M.; Williams, G. P. *Surf. Sci.* **188**, L693 (1987).
- [81] Mehandru, S. P.; Anderson, A. B. *Surf. Sci.* **169**, L281 (1986); Mehandru, S. P.; Anderson, A. B.; Ross, P. N. *J. Catal.* **100**, 210 (1986).
- [82] For a recent review, see Anderson, R. B. "The Fischer-Tropsch Synthesis," Academic Press, New York, 1984.
- [83] (a) See, however, Baetzold, R. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4271 (1983) and Witzig, T. S.; Szoromi, P. D.; Weinberg, W. M. *J. Chem. Phys.* **76**, 3305 (1982).  
(b) See also Lichtenberger, D. L.; Kellogg, G. E. *Accounts Chem. Res.* **20**, 379 (1979) and Wilker, C. N.; Hoffmann, R.; Eisenstein, O. *Nouv. J. Chim.* **7**, 535 (1983).  
(c) Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A.; Bauschlicher, C. W. Jr. *J. Chem. Phys.* **81**, 2103 (1984); Upton, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1561 (1984).  
(d) Feibelman, P. J.; Hamann, D. R. *Surf. Sci.* **149**, 48 (1985).

- [84] Reviews of some of the theoretical work on surfaces may be found in Gavezzotti, A.; Simonetta, M. *Adv. Quantum Chem.* 12, 103 (1980); Messmer, R. P. in "Semiempirical Methods in Electronic Structure Calculations, Part B: Applications," Segal, G. A. (ed.), Plenum Press, New York, 1977; Koutecky, J.; Fantucci, P. *Chem. Revs.* 86, 539 (1986); Cohen, M. L. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 34, 537 (1984).
- [85] Lundqvist, B. I. *Chemica Scripta* 26, 423 (1986); *Vacuum*, 33, 639 (1983); in "Many-Body Phenomena at Surfaces," Langreth, D. C.; Suhl, H. (eds.), Academic Press, New York, 1984, p. 93; Lang, N. D.; Williams, A. R. *Phys. Rev. Lett.* 37, 212 (1976); *Phys. Rev. B* 18, 616 (1978); Lang, N. D.; Nørskov, J. K. in "Proceedings 8th International Congress on Catalysis," Berlin, 1984, Vol. 4, p. 83; Nørskov, J. K.; Lang, N. D. *Phys. Rev.* B21, 2136 (1980); Lang, N. D. in "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas," Lundqvist, S.; March, N. H. (eds.), Plenum Press, New York, 1983; Hjelmberg, H.; Lundqvist, B. I.; Nørskov, J. K. *Physica Scripta* 20, 192 (1979).
- [86] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [87] Nørskov, J. K.; Houmøller, A.; Johansson, P. K.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. Lett.* 46, 257 (1981); Lundqvist, B. I.; Nørskov, J. K.; Hjelmberg, H. *Surf. Sci.* 80, 441 (1979); Nørskov, J. K.; Holloway, S.; Lang, N. D. *Surf. Sci.* 137, 63 (1984).
- [88] Figure 18 is for a perpendicular H<sub>2</sub> approach. We should really compare a parallel one to the Mg case, and the features of that parallel approach, while not given here, resemble Fig. 18.
- [89] See, for instance, Refs. 43, 60, and 81.
- [90] Shustorovich, E. *Surf. Sci. Rep.* 6, 1 (1986) and references therein; Shustorovich, E.; Baetzold, R. C. *Science* 227, 876 (1985); Baetzold, R. in "Catalysis," Moffat, J. (ed.), Hutchinson-Ross, 1988.
- [91] Minot, C.; Bigot, B.; Hariti, A. *Nouv. J. Chim.* 10, 461 (1986); *J. Am. Chem. Soc.* 108, 196 (1986); Minot, C.; Van Hove, M. A.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* 127, 441 (1983); Bigot, B.; Minot, C. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6601 (1984) and subsequent references.
- [92] For references, see Wijeyesekera, S. D.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* 22, 3287 (1983).
- [93] Bronger, W. *Angew. Chem.* 93, 12 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 52 (1981).
- [94] Silvestre, J.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* 24, 4108 (1985).

# 索 引

## 一画

乙炔(Acetylene)

在 Pt(111)面上, 22, 39, 41, 77~78, 111, 128~129

一氧化碳(carbon monoxide)

~解离(dissociation) 113~115

~躺在表面上(lying down on surfaces) 113

~单层(monolayers) 24

~在 Ni(100)面上(on Ni(100)) 23, 37~40, 51, 52, 71~74

一维体系(one-dimensional Systems) 4

## 二画

二维体系(two-dimensional system) 16~21

~H 16~18

~p 轨道晶格(p orbital lattice) 18~21

## 三画

三棱柱结构(trigonal Prismatic structures) 105~106

## 四画

化学吸附(chemisorption) 74~78

~Pt(111)面上的乙炔(acetylene on Pt(111)) 77, 78

~势垒(barriers to) 74, 75

~Ni(100)面上的 CO(CO on Ni(100)) 23, 71~73

~有效介质理论(effective medium theory) 121~123

分子轨道(molecular orbitals)

M(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>~ 59

PtI<sub>4</sub>~ 11

Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub><sup>2-</sup>~ 14

## 五画

发散性(Dispersivity) 125~127

甲基(Methyl)

~耦合 115~120

~和表面相互作用 109~112

白铁矿(Marcasites) 126~128

布居分析(Population analysis) 33

片(stabs) 23

对称性(Symmetry) 6

破坏~ 93~94

Brillouin 区的~ 36

固体中的~ 88

区边界,区中心(Zone edge,zone Center) 9

## 六画

轨道相互作用(Orbital interactions) 66~68

表面上~ 68~71,109~112

两轨道

~四电子~ 9,69,70,128~129

~两电子~ 69,70 128~129

~零电子~ 71,73

轨道拓扑(orbital topology) 10,12

过渡金属(transition metals) 65,112~118

## 七画

环丁二烯(Cyclobutadiene) 93~95

折叠能带(Folding bands) 83~93

声子模型(Phonon modes) 95

## 八画

态密度(Density of States) 26

~分解 32~43

定域 DOS(Local DOS) 32~36

金属(Metals),见过渡金属或单个元素

表面上的迁移(Migration on surfaces) 115~118

金红石(Rutile) 30~33, 48, 49

表面(Surfaces), 也可见具体材料

~覆盖度(coverage) 23

~上的轨道相互作用(orbital interactions) 109, 112

~重构(reconstruction) 22, 131

~问题的提出(Setting up) 22~26

~相互作用的探讨(tracing interactions) 37~43

波矢量(Wave vector) 6, 7

## 九画

结合能(Cohesive energy) 49

给体-受体成键作用(Donor-acceptor bonding) 80~83

前线轨道(Frontier orbitals) 66~68

固体中的~ 78~83

带隙(Gap, 见 band gap)和稳定性 95~103

氢(H)

~一维链(one-dimensional chain) 4, 6

~~COOP 45

~二维晶格(two-dimensional lattice) 16~18

氢(H<sub>2</sub>)

~在 Mg(0001)面上 121~123

~在 Ni(111)面上 42, 43

## 十画

砷黄铁矿(Arsenopyrites) 126~128

能带发散(band dispersion), 见能带宽度(band width)

能带折叠(band folding) 83~92

能带结构(band structure) 7

过渡金属块(bulk transition metal) 48~49

H, 二维(H, two-dimensional) 16~18

氢链(hydrogen chain) 4~6

Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> 层(Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> layer) 59~64



p 轨道, 二维(p orbital, 2-dim) 18~21

铂氰化物(platinocyanides) 10~14

能带宽度(Band width) 8

在  $PtL_4$  聚合物中( $PtL_4$  Polymer) 12

能带(Bands)

化学家的(Chemist's) 5

如何伸展(How they run) 9

物理学家的(Physicist's) 7

偶合(在表面上), (coupling on surfaces) 115~118

铂氰化物(Platino cyanides) 10~14, 33~35, 83~92

铂(Platinum)

乙炔在~上 23, 41~43, 111~112, 128~132

次乙基在~上 53~55

倒易空间(reciprocal space) 7

## 十一画

接近效应(proximity effects) 115~118

## 十二画

晶体场分裂(crystal field splitting)

白铁矿中(in marcasite sites) 126

$MS_2$  链中(in  $MS_2$  chain) 126

金红石中(in rutile) 30~35

循环边界条件(cyclic boundary conditions) 5

晶格发散性(lattice dispersivity) 125~127

超导体(superconductors) 32, 131

## 十三画

键(Bonds)

表面上(CO)~的断裂(breaking on surfaces(CO)) 112~115

晶体中成~作用(made in crystal) 92~93

表面上( $C_2H_6$ )~的形成(making on surfaces( $C_2H_6$ )) 115~120

$ThCr_2Si_2$  中的 p-p~(p-p in  $ThCr_2Si_2$ ) 56~66

解吸(Desorption) 114~117

微扰理论(Perturbation theory) 42, 43, 109

#### 十四画

聚乙炔(多烯)(polyacetylene (Polyene)) 83~92, 95~96

#### 十五画

镍(Nickel)

~c(2×2), CO 吸附在上, 23, 37~40, 52, 53, 71~74

H<sub>2</sub> 在~ 42, 43

~表面(100) 23, 25

~表面(111) 23

#### 英文字母打头词:

Bloch 函数(Bloch function) 6~8, 12, 35, 62

Blyholder 模型(Blyholder model) 73

Brillouin 区(Brillouin zone) 7, 16

NiAs 结构(NiAs Structure) 104

正方晶格(square lattices) 17, 21

表面(surface) 26, 27

CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 结构(CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> structure) 124~126

Chevrel 相(Chevrel phases) 68, 78~83

Co(0001) 116~118

COOP(Crystal Orbital Overlap Poputation) 43~55

Ni 表面的 CO(CO on Ni) 52, 53

H 链(H Chain) 45

金属(metal) 46~55

Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>2-</sup> 62

N<sub>2</sub> 43, 44

PtH<sub>4</sub> 46, 47

Cr(110) 116~118

DOS 投影(Projections of DOS) 33~36

Dewar-Chatt-Duncanson 模型 73

- Fermi 能级 15, 112~120  
~和电子导电 16  
第一过渡金属系列的~ 65  
GdPS 98~101  
Jahn-Teller 效应(Jahn-Teller effect) 93~95  
k(波矢量)  $k$ (wave vector) 7  
~量子化 7  
Kohn-Sham 法(Kohn-Sham Scheme) 121~123  
MnP 104~108  
MS<sub>2</sub> 链(MS<sub>2</sub> Chain) 126~127  
Mulliken 布居分析(Mulliken Population analysis) 33  
NiAs 结构(NiAs structure) 104~107  
NiP 结构(NiP structure) 104~107  
P 100~102  
PbFCl 结构(PbFCl Structure) 98~100  
Peierls 畸变(Peierls distortion) 4, 93~103  
PtH<sub>4</sub><sup>2-</sup> 10~16, 29, 33~35, 46, 83~90  
ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 结构 66, 101, 125~127  
Ti(0001) 116~118  
Zintl 概念(Zintl concept) 3, 58

- Fermi 能级 15, 112~120  
~和电子导电 16  
第一过渡金属系列的~ 65  
GdPS 98~101  
Jahn-Teller 效应(Jahn-Teller effect) 93~95  
k(波矢量)  $k$ (wave vector) 7  
~量子化 7  
Kohn-Sham 法(Kohn-Sham Scheme) 121~123  
MnP 104~108  
MS<sub>2</sub> 链(MS<sub>2</sub> Chain) 126~127  
Mulliken 布居分析(Mulliken Population analysis) 33  
NiAs 结构(NiAs structure) 104~107  
NiP 结构(NiP structure) 104~107  
P 100~102  
PbFCl 结构(PbFCl Structure) 98~100  
Peierls 畸变(Peierls distortion) 4, 93~103  
PtH<sub>4</sub><sup>2-</sup> 10~16, 29, 33~35, 46, 83~90  
ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 结构 66, 101, 125~127  
Ti(0001) 116~118  
Zintl 概念(Zintl concept) 3, 58