

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA

MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida

UDK: 531.1

ISLOMOV FURQATJON FAZLIDIN O'G'LI
ZAMONAVIY XEMOSORBSIYA NAZARIYASIDA
YUZADAGI MARKAZLARNI KOMPYUTERDA
MODELLASHTIRISHNI TADQIQ ETISH

5A140201- Nazariy fizika

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

DISSERTATSIYA

Ish ko'rib chiqildi va himoyaga ruxsat
berildi.

Ilmiy rahbar:

prof.N.B.Eshqobilov _____

«Nazariy fizika va kvant elektronika»
kafedra mudiri:

prof. N.B.Eshqobilov _____

_____ «____» _____ 2018 y.

SAMARQAND-2018

MUNDARIJA

Kirish.....	3
I.BOB. XEMOSORBSIYA HODISASINI MODELLASHTIRISH.....	7
<i>1.1-§ Xemosorbsiya, adsorbsiya hodisalari va ularning nazariy ifodalanishi.....</i>	<i>7</i>
<i>1.2-§ Xemosorbsiyaning davriy modeli.....</i>	<i>16</i>
<i>1.3-§ Grin funksiyasi va lokal zichlik tushunchalari. Kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheykaning modeli.....</i>	<i>21</i>
I-bob bo'yicha xulosa.....	25
II.BOB. KRISTALLNI ICHIGA O'RNATILGAN KLASTER MODELINING KEYINGI O'ZGARISHI.....	26
<i>2.1-§ Kristallning ichiga o'rnatilgan klaster modeli.....</i>	<i>26</i>
<i>2.2-§ Muzlatilgan orbitalarning e'tiborga oluvchi yaqinlashuv.....</i>	<i>35</i>
<i>2.3-§ Grafid kristallida vadorodning xemosorbsiyasi.....</i>	<i>40</i>
II-bob bo'yicha xulosa.....	44
III.BOB. MOLEKULYAR KLASTER MODEL.....	45
<i>3.1-§ Kristallni ichiga kiritilgan molekulyar klaster modeli.....</i>	<i>45</i>
<i>3.2-§. KCl kristallining sirtida H₂O molekulasining adsorbsiyasi.....</i>	<i>55</i>
III-bob bo'yicha xulosa.....	65
XULOSA.....	67
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	70

СПОСОБЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЦЕНТРОВ В ЯВЛЕНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ

АННОТАЦИЯ

Поверхность твердого тела быстро покрывается газом. В этом состоит особенность адсорбции, которая может быть истолкована как адсорбция или как хемосорбция. Рассмотрены особенности хемосорбции на металлах и полупроводниках и их использование при разработке модели для моделирования процессов на поверхности. Моделирование процессов перколяции и обрадования слоев полимолекулярной адсорбции проводилось в рамках стохастического моделирования. Прделанная работа служит основной цели исследования: создание моделей активних центров поверхностей. Основной целью исследования пределанной работы служит: создание моделей активных центров поверхностей.

IN THE PHENOMENOS CHEBESSORBTI AND ARDSORBTION IN THE SURFACE OF CENTER TO MAKE METOD OF MODULATIONS

ABSTRACT

The atomic gas covers the solid surface which mixed with gas in the atmosphere this is a main point of adsorption. There are 2 types of adsorptions including: the physics adsorption and chemisorption. The concerning use of chemisorption which constructed in the metal substance is utilized the semiconductor of chemisorption completely the surface case of thermodynamics is used widely for creating a new space and growing the amount of molecule in theory during the model of adsorption. Adsorption we had to use the method of percolation the equation of adsorption multilayer and their conclusion which coming from them were studied. Our works proposed is that we carry out, the model of chemisorption and adsorption with the help of the modern technology. Not only we know the quality but also we can learnt, the amount of the case which mixed with the surface of solid in the active center of models.

KIRISH

Dissertatsiya mavzusining asoslanishi va uning dolzarbligi: Dissertatsiya mavzusi zamonaviy nazariy fizikaning dolzarb muammolaridan birini tadqiq qilishga bag'ishlangan. Ma'lumki suyuqliklarda sirt taranglik kuchining kelib chiqishiga sabab, suyuqlikning sirt qavatidagi molekulalarni uning ichki qavatidagi va yon tomonlaridagi molekulalarni tortib turishi natijasida suyuqlikning sirt qavati uning ichki qavatlari qaraganda ortiqcha erkin energiya zaxirasiga ega bo'ladi. Sirt energiyasi o'z tabiati jihatdan potensial energiya bo'lganligi uchun termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, har qanday jism o'zining sirt energiyasini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Sirt energiyasini kamayishiga olib boruvchi jarayonlardan biri suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa moddalarning yig'ilish hodisasidir. Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlarining yig'ilishi adsorbsiya deyiladi. Adsorbsiya hodisasini dastlab rus olimi T.E.Loves 1875-yilda kashf qilgan.

Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa moddalar molekulalarining, atomlari va ionlarining yig'ilishi adsorbsiya deyiladi. Zarrachalarni yutgan modda adsorbent deyiladi. Agar modda geterogen sistemada bo'lgan kimyoviy reaksiya tufayli yutilsa bu hodisa xemosorbsiya deyiladi. Adsorbillangan gaz bir yoki bir nechta qatlam molekulalaridan iborat bo'ladi. Adsorbsiya jarayonini kompyuterda modellashtirishda perkolyatsiya usulidan foydalandik. Adsorbsiya hodisasi qattiq jism bilan suyuq jism o'rtasida, qattiq jism bilan gaz o'rtasida va bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'lishi mumkin. Adsorbsiya yutuvchi va yutiluvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga, gazning bosimiga shuningdek, adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liq. Fizik adsorbsiyada ham, xemosorbsiyada ham issiqlik effekti kuzatiladi. Bu ajralib chiqadigan issiqlikning miqdori katta chegarada bulishi mumkin.

Agar biror suyuqlikka boshqa bir modda qo'shsak, suyuqlikning sirt tarangligi o'zgaradi, chunki potensial energiyaning minimumga intilish qoidasiga muvofiq, suyuqlik o'zining sirt energiyasini kamaytirishga intiladi. Shu sababli,

suyuqlikning sirt tarangligini kamaytiradigan moddalar suyuqlik sirtiga yig'ila boshlaydi. Natijada, suyuqlikka solingan moddaning sirtqi qavatidagi konsentratsiyasi uning suyuqlik ichidagi konsentratsiyasidan farq qiladi. Natijada eritma ichidagi osmatik kuchlar ham o'zgaradi, chunki eritma sirtqi qavatida ham, ichki qavatda ham o'z konsentratsiyasini tenglashtirishga intiladi. Demak, bu yerda ham dinamik muvozanat qaror topadi. Bir tomondan, adsorbsiya jarayoni erkin energiyaning minimumga intilish tamoyiliga muvofiq, erigan moddani suyuqlik sirtiga yig'adi, ikkinchi tomondan osmatik kuchlar tufayli desorbsiya jarayoni bo'ladi, eritma konsentratsiyasi barcha hajm bo'ylab tenglasshishga intiladi. Natijada adsorbsion muvozanat vujudga keladi.

Suyuqlik sirtida bo'ladigan adsorbsiya ikkiga, yani musbat va manfiy adsorbsiyalarga bo'linadi. Suvning sirt qavatida ko'p yig'ilib qolib, suvning sirt tarangligini ancha kamaysa, bunday hodisa musbat adsorbsiya deyiladi.

Lekin shunday moddalar borki, ular suv sirtiga tushib qolsa, suvning sirt tarangligini oshirib yuboradi. Erkin energiyaning minimumga intilish tamoyiliga muvofiq bunday moddalarni suyuqlik o'z sirtidan chiqarib yuborishga intiladi, lekin osmatik kuchlar moddaning barcha molekulalarini suyuqlik sirtidan chiqarib yuborishga yo'l qo'ymaydi. Shuning uchun bunday moddalar suyuqlikning sirt tarangligini ozgina oshiradi. Bular qatoriga osh tuzi va boshqa elektrolitlar kiradi. Bu yerda bo'ladigan hodisa manfiy adsorbsiyani keltirib chiqaradi.

Tadqiqot maqsadi va vazifalari: Magistrlik dissertatsiyasida qo'yilgan asosiy maqsad – bizning tadqiqotimizning maqsadi eng avvalo xemosorbsiya hisoblarida nazariy modellarni o'rganishdir. Lekin aniq hisoblarni o'tkazmasdan bu modellarning avzalliklarini ko'rsatish amaliyotda qo'llaniladigan yuzalarda juda ko'p deffektlar struktura tomonidan va aralashmalar tomonidan kuzatiladi. Ayni shu defektlar sturukturalar xemosorbsion hodisalarni o'rganishda eng qiziqarli bo'lib chiqadi. Barcha tizimlarda deffektlardagi xemosorbsiya yuzada ajralib turadigan fizikaviy va muhim kimyoviy xususiyatlarga ega bo'lgan yuzaviy sturukturalarga olib keladi.

Tadqiqotni asosiy masalalari va farazlari: Xemosorbsiya nazariyasi masalalarining xilma-xilligini qaraganda real tizimlarda mavjud bo'ladigan hodisalarning xilma-xiligini e'tiborga olish kerak bo'ladi. Hozirgi zamonda mavjud bo'lgan hisoblash yondashuvlar adsorbat tomonidan kristallning yuzasida g'alayonlanish lokal xarakterga ega bo'lganligini etiborga oladi. Bunday yondashuv adsorbsiyaning ko'pincha parametrlari geometriyasi, bog'lanish energiyasi, adsorbatning elektron tuzilishini o'rganishi bilan bog'liq magnit rezonans parametrlari va boshqa hisoblar orqali adsorbat molekulasining elektron tuzilishi va yuzaning unga yaqin bir nechta atomini hisoblash orqali o'rganiladi.

Mavzu bo'yicha qisqacha adabiyotlar tahlili: Magistrlik dissertatsiya ishini tayyorlashda mavjud ilmiy adabiyotlardan, Ilmiy axborot resurs markazlaridan, kafedra kutubxonasidan foydalanildi. Adabiyotlar ro'yxati 43 dan ortiq nomdagi nashrlarni qamragan bo'lib, internet ma'lumotlaridan keng foydalanilgan. Xususan: Grinley T.B, Mola E.E., J.Phys.C 1976., Zaft G.Izv A.M Eser, ser.fiz. i mat nauk, 1975. T 24 №1 c 92-106., Эварустов Р.А., Соколов А.Р., Ермошкин А.Н., Хим. Физика, 1982, №3, c.299-308., Соколов А.Р., Эварустов Р.А., Кинематика и катализ, 1984, т.25, вып.5, с. 1065-1073 va birqancha mavzuga doir ilmiy adabiyotlardan samarali foydalanildi.

Tadqiqotda qo'llanilgan uslublarning qisqacha tavsifi: Xemasorbsiya nazariyasi molekulalarning kvant nazariyasi va qattiq jism nazariyasining oralig'ida paydo bo'ladi. Bu ikki sohaning ilmiy yondoshuvlari bir-biridan farq qilganligi sababli xemosorbsiya nazariyasi oldida murakkab uslubiy muammolar paydo bo'ladi. Bu muammolarni o'rganib chiqish hamda bartaraf etish uchun xemosorbsiyaning kvant nazariyasi masalalari olinib, shartli ravishda 4—ga bo'linib o'rganiladi:

- *Xemasorbsiya va qattiq jism yuzasining elektron tuzilishini o'rganish uchun nazariy yondoshuvlarni ishlab chiqish va oprobatsiadan o'tkazish*
- *Molekula va atomlarning xemosorbsiya joylarini aniqlash, xemosorbsiyaning geometriyasi va energetikasini hisoblash, xemosorbsiya*

holatlarining qiyosiy ustunligini aniqlash va bu holatlarni orasida o'yish uchun energetik balanslarni baholash.

- *Kvant kimyoviy hisoblar o'tkazilganda fizikaviy tatqiqot usullarining (tebranish va elektron spektroskopiya, yadro magnit rezonans, elektron-proton rezonans) sturukturaviy ma'lumotlarni berish imkoniyatlari keskin oshadi.*
- *Adsorbsiya bo'lgan molekulalarni yuzaviy sturuktura bilan amalgam oshiriladigan reaksiyalarni chuqur o'rganilishi juda muhimdir. Ayniqsa e'tiborga loyiq masala xemosorbsiya natijasida paydo bo'ladigan yuzalarning desturukturasining buzilishi va qattiq jismlarning aralashishini o'rganish.*

Tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati: Biz qarab chiqqan model hisoblash mashinalarining imkoniyatlari chegaralangan holat uchun qo'llanilgan. Adsorbsiya jarayoni kimyoviy texnologiyada katta ro'l o'ynaydi. Gaz aralashmalarini ajratib olishda ko'prok kumir va silikageldan foydalaniladi. Bundan tashqari avtomobilsozlik va metalllurgiya sohalarida xemosorbsiya nazariyasiga oid bilim va ko'nikmalardan samarali foydalanaladi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi: Biz qarab chiqqan model hisoblash mashinalarining imkoniyatlari chegaralangan holat uchun qo'llanilgan. Hozirgi hisoblash mashinalari va dasturlarning imkoniyatlarini yuqoriligini etiborga olsak, bu model yordamida hisoblar o'tkazib hodisalarning yangi qirralarini topish imkoniyatini ochib beradi.

Dissertatsiya tarkibining qisqacha tavsifi: Islomov.F-ning magistrlik dissertatsiyasi kirish, 3 bob, xulosalar va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat bo'lib, kompyuterda terib sahifalangan 72 bet hajmga ega.

I.BOB. XEMOSORBSIYA HODISASINI MODELLASHTIRISH.

1.1-§ Xemosorbsiya, adsorbsiya hodisalari va ularning nazariy ifodalanishi.

Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa moddalar molekulalarining, atomlari va ionlarining yig'ilishi adsorbsiya deyiladi. Zarrachalarni yutgan modda adsorbent deyiladi. Agar modda geterogen sistemada bo'lgan kimyoviy reaksiya tufayli yutilsa bu hodisa xemosorbsiya deyiladi. Adsorbillangan gaz bir yoki bir nechta qatlam molekulalaridan iborat bo'ladi. Adsorbsiya jarayonini kompyuterda modellashtirishda perkolyatsiya usulidan foydalandik. Adsorbsiya bo'lgan molekulalarning asotsiatsiyalari uchun adsorbsiya tenglamalari va ulardan kelib chiqadigan xulosalar hamda adsorbsiyani sanoatda qo'llanishi haqida malumotlar bilan tanishib chiqamiz. Qaynash jarayonidan malumki, suvda ma'lum miqdorda yutilgan havo mavjud. Bu boshqa gazlar uchun ham o'rinlidir. Bug', gaz yoki tutunli gazlarning hamda bug', gaz aralashmalaridagi bir va bir nechta komponentalarining suyuqlik hajmida yutilish jarayoni adsorbsiya deyiladi. Yutilayotgan gaz absorbtiv, yutuvchi suyuqlik adsorbsent deyiladi. Absorbtiv bilan adsorbsentning o'zaro ta'siriga ko'ra adsorbsiya 2-xil:

- fizik adsorbsiya,
- xemosorbsiyaga bo'linadi.

Xemosorbsiyada yangi faza vujudga keladi. Xemosorbsiya qaytmas jarayon hisoblanadi. Gaz yoki bug' fizikaviy adsorbillanganda quydagi belgilar kuzatiladi: adsorbsiya katta tezlik bilan boradi, adsorbsiya qaytar tarzda boradi, tempratura oshganda adsorbillanish pasayadi, adsorbsiyaning issiqlik effekti qiymat jihatdan suyuqlik yoki bug'lanish issiqligiga yaqin bo'ladi. Adsorbsiya hodisasi qattiq jism bilan suyuqlik, qattiq jism bilan gaz, suyuqlik bilan gaz va bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'ladi. Adsorbsiya yutuvchi va yutiluvchi moddalar tabiatiga, tempraturaga, gazning bosimiga shuningdek adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liq. Agar molekulalararo bog'lanishlarning energiyasi mos qiymatlarga ega bo'lsa, gazning adsorbsiyasi uning kondensatsiyasiga uzluksiz o'tadi va yuzada adsorbsiya qilinuvchi moddaning polimolekulyar qatlamlari mavjud

bo'ladi. Polimolekulyar adsorbsiyaning izotermalari to'yinish limitiga ega emas, lekin bu izotermalar orqali yuza bilan ta'sir qiluvchi molekulalarning birinchi qatlamida miqdorini aniqlash mumkin. Bu qiymat qattiq jismlarning yuzasining xususiyatlarini aniqlashda qo'llaniladi. Polimolekulyar adsorbsiya nazariyasi suyuqliklar nazariyasiga o'xshab juda murakkab deb hisoblanadi. Lekin ayrim soddalashtirishlar kiritilsa, fizikaviy adsorbsiyalarning umumiy jihatlarini aks ettiruvchi taqribiy model yaratish mumkin. Birinchi muvofaqiyatli model sifatida Brunner, Emmet va Teller tomonidan kiritilgan yaqinlashuvda faqat molekulalarning juftlik o'zaro ta'siri e'tiborga olingan.

Ma'lumki, kolloid sistemalarning barcha xossalari geterogenlik va disperslik yoki bu ikki asosiy belgilarning oqibatlari deb, qarash mumkin. Chunki, dispers sistemalarning geterogenligi yoki ko'p fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo sirtlar, sirt qavatlar, ya'ni sirt hodisalar mavjudligini ta'minlovchi belgi sifatida namoyon bo'ladi. Shunga ko'ra kolloid kimyoda sirtida sodir bo'ladigan jarayonlarni o'rganish eng muhim vazifa deb qaraladi. Sirt hodisalarning eng muhimlaridan biri adsorbsiya jarayoni bo'lib, hatto dispers sistemalarning xosil bo'lishi ham shu jarayonlar bilan chambarchas bog'liqdir.

Barcha dispers sistemalarda, dispers faza zarrachalari sirtida katta sirt energiya zahirasi bo'ladi. Bu sirt energiya doim kamayishga intiladi, shuning uchun ham kolloid sistemalari beqarordir. Sirt energiyasini kamayishga olib keluvchi jarayonlardan biri suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari va ionlarining yig'ilish hodisasidir.

Ikki faza chegara sirtida moddalarning konsentratsiyalarini o'zgarishini adsorbsiya deyiladi. Adsorbsiya jarayonida qattiq yoki suyuq jism sirtida boshqa moddalar yig'iladi. O'z sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan suyuqlik yoki qattiq jism adsorbent, yutilgan moddalar esa adsorbentiv deyiladi. Umuman qattiq jismga moddalarning yutilishi sorbsiya deyiladi.

Agar modda qattiq jism sirtiga yutilsa, bu hodisa adsorbsiya (yoki o'zaro kimyoviy ta'sir ro'y bermasa, fizikaviy adsorbsiya deb), uning ichki qismiga (butun hajmi bo'yicha) yutilganda esa absorbsiya deyiladi. Agar modda geterogen

sistemada bo'ladigan kimyoviy reaksiya tufayli yutilsa, bu hodisa xemosorbsiya deyiladi. Xemosorbsiya jarayonida yangi faza vujudga keladi. Xemosorbsiya ko'pincha qattiq jismning hamma hajmiga tarqaladi. Netron oxak bilan sul'fat anhidridi orasidagi Xemosorbsiya bunga misol bo'la oladi. Xemosorbsiya odatda qaytmas jarayon jumlasiga kiradi. Bu holda adsorbsiyaning issiqlik effekti kimyoviy birikmalarning xosil bo'lishi issiqliklariga yaqin keladi.

Fizik adsorbsiyada quyidagi hollar kuzatiladi:

- 1) Adsorbsiya deyarli katta tezlik bilan boradi.
- 2) Adsorbsiya qaytar tarzda boradi.
- 3) Temperatura oshganda adsorbsiyani kamayadi.
- 4) Adsorbsiyaning issiqlik effekti, qiymat jixatdan suyuqlanish yoki bug'lanish issiqliklariga yaqin bo'ladi.

Ba'zan o'z kritik temperaturasidan past temperaturada gaz sorbsiya vaqtida qattiq jism g'ovaklarida kondensatlanib, suyuqlikka o'tadi. Bu hodisani kapillyar kondensatlanish deyiladi. Adsorbsiyaviy modda bir yoki bir nechta qatlamlardan iborat bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra adsorbsiyani monomolekulyar yoki polimolekulyar deb nomlanadi.

Adsorbsiya hodisasi qattiq jism bilan suyuq jism o'rtasida, qattiq jism bilan gaz o'rtasida, suyuqlik bilan gaz o'rtasida va bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'lishi mumkin.

Adsorbent va adsorbent orasida ta'sir fizikaviy adsorbsiya jarayonida adsorbsion kuchlar natijasida vujudga kelishi mumkin:

- a) dispersion kuchlar
- b) induksion kuchlar
- v) elektrostatik kuchlar va vodorod bug'lar natijasida vujudga keluvchi kuchlar.

Umuman adsorbsiya jarayoni yutuvchi va yutiluvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga, gazning bosimiga, adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liq bo'lish bilan birga adsorbentning eritmadagi konsentratsiyasiga ham bog'liq.

Fizik adsorbanish izotermasi ham monomolekulyar, ham polimolekulyar bo'ladi. Kimyoviy adsorbanish izotermasi esa monomolekulyar bo'ladi. Adsorbanish qiymati adsorblanuvchi moddaning sirtidagi kontsentratsiyani o'zgarishi bilan aniqlanadi va G-harfi bilan belgilanadi. G-1 sm² adsorbent sirtiga to'g'ri keladigan adsorbentning moll miqdori bilan harakterlanadi. Adsorbsion muvozanat holatida gaz fazadagi moddani kontsentratsiyasi muvozanat kontsentratsiyasi deyiladi.

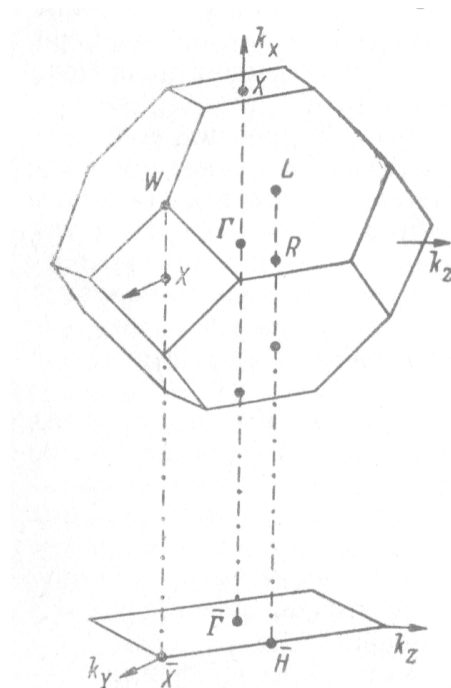
Gaz va suyuqliklarning qattiq jismga adsorbanishini o'lchash uchun adsorbentni tajribadan avval va keyin bevosita tortiladi, so'ngra adsorbsiya hisoblab topiladi.

Adsorbsiyaning ikkinchi tavsifi adsorbsiya vaqti bilan belgilanadi. Adsorblangan molekulani adsorbent sirtida turish vaqtini adsorbsiya vaqti deyiladi. Agar molekula bilan sirt orasida hech qanday tortishish kuchlari mavjud bo'lmasa, bu vaqtda molekulaning tebranish davri 10^{-12} - 10^{-13} sekund chamasida bo'ladi, vaqt t bilan belgilanadi. Agar molekula sirt orasida tortishish kuchlar mavjud bo'lsa, molekula sirtida tutib turgan kuchni yengish uchun zaruriy energiya olingandagina molekula sirtdan ajralib ketadi. Adsorbsiya hodisasiga oid dastlabki ishlar XVIII asrning ikkinchi yarmida boshlangan. 1973 yilda SHele ko'mirni, har xil gazlarni yutishini kuzatgan. So'ngra 1785 yilda T. E. Loves suvli eritmalarini turli qo'shimchalardan tozalashda ko'mirdan foydalangan. Adsorbsiya hodisasi faqat ko'mirda kuzatilmay balki, boshqa g'ovak moddalarda ham kuzatiladi. Adsorbsiya hodisasi turmushda juda keng qo'llaniladi. Bo'yash jarayoni tabiiy oqava suvlarini, soklarni, yog'larni tozalash jarayonlari, hamda geterogen katalizator ham adsorbsiya hodisasi bilan bog'liqdir.

Fizik adsorbsiya holida atomlarning adsorbsion qatlami qattiq jism sirti atomlari bilan Vander-Vaals zaif kuchlari vositasida bog'langan. Fizik adsorbsiya entalpiyasi ancha katta (10 kkal/mol). Bunda adsorblangan gaz qatlamini boshqa gaz bilan almashtirish mumkin. Bundan quydagi xulosa kelib chiqadi: gazning qaynash nuqtasi qancha yuqori bo'lsa, u gaz oson suyuqlikka aylanadi. Xemosorbsiyada kimyoviy tabiat kuchlari tasirida adsorblangan atomlar va

kristallning sirtidagi atomlar orasida kimyoviy reaksiya yuz beradi va kimyoviy birikmalar hosil bo'ladi. Xemosorbsiyada adsorbtiv va adsorbsent orasida elektronlar almashinuvi muhim hisoblanadi. Metallarda xemosorbsiya hodisasiga oid qurilgan model yarim o'tkazgichdagi xemosorbsiya uchun ham to'la qo'llaniladi. Uzlüksiz fazoviy fazoning hajmida va yuzaviy qatlamda molekulalarni xususiyatlarini farq qiluvchi va uning natijasida namoyon bo'ladigan hodisalarga yoki effektlarga yuzaviy hodisa deb aytamiz. Yuzaviy hodisalar termodinamikasi yangi fazoviy fazo yaratilishi va zarralarning soni ko'payishi nazariyasida keng qo'llaniladi. Adsorbsiya hodisasi moddaning yuzaviy qatlamida hajmiy fazaga nisbatan konsentratsiyasi o'zgarishi deb ataladi. Adsorbent yuzasida adsorbsiya ro'y beradigan moddaga adsorben adsorbsiya ro'y beradigan modda shartli ravishda fizikaviy adsorbsiyani va xemosorbsiyani ajratadilar. Agar molekulalar aro bog'lanishlarning energiyasi mos qiymatlarga ega bo'lsa gazning adsorbsiyasi uning kondensatsiyasiga uzluksiz o'tadi va yuzada adsorbsiya qilinuvchi moddaning polimolekulyar qatlamlari mavjud bo'ladi. Polimolekulyar adsorbsiyaning izotermalari tuyinish limitiga ega emas, lekin bu izotermalar orqali yuza bilan kontakt qiluvchi molekulalarning birinchi qatlamida miqdorini aniqlash mumkin. Bu qiymat qattiq jismlarning yuzasining xususiyatlarini aniqlashda qo'llaniladi.

Cheksiz kristallni strukturasini o'zgartirmasdan ajratib ideal yuza bilan chegaralangan yarim cheksiz kristallni qarab chiqamiz. Ideal yuzani (h,k,l) deb belgilaymiz. Bu yarim cheksiz kristall ideal yuza bilan chegaralanganda parallel yuzaning ikki o'lchamli davriylik xususiyatiga ega. Bunday davriylikka potensial ham ega. Demak, bunday kristallning to'lqin funksiyalarini ikki o'lchamli to'lqin vektori yordamida tariflash mumkin. Agar yuzaning indeksleri (h,k,l) aniq topilganda va cheksiz kristallga nisbatan hech qanday bo'zishlar mavjud bo'lmasa, bu yuzaga mos kelgan ikki o'lchamli Brullen zonasini cheksiz kristallning Brullen zonasi bilan tenglashtirish mumkin. Olmos tipidagi panjaraning Brullen zonasini va ideal yuzaning ikki o'lchamli Brullen zonasiga shu panjaraning proeksiyasini qarab chiqamiz.



1-rasm. Harflar bilan simmetriya nuqtalari ko'rsatilgan va cheksiz kristallning $\vec{k}$ fazosida butun yo'nalishlari ikki o'lchamli Brullen zonasining bir nuqtasiga proeksiya hosil qiladi.

Z - o'qni kristallning yuzasiga nisbatan perpendikulyar yo'naltiramiz va panjaraning yuzaga nisbatan parallel bo'lgan vektorini $\vec{R}_1$ bilan belgilaymiz. Bunday holatda yarim cheksiz kristallning holatlari uchun;

$$\varphi_k(\vec{R} + \vec{R}_1 z) = \exp(i\vec{K}\vec{R}_1) \varphi_{\vec{k}}(\vec{R}_1 z) \quad (1.1.1)$$

bunday holatda $\vec{k}$ vektor φ_k holatni bir qiymatli bo'lmagan ko'rinishga keltiradi.

Yarim cheksiz kristall uchun holatlarning uzluksiz spektrini bitta $\vec{k}$, lekin har xil k_z larga mos keladiganlarini topamiz. Chegaralangan parallel yuzalar holatida kristallni modellashtirishda (plastina modeli) holatlarning spektrlari ajraladi va bir nechta tarmoqlarga ajraladi va ularning soni qarab chiqiladigan yuzalarga teng [1].

Agar yuzalar orasida o'zaro tasir kichik bo'lsa, har bir $\vec{k}$ vektor uchun holatlar to'plamiga ega bo'lamiz. Bunday sharoitni grafid kristallini yuzasini modellashtirishda kuzatish mumkin [2].

Umumlashtirib quydagi xulosaga kelishimiz mumkin. Yuzadan qancha uzoq bo'lsak, cheksiz kristallning holatlari shuncha kam bo'ladi. Ajratilgan Z yo'nalish bu holatlarga ta'sir qilmaydi. Bu tushunchani batafsil o'rganamiz. Yuzaning kristalldagi elektronlarning holatiga ta'siri yuzaga yaqin bo'lgan kristallning potensialini o'zgarish xarakteriga bog'liq. Buni har xil model orqali sohaga Tam va Shokli kiritgan. Eng oddiy potensialni erkin elektronlar sistemasi uchun qarab chiqamiz. Bu holat asosini kuchsiz potensialli metalllarda kuzatiladigan holatlarga mos keladi [3]. Kristallni ichidagi potensial v_0 ($z > 0$), kristalldan tashqarida esa ($z < 0$) nolga teng, Bunday kristallning hajmidagi elektronlarning to'lqin funksiyasi

$$\varphi_{\vec{k}, -\vec{k}_z}(r) = \exp[i(\vec{k} \vec{R} - \vec{k} z)] \quad (1.1.2)$$

$$\vec{r} = (\vec{R}, z)$$

Bu to'lqinning yuzadan qaytishi $\vec{k}_z$ tolqin vektorining ishorasini o'zgartirishga olib keladi va qaytuvchi to'lqin funksiyasi quydaguga teng:

$$\exp[i(\vec{k} \vec{R} + \vec{k} z)] \quad (1.1.3)$$

Energiyasi E - to'lqin vektori $\vec{k}$ bo'lgan bir elektronli Shryodenger tenglamasining to'liq yechimi quydagi ko'rinishda yoziladi:

$$Z > 0, \varphi_{\vec{k}, E}(r) = \varphi_{\vec{k}, -\vec{k}_z}(\vec{r}) + a \varphi_{\vec{k}} + k_z(r) \quad (1.1.4)$$

$$Z < 0, \varphi_{\vec{k}, E}(r) = b \exp(i \vec{k} \vec{R}) \exp(\theta z) \quad (1.1.5)$$

$$k_z = \sqrt{2E - k^2} \quad (1.1.6)$$

$$\theta = \sqrt{k^2 + 2(v_0 - E)} \quad (1.1.7)$$

Energiyaning hisobi v_0 dan boshlanadi a va b koeffisientlar esa amplitudaning va to'liqin funksiyaning hosilasining yuzadagi uzluksizlik shartidan kelib chiqadi. Yuzaning teskari panjarasi vektorlari sifatida $\vec{g}(g_x, g_y, g_z)$ ni tanlaymiz u vaqtda $\vec{g}$ ning yuzadagi sirtga proeksiyasi $\vec{G} = (g_x, g_y)$ deyarli erkin elektronlar yaqinlashuvida ularning cheksiz uch o'lchamli kristalldagi energiyasi:

$$E = \frac{1}{2}[(k_x + g_x)^2 + (k_y + g_y)^2 + (k_z + g_z)^2] \quad (1.1.8)$$

bu yerda $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ - Bloxning to'liqin vektori cheksiz kristallda $\pm Z$ yo'nalishlar bo'yicha tarqaladigan to'liqinning $\vec{k} = (k_x, k_y)$ vektori va energiyasi E bo'lgan holat faqat $\vec{k}, \vec{G}$ va E qiymatlar uchun $+(k_z + g_z)$ qiymat yagona qiymatga ega. Chunki, yuzaga perpendikulyar bo'lgan teskari panjara vektorining minimal qiymati $\frac{2\pi}{d}$ bu yerda d - yuzalar orasidagi masofa. Shuning uchun $k_z - \frac{\pi}{d}$ dan $+\frac{\pi}{d}$ gacha o'zgarishi mumkin. Shunday qilib, cheksiz va yarim cheksiz kristallarning holatlari orasidagi bog'lanish aniqlanadi va energiyasi E bo'lgan holatlarning to'liqin funksiyasi uchun umumlashgan ko'rinishi

$$\varphi_{\vec{k}, \vec{G}, E}(r) = \varphi_{\vec{k}, \vec{G}, E}(r) + \sum_{\vec{G}'} X a_{\vec{G}, \vec{G}'} \varphi_{\vec{k}, \vec{G}, E}(r) \quad (1.1.9)$$

(-) ishora kristallning yuzasiga qarab tarqalgan to'liqin, (+) ishora esa yuzaga qaytgan va kristallning ichiga tushgan to'liqinlarga mos keladi. Glux kristalli ($Z > 0$), $\vec{G}, \vec{G}'$ koeffisientlar yuzaga tushganda uzluksizlik shartidan topiladi. Bunday to'liqin funksiya bilan Shryodenger tenglamasining yechimi kompleks mavhum k_z larga mos keladigan yechimiga ruxsat beradi [4]. Demak qaytgan to'liqinlar bo'yicha $\sum \exp$ o'zgaruvchi hadlar va kristallning ichiga tarqaladigan to'liqinlarga mos keladi. Bu holat cheksiz panjarada ham kuzatiladi. Bunday holatda barcha cheksiz kristallning to'liqin funksiyasi yuzaga nisbatan tarqalganda

$\psi_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{E}}(r)$ funksiyaga mos kelishi mumkin va ma'lum bo'lgan $\vec{k}$ lar uchun har xil E ga mos keluvchi uzluksiz holatlar spektri mavjud. Ma'lumki kristallni hajmida faqat so'nmaydigan holatlarga ruxsat berilgan. Demak, mavhum k_z larga mos keluvchi holatlar cheksiz kristallning energetik spektrining ruxsat berilmagan tirqishlarda joylashishi mumkin. Shunday qilib, olingan natijalar cheksiz kristallning va yuza bilan chegaralangan kristallning elektron holatlari chegaralangan kristall uchun to'lqin funksiyasi kristallning ichiga tarqalganda so'nishi mumkin va bu holatlarga mos keluvchi energetik qatlamlari cheksiz kristallning ruxsat berilmagan energetik spektrining tirqishlarda joylashadi. Bunday holatlarni quydagicha ifodalaymiz:

$$\psi_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{E}}(r) = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}, \vec{G}} \psi_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{k}}(r) \quad (1.1.10)$$

bu yerda a , k_z ning mavhum qiymatlariga mos keladi va $\exp$ qismlarga mos keladi, $z > 0$ bu holatlarni yuzaviy holat deb ataydilar.

1.2-§ Xemosorbsiyaning davriy modeli.

Molekulalarning hosil bo'lish mexanizmlari muhokama etilganda, bog'lanish tabiatidan qat'iy nazar, molekula hosil qilayotgan atomlarga ikkita kuch ta'sir etishi qayd etilgan edi: katta masofalarda sezilarli bo'lgan (uzoqdan ta'sir etuvchi) tortishish kuchlari yo'q va kichik masofalarda paydo bo'ladigan va masofaning kamayishi bilan keskin ortib ketadigan (yaqindan ta'sir etuvchi) itarishish kuchlari paydo bo'ladi.

Atomlar orasidagi masofa r_0 bo'lganda tortishish va itarishish kuchlari tenglashadi, ya'ni ularning teng ta'sir etuvchisi nolga, sistemaning potentsial energiyasi minimal qiymatga ega bo'ladi, natijada sistema mustahkam muvozanat holatga erishadi. Mazkur xulosani ko'psonli atomlar sistemasiga ham umumlashtirsak, undagi atomlar bir-biridan bir xil masofada joylashib mustahkam tuzilishga ega bo'lgan va kristall deb atalgan jismni hosil qiladi. Kristallning har bir atomi (molekulasi) potentsial o'rada joylashgani uchun u muvozanat holatidan erkin siljib keta olmasdan, faqat muvozanat holati atrofida tebranma harakat qilishi mumkin. Atomlarning issiqlik harakati energiyasi bog'lanish energiyasidan ortib ketgunga qadar bu holat saqlanadi.

Yuqoridagi fikrlarni biz ikki atom orasidagi o'zaro ta'sir mexanizmiga asoslanib chiqardik. Uch o'lchovli kristalda har bir atomga uning atrofidagi boshqa atomlar ham ta'sir etishi tufayli natija ancha murakkab bo'ladi. Turli yo'nalishlarda atomlar orasidagi masofalar har xil bo'ladi. Ammo bayon etilgan manzara sifat jihatdan o'zgarmaydi. Kristall tarkibidagi atomlar fazoda ma'lum va har bir moddaning o'ziga xos qonuniyatlar bilan joylashgan bo'ladi. Qayd etish lozimki, bir xil moddaning kristallari turlicha tuzilishga ham ega bo'lishi mumkin. Kristalllarning fazoviy tuzilishini tavsiflashda kristall panjara tushunchasidan foydalaniladi. Kristall panjara tugunlarida atomlar joylashgan fazoviy to'rdan iborat. Kristalllarning tuzilishini aniqlash usullari ularning atomlari kristall panjara hosil qilib joylashganligiga asoslangan. Agar kristall panjarada atomlar barcha kristall yo'nalishlarida bexato davriy ravishda joylashgan bo'lsa bunday kristallni

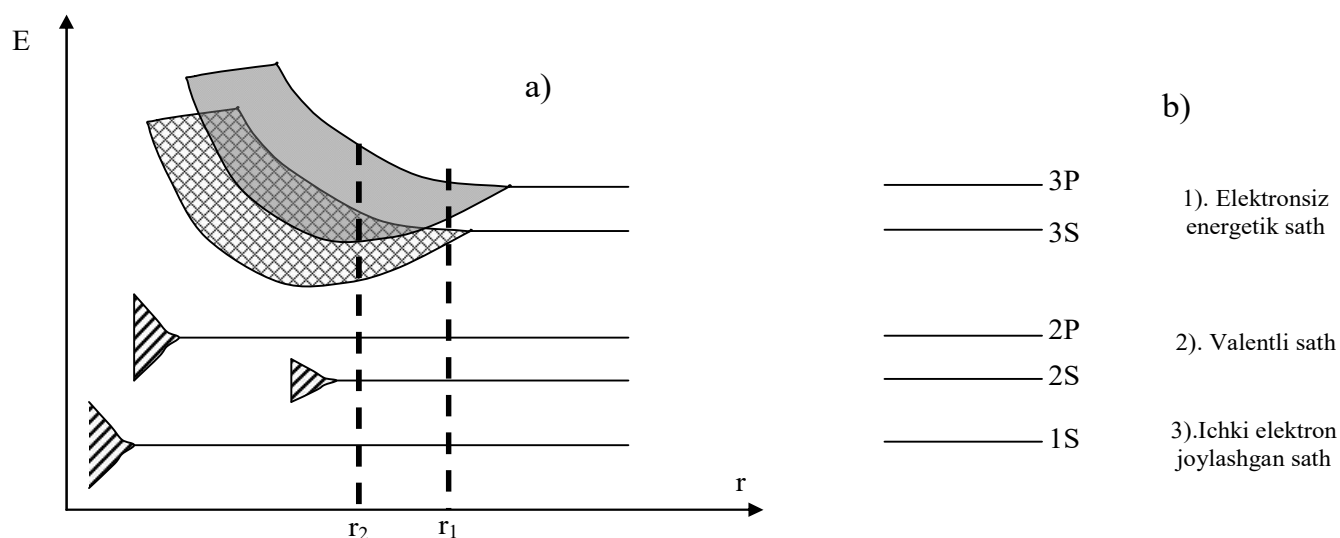
ideal kristall deyiladi. Real kristalllarda turli sabablarga ko'ra nuqsonlar uchrab turishi yuqorida qayd etilgan usullar bilan isbotlangan.

Kristall panjaraning nuqsonlari ularning mexanik, issiqlik, elektr va boshqa fizik-ximik xossalriga katta ta'sir ko'rsatadi. Yuqorida ko'rdiki, kristall jismlarning atomlari o'zaro mustahkam bog'langan holda fazoviy aniq qonuniyatlar bo'yicha joylashib kristall panjarani hosil qilar ekan. Undagi biron atom muvozanat holatdan chiqarilsa, uning ta'siri qolgan barcha atomlarga ham uzatiladi. Ya'ni, panjaradagi biron atomning tebranishi barcha yo'nalishlar bo'yicha tarqaladi.

Elektron nazariyani rivojlanishi natijasida qattiq jismlarning zonalar nazariyasi ishlab chiqildi. Bu nazariyada qattiq jism kristall tuzilishiga ega deb qaralib, shu kristall panjaralar orasida harakatlanuvchi elektronlarning holatlari o'rganiladi. Kristall panjaradagi elektron ham erkin elektronlar kabi panjaraning davriy potentsial maydonida harakat qiladi. Pauli prinsipiga asosan kristallardagi elektronlar ma'lum energetik holatlarda tura olishadi. Bu energetik holatlar energetik zonalarga birikadi. Energetik zonalar esa bir - birlaridan man qilingan zonalar bilan ajralgan bo'ladi. Atomlarning birlashishi natijasida vujudga keladigan kristallda hosil bo'ladigan zonalarini kelib chiqishini aniqlaylik. Buning uchun dastlab N dona izolatsiolangan atomdan iborat jismni ko'raylik. Izolatsiyalangan atomdagi elektronlarning holati 4 ta kvant soni n, ℓ, m, s bilan karakterlanishi bizga ma'lum, ya'ni ular ixtiyoriy energiyaga ega bo'lmasdan diskret qiymatli energiyaga ega bo'ladilar. Bu atomda har bir holat energetik diagrammada bitta energetik sathni tashkil qiladi. Agar atomlar bir-birlariga yaqinlashsa, ular orasidagi o'zaro ta'sir orta boradi, ular orasidagi masofa juda yaqin bo'lsa, har bir atom qo'shni atom hosil qilgan juda kuchli elektr maydonda turib u bilan o'z maydoni orqali ta'sirlashadi. Natijada, elektronlarning energetik sathlari parchalanadi, ya'ni N ta bir xil energetik sathlar o'rniga N ta bir-biriga yaqin, lekin mos kelmaydigan sathlar xosil bo'ladi. Shunday qilib, izolyatsiolangan atomdagi har bir energetik sath, kristalllarda N ta zich joylashgan zonalaridan iborat bo'lgan energetik sathlar to'plamini hosil qiladi. Demak, qattiq jismda izolyatsiolangan alohida energetik

sathlar o'rniga energetik zonalar hosil bo'lar ekan. Parchalanish darajasi barcha sathlar uchun bir xil emas. Atomdagi tashqi elektronlar (valentli) joylashgan sathlar kuchli ta'sirga uchrab, ichki elektronlar joylashgan sathlar esa kuchsiz o'zgaradi.

- 1) elektronsiz energetik sathlar zonasi.
- 2) valent elektronli energetik sathlar zonasi.
- 3) ichki elektronlar joylashgan energetik sathlar zonasi.



2-rasm. Energetik zonalaridagi energetik sathlar orasidagi energiya farqi 10^{-22} eV bo'ladi, demak energetik zonalar amalda uzluksiz spektrni beradi.

Bu esa, o'z navbatida elektronni bitta zona bilan chegaralangan energetik sathlarda harakat qila olishini ko'rsatadi, ya'ni berilgan zonadagi elektronlar bir atomdan ikkinchi atomga o'ta olib, hamma atomlar uchun umumiy bo'lib qoladi. Energetik zonadagi hamma sathlar elektronlar bilan band bo'lsa, bunday zonani to'ldirilgan zona deb ataladi. Elektronlar turishi mumkin bo'lgan zonalar ruhsat etilgan zonalar deb ataladi. Kristalllardagi atomlarning xossalari qaraib muvozanatli holatda ikkita atom orasidagi masofa r_1 ko'rinishda yoki r_2 ko'rinishda bo'ladi, r_1 ko'rinishda holatlar o'rtasida man qilingan zona hosil bo'ladi, r_2 masofada esa qo'shni zonalar bir-birini berkitadi. Kristalllardagi energetik zonalar, Shryodinger tenglamasini yechish bilan aniqlanadi. Kristallidagi elektronlar deyarli erkin elektronlar bo'lib, ular potentsial maydonda harakatlanadi

deb qaraymiz. Bu maydonni kristall panjara hosil qiladi. Bu maydonda harakatlanyotgan elektronning holati Shryodinger tenglamasi bilan ifodalanadi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi \quad (1.2.1)$$

bu erda U - elektronning potentsial energiyasi.

Shunday qilib, kristalllarda elektronlar energetik zonalar bo'ylab taqsimlangan bo'ladi. Elektronlar kristalda past energetik zonadan boshlab yuqori zonalarga qarab to'lib boradi. Zonalardagi elektronlarning taqsimlanishi va man qilingan zonalarning kengligiga qarab qattiq jismlar o'tkazgich, yarim o'tkazgich va izolyatorlik xossalariga ega bo'ladi.

Yarim cheksiz kristallni o'rganishda Xatri-Fokrutan usuli yordamida zona tenglamalarining yechimida yuzaga nisbatan perpendikulyar yo'nalishda cheksiz uzunlikda elementar yacheykalarni qarab chiqish talab qilinadi. Bunday qiyinchiliklarni bartaraf etish uchun avval cheksiz kristallni qarab chiqamiz va yuzani g'alayonlangan holatda faqat Grin funksiyalari usuli yordamida o'rganish mumkin. Bu usulda kristallni aniq chegaralangan qalinlikdagi yuza bilan qoplangan kristall modelini kiritadilar. Bu model yuzaviy holatlar nazariyasida va xemosorbsiya nazariyasida keng qo'llanilgan [5].

Bu yerda plastinaning qalinligi hisoblar natijasiga ta'sir qilishining muammosi paydo bo'ladi. Bu muammo har ikkala yuzadan qaytgan to'lqinlarning enterferinsiyasi bilan bog'liq. Cheksiz kristallning holatlar spektri plastinaning holatlar spektriga mos kelishi uchun plastina qalin bo'lishi kerak. Chunki bu holatda plyonka parallel yuzalarining yuzaviy holatlari to'lqin funksiyalari ustma-ust tushmaydi. Xemosorbsiyaning davriy modelida adsorbatning atomlari yoki molekulalari plastinaning yuzasida yoki yarim cheksiz kristalda aniq masofada joylashib, tizimning translatsion simmetriyasini aniq hisobga olish imkoniyatini yaratadi. Bu model adsorbsiyaning bir qatlam holatini haqiqiy tasavvurga ega ko'rinishini beradi. Hamda yuzani yuqori darajada qoplangan holatiga mosdir.

Bunday ko'rinishda ikki o'lchamli Brullen zonasining juda ham ko'p $\vec{k}$ nuqtalari uchun elektron holatlarini hisoblash talab qilinadi. Buning uchun juda ham katta murakkab hisoblash resuslari talab qilinadi va xemosorbsiyaning davriy modeli uchun zonaviy hisoblar faqat adsorbat kristallining yuqori darajali to'ldirilishlari uchun amalga oshirilgan zonaviy hisoblarning qiyinchiliklarini bartaraf etish uchun 2-o'lchamli Brullen zonasining $\vec{k}$ nuqtalar sonini kamaytirish yo'li tanlangan. Bu yondashuv asosida siklik tizim tuchunchasi yotadi. Siklik tizim sifatida kristallning har qanday elementar yacheykasi butun son yacheykalarga ega deb tushuniladi. Bunday kengaytirilgan elementar yacheyka toraytirilgan Brullen zonasiga mos keladi. Bu zonaning markazida oddiy Brullen zonaning bir nechta $\vec{k}$ nuqtasi ustma-ust qo'yilgan. Xemosorbsiyaing davriy modelining qo'llanishi grafid yuzasida H atomining adsorbsiya hodisasini o'rganishda namoyon bo'ladi. Adsorbatning ma'lum masofada joylashishi hisoblarni soddalashtiradi. Lekin shu vaqtda ham bu modelning kamchiligi mavjud bo'ladi.

Chunki uni faqat kristallning ideal yuzasida neytral zarralar adsorbsiyani o'rhanishda qo'llash mumkin.

1.3-§ *Grin funksiyasi va lokal zichlik tushunchalari. Kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheykaning modeli.*

Kvant mexanikasi nuqtai nazaridan qaraganimizda ideal kristall panjaradagi elektronlar hech qanday to'siqga uchramasdan harakat qiladi, buning natijasida metalllardagi elektr o'tkazuvchanlik cheksiz katta bo'lishi kerak, lekin kristall panjara hech vaqt ideal sof bo'lmaydi, chunki panjarada doimo ma'lum darajada nuqsonlar (aralashma va vakansiya) bo'ladi. Bu nuqsonlar elektronlarning sochilishiga, ya'ni ularning tartibli harakatiga qarshilik ko'rsatadi. Bundan tashqari panjaraning atomlari ham doimo muvozanat vaziyati atrofida tebranib (issiqlik tebranishi) turadi. Bular metalllarda elektr qarshiligini vujudga keltiradi. Agar metall qancha toza va temperaturasi qancha past bo'lsa, elektr qarshilik shuncha kam bo'ladi. Metallarning solishtirma elektr qarshiligini

$$p = p_{teb} + p_{aralashma} \quad (1.3.1)$$

ko'rinishda ifodalash mumkin.

p_{teb} - panjaraning issiqlik tebranishi natijasida hosil bo'ladigan qarshiligi; aralashma $p_{aralashma}$ - begona atomlarda elektronlarning sochilishi natijasida vujudga kelgan qarshilik. Metalllar Na, Al va yarim o'tkazgichlar yuzasining elektron tuzilishini tatqiq etishda yuzaviy holatlar va kristallning hajmiga mos keluvchi to'liq to'lqin funksiyasi $\psi_{\vec{k}, \vec{B}, \vec{E}}$ bilan bog'lanish usuli qo'llaniladi. Yuza yaqinida potensial va to'lqin funksiya yuzaning teskari panjarasi vektorlari bo'yicha Fure qatoriga yoyiladi.

$$v(r) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}(z) \exp(i, \vec{G}, \vec{R})$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i, \vec{K}, \vec{R}) \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}(z) \exp(i, \vec{G}, \vec{R}) \quad (1.3.2)$$

Ularni Shryodengir tenglamasiga qo'ygandan keyin o'zaro bog'langan defferensial tenglamalar sistemasiga kelimiz.

$$\frac{1}{2} \left| \vec{K} + \vec{G} \right|^2 U_{\vec{G}}(z) - \frac{1}{2} \frac{d^2 U_{\vec{G}}(z)}{dz^2} + \sum_{\vec{G}-\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'}(z) U_{\vec{G}'}(z) = E U_{\vec{G}}(z) \quad (1.3.3)$$

Bu sistema $z < 0$ uchun asemotik chegaraviy shartlar qo'llanilganda

$$U_{\vec{G}}(z) b_{\vec{G}} \exp(\gamma_{\vec{G}} z), \quad z \rightarrow (-\infty) \quad (1.3.4)$$

$$\gamma_{\vec{G}} = \sqrt{\left| \vec{K} + \vec{G} \right|^2 + 2(V_0 - E)} \quad (1.3.5)$$

To'liq to'lqin funktsiya bilan bog'lanish sharti g'alayonlangan yuzaviy qatlamdan tashqari hisoblanadi. Bu qatlamning qalinligi $V(\vec{r})$ potensial tanlovi bilan bog'liq. Potensialning o'zi esa yuzaga yaqin hududdagi elektron zichligi taqsimlangani bilan bog'langan. Shuning uchun bog'langan differensial tenglamalar sistemasining turg'un yechimi qiyinlashadi. Bunday noturg'unlik kristall hajmi va yuzasi orasidagi elektron zichligining o'zaro o'tishi bilan bog'liq. Shuning uchun potensialni tuzishda faqat $n+1$ itiratsiyadan keyingi topilgan potensialdan foydalaniladi:

$$V_{n+1}(\vec{r}) = (1 - \alpha) V_n(\vec{r}) + \alpha U_n(\vec{r}) \quad (1.3.6)$$

G'alayonlanishning ichki qatlamiga kirishida holatlarning E ga mos keluvchi lokal zichlik tushunchasi qo'llaniladi. Yuzaning g'alayonlanishi hajmga kirish chuqurligini aniqlash uchun holatlarning lokal zichligidan foydalaniladi. Holatlarning lokal zichligi E energiyaga mos keluvchi elektron zichlikni belgilaydi.

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_i \left| \psi_i(r) \right|^2 \delta(E - E_i) \quad (1.3.7)$$

yoki uni Fure ko'rinishi:

$$\rho(\vec{\kappa}, E) = \int \rho(\vec{r}, E) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (1.3.8)$$

$\vec{k}$ -ikki o'lchamli Brullen zonasining to'liqin vektori $\alpha(\alpha, p_x, p_y, p_z)$ tipidagi holatlar lokal zichligi uchun $\vec{k}$ nuqtada bir atomga mos keladigan yuza uchun e qatlamda quyidagi ifodani yozamiz:

$$\rho_i^\alpha(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi} I_m G_{ii}^{\alpha\alpha}(\vec{k}, E) \quad (1.3.9)$$

Bu yerda $G_{ii}^{\alpha\alpha}$ -yarim cheksiz kristall uchun 2-o'lchamli $\vec{k}$ bo'yicha Fure qatoriga yoyish koeffesienti. Bu funksiyalar cheksiz kristall uchun Grin funksiyaning Fure komponentalari bilan Dayson tenglamasi bilan bog'langan.

$$G_{ee'}^{\alpha\beta} = g_{ee'}^{\alpha\beta} + \sum_{e^{11}, e^{111}, \varphi, \delta} g_{ee^{11}}^{\alpha\varphi} v_{e^{11}e^{111}}^{\varphi\delta} G_{e^{111}e'}^{\delta\beta} \quad (1.3.10)$$

Bu yerda $v_{e^{11}e^{111}}^{\varphi\delta}$ -kristall chegarasi tomonidan kiritiladigan g'alayonlanish potensialining matritsa elementlari. V - g'alayonlanish potensialiga ikki guruh hadlar kiradi.

- Yuzaviy atomlarning kimyoviy bog'lanishlarining o'zishlarini modellashtiruvchi hadlar.
- Yuzaga yaqin bo'lgan atomlar qatlamida kristallning potensialini o'zgarishini ifodalovchi hadlar

Grin funksiyalari va Dayson tenglamalarini ishlatadigan yondashuv yuza bilan chegaralangan kristalllarning elektron tuzilishini tatqiq etuvchi ilmiy izlanishlarda keng qo'llaniladi. Kristalllarning yuza bilan chegaralangan elektron tuzilishi hisoblari aniq yechimga ega bo'lishi quyidagi asosiy faktorlarni etiborga olishni talab qiladi.

1. Kristall maydonining potentsiali yuzaga yaqin qatlamda asosiy hajmdagi potentsialiga nisbatan o'zgarishi
2. Yuzadagi atomlarning kimyoviy bog'lanishining o'zish
3. Yuqoridagi 1,2 faktorlar tufayli yuzaga yaqin qatlamlarda elektron zichlikning qayta taqsimlanishi

4. Yuzaga yaqin kristall maydonining gradienti tufayli yuzadagi atomlarning elektron qobiqlarning qutblanishi yuqorida o'rganilgan yuzaviy Grin funksiyalari usuli elektron zichlikni o'zgartirmasdan faqat 1,2 faktorlarni etiborga olish mumkin.

Hozirgi zamonda mavjud bo'lgan hisoblash yondashuvlar adsorbat tomonidan kristallning yuzasida g'alayonlanish lokal xarakterga ega bo'lganligini e'tiborga oladi. Bunday yondashuv adsorbsiyaning ko'pincha parametrlari geometriyasi, bog'lanish energiyasi, adsorbatning elektron tuzilishini o'rganishi bilan bog'liq magnit rezonans parametrlari va boshqa hisoblar orqali adsorbat molekulasiining elektron tuzilishi va yuzaning unga yaqin bir nechta atomini hisoblash orqali o'rganish mumkin.

Klaster tushunchasini kritishdan maqsad kristall fragmentining elektron sturukturasini hisoblashda nuqtaviy defektini yoki adsorbatni modellashtirishda uning davriy simmetriyasini e'tiborga olmagan holda ishlatadigan bu yondashuvda sistemaning elektron sturukturasini hisoblash uchun ikki asosiy yo'ldan foydalanamiz.

1. O'rganiladigan klasterning elektron zichligiga kristallning va adsorbsiyalangan molekulaning barcha elektronlari hissasini qo'shadi. Bu yo'nalish o'rnatilgan va Grin funksiyasining qoidalarga bo'ysunadigan klaster modeli.
2. Klasterning elektron zichligi faqat hisobga kiradigan elektronlardan tashkil topadi. Bunday klasterning elektron sturukturasini hisobi xuddi shu atomlardan tashkil topgan molekulaning elektron sturukturasini hisoblaridan farq qilmaydi. Bu model molekulyar klaster modeli deb ataladi. Bu ishning keyingi boblarida shu ikki yo'nalishlarni o'rganamiz.

I-bob bo'yicha xulosa

Absorbktiv bilan adsorbtsientning o'zaro tasiriga ko'ra adsorbsiya 2-xil:

- fizik adsorbsiya,
- xemosorbsiyaga bo'linadi.

Xemosorbsiyada yangi faza vujudga keladi. Xemosorbsiya qaytmaz jarayon hisoblanadi. Gaz yoki bug' fizikaviy adsorbtsionlanganda quyidagi belgilar kuzatiladi: adsorbsiya katta tezlik bilan boradi, adsorbsiya qaytar tarzda boradi, temperatura oshganda adsorbtsionlanish pasayadi, adsorbsiyaning issiqlik effekti qiymat jihatdan suyuqlik yoki bug'lanish issiqligiga yaqin bo'ladi. Adsorbsiya hodisasi qattiq jism bilan suyuqlik, qattiq jism bilan gaz, suyuqlik bilan gaz va bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'ladi. Adsorbsiya yutuvchi va yutiluvchi moddalar tabiatiga, temperaturaga, gazning bosimiga shuningdek adsorbentning solishtirma sirtga bog'liq bo'ladi.

Metalllarda xemosorbsiya hodisasiga oid qurilgan model yarim o'tkazgichdagi xemosorbsiya uchun ham to'la qo'llaniladi. Uzlaksiz fazoviy fazoning hajmida va yuzaviy qatlamda molekulalarni xususiyatlarini farq qiluvchi va uning natijasida namoyon buladigan hodisalarga yoki effektlarga yuzaviy hodisa deb aytamiz.

Kristalllarning fazoviy tuzilishini tavsiflashda kristall panjara tushunchasidan foydalaniladi. Kristall panjara tugunlarida atomlar joylashgan fazoviy to'rdan iborat. Kristalllarning tuzilishini aniqlash usullari ularning atomlari kristall panjara hosil qilib joylashganligiga asoslangan. Agar kristall panjarada atomlar barcha kristall yo'nalishlarida bexato davriy ravishda joylashgan bo'lsa, bunday kristall ideal kristall deyiladi. Real kristalllarda turli sabablarga ko'ra nuqsonlar uchrab turishi yuqorida qayd etilgan usullar bilan isbotlangan.

Yarim cheksiz kristallni o'rganishda Xatri-Fok-Rutan usuli yordamida zona tenglamalarining yechimida yuzaga nisbatan perpendikulyar yo'nalishda cheksiz uzunlikli elementar yacheykalarni qarab chiqish talab qilinadi. Bunday qiyinchiliklarni bartaraf etish uchun avval cheksiz kristallni qarab chiqamiz va

yuzani g'alayonlangan holatda faqat Grin funksiyalari usuli yordamida o'rganish mumkin. Bu usulda kristallni aniq chegaralangan qalinlikdagi yuza bilan qoplangan Kristall modelini kiritadilar. Bu model yuzaviy holatlar nazariyasida va xemosorbsiya nazariyasida keng qo'llanilgan[5].

Yuzaning g'alayonlanishi hajmga kirish chuqurligini aniqlash uchun holatlarning lokal zichligidan foydalaniladi. Holatlarning lokal zichligi E energiyaga mos keluvchi elektron zichlikni belgilaydi.

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \delta(E - E_i) \quad (1.3.7)$$

Klaster tushunchasini kritishdan maqsad kristallning fragmentining elektron sturukturasini hisoblashda nuqtaviy defektni yoki adsorbatni modellashtirishda uning davriy semitriyasini e'tiborga olmagan holda ishlatadigan bu yondashuvda sistemaning elektron sturukturasini hisoblash uchun ikki asosiy yo'l bilan belgilanadi.

II.BOB. KRISTALLNI ICHIGA O'RNATILGAN KLASTER MODELINING KEYINGI O'ZGARISHI.

2.1-§ *Kristallning ichiga o'rnatilgan klaster modeli*

Adsorbat tomonidan kristalda g'alayonlanish paydo bo'lishini lokal xarakterini e'tiborga olib, hisoblarni o'tkazganda oddiy katta bo'lmagan kvazimolekulaning elektron sturukturasini hisobga oluvchi va kristallning boshqa elektronlarning zichligi o'zaro muvofaqlashgan yondashuvi o'rnatilgan klaster modelining asosiy g'oyasini tashkil etadi.

Agar N elektronlardan tashkil topgan sistema uchun tenglamalar sistemasining yechimi ma'lum bo'lsa,

$$FA = ESA \quad (2.1.1)$$

Bu yerda F -Fok matritsasi, A -bir elektronli holatlarning to'lqin funksiyalarini φ_i ortogonal bo'lmagan birorta bazis bo'yicha qatorga yoyish matritsasi.

$$\varphi_i = \sum a_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.2.2)$$

E -bir elektronli e_i energiyaning diogonal matritsasi, S -ustma-ust energiyalarning matritsasi. Agar χ_{μ} orbitallar atomlarda markazlashgan bo'lsa, bu tizimga qandaydir lokallashgan g'alayonni kritamiz.

Markaziy atomlardan biri joyidan siljiydi bunday g'alayonlanishda tizimning to'lqin funksiyalarda eng kuchli o'zgarishlar g'alayonlanish mavjud bo'lgan sohada ro'y beradi. Demak, masalani quyidagicha qo'yish mumkin: G'alayonlanish mavjud bo'lgan sohadan uzoqda joylashgan elektronlarning to'lqin funksiyalari o'zgarmaydi yoki uzoqda joylashgan atomlardagi orbitallarning koeffisientlari $a_{\mu i}$ o'zgarmaydi va natijada tizim uchun bir elektronli funksiyalar va xususiy qiymatlar topilishi kerak. Boshqacha aytganda g'aloyonlanish tasiri natijasida defekt mavjud bo'lgan atomlar uchun ψ_{μ} orbitallarga tegishli $a_{\mu i}$ koeffisientlari sezilarli darajada o'zgaradi. Natijada bu koeffisientlarga nisbatan

varatsion prinsipi qo'llaymiz. Boshqa koefitsientlarni muzlatilgan holatda qoldiramiz. Bunday holatda sistemaning to'liq energiyasining minimumini topish masalasi quyidagi tenglamalar sistemasiga olib keladi.

Bir elektronli ortonormalashtirilgan funksiyalarni qo'llaymiz:

$$\sum_{\eta} {}^I F_{\sigma\eta} a_{\eta i} - \sum_j \sum_{\eta} {}^I S_{\sigma\eta} a_{\eta j} e_{ji} = \sum_j \sum_{\eta} {}^II S_{\sigma\eta} \vec{a}_{\eta j} e_{ji} - \sum_{\eta} {}^II F_{\sigma\eta} \vec{a}_{\eta i} \quad (2.1.3)$$

$$\sum_{\eta} {}^I (F_{\sigma\eta} - e_i S_{\sigma\eta}) a_{\eta i} = \sum_{\eta} {}^II (S_{\sigma\eta} e_i - F_{\gamma\eta}) \vec{a}_{\eta i} \quad (2.1.4)$$

σ -molekulyar orbitallarning ψ_{σ} orbitallar bo'yicha qatorga yoyishda varatsiya amali qo'llaniladigan orbitallarning tartib raqami.

$\sum^I$ - varatsiya amaliga tushadigan koefitsientlar bo'yicha summalashtirish

$\sum^{II}$ - varatsiya amaliga tushmaydigan koefitsientlar bo'yicha summalashtirish

$i = 1, \dots, N$

$\vec{a}$ ning ustidagi « $\rightarrow$ » chiziq koefitsient o'zgarishini ko'rsatadi.

Buni natijasida har bir elektronli funksiyalar uchun o'zining bir jinsli bo'lmagan tenglamalar sistemasi shakllanadi. Uning o'ng tomoni energiya bilan bog'liq. Agar koefitsientlarni o'zgartirmasdan hisoblarni o'zgartirsak uning qiymati barcha koefitsientlarni varatsiya qilgan holatdagi natijalardan farq qilmasligini e'tirof qilib, Lagranj koefitsientlarining matritsasini diagonal ko'rinishida yozishimiz mumkin.

$e_{ij} = \delta_{ij} e_i$ u vaqtda (2.1.4) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi.

$$\sum_{\eta} {}^I (F_{\sigma\eta} - e_i S_{\sigma\eta}) a_{\eta i} = \sum_{\eta} {}^II (S_{\sigma\eta} e_i - F_{\gamma\eta}) \vec{a}_{\eta i} \quad (2.1.5)$$

Umumiy holda Lagranj matritsasining diagonal ko'rinishi biz ortogonallik shartidan voz kechib faqat normallashtirish shartini qabul qilganimizni ko'rsatadi. Bu yondashuvda bir jinsli tenglamalardan bir jinsli bo'lmagan o'ng tomoni

energiya bilan bog'liq tenglamalar sistemasiga o'tishimizni bildiradi bu usul muzlatilgan orbitallar usuli deb ataladi [6].

Qo'shimcha (2.1.5) formulada $F_{\sigma\eta}$ va $S_{\sigma\eta}$ matritsa elementlarini o'zgarmaydigan deb hisoblasak, (2.1.5) sistema faqat g'alayonlanmagan masalaning (2.1.1) yechimiga olib keladi.

Bu holatda g'alayonlangan yechim N elektronli tizimning g'alayonlangan muhitdan uzoq bo'lgan orbitalarni topishga olib keladi. Alternativ yoki bu teskari usul faqat g'alayonlangan orbitalarni e'tiborga olgan holatda topiladi. Bu yerda $n \ll N$ g'alayonlangan muhitda joylashgan orbitalarni kimyoviy bog'lanishi xususiyatlaridan kelib chiqadi. Bunday yondashuvda elektronlarning to'lqin funksiyalari g'alayonlanish muhitidan tashqarida sunuvchi bo'ladi va molekulyar klasterning chegaraviy χ_η orbitallari so'nish darajasiga qarab kuchliroq so'nadi. Bu yerda qarab chiqilgan holatda agar g'alayonlanish lokal harakterga ega bo'lsa, to'lqin funksiyalarni muzlatmasdan zichlik matritsasini yoki potensialini muzlatganimiz avzal chunki, to'lqin funksiyaning g'alayonlanishi lokal harakterga ega bo'lganda bir elektronli holatlarning to'lqin funksiyalari nafaqat adsorbatga yaqin defekt yuzada balki undan uzoqda o'zgarishi mumkin. Bunday yondashuvni Grin funksiyalar usuli deb ataydilar va bu yondashuv zichlik matritsasini yoki potensialini muzlatishga asoslangan [7,8-9].

Grin funksiyalar usulida bazis sifatida amalda kvant kimyoda qo'llaniladigan ψ_μ atom orbitalaridan foydalanadilar va shunga ko'ra bu yondashuvning asosiy xususiyatlarini qamrab olgan usullar paydo bo'lgan. Eng to'liq va ketma-ketlikni saqllovchi usul o'rnatilgan klaster usulidir [10-11].

Bu usulni kengroq qarab chiqamiz [12].

(2.1.1) tenglamalarni ekvivalent shaklida yozamiz:

$$Q(\xi)G(\xi) = I \quad (2.1.6)$$

$$Q(\xi) = S(\xi) - F$$

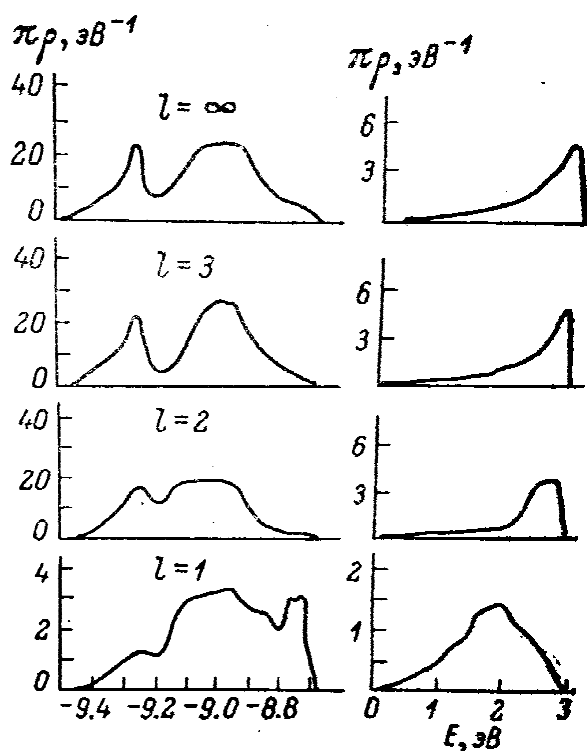
$$F = F[P] \quad (2.1.7)$$

$$\xi = e + i$$

$$P = -\frac{2}{\pi} I_m \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} G(\xi) d\xi$$

F -Fok operatorining matritsasi, $G(\xi)$ -Grin funksiyaning matritsasi, P -zichlik matritsasi, I -birlamchi matritsa, S -Fermi sathini joylashishi u tizimdagi elektronlar soni bilan aniqlanadi.

Adsorbat yarim cheksiz kristallda joylashgan tizimning sxemasi quyidagicha tasvirlanadi:



3-rasm. Bu yerda A -adsorbatga mos keladi. B -kristallning g'alayonlangan sohasi, D -qolgan kristall.

$AVB = C$ ni qarab chiqamiz bunga klaster deb ataymiz. $Q(\xi)G(\xi) = I$ tenglamaning C sohaga tegishliligi quyidagicha:

$$Q_{AA}G_{AA} + Q_{AB}G_{BA} + Q_{AD}G_{DA} = I_m$$

$$Q_{AA}G_{AB} + Q_{AB}G_{BB} + Q_{AD}G_{DB} = 0 \quad (2.1.8)$$

$$Q_{BA}G_{AA} + Q_{BB}G_{BA} + Q_{BD}G_{DA} = 0 \quad (2.1.9)$$

$$Q_{BA}G_{AB} + Q_{BB}G_{BB} + Q_{BD}G_{DB} = I_B \quad (2.1.10)$$

Kristallning g'alayonlanishi lokal harakterga ega bo'lgani sababli va B soha bu g'alayonlanishni ekranlanganligini e'tiborga olsak, (2.1.7) ni soddalashtirish mumkin. Buning uchun quyidagilarni etiborga olamiz:

1. Q va G matritsa elementlari D sohaga tegishli ψ orbitalari muzlatilgan va adsorbat mavjud bo'lmagan holatlarga teng. ($Q_{BD} = Q_{BD}^f$; $G_{DD} = G_{DD}^f$)
2. Aralashma qiymatlar $Q_{AD}G_{DB}$ A va D sohalarga tegishli orbitallar uchun birdan ancha kichik.
3. Adsorbatning elektronlari soni kichik bo'lib adsorbatsiz kristallning Fermi energiyasini deyarli o'zgartirmaydi.

1 va 2 shartlarni etiborga olganda va ideal kristall uchun:

$$Q_{BB}^f G_{BB}^f + Q_{BD}^f Q_{DB}^f = I_B$$

ni e'tiborga olib, quyidagi sistemani shakllantiramiz:

$$\begin{aligned} Q_c \vec{G}_c &= I_c \\ \vec{G}_c &= G_c J_c \\ Q_c &= S_c \xi - F_c \\ P_c &= -\frac{2}{\pi} I_m \int_{-\infty}^{S_F} G_c(\xi) d\xi \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

Bu yerda:

$$j_c = \int_0^{I_m} Q_{BB}^{f0} G_{BB}^f \quad (2.1.12)$$

$\vec{G}_c = (Q_c)^{-1}$ -klasterning Grin funksiyasi (2.1.9) sistemaning muvofaqlashgan holatda yechish mumkin. Bunday yondashuvda har bir eteratsiyada (qadamda) Q_c yangi topilgan P_c zichlik matritsasi bilan solishtiriladi.

F_c - Fok matritsasida faqat C sohaga tegishli bo'lgan orbitallarning o'zgarishi tufayli o'zgaruvchi matritsa elementlari namoyon bo'ladi. Shu bilan birga D sohaga tegishli atom orbitallar muzlatilgan holatda qoladi. Demak, o'zaro muvofaqlashtirish faqat C soha uchun kristallning barcha holatlarini e'tiborga olgan holatda amalga oshiriladi. Buni isbotlash uchun zichlik matritsasi elementlari (P_e), yozib chiqamiz. (2.1.9) da integrallashni amalga oshiramiz va bu matritsa elementlari g'alayonlanmagan kristallning holatlar zichligi orqali ifodalanishini ko'rsatamiz:

$$\rho_{\mu\nu}^f(t) = \frac{d}{dt}(a_{\mu i}^f a_{\nu i}^f) \quad (2.1.13)$$

$t = ei$ g'alayonlanmagan masalaning xususiy qiymatlari zichlik matritsasining elementlari quyidagicha ifodalanadi:

$$\begin{aligned} \rho_{\mu\nu}^{AA,AB,BA} &= 2 \sum_j \vec{a}_{\mu j} \vec{a}_{\nu j} \theta(\varepsilon_f - e_j) \\ \rho_{\mu\nu}^{BB} &= 2 \sum_j \sum_{\sigma}^B \vec{a}_{\mu j} \vec{a}_{\sigma j} m_{\sigma\nu}(\vec{e}_j) \\ m_{\sigma\nu}(e) &= \sum_{\tau}^B P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{\tau\nu}^f(t)}{e-t} [Q_{\sigma\tau}^f(e) \theta(\varepsilon_f - e) - Q_{\sigma\tau}^f(t) \theta(\varepsilon_f - t)] \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

$\theta(x)$ -Xivesayd funksiyasi

Integral oldidagi P belgi uning Koshi masalasida asosiy qiymatini belgilaydi. $\vec{a}_{\mu j}, \vec{e}_j$ -Xatri-Fok-Rutant tenglamasining xususiy vektorlari va xususiy qiymatlari.

$$F_c \vec{A}_c = E S_c \vec{A}_c$$

c -klaster sohasiga tegishli ekanini bildiradi. Bu yerda yig'indi butun holatlar spektri bo'yicha valent zonaning ostidan o'tkazuvchanlik zonasining yuqorisigacha o'tkaziladi. $m_{\sigma\nu}(e)$ matritsasi C sohadan boshqa kristallning sohalari bilan elektron zichlik almashinuvini taminlaydi. C sohada to'liq joylashgan holatlar uchun u Xivesayd funksiyasiga yaqin $\theta(\varepsilon_f - e_j)$, $\vec{e}_j$ va $\vec{a}_{\mu j}$

bir elektronli haqiqiy energiyalar bo'lmaganligi sabab ularni adsorbat yuza holatlarda joylashgan deb hisoblaymiz. Faqat (2.1.12) elementlarga ega bo'lgan zichlik matritsasi va Grin funksiyasi (2.1.10) fizikaviy manoga ega. Demak, $\vec{a}_{\mu j}$, C soha uchun topilgan yechimlar kristallning boshqa sohalari uchun topilgan yechimlarning o'zaro bog'liqligi energiya bilan bog'langan matritsa elementlari $m_{\sigma\nu}(e)$ orqali amalga oshiriladi. Bu matritsa g'alayonlanmagan barqaror elektron sturukturasiga mos kelgan elementlar orqali ifodalanadi. F^f, ρ^f, E_f va B sohaning o'lchamlari bilan aniqlanadi. M matritsaning o'lchami η_B, η_B bu yerda η_B , B sohaga tegishli χ_μ bazis orbitalarning soni. Bu yondashuvda C va D sohalarda bir xil normallashtirilgan χ_μ bazis qo'llanilgan. Agar $m_{\sigma\nu}(e_j) \neq 1$ bo'lsa u vaqtda energiyasi $\vec{e}_j$ holatga mos keluvchi elektron zichlik C sohada qisman joylashgan. Modelning e'tiborga loyiq jihati g'alayonlanmagan kristall uchun holatlar zichligi hisoblanishi kerak. Demak bu Brullen zonasi $\vec{\kappa}$ nuqtalarining katta soni uchun zona hisobini o'tkazish zaruriyatini tug'diradi va bu modellarni qo'llash sohasini keskin qisqartiradi. Siklik modellarni qo'llash faqat ko'p bo'lmagan Brullen zonasining mahsus nuqtalari uchun amalga oshirilishi mumkin. Lekin bu $M(e)$ matritsasining aniq yechimini topish uchun yetarli emas, hisoblash texnikasini rivojlanishi va o'rnatilgan klaster modeli uchun hisoblarni keng tarqalishiga imkoniyat yaratdi. Yuqorida qarab chiqilgan o'rnatilgan klaster modeli ideal davriy yuzalar uchun xemosorbsiya hodisasini o'rganishda qo'llaniladi. Chunki bu usul yanada chuqurroq izlanishlarni talab qiladi. Bu modelni vodorodni grafitdagi xemosorbsiyasini o'rganishda qo'llanilishini qarab chiqamiz [13].

Avval asosning zona hisobi o'tkaziladi keyingi qadamda B sohani tanlaymiz uning o'lchami $M(e)$ matritsasini qanday bo'lishiga bog'liq. Bu ishda asosning uglerod atomining ustida joylashgan vodorod atomi modellashtiriladi.

Bunday hisoblarda eng qiziqarli natijalar B sohaning o'lchami va shakllari bilan bog'liq hisoblarni solishtirib ko'rganda $m_{\sigma\nu}(e)$ matritsa elementlari orqali asosning xususiyatlarini va ularning ixtiyoriy adsorbsiya joyi bo'yicha bog'liqligini aniqlash bundan keyin C soha uchun oddiy molekulyar sxema bo'yicha hisoblar o'tkaziladi. Sistemaning har bir etiratsiya qadamida zichlik matritsasi (2.1.11) bilan hisoblanadi. O'rnatilgan klaster modelini o'zgartirish yo'nalishlarini qarab chiqamiz. Yuqorida qarab chiqilgan usulda eng kuchli talab lokallashtirilgan g'alayonlanishda Fok matritsasining matritsa elementlari va A va D sohalarni bog'lovchi Grin funksiyalari e'tiborga olinmasligidadir. Xaqiqtdan ham neytral adsorbat uchun $G_{AD} = 0$ va $Q_{AD} = 0$ faqat B soha A sohani D sohadan to'liq ajratgan holatda mavjud bo'lishi mumkin. Shuning uchun bu yondashuvda C sohaning o'lchamini ($C = AVB$) g'alayonlanish joylashgan sohada ancha katta deb olishimiz kerak. Bu hisoblarni murakkablashtiradi $V = Q - Q^f$ bu hisoblar Moderately-large klasteri deb ataladi [14-15]. O'rnatilgan klasterning sxemasiga qiyoslaganda D sohaning adsorbat bilan kristall va faqat kristall holatida Grin funksiyasi bir xil bo'lganligi tabiatga yaxshiroq mos tushadi. O'z-o'ziga muvofiqlashuvchi hisoblash sxemasini yaratganda zichlik matritsasining P_{CD} va P_{CC} qiymatlarini hisoblash uchun Grin funksiyasining farmalizmida $G_{DD} = G_{DD}^f$ va $Q_{DD} = Q_{DD}^f$ yetarli deb hisoblanadi. Bunday sxema avvalgi sxemaga qaraganda bir oz murakkabroq hisoblanadi va bu sxema Koster-Sleyterning aniq yondashuviga juda yaqin [16]. Bunday yondashuvda faqat potensialga cheklov qo'yiladi.

$$Q_{CD} = Q_{CD}^f; Q_{DD} = Q_{DD}^f$$

Xulosa qilib o'rnatilgan klaster modeli ketma-ketlikni saqlovchi umumlashtirish bo'lib boshlang'ich hisob sxemasini sezilarli darajada kamaytiradi, natijada bunday klaster ustidan kvant kimyoviy hisoblashlar olib borishni osonlashtiradi.

2.2-§ Muzlatilgan orbitalarning e'tiborga oluvchi yaqinlashuv.

Zaryadlangan zarralarning adsorbsiyasini o'rganishda zona modellari va kristallning davriy modellari qo'llanilishi mumkin emas, chunki bu modellarga davriy potensial qo'llanib, zaryadlangan adsorbat holatida zaryadning tartibsiz uzatishiga olib keladi. Odatda kristallning sirtida sirtga teskari zaryadlangan zarra mavjud bo'ladi. Bu sirtini neytral holatga keltiradi. Ikki qarama-qarshi zaryadlangan zarraning adsorbsiyasi hisoblari sezilarli qiyinchiliklarga uchraydi. Chunki bu vaqtda past nuqtaviy simmetriyali katta elementar yacheykalarni hisoblashga majburmiz. Zaryadlangan zarralar tomonidan sirtida mavjud bo'ladigan g'alayonlanishlar lokal harakterga ega bo'lmaganligi sabab o'rnatilgan klaster yoki g'alayonlangan klaster modellari Grin funksiyasi usulini qo'llashda prinsipial qiyinchiliklarga ega. Bu qiyinchiliklarni "muzlatilgan orbitallar" yondashuviga asoslangan modellar orqali bartaraf qilishimiz mumkin. Bu modellarning avzalligi kristallning adsorbat bilan holatlarni aks ettiruvchi to'lqin funksiyalar butun kristall bo'yicha yoki uning ancha katta qismi bo'yicha «delokalizatsiya» xususiyatiga ega bo'lganligidir. Masalan: Davriy o'rnatilgan klaster modelida elektron to'lqin funksiyasi davriy deb hisoblanadi [17]. Bu modelda to'lqin funksiyalar kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheyka modeliga o'xshab tanlanadi. Kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheyka modelida tenglamalar sistemasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$\sum_v \sum_{j=0} F_{\mu\nu}^{vj} a_{\nu i} = e_i a_{\mu i} \quad (2.2.1)$$

bu yerda e_i -bir holat energiyasi, $a_{\nu i}$ -to'lqin funksiyasi.

$$\psi_i = \sum_{\mu} a_{\mu i} \sum_{j=0}^N \chi_{\mu j} \quad (2.2.2)$$

Bu yerda $\chi_{\mu j}$ - μ nomerli atom orbital va j nomerli kengaytirilgan elementar yacheyka, μ -keng elementar yacheykaning barcha atom orbitallarga mos, j -kengaytirilgan elementar yacheykaning nomeri.

Davriy o'rnatilgan klaster modelida davriy bo'lmagan potensial uchun to'lqin funksiyasining shakli saqlanadi. Tenglamalar esa quydagicha yoziladi:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{00} a_{\nu i} + \sum_{\mu} \sum_{j=1}^N F_{\mu\nu}^{0j} a_{\nu i} = e_i a_{\mu i} \quad (2.2.3)$$

Bu yerda $F_{\mu\nu}^{0j} (j \neq 0)$ adsorbatsiz kristallning yuzasi uchun kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheyka hisobidan olinadi.

$F_{\mu\nu}^{00}$ esa oxirgi tenglamalarning o'z-o'ziga muvofaqlashgan yechimidan topiladi. $F_{\mu\nu}^{0j}$ matritsa elementlarini tanlaganda kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheyka hisobiga o'xshab adsorbatsiz kristall uchun uzoq tasir potentsiali adsorbsiya atomi uchun chegaralanib, boshlang'ich kengaytirilgan elementar yacheykaning chegarasidan chiqmaydi deb talab qilinadi.

Muzlatilgan orbitallar yondashuvi davriy o'rnatilgan klaster modelida to'lqin funksiyalar davriy bo'lmaganligi talab qiladi.

$$\psi_i = \sum_{\nu} a_{\nu i}^0 \chi_{\nu 0} + \Delta_i \sum_{j \neq 0}^N \sum_{\nu} \vec{a}_{\nu i}^j \chi_{\nu j} \quad (2.2.4)$$

Δ_i -belgisi summalashtirishda boshlang'ich kengaytirilgan elementar yacheykaning holatlari etiborga olinmaganligini belgilaydi va elektronlarning ψ_i holatlari faqat energiyasi ruxsat etilgan zonalarga mos keladigan mukammal kristallga tegishli ekanligini bildiradi. Mukammal kristall uchun $\Delta_i = 1$.

$a_{\nu i}^j$ - kaefitsentlar bu holatga mos keluvchi zona hisobidan olingan. Ideal kristallning spektr tirqishlarga mos keluvchi holatlari uchun $\Delta_i = 0$. Demak, kengaytirilgan elementar yacheykaning o'lchami lokal holatlarning kamayish radiusiga mos keladi.

Bu yondashuvda yuqorida qarab chiqilgan davriy o'rnatilgan klaster modeli molekulyar klaster modeliga yaqin. Sezilarli darajadagi bu modelning molekulyar klaster modelidan farqi davriy o'rnatilgan klaster modelida zona holatlari to'g'ri izohlanadi. Molekulyar model klasterida ψ_i dagi ikkinchi qo'shimcha mavjud emas va indeks i cheklangan klaster elektronlarning cheklangan holatlari bo'yicha o'zgaradi.

Demak tenglamalar quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{00} - e_i S_{po}^{00}) a_{\nu i}^o = \Delta_i \sum_{\nu} \sum_{j \neq 0}^N (S_{\mu\nu}^{oj} e_i - F_{\mu\nu}^{oj}) \vec{a}_{\nu i}^j \quad (2.2.5)$$

Zichlik matritsasida oddiy matritsa elementlari bilan

$$P_{\mu\nu}^{oo} = \sum_i a_{\mu i}^o a_{\nu i}^o$$

kesishgan elementlari e'tiborga olinadi. Bu kesishgan matritsa elementlari boshlang'ich kengaytirilgan elementar yacheyka va unga yaqin yacheykalar orasidagi almashtirish o'zaro tasirini izohlaydilar.

Topilgan tenglamalar bir jinsli bo'lmaganligi sabab ularga nisbatan Fok matritsasining diogonallashtirish usulini qo'llash mumkin emas, hamda bu tenglamalarning o'ng tomoni o'rnatilgan klaster modeliga o'xshab energiya bilan bog'liq shuning uchun ularni yechimida avval o'ng tomonidagi qiymatlarni band bo'lgan holatlarning energetik spektri bo'yicha adsorbatsiz ideal kristall uchun topamiz bundan keyin bir jinsli bo'lmagan sistemaning yechimini oddiy usullar orqali hisoblaymiz.

Muzlatilgan orbitallar yondashuvini qo'llovchi qator boshqa usullar ham mavjud. Sirtga metallarning xemosorbsiya hodisasini o'rganuvchi bir usulini qarab chiqamiz [18].

Bu ishda adsorbatsiz metall atomlardan tuzilgan klaster o'rganiladi. Bu klasterda adsorbsiya muhiti aniqlanib, adsorbat yaqinlashganda yoki yopishganda o'zaro tasir natijasida elektron zichlik qayta taqsimlanadi. Adsorbsiya muhiti tashqarisida hech qanday elektron zichlik o'zgarishlar ro'y bermaydi deb hisoblanadi. Adsorbsiya muhiti bilan bog'liq bo'lgan elektr zichlikni ajratish uchun klasterning bir elektronli to'lqin funksiyalarini unitar almashtirish orqali lokallashtirilgan molekulyar orbitallarga o'tkazamiz.

Lokallashtirish sharti sifatida quyidagi almashtirish integralining maksimumlik shartini tanlaymiz.

$$\wp = \sum_{k=1}^m (\chi_k(1) \dot{\psi}(1) \left| \frac{1}{r_{1.2}} \right| \chi_k(2) \dot{\psi}(2)) \quad (2.2.6)$$

$$\dot{\psi} = A\psi$$

Bu yerda ψ -almashgan transformatsiya molekulyar orbitali, χ_κ -adsorbsiya muhitining atom orbitali.

$$A^+ = A^{-1}$$

Ermit qo'shma operatori bo'lishi kerak. γ -qiymatining maksimalini topish bu almashtirish operatorining

$$\vec{K}_\phi = \sum_{k=1}^m \vec{K}(\chi_k) \quad (2.2.7)$$

Xususiy qiymat va xususiy funksiyalar operatoridir. Klasterning eng katta molekulyar orbitallaridan $(N - P)$, molekulyar orbitallar xususiy metallga mos kelganligini etirof etamiz. Bu molekulyar orbitallar eng kichik orbitallarni berib adsorbsiya muhitidan tashqari bo'lgan elektron zichlik bilan bog'liq. Bu molekulyar orbitallarga muzlatilgan orbitallar yondashuvini qo'llaymiz va hisoblar davomida ular o'zgarmasligini taminlaymiz. Demak bu adsorbsiya muhitining tashqarisida adsorbat yopishganda ham elektron zichlik o'zgarmaydi.

Adsorbat bilan o'zaro tasirni aks ettiruvchi molekulyar orbitallar adsorbatning o'zining orbitallari va metall atomidan tuzilgan klasterning P molekulyar orbitallari atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi sifatida topiladi.

Mazmun jihatdan bu amal molekulyar orbitalga adsorbatning atom orbitallari qo'shiladi.

Umuman olganda sistemaning to'lqin funksiyalarda o'zgarmaydigan bir elektronli to'lqin funksiyalar (metallga tegishli molekulyar orbitallar) va o'zgaradigan bir elektronli to'lqin funksiyalar (adsorbatning va adsorbat bilan o'zaro tasirni aks ettiruvchi molekulyar orbitallar) mavjud. Bu harakat o'zgaruvchi molekulyar orbitallar uchun Xatri-Fok tenglamalariga olib keladi.

$$\vec{F} \psi_i = e_i \psi_i$$

Bu yerda Fok operatori:

$$\vec{F} = h + \sum_e^{core} (2J_i - K_i) + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (2.2.8)$$

Core-yadro, bu yerda h -Fok operatorining bir elektronli qismi ikkinchi $\sum$ esa elektronlarning o'zaro muvofaqlashgan maydoniga tegishli bu maydon bog'lanmagan molekulyar orbitallar orqali ifodalanadi. Birinchi summa bog'langan molekulyar orbitallarda joylashgan elektronlar bilan o'zaro tasirni aks ettiradi. Bu o'zaro tasirni psevdopotensial yondashuvi orqali ifodalanishi mumkin.

Bu usul qarab chiqilgan usulga o'xshash [18]. Bunda A va B fragmentlardan tashkil topgan molekula shakllanish jarayonida kimyoviy bog'lanishda ishtirok etmagan bog'langan molekulyar orbitallar o'zgarmaydi deb hisoblanadi va ularga nisbatan muzlatilgan orbitallar yondashuvi qo'llaniladi. O'zgaruvchi deb, faqat AB molekulada kimyoviy bog'lanishga bog'langan molekulyar orbitallar o'zgartiradi.

2.3-§ *Grafid kristallida vadorodning xemosorbsiyasi.*

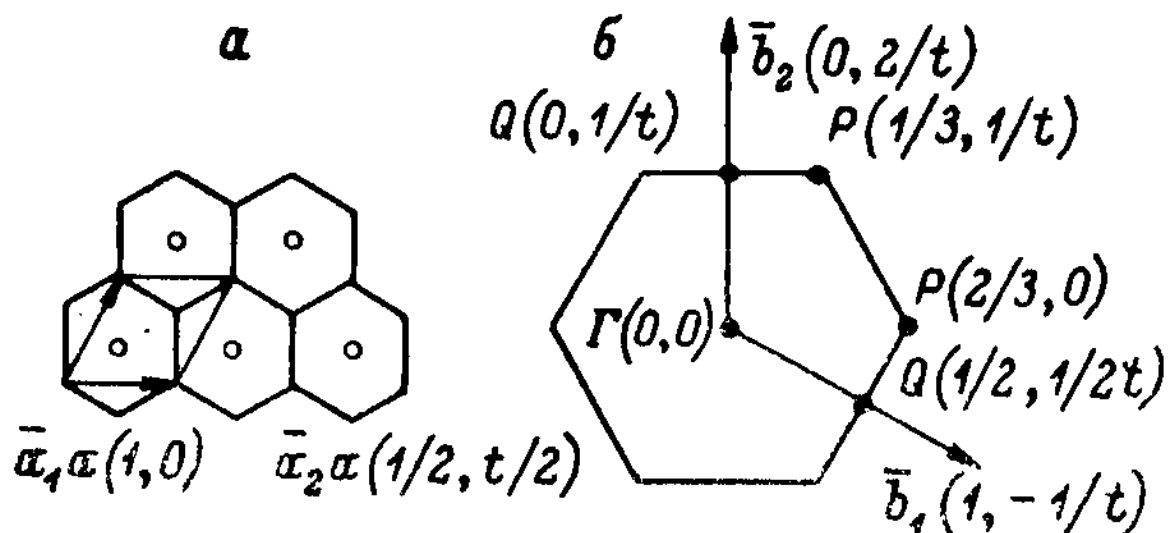
Bu bobda qarab chiqilgan xemasorbsiyaning davriy va klaster modellari har xil fizikaviy muammolarni tatqiq etishda qo'l keladi. Davriy model kristallning davriy sirtida neytral atom va molekulalarning regulyar adsorbsiyasiga mos tushadi. Klaster model esa yagona adsorbatni yaxshi aks ettiradi.

Davriy modelni xemasorbsiyada jamoaviy effektlarni ahamiyatini o'rganishda qo'llash mumkin. Klaster modellar esa adsorbatning va yuza orasidagi lokal effektlarni hissasini ajratish uchun qo'llaymiz. Bu modellarni birlashtiruvchi barcha elektronlarning e'tiborga olganligi birlashtiradi. Ko'rsatilgan farqlarni bu modellar orqali topilgan natijalarni qiyoslashda qo'llashimiz kerak bo'ladi. Shu bilan birga yana bir qiyinchilikni e'tiborga olishimiz kerak. Bu kvant kimyoviy hisoblarda har xil hisoblash sxemalari va parametrlari mavjudligi bu bo'limda grafidning $\langle 001 \rangle$ sirtida $\langle H \rangle$ ning xemosorbsiyasining har xil usullari orqali hisoblarni qiyoslaymiz.

- a) *MIND/3* usuli bilan zona hisobi [19].
- b) *CNDO/BW* usulida kvazimolekulyar kengaytirilgan yacheyka usulida hisoblash [20].
- v) *CNDO/BW* usulida davriy o'rnatilgan klaster va molekulyar klaster usullarda hisoblash [21].
- g) *CNDO/2* usulida o'rnatilgan klaster modeli orqali hisoblash [22].

Grafidning sturukturasiga kelganda uning qatlamlari orasida kuchsiz o'zaro tasir mavjudligini qayd etamiz. Bu xususiyat grafidning uch o'lchamli va ikki o'lchamli modellarda zona hisoblari deyarli farq qilmaydi [23].

Shuning uchun xemosorbsiyaning barcha tatqiqotlarida modellashtirish uchun yarim cheksiz kristallning bir qatlam yondashuvini qo'llaydilar.

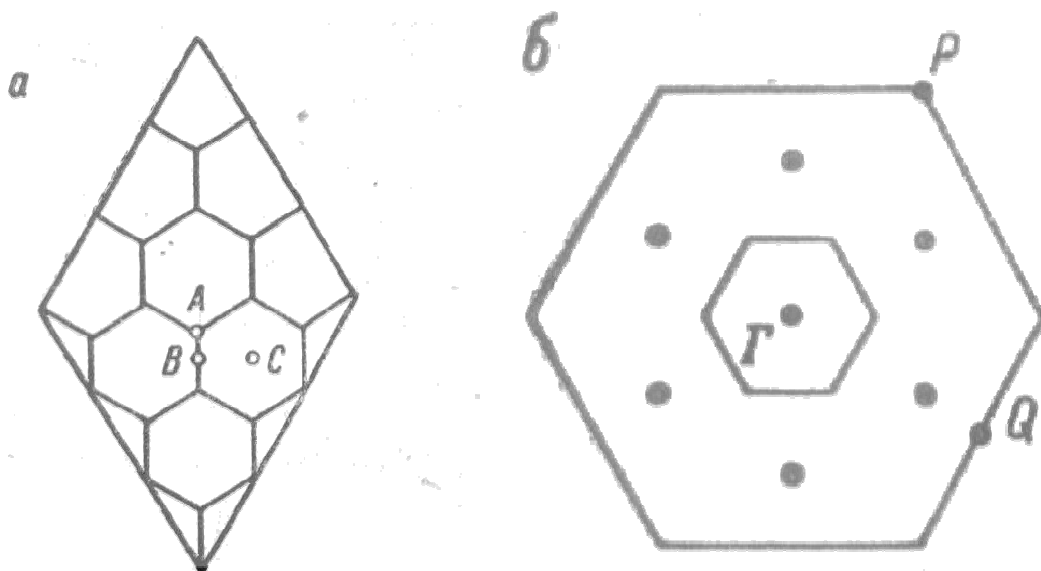


4-rasm. Bu yaqinlashuvga mos keluvchi elementar yacheyka va Brullen zonasi rasmda ko'rsatilgan.

Mavjud bo'lgan grafidning bir qatlam modelida zona hisoblari deyarli bir xil natijalarni namoyon etadi [24].

Barcha hisoblarda Brullen zonasining P nuqtasida 2 ta P zonalar birlashadi. Ustki valent va pastki o'tkazuvchanlik zonasi bu grafidning o'tkazuvchi bo'lganligiga mos keladi.

Xemasorbsiyani grafidning yuzasiga nisbatan $\langle H \rangle$ ning 3 ta holati uchun va har xil yopishish darajasi uchun tatqiq etilgan (4-rasm).



5-rasm. Har bir modellar uchun eng foydali bo'lib A nuqtadagi adsorbsiya topiladi.

- a) Hisobda yopishish darajasi 1:1 va 1:2 holatlari o'rganilib 1-holatda $\langle H \rangle$ atomi panjaraning har bir tuguni ustida 2-holatda bittani qoldirib, modellashtirilgan.

1-jadval: 1:1 adsorbsiyani natijalari ko'rsatilgan.

Tafsiflanishi	Zonaviy hisob (1:1)	KEY $C_{18}H$ (1:18)	KEY $C_{18}H_9$ (1:2)	KEY (1:1)	O'rnatilgan klaster (1: ∞)	Molekulyar klaster (1: ∞)
E_{ce} , eB	-0.75	-3.1	-1.6	-3.3	-3.8	-1.8
z , A	1.15	1.16	1.16	1.16	1.15	1.1
Q_H , e	0.04	0.04	-	-	0.11	0.04

Bog'lanish energiyasini klasterning o'zini hamda adsorbent bilan topilgan energiyalar farqini beradi. 1:2 yopishish darajasida bu energiya musbat (bog'lanmaydi).

- b) Hisoblarda grafidning bir qatlamida $\langle H \rangle$ ning adsorbsiyasi kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheyka modelida hisoblangan. Bu ishda kengaytirilgan elementar yacheyka markazga qarab toraygan Brullen zonasi

uchun e'tiborga olingan. Bundan boshqa P va Q nuqtalar keltirilmagan Brullen zonasiga mos. Natijada deyarli katta bo'lmagan kengaytirilgan elementar yacheyka C_{18} Fermi sathini va energetik zonalari chegaralarini to'g'ri ifodalaydi. A -nuqtada adsorbsiyaning asosiy xususiyatlarini 1-jadvalda keltirdik. Muvozanat holatidagi masofa Z -zona nazariyasi bilan bog'lanish energiyalari esa sal ko'paytirilgan. Jadvalda berilgan qiymatlarni qiyoslaganda yopishqoqlik darajasi ko'payishi bilan adsorbsiya energiyasini kamayishini ko'rish mumkin.

- c) Dissertasiyada $\langle H \rangle$ atomi grafitning yakka qatlamida A nuqtaga adsorbsiyasi $C_{22}H$ molekulyar klaster orqali modellashtirilgan bu klasterning nuqtaviy simmetriyasi C_{3v} bu hisobda topilgan Z boshqa natijalarga qaraganda mos tushadi. Lekin bu bilan elektron zichlikning taqsimlanganligi va bog'lanish energiyasi keskin farq qiladi. Xuddu shunday natijalarni a) maqolada ko'rish mumkin. Bu maqolada klasterning chegaraviy atomlari H atomlari bilan to'yintirilgan. Har bir 2-holatda xam natijalarni mos kelmaganligi elektron zichlikning taqsimlanishi noto'g'ri ifodalanganligi bilan bog'liq. Molekulyar klaster usulida ideal kristallni adsorbatsiz ifodalanganligi bilan bog'liq. Eng katta xatoliklar klasterda P elektronlar zaryadining taqsimlanishlari ham chetlarida ham markazda xatoliklar bilan beriladi. Demak, agar adsorbsiya hodisasi kristallda uzoq tasir qiluvchi g'alayonlarga olib kelmasa, modellarni tanlaganda elektron zichlikni taqsimlanganligi to'g'ri ifodalansa bir xil natijalarga olib kelishini kuzatish mumkin. Keyingi bobda har xil g'alayonlanishga mos keluvchi modelni qarab chiqamiz.

II-bob bo'yicha xulosa

Umumiy holda Logranj matritsasining diagonal ko'rinishi biz ortogonallik shartidan voz kechib faqat normallashtirish shartini qabul qilganimizni ko'rsatadi. Bu yondashuvda bir jinsli tenglamalardan bir jinsli bo'lmagan o'ng tomoni energiya bilan bog'liq tenglamalar sistemasiga o'tishimizni bildiradi bu usul muzlatilgan orbitallar usuli deb ataladi [6].

Qo'shimcha (2.1.5) formulada $F_{\sigma\eta}$ va $S_{\sigma\eta}$ matritsa elementlarini o'zgarmaydigan deb hisoblasak, (2.1.5) sistema faqat g'alayonlanmagan masalaning (2.1.1) yechimiga olib keladi.

Kristallning g'alayonlanishi lokal harakterga ega bo'lgani sababli va B soha bu g'alayonlanishni ekranlanganligini e'tiborga olsak, (2.1.7) ni soddalashtirish mumkin. Buning uchun quyidagilarni etiborga olamiz:

1. Q va G matritsa elementlari D sohaga tegishli ψ orbitalari muzlatilgan va adsorbat mavjud bo'lmagan holatlarga teng. ($Q_{BD} = Q_{BD}^f$; $G_{DD} = G_{DD}^f$)
2. Aralashma qiymatlar $Q_{AD}G_{DB}$ A va D sohalarga tegishli orbitallar uchun birdan ancha kichik.
3. Adsorbatning elektronlari soni kichik bo'lib adsorbatsiz kristallning Fermi energiyasini deyarli o'zgartirmaydi.

Zaryadlangan zarralar tomonidan sirtida mavjud bo'ladigan g'alayonlanishlar lokal harakterga ega bo'lmaganligi sabab o'rnatilgan klaster yoki g'alayonlangan klaster modellari Grin funksiyasi usulini qo'llashda prinsipial qiyinchiliklarga ega. Bu qiyinchiliklarni "muzlatilgan orbitallar" yondashuviga asoslangan modellar orqali bartaraf qilishimiz mumkin. Bu modellarning avzalligi kristallning adsorbat bilan holatlarni aks ettiruvchi to'lqin funksiyalar butun kristall bo'yicha yoki uning ancha katta qismi bo'yicha «delokalizatsiya» xususiyatiga ega bo'lganligidir.

Adsorbat bilan o'zaro tasirni aks ettiruvchi molekulyar orbitallar adsorbatning o'zining orbitallari va metall atomidan tuzilgan klasterning P molekulyar orbitallari atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi sifatida topiladi.

Mazmun jihatdan bu amal molekulyar orbitalga adsorbatning atom orbitallari qo'shiladi.

Demak, agar adsorbsiya hodisasi kristalda uzoq tasir qiluvchi g'alayonlarga olib kelmasa, modellarni tanlaganda elektron zichlikni taqsimlanganligi to'g'ri ifodalansa bir xil natijalarga olib kelishini kuzatish mumkin. Keyingi bobda har xil g'alayonlanishga mos keluvchi modelni qarab chiqamiz.

III.BOB. MOLEKULAR KLASTER MODELII.

3.1-§ *Kristallni ichiga kiritilgan molekulyar klaster modeli.*

O'rnatilgan klaster modeliga o'xshab molekulyar klaster modelida o'rganiladigan muhit C va D qismlarga bo'linadi. O'rnatilgan klaster modeliga o'xshab molekulyar klaster modelida o'rganiladigan muhit C va D qismlarga bo'linadi. C muhit mukammal kristall modeli bo'lishi mumkin yoki kristallning yuzasi fragmenti va adsorbat molekulasida $(A+B)$ dan tashkil topadi. D -muhit esa qolgan kristall bu ikki modellarning prinsipial farqi quyidagidan iborat. Agar o'rnatilgan klaster modelida C muhitning elektron zichligiga tizimning barcha elektronlari hissasini qo'shsa, molekulyar kristall modelida esa adsorbat bilan kristallning barcha elektronlarini 2-qismga bo'lamiz.

1. Birinchisida n elektronlar C muhitda to'liq joylashganligi, qolgan $N-n$ elektronlar D muhitda to'liq joylashgan. Eng soda yaqinlashuvda tizimning N elektronlari uchun to'liq to'lqin funksiyasi bilan almashtiriladi. Bu butun tizimni C molekula orqali tasvirlaymiz. Bunday yaqinlashuvni qo'llaganda C muhit elektronlarning qolgan elektronlar va yadrolar bilan o'zaro tasirini hisobga olmaymiz. Bunday yaqinlashuvning avzalligi juda ham katta bo'lmagan n elektronlar uchun Shryodenger tenglamasi yechimini topish aniqligi yuqori bo'ladi va bu adsorbatni yuza bilan o'zaro tasirining lokal effektlarini to'g'ri tasvirlash imkoniyatini beradi. To'lqin funksiyaning va elektron zichlikning C muhitda lokallashtirilishi ularning kuchli xatoliklar bilan topilishiga olib keladi. Hamda kristallning adsorbat bilan g'alayonlanishi uzoq tasir harakteriga ega bo'lganligi molekulyar yondashuvning yana bir kamchiligiga olib keladi.
2. C muhitning elektron zichligining o'zgarishi D muhit tomonidan xech qanaqa o'zgarishlarga olib kelmasligi, bu kamchilik adsorbsiya energiyasi, optick yutilish energiyasi va tizimning lyuminestsensiyasini aniqlashda noaniqliklarga olib keladi. C va D muhitlarning o'zaro tasirini tizimning to'lqin funksiyasini tanlashda e'tiborga olishimiz kerak. Bunday

yondashuvda C va D muhitdagi elektronlar erkin harakatlansada o'zaro muvofaqlashgan maydonda harakatlanadi. Bu holatda tizimning to'lqin funksiyasi oddiy yoki antisemitriyalangan n va $N-n$, C va D muhitlarning to'lqin funksiyalarining ko'paytmasi ko'rinishida tuziladi [24]. Oddiy ko'paytmada almashish va korrelyatsiya chetlashtiriladi, ikkinchi holatda esa bu ikki muhitning elektronlarining harakatida korelyatsiya etibarga olinmaydi.

3. Muhitlarning chegaralarida almashish effektlari asosiy rolo'ynagani sababli tizimning to'lqin funksiyasini $\psi(x_1, \dots, x_N)$ quyidagi ko'rinishda $\psi = \vec{A}(\psi_0 \chi)$ tanlaymiz. Bu yerda $\vec{A}$ - antisimetrizatsiya operatori. $\psi(x_1, \dots, x_N)$ - molekulyar klasterning to'lqin funksiyasi, $\chi(x_{n+1}, \dots, x_N)$ qolgan kristallning to'lqin funksiyasi, $x_i(\vec{r}_i, \sigma_i)$ ham fazaviy va spin kordinatalari.

Tizimning to'lqin funksiyasi E bu holatda ψ_0 va χ ning funksionali bo'ladi va C muhitni tanlash bilan bog'liq. Shuning uchun ψ_0 va χ larni tanlashda to'g'rilik kriteriyasi sifatida tizimning to'liq energiyasining absalut minimumi sanaladi. Demak umumiy holda C muhitning o'lchami va simmetriyasining to'g'ri tanlaganimiz sharti sifatida sistemaning to'liq energiyasini ψ_0 va χ funksiyakarga nisbatan minimallashtirish masalasi qo'yiladi. C muhitni tanlashda va χ funksiyaning to'g'riligini taminlash uchun qo'shimcha yondashuvlardan foydalanish kerak bo'ladi. Zamonaviy kvant kimyosida ko'p elektronli tizimni lokallashtirish elektronlar guruh to'plamiga almashtirish imkoniyati mavjud. Pseudopotensial usulida o'zak elektronlar guruhi deb sanaladi [25].

Yana bir nazariyada molekulalarning fragmentlab hisoblash nazariyasida elektronlar molekulaning alohida fragmentlarida lokallashtirish deb hisoblanadi.

Ko'p elektronli tizimni lokallashtirish elektronlarga bo'lishda asos sifatida guruhlararo elektron korrelyatsiyasi kichik bo'lganligi tanlangan [26]. Adsorbatsiz

mukammal kristallning to'liq funksiyasini antesimetriyalangan ko'paytma sifatida tanlaymiz.

$$\chi = A \prod_i^{\rightarrow} \psi_i \quad (3.1.1)$$

Bu yerda $\psi_i(x_1, \dots, x_{n_i})$ i-lokallashtirilgan elektronlar guruhining to'liq funksiyasi, n esa lokalashtirilgan elektron guruhida elektronlar joylashgan muhitdagi yadrolar sonini aniqlashtirish mumkin. Bu yo'l bilan lokallashgan elektronlar va ular bilan bog'langan yadrolarning sturukturaviy elementi aniqlanadi. Agar elektronlarning zichligi murakkab taqsimlangan bo'lsa, u vaqtda kristallni sturukturaviy elementlarga bo'lish yoki lokallashgan elektronlarni ajratish ancha murakkablashadi χ uchun ψ_i funksiyalar sturukturaviy elementlarning elektron to'liq funksiyalari bo'lib, ular mukammal kristallni ifodalaydi. Agar kristallda defect paydo bo'lsa yoki uni yuzaviy molekula adsorbsiyalansa, elektron zichlikning taqsimlanishiga malum bir lokal muhitda elektron zichlikning taqsimlanishida o'zgarishlar paydo bo'ladi. Bu holatda muhitni mukammal kristallni orqali ifodalash to'g'ri bo'lmaydi. Lekin bu muhitdan tashqari qolgan muhitlarda bunday tasavvur o'rinli deb hisoblashimiz mumkin. Shartli ravishda sturukturaviy elementlarning chegaralaridan o'tkazilgan yuza mukammal kristallni C va D muhitlarga ajratishi mumkin. C muhitning o'lchami adsorbat kristallni g'alayonlantirish darajasi bilan bog'liq. Agar g'alayonlanish uzoq tasir xususiyatiga ega bo'lsa kristallning barcha sturukturaviy elementlarining o'zgarishiga olib keladi. Bunday molekulyar kristallni tuzilishi n elektronlarni ishonchli ajratishga olib keladi.

n -elektronlar soni lokal elektronlar guruhi va adsorbsiya bo'lgan molekulaning elektronlar sonining yig'indisi bo'ladi. Adsorbat bilan kristallning to'liq funksiyasi bunday yondashuvda quydagicha ifodalanadi:

$$\psi = A(\psi_o \prod_{j \geq 1}^{\rightarrow} \psi_j) \quad (3.1.2)$$

$\psi_o = \psi_o(x_1, \dots, x_n)$ molekulyar klaster to'liq funksiyasi, ψ_j -qolgan kristallning sturukturaviy elementlarning to'liq funksiyasi. Bunday C va D muhitlarga ajratish o'rnatilgan molekulyar klaster modeli deb ataladi [27].

O'rnatilgan kristall modelida hisoblar o'tkazishda «kristalldan adsorbat» tizimining to'liq energiyasining funksionalidan ψ_o va χ funksiyalar bo'yicha minimumini topishdan iborat. Adsorbat bilan kristallning to'liq energiyasi ifodasi molekulyar klasterning va barcha sturukturaviy elementlarning xususiy energiyalari, Kulon almashtirish energiyalarining yig'indisidan iborat [28].

$$E = \langle \psi | \vec{H} | \psi \rangle = \sum_i^0 \langle \psi_i | \vec{H} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^0 (J_{i,j} - K_{i,j}) \quad (3.1.3)$$

Bu yerda 0-summalashtirishga molekulyar klasterning qo'shilganini belgilaydi.

O'-esa $i \neq j$ ekanligini ifodalaydi.

$\vec{H}_i$ - i sturukturaviy elementning ajratilgan Gameltonyani.

$\vec{H}_0$ - esa molekulyar klasterning Gameltonyani.

i -sturukturaviy element uchun 1-darajali zichlik matritsasi quydagicha yoziladi:

$$\rho_i(x_1, x_1') = n_i \int \psi_i(x_1, \dots, x_{n_i}) \psi_i^*(x_1', \dots, x_{n_i}') dx_2 dx_3 \dots dx_{n_i} \quad (3.1.4)$$

Kulon va almashish integrallari uchun energiya funksiyalaridan quydagilarni yozish mumkin:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int d\vec{r} d\vec{r}' \rho_i(\vec{r}) v(x, x') \rho_j(\vec{r}') \\ K_{ij} &= \int dx dx' \rho_i(x, x') v(x, x') \rho_j(x', x) \\ v(x, x') &= \frac{1}{\left| \frac{\vec{r}}{r} - \frac{\vec{r}'}{r'} \right|} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

$\rho_i(\vec{r})$ - i tartibli sturuktura elementlarining umumiy zichligi.

$$\rho_i(\vec{r}) = - \sum_{\sigma} \rho_i(x, x') + \sum_{A \in C\Omega} Z_A \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad (3.1.6)$$

$\vec{R}_A - Z_A$ zaryadga ega bo'lgan i sturukturaviy elementning A o'zagiga o'tkazilgan radius vektori.

Kulon integralini quyidagicha yozish mumkin:

$$J_{ij} = \sum_{em} \sum_{e'm'} Q_{em}^i C_{e'm'}^{em}(\vec{R}_{ij}) Q_{e'm'}^j \quad (3.1.7)$$

Bu yerda $C_{e'm'}^{em}(\vec{R}_{ij})$ - multipol-multipol o'zaro tasir koeffisientlari, Q_{em}^i - i sturukturaviy elementning darajali multipol momenti.

$e, e' \geq 0, |m| \leq e, |m'| \leq e'$, $C_{e'm'}^{em}(\vec{R})$ - bu koeffisientlar quyidagi ifodalarga mos keladi:

$$\sum_{e'm'} C_{e'm'}^{em}(\vec{R}_i) \gamma_{e'm'}(\vec{r}) r^{e'} = f_i^{em}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{2e+1} \frac{\gamma_{em}(\vec{r}-\vec{R})}{|\vec{r}-\vec{R}|^{e+1}} C_{e'm'}^{em}(\vec{R}_{ij}) = C_{em}^{e'm'}(\vec{R}_{ij}) \quad (3.1.8)$$

$\gamma_{em}(\vec{r})$ - haqiqiy sferik funksiyalar.

Molekulyar klaster va sturukturaviy elementlarning o'zaro tasirining Kulon energiyasini quyidagicha yozamiz:

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{0\infty} J_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} - \sum_j Q_j^+ E_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_j^+ C_{ji} Q_i - \int \rho(\vec{r}) V_M(r) dr \quad (3.1.9)$$

i va j bo'yicha yig'indisini aniqlash faqat holati elementlar bo'yicha amalga oshiriladi.

Bundan:

$$E_{em}^j = - \sum_{i \neq j} C_{em}^{00}(\vec{R}_{ij}) \frac{q_i}{\sqrt{4\pi}} - \int \rho_0(r) f_j^{em}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1.10)$$

Bu yerda $q_i = \sqrt{4\pi}$, Q_{00}^0 - i sturukturaviy elementning zaryadi.

Agar $e=1$ bo'lsa E_{em}^j qiymati molekulyar klaster va barcha sturukturaviy elementlarning j- sturukturaviy elementdagi elektrostatik maydonlarning komponentalari yig'indisiga teng.

O'rnatilgan klaster modelining tarifiga binoan mukammal kristallning E_{em}^j maydoni nolga teng. Adsorbat mavjud bo'lgan holatda molekulyar klaster muhitida

elektron zichlik qayta taqsimlanib, bu tufayli sturukturaviy elementlarning tugunlari siljiydi. Demak,

$$V_m(\vec{r}) = - \sum_j \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \quad (3.1.11)$$

Bu ifoda molekulyar klasterdan tashqari sturukturaviy elementlarning nuqtaviy zaryadlarning relaksatsiyalangan panjarasi maydonining potensiali:

$$\vec{R} = \vec{R}_{jo} + \vec{U}_j \quad (3.1.12)$$

$\vec{R}_{jo}$ - mukammal kristall panjara tugunlarining kordinatalari.

$\vec{U}_j - E_{em}^j$ maydon tasirida j- sturukturaviy elementlarning siljish vektori.

Demak, J sturukturaviy elementlarning nuqtaviy zaryadlar energiyasi

$E_j = \|E_{em}^j\|$ maydondagi $Q_j = \|Q_{em}^j\|$ multipol momentlarning maydondagi energiyasi va multipollarning o'zaro tasir kulon energiyasidan hamda molekulyar klasterning qolgan kristalllari bilan $V_m(\vec{r})$ maydoni bilan o'zaro tasiridan tashkil topgan.

E_{em} -maydonning kichik qiymatli ekanligini hisobga olib bunday qatorga yoyish o'rinli desak bo'ladi. Shu bilan birga biz sturukturaviy elementlarning ustma-ust tushishini etiborga olmaganimizni hisobga olamiz. Bunday yondashuv molekulyar klasterlarning katta o'lchamlardagi holatlarida o'rinli. Bu yondashuvning chegaralarda almashish energiyasini ham topishimiz mumkin.

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^0 K_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [w_{ij}^{00} + 2 \sum_{\mu} (c_{i\mu} w_{ij}^{\mu 0} + kc) + \sum_i [w_i^0 + \sum_{\mu} c_{i\mu} w_i^{\mu} + k.c] \quad (3.1.13)$$

Bu yerda 1-had sturukturaviy elementlar orasidagi almashuvini beradi. Almashish integralini esa quydagicha yozamiz:

$$w_{ij}^{\mu\nu} = \int dx dx' \rho_i(x, x') \mu_0 v(x, x') \rho_j(x, x') v_0$$

$$w_{ij}^{\mu\nu} = w_{ji}^{\nu\mu}$$

2-had sturukturaviy elementlar va molekulyar klaster orasidagi almashish o'zaro tasirini belgilaydi va almashish integrali quyidagiga teng:

$$w_i^{\mu} = \int dx dx' \rho_0(x, x') v(x, x') \rho_i(x', x') \mu_0 \quad (3.1.14)$$

Sistemaning to'liq energiyasini quyidagicha ifodalaymiz:

$$E = \sum_j \varepsilon_{j0} + \sum_{j\mu} (\varepsilon_{j\mu} - \varepsilon_{j0}) |c_{j\mu}|^2 + \langle \psi_o | \vec{H}_o | \psi_o \rangle + J - K \quad (3.1.15)$$

Zichlik matritsasi uchun yozilgan ifodadan:

$$\rho_i(x, x') \rho_i(\rho_i(x, x''))_{00} + \sum_{\mu} c_{i\mu} \rho_i(x, x') \mu_0 \quad (3.1.16)$$

foydalanib, Q_{em}^j multipol momentlarni $c_{j\mu}$ koefitsientlar orqali ifodalaymiz. Bu holda ψ_j o'rniga varatsiya qilinadigan parametrlar sifatida $c_{j\mu}$ koefitsientlar qo'llaniladi. ($\mu \geq 1$), E energiyani $c_{j\mu}$ bo'yicha varatsiya qilganda murakkab tenglamalar sistemasiga kelamiz. Umumiy holda ularni yechib bo'lmaydi. Bunga mos ravishda quyidagi yondashuv qo'llaniladi [29].

Bu yondashuvda varatsiya ikki pog'onadan iborat avval o'zgarmaydigan multipol momentlari uchun E bo'yicha $c_{j\mu}$ koefitsientlar orqali shartli minimum topiladi. Keyin esa ikkinchi qadamda to'liq energiyani Q_{em}^j bo'yicha minimum aniqlanadi. Bu yondashuvning avzalligi shundaki, 1-qadamda to'liq energiya uchun topiladigan ifoda oddiyfizikaviy tushuntirishga ega. Agar kristallning qutblanishi enersiyalik xususiyatiga ega bo'lmasa, keyin bu yondashuvda oddiy tasavvurga ega bo'lgan modelning amaliy qo'llanishi ko'rinadi. Kristallning qutblanishi klasterning ψ_0 to'liq funksiyasi bilan chambarchas bog'liq.

ψ_0 -ni aniqlash masalasini qo'yamiz, demak molekulyar klasterning elektron sturukturasini aniqlaymiz buning uchun kristallning to'liq energiyasini W_p va

E_{CD} bog'liqligini etiborga olgan holda ψ_0 bo'yicha varasiyalaymiz:

$$E = \langle \psi_o | \vec{H} + V_m | \psi_o \rangle + W_p + E_{CD}^{o\bar{m}} \quad (3.1.17)$$

Bu yerda W_p -qutblanish energiyasi, E_{CD} C va D muhitlar orasida almashish o'zaro tasir energiyasi E ning minimumlik sharti quyidagicha ifodalanadi:

$$[\vec{F} + V_m + V_{no\bar{a}} + \vec{R}] \varphi_a = e_a \varphi_a \quad (3.1.18)$$

Bu yerda φ_a klasterning bir elektronli e_a energiyalarga mos keluvchi bir elektronli holatlar uchun to'liq funksiyalari. $\vec{F}$ -molekulyar klasterning Fok operatori, V_m -mukammal kristallning qolgan qismining modelung maydonini ifodalaydi. V_{qutb} -mukammal kristallning qolgan qismining yuzada mavjud bo'lgan adsorbat tomonidan hosil qilinadigan g'alayonlanishning qutblanish maydoni.

$$V_{noi}(\vec{r}) = - \sum_j (\vec{P}_j + \vec{Q}_j) \frac{\vec{r} - \vec{R}}{|\vec{r} - \vec{R}|^3} \quad (3.1.19)$$

$\vec{R}$ -operator almashish va almashish qutblanish o'zaro tasir molekulyar klaster va qolgan kristall uchun quyidagicha ifodalanadi:

$$\vec{R}_{\varphi_a} = \frac{\delta E_{CD}^{o\delta m}}{\delta \varphi_a} + \sum_{i\alpha\beta} \left\{ \frac{1}{2} P_{i\alpha} \left(\frac{\delta \Delta \beta_{i\alpha i\beta}}{\delta \varphi_a} \right) P_{i\beta} + P_{i\alpha} \left(\frac{\delta \Delta A_{i\alpha i\beta}}{\delta \varphi_a} \right) Q_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} \left[P_{i\alpha} \left(\frac{\delta G_{i\alpha}}{\delta \varphi_a} \right) + Q_{i\alpha} \left(\frac{\delta \Gamma_{i\alpha}}{\delta \varphi_a} \right) \right] \right\} \quad (3.1.20)$$

A, B, G, Γ matritsalar kuch doimiy matritsalar bo'lib, ular molyekular klaster va kristallning qolgan qismi orasidagi o'zaro tasirni ko'rsatadi. Demak, o'rnatilgan klaster modelida Xatri-Fok-Rutant tenglamalaridan qo'shimcha effektidan potensial kiritilib,

$$V_{ef} = V_m + V_{noi} + \vec{R}$$

Molekulyar klasterning kristalda qolgan qismi bilan o'zaro tasirni hisobga olish uchun etiborga olingan. Umumiy holda φ_a lar bo'yicha bu effektiv potensial lokallashmagan va bir jinsli emas bu operator o'zaro muvofaqlashgan holda molekulyar klasterning ψ_o to'liq funksiyasi bilan hisoblanishi kerak. Almashish operatorlari qisqa tasir xususiyatiga ega bo'lib, ularni molekulyar klasterning chegaraviy atomlari va ularga yaqin bo'lgan kristallning qolgan qismining sturukturaviy elementlari bilan o'zaro tasirni hisoblaganda e'tiborga olish kerak.

Molekulyar klasterning o'rnatilgan modelining prinsipal xususiyati sifatida uning qutblanishini e'tiborga olish uchun boshqa yondashuvlardan farqi to'liq funksiyasini ketma-ket hisobidan molekulyar klasterning bir elektronli holatlarini

o'zaro muvofaqlashgan hisobida kristallning qolgan qismini qutblanishini e'tiborga olganligi bilan ajralib turadi. Bu yondashuvda klaster uchun tuzilgan Xatri-Fok-Rutant tenglamalarida sezilarli darajadagi almashish qutblanish qo'shimchalari paydo bo'lganligi bu modelni qo'llash sohasini kengaytirishga olib keladi. Bu holda o'zaro muvofaqlashgan effektiv potensial lokallashgan orbitalardagi elektronlarni va qolgan kristallning elektronlar bilan o'zaro tasirini to'g'ri ifodalaydi. Kristallning sturukturaviy elementlarini aniq bilganimiz molekulyar klasterning shaklini (uning nuqtaviy simmetriyasi va sxematik tarkibi) klasterdagi elektronlarning soni to'g'ri aniqlanib, bu o'zaro tasirni to'g'ri hisoblashga olib keladi. Adsorbat bilan kristallning o'rnatilgan klaster modelidagi elektron sturukturasi hisobi o'rnatilgan klaster hisobi farq qilmaydi. Lekin bu yerda globallashgan g'alayonlanish e'tiborga olinadi. Sturukturaviy elementni tanlash va C hududni aniqlash har bir modelning boshlang'ich qadami hisoblanadi. Mukammal kristallning yoki uning yuzasini zona sturukturasi hisoblari ikki holatlatda ham muhim. Effektiv potensialni tuzishdan avval mukammal kristallning dinamikasi o'rganiladi va kuch doimiylar matritsalarining parametrik aniqlanadi. Bu sturukturaviy elementlar orasidagi o'zaro tasvirni aniqlashda qo'l keladi va R operatorning almashish qismidagi parametrlarni hisoblash imkoniyatini yaratadi.

Qutblanishni o'zaro muvofaqlashgan e'tiborga olish usuli optik o'tishlar energiyasini aniqlashda prinsipial ahamiyatga ega chunki bu o'tishlarda sistemada kuchli elektron zichlikning qayta taqsimlanishi ko'zatiladi. Masalan: Kristalldan adsorbatga va adsorbatdan kristallga zaryad o'tishlari.

3.2-§. *KCl kristallining sirtida H₂O molekulasiining adsorbsiyasi*

Qattiq jism sirtidagi adsorbsiyalanish. Qattiq jism ham xuddi suyuqlik kabi, sirt tortilishiga ega. Shuning uchun sirt taranglashishga ega bo'ladi. Lekin hozirgacha qattiq jismning sirt tarangligin aniq o'lchash usuli ma'lum emas.

Qattiq jism sirtida gazning adsorbilanishining miqdor jihatidan harakterlash uchun yo gaz bosimining kamayishi, yoki adsorbent og'irligining ortishi o'lchanadi: chunki adsorbsiya vaqtida adsorbentning og'irligi ortadi.

Qattiq jism sirtida suyuqliklarni adsorbilanishini esa eritmadagi moddaning boshlang'ich kontsentratsiyasi bilan adsorbtsion muvozanat vaqtida muvozanat kontsentratsiyasining ayirmasi orqali aniqlaniladi.

Adsorbentning sirt birligiga $1m^2$ ga yutilgan moddaning gramm-molekula(mol') hisobidagi miqdori solishtirma adsorbilanish deyiladi.

Solishtirma adsorbsiyani topish uchun adsorbtsion muvozanat vaqtida yutilgan modda miqdorini (mol hisobida) adsorbent sirtiga bo'lish kerak:

$$G = \frac{x}{\sqrt{s}} \quad (3.2.1)$$

bu yerda G - solishtirma adsorbsiya, x - yutilgan modda miqdori, s -adsorbent sirti. Lekin qattiq g'ovak adsorbentlarning (ko'mir, silikagel va hokazolarning) sirtini o'lchash juda qiyin bo'lganligi uchun amalda solishtirma adsorbsiyani topishda modda miqdori adsorbent massasiga bo'linadi:

$$G = \frac{x}{m} \quad (3.2.2)$$

Bu erda x -yutilgan moddaning gramm hisobidagi massasi, m -adsorbentning gramm hisobida olingin massasi. Har qanday adsorbent ma'lum (o'ziga xos) miqdordan ortiq moddani yuta olmaydi. Moddaning sirt birligiga $1sm^2$ yutilishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdori solishtirma adsorbsiya deyilib, G_{∞} bilan belgilanadi.

Qattiq jism sirtidagi adsorbilanishni tekshirish natijasida qutb adsorbentlar qutb modda yoki ionlarni, qutblanmagan adsorbentlar esa qutblanmagan moddalarni adsorbilashi aniqlandi.

Adsorbilanish maqsadlari uchun ko'mir maxsus ishlanadi, ya'ni aktivlantiriladi. Bunda ko'mirning teshiklaridagi har xil smolalar yo'qotiladi va ko'mirni g'ovakligi oshiriladi. Ko'mir qanday sharoitda aktivlantirilishiga qarab yoki kislotalarni yoki asoslarni ko'prok adsorbilaydi. Masalan, $900^{\circ}S$ da aktivlangan ko'mir kislotalarni $400^{\circ} - 450^{\circ}S$ da aktivlangani esa asoslarni yaxshi adsorbilaydi. Buni N. A. Shilov aktivlangan ko'mir sirtida ya'ni asos yoki kislota harakteriga ega bo'lgan oksidlarni hosil bo'lishidandir deb tushuntirgan. Adsorbent sifatida ko'mirdan tashqari silikagel ham ko'p ishlatiladi. U kislota harakteriga ega bo'lgan adsorbentlar qatoriga kirib, asosan asoslarni adsorbilaydi.

Adsorbsiya jarayoni kimyoviy texnologiyada katta rol o'ynaydi. Gaz aralashmalarini ajratib olishda ko'prok ko'mir va silikageldan foydalaniladi. Oziq-ovqat texnologiyasida esa xidlanib qolgan mahsulotlarni hiddan tozalashda aktivlangan ko'mirdan foydalaniladi.

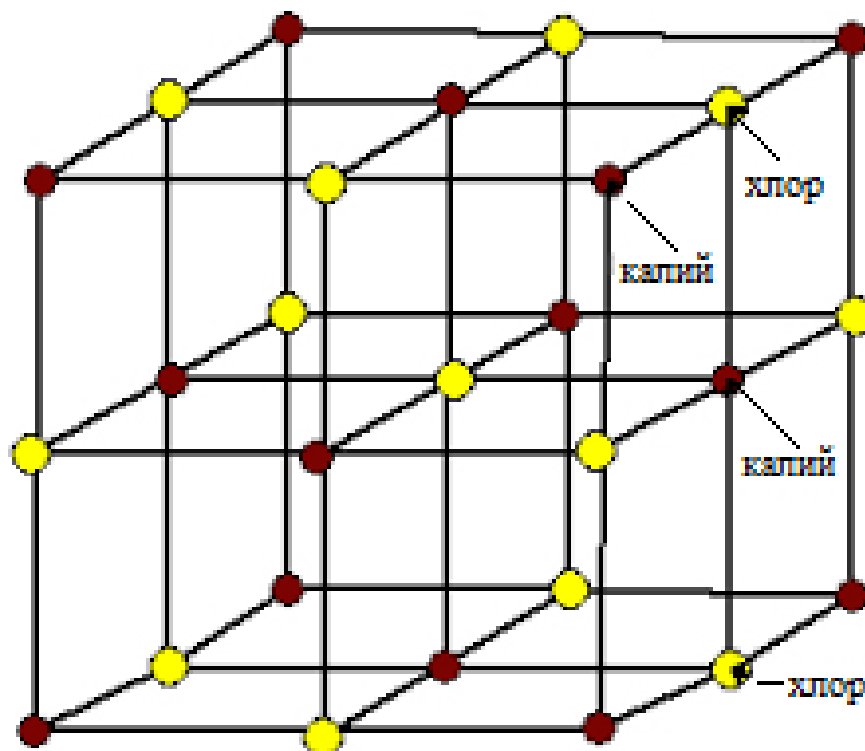
Qattiq jism sirtida ketadigan adsorbsiya ustida bir qancha tajriba natijalari yig'ilgan bo'lsa ham, lekin uning umumiy nazariyasi yo'q. Bunga sabab, bir qancha qiyinchiliklar bor:

- 1) Adsorbilanish jarayonida qattiq jismga erigan modda va erituvchi molekulalari bir vaqtning o'zida yutiladi. Eritmadan elektrolitlar ham adsorbilanishi mumkin. Shunga ko'ra adsorbsiya molekulyar va ionli adsorbsiya degan ikki sinfga bo'linadi. Ko'pincha moddalar adsorbentga tanlab yutiladi.
- 2) Erituvchi molekulalari bilan erigan modda molekulalari bir biri bilan bog'lanishi mumkin. Ana shu qiyinchiliklar natijasida qattiq jism sirtidagi adsorbsiya murakkab hisoblanadi.

Kristallda ko'p miqdorda energetik sathlar mavjudligi va oralaridagi farq kichikligi sababli ular qo'shilishib, ancha keng energetik zonalarni hosil qilishadi. Bu ruxsat etilgan zonalarni bir-birlaridan man qilingan zonalar ajratib turadi. Sathlarning yoyilishi atom elektronlarining barchasiga xos bo'lgan xususiyatdir. Lekin yoyilish qiymati hamma sath uchun har xil. Masalan, ichki elektronlar uchun

juda kam bo'lsa, keyingilari uchun kattalasha boradi. Zonalar tuzilishini asosan valent elektronlarning yoyilgan sathlari aniqlaydi.

Energetik zonaning kengligi kristallning o'lchamlariga bog'liq bo'lmay, kristallning tuzilishiga, ya'ni uni hosil qiluvchi atomlarning tabiatiga bog'liqdir.



6- rasm: - *KCl kristalining tuzilishi ko'rsatilgan.*

Qattiq jism sirtiga moddaning butun molekula holida yutilishini molekulyar adsorbsiya deyiladi va unda uch xol kuzatiladi:

1. Ergan modda erituvchiga nisbatan ko'p yutilsa musbat adsorbsiya sodir bo'ladi.
2. Erituvchi erigan moddaga nisbatan ko'p yutilsa manfiy adsorbsiya deyiladi.
3. Adsorbsiya sodir bo'lmasligi ham mumkin. Agar erigan modda adsorbent va eritmaning butun xajmida konsentratsiyasi bir xil bo'lsa.

Yutilgan modda miqdorini aniqlashning bir qancha usullari bor:

- a) Titrometrik
- b) Interferometrik
- c) Kalorimetrik
- d) Sirt tarangligini aniqlash (sirt aktiv moddalar uchun)
- e) Viskozimetrik yoki refraktometrik (polimer moddalar uchun) usulari.

Adsorbsiyani xarakterlash uchun adsorbsiya izotermalaridan foydalaniladi. Adsorbsiya birligi mol/sm^2 (mmol/sm^2) yoki mol/m^2 da ifodalanib harakterlash mumkin.

- Adsorbsiya miqdori G -ning temperaturaga bog'liqligini $G = f(T)$ bosim o'zgarmas bo'lganda ($R = \text{const}$) izobara, agar kontsentratsiya o'zgarmasa ($S = \text{const}$) izopik adsorbsiya deyiladi.
- Muvozanat kontsentratsiyasi yoki bosimini temperaturaga bog'liqligi - $S = f(T)$ va $R = f(T)$, agar adsorbsiyalangan adsorbktiv (modda) miqdori o'zgarmas bo'lganda ($G = \text{const}$) izostera adsorbsiya deyiladi.
- Adsorbsiya miqdori G -ning muvozanat kontsentratsiyasi yoki bosimga bog'liqligi $G = f(C)$ yoki $G = f(P)$, agar temperatura doimiy bo'lganda. ($T = \text{const}$) adsorbsiya izotermasi deyiladi.

Ko'rilgan adsorbsiya turlaridan izoterma adsorbsiyasi nazariy va amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega, shuning uchun adsorbsiyani xarakterlashda, shu bog'liqlikdan foydalanamiz.

Adsorbsiyani xarakterlashda faqat adsorbsiya izotermasidan foydalanmasdan tenglamalardan ham foydalanish mumkin.

Yuzasida defekt mavjud bo'lgan KCl ion kristalldan suv molekulasini xemasorbsiyasini o'rganishda o'rnatilgan molekulyar klaster modelini qo'llash natijalarini qarab chiqamiz.

Bu ko'rinishidagi kristalllardagi deffektlar o'zoq tasir qiluvchi g'alayonliklarni paydo bo'lishiga sababchilardir. Bunday deffektlarning namunasi sifatida vakansiyalar hisoblanishi mumkin. Bunday deffektlarni eksperimental o'rganish ularning konsentratsiyasi kamligi va yuzaning iflosligi tufayli qiyinchiliklarga duchor bo'ladi. Demak biz xemasorbsiya nazariyasi va geterogen katalizga tegishli

namunaviy masala bilan shug'ullanamiz. Bu masala yuzaning aktiv zarrasiga adsorbat bilan bog'liq. Bunday tatqiqotning asosiy qadamlari quyidagicha:

1. Cheksiz mukammal kristallning elektron sturukturasini hisoblash.
2. Kristall hajmida avtolokallashgan tirqishining elektron va fazoviy sturukturasini o'rganish.
3. Yuzaviy holatlarini hisoblash.
4. Yuzaning markazining tuzilishiga tasirini aniqlash
5. Ideal yuzada suv molekulasini adsorbsiyasini o'rganish.
6. Yuzaning V_k markazida adsorbsiyani o'rganish.

Ion kristalllar holatida o'rnatilgan molekulyar klaster va kristallning qolgan qismi bilan almashish va almashinish qutblanish effektlari yuqori ahamiyatga ega emas.

1-jadvalda KCl kristallining har xil shakli va o'lchami uchun zona sturukturasining harakteristikalari berilgan va shu bilan kengaytirilgan elementar yacheyka uchun ham malumotlar mavjud.

$K_{14}Cl_{13}$ molekulyar klaster uchun kristallning to'liq simmetriyalari fragmenti ajratilgan boshqa klasterlar uchun X o'qi bo'yicha qo'shiladigan K_4Cl_4 kubiklar klasterlar shakllanadi.

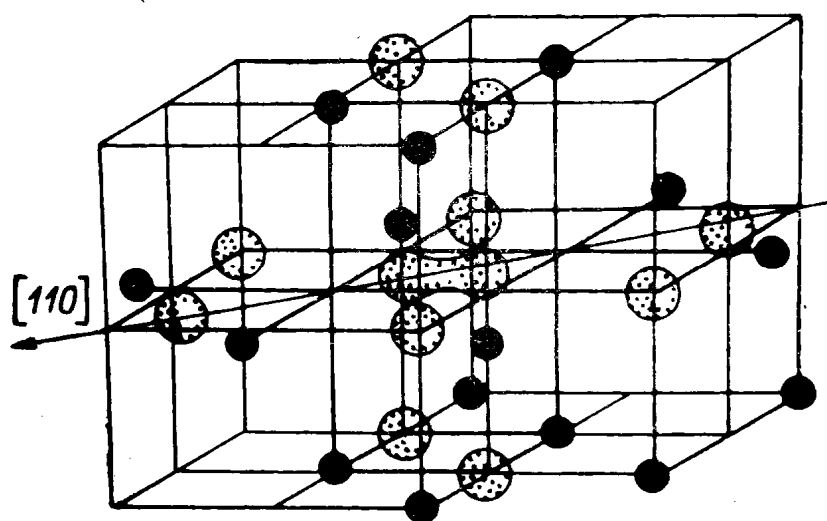
Olingan hisoblarda S va P valent zonalar uchun o'rta holatlar uchun topilgan absalut qiymatlar va taqiqlangan tirqishning kengligi kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheykalar modelida topilgan qiymatlardan keskin farq qilmaydi. Molekulyar klasterning shakli va o'lchamlari bilan bog'liq.

Molekulyar kristalldagi valent zonalarning kengligi kengaytirilgan molekulyar klaster elementar yacheyka yondashuvidagi topilgan kengliklardan kichik lekin molekulyar klasterning atomlari ko'payishi bilan valent zonaning kengligi o'sishini ko'rsatadi. Bu holatda W_p qutblanish energiyasi nolga yaqin chunki molekulyar klasterning ichidagi elektron zichlik taqsimlanishi qolgan kristallning taqsimlanishidan deyarli farq qilmaydi. Demak molekulyar kristallning

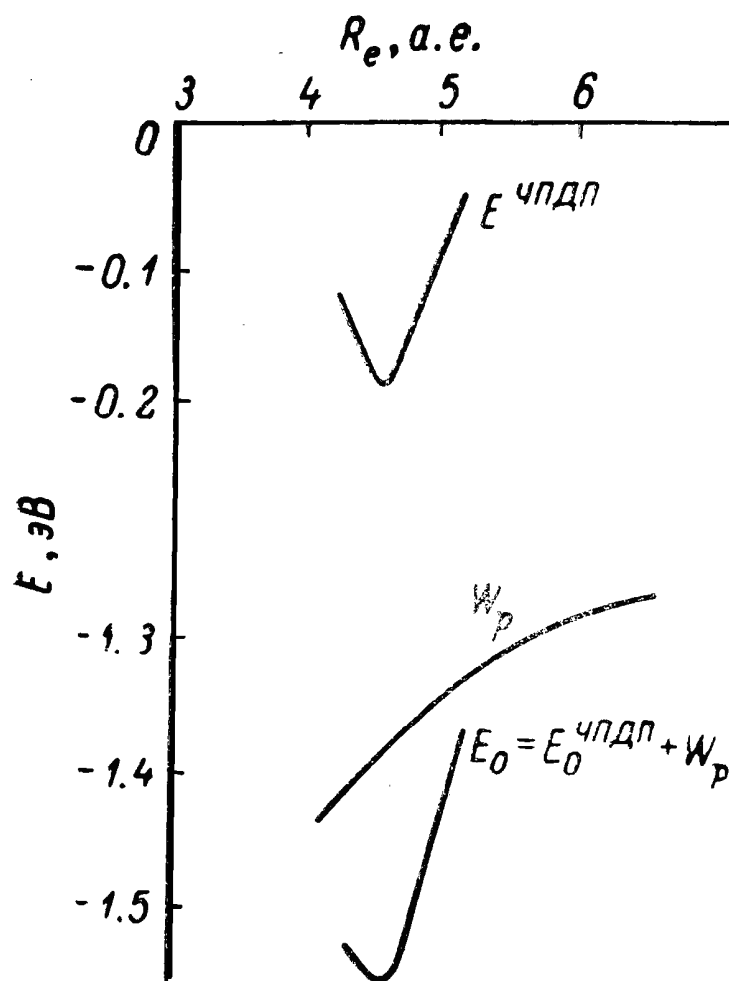
chegasidagi almashish va rezonans effektlarini e'tiborga olmaslik valent zonalarning kengligini kamayishiga olib keladi.

Galoid kristalllarda valent zonadan elektronlarni urib chiqarish natijasida paydo bo'ladigan tirqish ideal panjarada avtolakallashadi. X_2^- ko'rinishda va buning natijasida uni qamrab oluvchi panjarada g'alayonlanish paydo bo'ladi.

Ikki anionli tugunlarda joylashadi. Uni qamrab oluvchi qolgan ionlar esa panjaraning o'zining tugunlardan siljiydi.



7-rasm. *KCl ning V_k markazini modellashtiruvchi klaster ko'rsatilgan.*

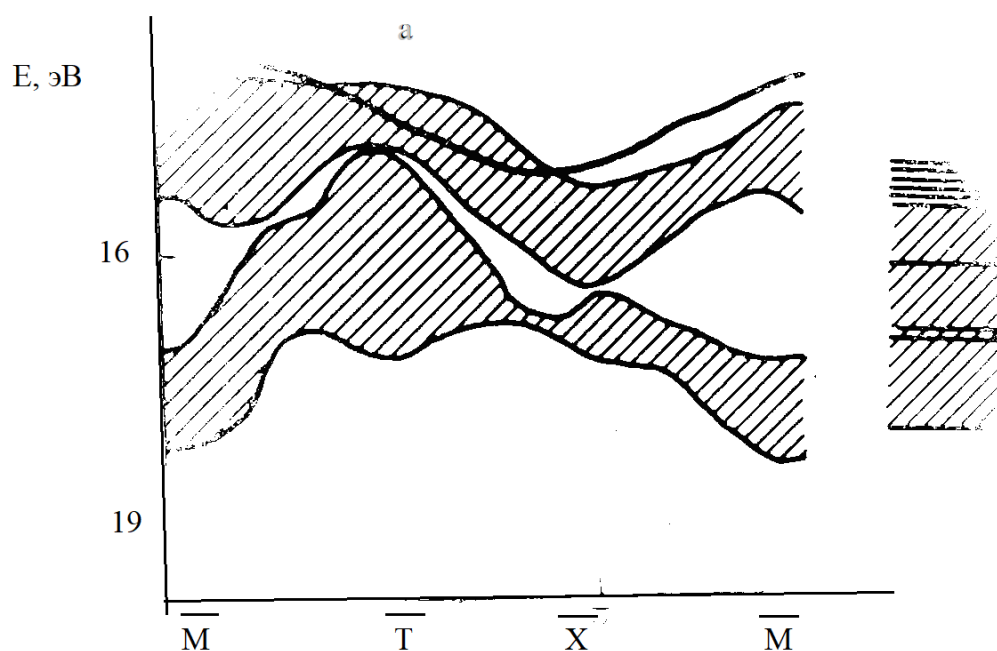


8-rasm. Tizimning Cl_2^- ionining R_e masofa bo'yicha tizimning potensial yuzasini kesimi ko'rsatilgan va uni qamrab oluvchi ionlarning optimallashtirilgan siljishlari e'tiborga olingan.

Bu yerda kristallning to'liq qutblanish energiyasi R_e bilan bog'liqligi va $E(R_e)$ terma ko'rsatilgan. Kristallni qutblanishi e'tiborga olinganligi tufayli $E(R_e)$, term pasayadi bu avtolokallashish hodisani tabiatiga mos kelib termning shakli o'zgarishiga olib keladi.

Muvozanat masofa R_e va V_k markazlarning optik o'tish energiyalari tajriba natijalarigulariga mos keladi [30]. Demak, o'rnatilgan molekulyar klaster modeli (V_k) kristallning hajmidagi V_k markazning fazoviy sturukturasi va uning optik harakteristikalarini to'g'ri ifodalaydi. Yuzaviy holatlarni shakllanishida yuzaviy atomlarning bog'lanishlarini uzilishi effektlari yuzaga yaqin kristallik maydonning

potensial o'zgarishi va ular bilan bog'liq elektron zichliklarning qayta taqsimlanishi sezilarli ahamiyatga ega. Bu holatlar o'rnatilgan molekulyar klaster modelida e'tiborga olingan. Chunki, bu yerda yuzaga yaqin bo'lgan qatlamlarda va ularni orasida ro'y beradigan elektron zichlik qayta taqsimlanishlari kristallik maydonning potensialining matritsa elementlarida e'tiborga olinadi.



9-rasm. *LiF kristalli uchun o'rnatilgan molekulyar klaster modelida hisoblangan band bir elektronli holatlar spektri ko'rsatilgan.*

Molekulyar klaster $[Li_{12}F_{12}]$ hamda uch (100) yuzalar va qolgan kristallni yarim cheksiz sirti bilan zona hisobi berilgan[18-32].

Yuzaviy holatlarni atom orbitalarning 70% dan ko'p hissasiga qarab ajratilgan. Har bir modelda valent zonaning cho'qqisiga kelib yuzaviy holatini ajratadilar. O'rnatilgan molekulyar klaster modelida bu yuzaviy holatlarni hajmdagi holatlarga qo'shadilar. Chunki kichik klaster haqiqiy yuzaviy hoatlarni aks ettira olmaydi, lekin asosiy yuzaviy effektlar bilan bog'liq bo'lgan holatlarni ajralishini to'g'ri ifodalaydi. Yuzaviy holatlarning va V_k markazning lokal holatlarini ajralishlarni taqqoslaganda quyidagi xulosaga kelish mumkin:

Yuza mukammal kristallning elektron sturukturasiga sezilarli darajada tasir qila olmaydi. Demak, kristallning neytral yuzasi molekulyar tabiatga ega bo'lgan V_k markazlarga g'alayonlanish kiritmaydi. Yuzaning tasiri faqat avtolakallashgan tirqishning hosil bo'lish energiyasini hajmga nisbatan yuzada $0,5eV$ ga kamligiga olib keladi [15-31].

Demak, bu yuzada bunday markazlarning konsentratsiyasi hajmga nisbatan yuqori o'rnatilgan Kristall modelida suv molekulasini KCl ning yuzasida V_k markaz bilan o'zaro tasirini o'rganish uchun kristall yuzasining fragmentini har biri 16 atomdan iborat bo'lgan ikki qatlam bilan modellashtiramiz [32]. Suv molekulasining yuzaga nisbatan joylashishi o'zgartirilib uni deffekt bilan o'zaro tasirini aniqlash uchun ko'zatilgan. Alohida joylashgan suv molekulasini kristallning mukammal yuzasi bilan o'zaro tasiri kuchsiz bo'lib bunga mos keluvchi bir elektronli holatlarning energetik sathlari taqiqlangan tirqishda joylashib Cl_2 ning yuqori valent $3S$ va $3P$ zonalarida lokallashgan.

Bu yerda V_k markazning band bo'lgan lokal holatlari mavjud. Agar molekula deffektlarni ustida joylashsa bu yerda kimyoviy bog'lar paydo bo'ladi va V_k suv molekulasiga $(-0,3e)$ zaryad o'tadi. Suv molekulasining joylashishini o'zgartirib V_k markazga nisbatan uning simmetriya bo'lmagan holati foydali ekanligini aniqladik va bu holatda OH bog'lanish $0,15A$ ga 2-bog'lanishga nisbatan uzun deb topildi. Suv va Cl_2 molekulalar bu holatda sal kam qutblanadi va bir elektronli holatlarini paydo bo'lishiga olib keladi. Bu holatlarda Cl_2 va O ning atom orbitalari deyarli bir xil ishtirok etadi. Cl_2 dan uzoqlashgan H esa elektron zichlikning qayta taqsimlanishiga olib keladi va ikkita radikal paydo bo'ladi: OH^- va H^+ . Bu hisoblarni amalga oshirishda qo'llanilgan yarim empirik hisoblash usulining aniqlik darajasi past bo'lganligi sabab bu hisoblarda $H-OH$ bog'lanishini o'zilish energiyasi to'g'ri aniqlanmadi. Lekin u $6eV$ dan kichik emasligi aniqlandi. Bu energiya V_k markazning o'tkazish zonasidan elektronni va V_k markazning anigilatsiya energiyasidan kam ($8,5eV$). Demak yuzaning V_k

markazdagi suv molekulasining xemosorbsiyasi suv molekulasining H va H radikallarga parchalanishi bilan yuzaga kelishini elektronning o'tkazishzonasida yuzaning V_k markazidagi anigilatsiyasi tufayli amalga oshirilishi mumkinligini ko'rsatadi. Demak o'rnatilgan molekulyar klaster modeli ion kristalllar uchun barcha hisoblarni to'g'ri o'tkazish imkoniyatini beradi.

III-bob bo'yocha xulosa

Agar o'rnatilgan klaster modelida C muhitning elektron zichligiga tizimning barcha elektronlari hissasini qo'shsa, molekulyar kristall modelida esa adsorbat bilan kristallning barcha elektronlarini 2-qismga bo'lamiz.

Birinchisida n elektronlar C muhitda to'liq joylashganligi, qolgan $N-n$ elektronlar D muhitda to'liq joylashgan.

C muhitning elektron zichligining o'zgarishi D muhit tomonidan xech qanaqa o'zgarishlarga olib kelmasligi, bu kamchilik adsorbsiya energiyasi, optik yutilish energiyasi va tizimning lyuminesensiyasini aniqlashda noaniqliklarga olib keladi.

Molekulyar klasterning o'rnatilgan modelining prinsipial xususiyati sifatida uning qutblanishini e'tiborga olish uchun boshqa yondashuvlardan farqi to'lqin funksiyasini ketma-ket hisobidan molekulyar klasterning bir elektronli holatlarini o'zaro muvofaqlashgan hisobida kristallning qolgan qismini qutblanishini e'tiborga olganligi bilan ajralib turadi. Bu yondashuvda klaster uchun tuzilgan Xatri-Fok-Rutant tenglamalarida sezilarli darajadagi almashish qutblanish qo'shimchalari paydo bo'lganligi bu modelni qo'llash sohasini kengaytirishga olib keladi.

Yuzasida defekt mavjud bo'lgan KCl ion kristalldan suv molekulasini xemasorbsiyasini o'rganishda o'rnatilgan molekulyar klaster modelini qo'llash natijalarini qarab chiqamiz.

Demak biz xemasorbsiya nazariyasi va geterogen katalizga tegishli namunaviy masala bilan shug'ullanamiz. Bu masala yuzaning aktiv zarrasiga adsorbat bilan bog'liq. Bunday tatqiqotning asosiy qadamlari quyidagicha:

1. Cheksiz mukammal kristallning elektron sturukturasini hisoblash.
2. Kristall hajmida avtolakallashgan tirqishining elektron va fazoviy sturukturasini o'rganish.
3. Yuzaviy holatlarini hisoblash.
4. Yuzaning markazining tuzilishiga tasirini aniqlash
5. Ideal yuzada suv molekulasini adsorbsiyasini o'rganish.

6. Yuzaning V_k markazida adsorbsiyani o'rganish.

Ion kristalllar holatida o'rnatilgan molekulyar klaster va kristallning qolgan qismi bilan almashish va almashinish qutblanish effektlari yuqori ahamiyatiga ega emas.

$K_{14}Cl_{13}$ molekulyar klaster uchun kristallning to'liq simmetriyalari fragmenti ajratilgan boshqa klasterlar uchun X o'qi bo'yicha qo'shiladigan K_4Cl_4 kubiklar klasterlar shakllanadi.

Olingan hisoblarda S va P valent zonalar uchun o'rtasidagi holatlar uchun topilgan absalut qiymatlar va taqiqlangan tirqishning kengligi kvazimolekulyar kengaytirilgan elementar yacheykalar modelida topilgan qiymatlardan keskin farq qilmaydi. Molekulyar klasterning shakli va o'lchamlari bilan bog'liq bo'ladi.

XULOSA

Har bir qarab chiqilgan model o'zining qo'llash sohasiga ega. Bu modellarni ishlab chiqarilgan davrda hisoblash mashinalarining imkoniyatlari chegaralanganligi sababli ular keng qo'llanilmagan. Hozirgi zamon axborot texnologiyalarining quvvati oshganligi yangidan chuqurroq kvazimolekulyar elementar yacheykalarning davriy modelini o'rnatilgan molekulyar klaster modeli va ularning xemosorbsiya nazariyasi hamda kristallarning nuqtaviy defektlar nazariyasini kengroq qo'llash imkoniyatini yaratadi. O'rganilgan modellarning asosida bo'lgan yaqinlashuvlar analizi hamda olingan natijalarni o'rganish jarayonida nazariyaning prinsipial maqsadlarini umumlashtirildi. Shu nazariyalar asosida biz olib borgan ishda yuzadagi markazlarning kompyuterda modellashtirishni xemosorbsiya nazariya yangicha yondashuvlarga asosida o'rganib chiqib quyidagi xulosalarga keldik:

Absorbtiiv bilan adsorbsentning o'zaro tasiriga ko'ra adsorbsiya 2-xil:

- fizik adsorbsiya,
- xemosorbsiyaga bo'linadi.

Xemosorbsiyada yangi faza vujudga keladi. Xemosorbsiya qaytmas jarayon hisoblanadi. Gaz yoki bug' fizikaviy adsorbillanganda quyidagi belgilar kuzatiladi: adsorbsiya katta tezlik bilan boradi. Adsorbsiya qaytar tarzda boradi, temperatura oshganda adsorbillanish pasayadi, adsorbsiyaning issiqlik effekti qiymat jihatdan suyuqlik yoki bug'lanish issiqligiga yaqin bo'ladi. Adsorbsiya hodisasi qattiq jism bilan suyuqlik, qattiq jism bilan gaz, suyuqlik bilan gaz va bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'ladi. Adsorbsiya yutuvchi va yutiluvchi moddalar tabiatiga, temperaturaga, gazning bosimiga shuningdek adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liq.

1. Kristallni adsorbat tomonidan lokallashtirmagan g'alayonlanishi uchun umumlashgan Grin funksiyalari usulida o'rnatilgan klasterlarni qayta islox qilish.

2. Molekulyar klaster modelida strukturaviy elementlar yondashuviga asoslanmagan umumiy kristallning qolgan qismlari uchun to'liq funksiyani qayta tuzish.
3. Kristallning yuzasini uning releksatsiyasini va unda mavjud bo'lgan chiziqli yoki undan ham murakkab defektlarni e'tiborga olish.

Bu mavzularni kengaytirilgan holda model masalalarida kristallning yuzalarida ro'y beradigan real hodisalarni ketma-ket o'rganish maqsadini ko'zda tutadi.

Grin funksiyalari va Dayson tenglamalarini ishlatadigan yondashuv yuza bilan chegaralangan kristalllarning elektron tuzilishini tatqiq etuvchi ilmiy izlanishlarda keng qo'llaniladi. Kristalllarning yuza bilan chegaralangan elektron tuzilishi hisoblari aniq yechimga ega bo'lishi quyidagi asosiy faktorlarni e'tiborga olishni talab qiladi.

1. Kristall maydonining potentsiali yuzaga yaqin qatlamda asosiy hajmdagi potentsialiga nisbatan o'zgarishi
2. Yuzadagi atomlarning kimyoviy bog'lanishining o'zilishi
3. Yuqoridagi 1,2 faktorlar tufayli yuzaga yaqin qatlamlarda elektron zichlikning qayta taqsimlanishi
4. Yuzaga yaqin kristall maydonining gradienti tufayli yuzadagi atomlarning elektron qobiqlarning qutblanishi yuqorida o'rganilgan yuzaviy Grin funksiyalari usuli elektron zichlikni o'zgartirmasdan faqat 1,2 faktorlarni e'tiborga olish mumkin.

Bu ishda asosning uglerod atomining ustida joylashgan vodorod atomi modellashtiriladi.

Bunday hisoblarda eng qiziqarli natijalar B sohaning o'lchami va shakllari bilan bog'liq hisoblarni solishtirib ko'rganda $m_{\sigma\nu}(e)$ matritsa elementlari orqali asosning xususiyatlarini va ularning ixtiyoriy adsorbsiya joyi bo'yicha bog'liqligini aniqlash bundan keyin C soha uchun oddiy molekulyar sxema

bo'yicha hisoblar o'tkaziladi. Sistemaning har bir etiratsiya qadamida zichlik matritsasi (2.1.11) bilan hisoblanadi.

Yuzasida defekt mavjud bo'lgan KCl ion kristalldan suv molekulasini xemasorbsiyasini o'rganishda o'rnatilgan molekulyar klaster modelini qo'llash natijalarini qarab chiqamiz. Demak biz xemasorbsiya nazariyasi va geterogen katalizga tegishli namunaviy masala bilan shug'ullanamiz. Bu masala yuzaning aktiv zarrasiga adsorbat bilan bog'liq. Bunday tatqiqotning asosiy qadamlari quyidagicha:

1. Cheksiz mukammal kristallning elektron sturukturasini hisoblash.
2. Kristall hajmida avtolakallashgan tirqishining elektron va fazoviy sturukturasini o'rganish.
3. Yuzaviy holatlarini hisoblash.
4. Yuzaning markazining tuzilishiga tasirini aniqlash
5. Ideal yuzada suv molekulasini adsorbsiyasini o'rganish.
6. Yuzaning V_k markazida adsorbsiyani o'rganish.

Biz qarab chiqqan model hisoblash mashinalarining imkoniyatlari chegaralangan holat uchun qo'llanilgan. Tabiiyki hozirgi hisoblash mashinalari va dasturlarning imkoniyatlarini yuqoriligini etiborga olsak, bu model yordamida hisoblar o'tkazib hodisalarning yangi qirralarini topishimiz imkoniyatini ochib beradi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Detlaf. A.A. Yavorskiy B.M. Kurs fiziki, M.1989. §§ 41.1-41.6.
2. Zunger A., Phys. Rev., 1978, vol. B17, №3, p.626-637.
3. Wegener W., Fritsche L-Phys. Stat. sol,1976, vol. 78, №2, p.585-593
4. Korela E., Manne R. J.Phys. Chem. 1974, vol. 7 №9, p.1749-1757.Cokolov A.R., Evarestov R.A. kinetika i kataliz, 1984 t, 25 c. 1069-1073
5. Okta K., Yoshida ., Morakuma K., Kitaura K., Chem.Phys.Lett., 1983, vol.101, №1, P. 12-17.
6. Lifshis I.M , JETF, 1947, T17, №11 c.1017-1025; 1947, T 17, №12, c.1076-1089.
7. Axmedov K. S., Raximov X. R. "Kolloid ximiya". T. 1992. 60-77bet.
8. Koster G.F., Slater I.C., Phys.Rev., 1954., vol 85, №5, P. 1167-1176.
9. Zafit G.Izv A.M Eser, ser.fiz. i mat nauk, 1975. T 24 №1 c 92-106
- 10.Pisani C., Phys.Rev. B., 1978, vol.17, №18, p.3143-3153.
11. Pisani C., Phys.Rev. B., 1978, vol.17, №18, p.3143-3153.
- 12.Grinley T.B., Pisani C., J.Phys Chem., 1974, vol. 7, №22, p.2831-2848.
- 13.Pisani C. –Phys Rev. B 1978, vol. 17, №8, p. 3143-3153
- 14.Pisani C. –Phys Rev. B 1978, vol. 17, №8, p. 3143-3153.
15. Pisani C, Dovesi R., Ugliengo P., Phys.stat. sol 1983., №1, p. 249-259, №2, p. 547-556.
- 16.Savelev V, Kurs obshey fiziki. 5 kn. M.2000.
- 17.Detlaf A.A, Yavorskiy B.M, Kurs fiziki. M.,1989, §§ 43.1-43.5
18. Okta K, Yoshioka Y., Marakuma K., Kitaura K., Chem.Phys.Zett., 1983.,vol 101.,№1, p. 12-17
- 19.Ahmadjonov O, Fizika kursi. III k. T. 1989, X - bob, §§ 1-2.
- 20..Gribov A.A.,Prokofeva N.I. Osnovi fiziki. M. 1998, §§ 9-11.
- 21.Koster G.F., Slater I.C., Phys.Rev., 1954., vol 85, №5, P. 1167-1176.
- 22.Cokolov A.R., Evarestov R.A. FTT, 1984, t 26 №5 c.1382-1388.
23. Whitter J.L., Pakkannen T.A., Phys.Rev . 1980, vol. B21 №10 p. 4357-4367
- 24.Ricart J.M., Virgill J., Surf. Sci., 1984, vol. 147, p. 413-426

- 25.Эварустов Р.А., Соколов А.Р., Ермошкин А.Н., Хим. Физика,1982, №3,с.299-308
- 26.Trofimova T.I, Kurs fiziki. M,2000, str. 240-241.
- 27.Соколов А.Р., Эварустов Р.А., Кинематика и катализ, 1984, т.25,вып.5, с. 1065-1073
- 28.Pisani C., Phys Rev. B., 1978, vol. №8, p. 3143-3153
- 29.Dovesi R., Pisani C., Ricca F., Roetti C., J. Chem. Phys, 1976, vol. 65, №8, p. 3075-3085.
- 30.Perkins P., Marwaha A., Stewart T., Thtor.chem. acta, 1980, vol. 57 №1 p. 1-10
- 31.Мак-Вини Р.,Сатклиф Б., квантовая мечаника молекул,м 1972, 380 с
- 32.Резник И.М.,Толпыго К.Б., журнал стуруктур.Химии,1983,т.24,№4, с.5-21
- 33.Тулли Д. Вкню. Полуэмпирические методы расчета электронной стуруктури. М.,1980, с. 221-255
- 34.Kontorovich L.N Phys. Stat .sol 1983,vol.120 №1,р. 77-86
- 35.Мак-Вини Р., Сатклиф Б., Квантовая механика молекул, М.1972, 380 с.Толпыго К.Б. Укр.физ.журнал, 1957, т.2 №3, с.242-257.
36. Воютский С. С. "Курс коллоидной химии" М. 1976 г. 94-132 бетлар.
- 37.3. Пасинский А. Г. "Коллоидная химия" М. 1973г. 103-112 бетлар.
- 38.4. Фридрихсберг Д. А. "Курс коллоидной химии" Л. 1974 1984г. 300 бет.
- 39.5. Баранова В. И. и др. "Практикум по коллоидной химии" М. 1983г. 38-50 бетлар.
40. Малахова А. Я. "Практикум по физической и коллоидной химии". Минск. 1974г ст 229-239бетлар.
41. Astanov S., Do'stov H.B., Sharipov M.Z., Dalmuradova N.N., "Neft va gaz mahsulotlarining fizik tahlili" Tajriba ishlari to'plami 2009-yil

42. Turobjonov S.M., Obidov A.B., va boshqalar. «Sanoat katalizi bo'yicha» o'quv qo'llanma Toshkent. TDTU. 2006 yil. 92 bet.
43. Turobjonov S.M., Azimov O.G', Obidov B.O., «Kimyoning maxsus boblari» O'quv qo'llanma – Toshkent: Toshkent davlat texnika universiteti 2006, 120 b.

Internet saytlari

1. www.ziyonet.uz
2. www.books.econprofi.ru
3. www.chem.msu.su.ru
4. www.e-lib.uz
5. www.referat.uz
6. [www.rusoil.neft/ katalizator/russian/book1](http://www.rusoil.neft/katalizator/russian/book1)