

УДК 539.182+539.211

©1994

ТОЧНО РЕШАЕМАЯ МОДЕЛЬ В ТЕОРИИ ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Л.Э.Барьюдин, Д.А.Тельнов

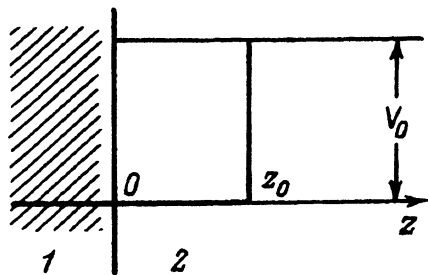
Рассмотрена модель хемосорбции на металлической поверхности, допускающая точное решение. Модель применима в очень важном частном случае адсорбции водорода. Как следует из проведенного анализа, в этом случае важна не точная форма потенциала взаимодействия валентного электрона с остовом адатома, а лишь энергия связи электрона. Поэтому можно моделировать взаимодействие электрона с остовом потенциалом нулевого радиуса с соответствующим параметром. Вычисление электронной энергии сводится к решению трансцендентного уравнения.

Согласие результатов расчетов адсорбции водорода в рамках предложенной модели с результатами других авторов вполне удовлетворительное. При этом наилучшие результаты, как и следовало ожидать, достигаются для металлов с малой работой выхода.

Хемосорбция атомов на металлах имеет важное значение для понимания природы физико-химических процессов на границе твердого тела (катализ, массоперенос и т.д.). Повышение интереса к теории адсорбции в последнее время объясняется как появлением новых экспериментальных методов исследования электронной структуры систем твердое тело-адсорбат (например, сканирующий туннельный микроскоп), так и перспективами практических приложений в нанoeлектронике.

К настоящему времени имеется достаточно большое количество исследований по теории хемосорбции (см., например, [1-8]). Квантово-механические расчеты из первых принципов систем адатом-металл затруднены низкой симметрией системы и большим количеством взаимодействующих частиц. Даже при использовании для описания поверхности модели однородного фона (модели желе) задача все еще очень сложна. Приходится уже на стадии расчетов делать различные дополнительные приближения, и в зависимости от последних получаемые результаты различаются на 15-20%. Поэтому имеет смысл рассмотрение простых моделей, которые, обеспечивая сравнимую точность, обладают большей наглядностью.

В настоящей работе рассмотрена модель хемосорбции, допускающая точное решение. Ее построение основано на предположении о том, что взаимодействие валентного электрона адатома с подложкой является слабым. Такая ситуация возможна, если потенциал ионизации адатома значительно больше работы выхода металла. Это верно в очень важном частном случае адсорбции водорода на металлах, по которой существует обширная библиография [9-16].



Псевдопотенциал поверхности металла.
1 — металл, 2 — вакуум.

Другим определяющим моментом теории является описание взаимодействия валентного электрона адатома с электронами проводимости металла посредством локального псевдопотенциала поверхности, предложенного в работе [8]. Результаты приведенных далее расчетов являются аргументом в пользу адекватности развитого в [8] подхода.

1. Одноэлектронное приближение

В работе [8] была предложена простая модель для описания адсорбции одновалентных атомов на металлической подложке в модели желе. Взаимодействие электронов проводимости металла с валентным электроном адатома учитывалось введением псевдопотенциала поверхности в форме ступеньки (см. рисунок)

$$\hat{V}_{\text{met}}(z) = -V_0\Theta(z_0 - z), \quad (1)$$

где

$$\Theta(z) = \begin{cases} 1, & z > 0 \\ 0, & z \leq 0 \end{cases}$$

— функция Хевисайда. Параметры V_0 и z_0 определялись независимым образом для чистого металла. Было принято, что высота ступеньки V_0 равна работе выхода металла, расстояние от границы положительного фона до плоскости скачка потенциала z_0 равно координате центра тяжести заряда, наведенного слабым внешним полем. Ранее z_0 было найдено для различных значений электронной плотности металла в приближении линейного отклика (см., например, [17]).

Может показаться, что выражение (1) не учитывает взаимодействие с зарядом изображения, наведенным электроном в металле. Однако, как следует из обсуждения в работе [8], введение псевдопотенциала (1) позволяет приближенно учесть взаимодействие с зарядом изображения, а также обменно-корреляционные эффекты.

Остов адатома в работе [8] описывался псевдопотенциалом вида (используются атомные единицы)

$$\hat{V}_{\text{ad}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{V}_c, & r < R_c, \\ -1/r, & r \geq R_c, \end{cases} \quad (2)$$

где оператор \hat{V}_c содержит проекторы на состояния с различными значениями орбитального квантового числа l (для водорода $R_c = 0$ и псевдопотенциал (2) переходит в обычный кулоновский потенциал).

Таким образом, задача нахождения электронной энергии системы сводилась к решению уравнения Шредингера для валентного электрона адатома с оператором Гамильтона

$$\hat{H}(\mathbf{r}, R) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{\text{мет}}(z + R) + \hat{V}_{\text{ад}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где R — расстояние от адатома до границы однородного фона.

Решение уравнения

$$\hat{H}(\mathbf{r}, R)\psi(\mathbf{r}, R) = E_{\text{el}}(R)\psi(\mathbf{r}, R) \quad (4)$$

дает электронную часть E_{el} энергии системы. Для расчета адиабатического потенциала адатома вблизи поверхности нужно еще учесть выталкивание его остова металлом.

Аппроксимируем электронную плотность чистого металла функцией Смита [18]

$$n(z) = \begin{cases} \frac{n_0}{2} \exp\{-\beta z\}, & z > 0, \\ n_0 [1 - \frac{1}{2} \exp\{\beta z\}], & z \leq 0, \end{cases}$$

$$n_0 = \{(4/3)\pi r_s^3\}^{-1},$$

r_s — радиус Вигнера-Зейтца данного металла, параметр β для различных r_s брался из работы [19]. Тогда получаем выражение

$$V_{\text{геп}}(R) = V_d(R) - V_{\text{core}}(R, R_c), \quad (5)$$

где

$$V_d(R) = \frac{2\pi n_0}{\beta^2} \begin{cases} 2 - \exp\{\beta R\}, & R \leq 0 \\ \exp\{-\beta R\}, & R > 0 \end{cases} \quad (6)$$

Таблица 1

Параметры металлических поверхностей, использованные в расчете

| Подложка | r_0 , at.u. | V_0 , eV | z_0 , at.u. | β |
|----------|------------------|---------------|------------------|---------|
| Li | 3.25 | 2.50 | 1.4 | 1.30 |
| Na | 4.00 | 2.30 | 1.3 | 1.35 |
| K | 4.86 | 2.20 | 1.2 | 1.37 |
| Rb | 5.20 | 2.10 | 1.2 | 1.38 |
| Cs | 5.63 | 2.00 | 1.2 | 1.38 |
| Mg | 2.65 | 3.70 | 1.5 | 1.28 |
| Al | 2.07 | 4.10 | 1.6 | 1.28 |
| Cu | 2.70 | 4.60 | 1.5 | 1.28 |
| Ag | 3.02 | 4.30 | 1.4 | 1.29 |
| Au | 3.01 | 3.50 | 1.4 | 1.29 |
| Mo | 3.00 | 4.20 | 1.4 | 1.29 |
| W | 1.50 | 4.50 | 1.7 | 1.35 |

— потенциал двойного слоя на поверхности металла, а $V_{\text{core}}(R, R_c)$ возникает из-за взаимодействия электронов проводимости и основных электронов самого адатома (см. [1,8]; для водорода второй член равен нулю). Параметры r_s , V_0 , z_0 и β , используемые далее в расчете, приведены в табл. 1.

Энергия системы адатом-металл имеет вид

$$E(R) = E_{\text{el}}(R) + V_{\text{rep}}(R).$$

Минимизируя $E(R)$ по R , можно найти равновесное расстояние R_0 , теплоту адсорбции

$$E_a = E(\infty) - E(R_0)$$

и частоту колебаний в положении равновесия

$$\Omega_{\perp} = \frac{1}{2} \left[\frac{d^2 E(R)}{dR^2} \right]_{R=R_0}$$

Уравнение (4) с нелокальным потенциалом адатома (2) не может быть решено точно. В работе [8] волновая функция валентного электрона адатома аппроксимировалась разложением по набору базисных орбиталей гауссовского типа, коэффициенты при которых находились диагонализацией матрицы оператора \hat{H} (см. формулы (1)–(3)).

Расчитанные в [8] с использованием описанного формализма параметры хемосорбции атомов щелочных металлов и водорода на железной подложке с различной электронной плотностью оказались в хорошем согласии с полученными в других расчетах и с экспериментом.

2. Расчет по теории возмущений

Так как работа выхода большинства металлов меньше 4 eV, а энергия связи электрона в атоме водорода равна 13.6 eV, можно попробовать рассматривать псевдопотенциал поверхности (1) при расчете хемосорбции водорода как малое возмущение. Тогда в первом порядке теории возмущений для адиабатического потенциала атома водорода вблизи металла имеем (атомные единицы)

$$E^{(1)}(R) = \langle \varphi_0 | \hat{V}_{\text{met}}(z + R) | \varphi_0 \rangle + V_d(R), \quad (7)$$

где

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad (8)$$

— $1s$ -функция атома водорода. Первый член в (7) можно вычислить аналитически

$$\langle \varphi_0 | \hat{V}_{\text{met}}(z + R) | \varphi_0 \rangle = -V_0 \begin{cases} \frac{1}{2} [1 + |R_0 - z_0|] e^{-2|R - z_0|}, & R > z_0, \\ 1 - \frac{1}{2} [1 + |R - z_0|] e^{-2|R - z_0|}, & R < z_0. \end{cases}$$

Таблица 2

Результаты расчетов адсорбции водорода на металлах (ТВ — теория возмущений, НР — метод потенциалов нулевого радиуса)

| Подложка | E_a, eV | | | $R_0, \text{at.u.}$ | | | $\Omega_{\perp}, \text{meV}$ | | |
|----------|-----------|-----|---|---------------------|-----|---------------|------------------------------|-----|----------------------------------|
| | НР | ТВ | другие работы | НР | ТВ | другие работы | НР | ТВ | другие работы |
| Li | 2.1 | 1.7 | 2.36 [17] 1.8 [20] | 0.8 | 0.5 | 0.6 [15] | 150 | 140 | 96 [17] 92 [20] |
| Na | 2.0 | 1.8 | 1.85 [17] 1.72 [20] | 0.6 | 0.3 | 0.4 [13] | 120 | 120 | 18 [17] 103 [20] |
| K | 2.0 | 1.8 | | 0.4 | 0.2 | | 100 | 110 | |
| Rb | 2.0 | 1.7 | | 0.3 | 0.1 | | 90 | 100 | |
| Cs | 1.9 | 1.7 | | 0.3 | 0.1 | | 80 | 100 | |
| Mg | 3.0 | 2.5 | 2.54 [17] 1.91 [20] | 0.9 | 0.6 | 0.6 [13] | 190 | 180 | 96 [17] 154 [20] |
| Al | 3.1 | 2.3 | 2.36 [17] 2.10 [20] 3.0 [21] 1.5 [18] | 1.1 | 1.0 | 1.1 [13] | 250 | 200 | 85 [17] 165 [20] |
| Cu | 4.0 | 3.3 | 2.52 [17] 2.10 [20] 2.45 [21] 2.44 [19]* | 0.8 | 0.5 | | 190 | 190 | 96 [17] 92 [20] |
| Ag | 3.8 | 3.2 | 2.65 [17] 4.0 [15] 2.45 [21] 2.65 [19]* | 0.7 | 0.3 | | 170 | 170 | 91 [17] 100 [20] |
| Au | 3.0 | 2.5 | | 0.8 | 0.5 | | 170 | 160 | |
| Mo | 3.7 | 3.1 | 3.10 [17] 2.27 [20] 3.0 [21] 3.07 [19]* | 0.7 | 0.3 | | 170 | 170 | 128 [17] 146 [20] |
| W | 2.9 | 2.0 | 3.16 [17] 2.27 [20] 2.5 [21] 3.10 [19]* | 1.3 | 1.2 | 1.1 [18] | 340 | 240 | 136 [17] 148 [20] 130 [22] |

* Эксперимент

Теперь легко найти R_0 , E_a и Ω_{\perp} по формулам раздела 1.

В табл. 2 представлены результаты расчетов адсорбции водорода с использованием теории возмущений. Учитывая существенный разброс в данных о величине работы выхода $V_0 = \varepsilon_F$ и положения центра тяжести наведенного заряда z_0 , согласие с результатами других авторов следует признать вполне удовлетворительным. При этом наилучшее согласие, как и следовало ожидать, достигается для метеаллов с ма-

лой работой выхода. Можно заключить, что первоначальное допущение о слабости взаимодействия валентного электрона с поверхностью вполне справедливо.

Как видно из формулы (9), величина матричного элемента определяется значением электронной плотности атома на расстоянии $|R - z_0|$ от его ядра. На расстояниях порядка 1 а.е. (а именно такая ситуация имеет место при адсорбции водорода вблизи положения равновесия R_0 ; табл. 1,2) упомянутая плотность слабо зависит от конкретного вида потенциала взаимодействия электрона с остовом и задается в основном нормировкой волновой функции. Скорость изменения этой плотности (а с ней и матричного элемента (9)) при изменении R обусловлена главным образом экспонентой, показатель которой определяется энергией связи электрона в атоме. Исходя из этих соображений, можно ожидать неплохих результатов при расчете адсорбции водорода по схеме (1)–(6), где в качестве \hat{V}_{ad} используется достаточно произвольный оператор, обеспечивающий требуемый потенциал ионизации ($E_0 = 13.6$ eV). При этом \hat{V}_{ad} целесообразно выбрать таким образом, чтобы уравнение (4) решалось точно. Один из простейших вариантов — использовать в качестве \hat{V}_{ad} потенциал нулевого радиуса.

3. Потенциал нулевого радиуса

Метод потенциалов нулевого радиуса хорошо известен в атомной физике [20] и используется чаще всего для моделирования слабосвязанных систем, в которых электрон взаимодействует с остовом посредством короткодействующих сил. В этом случае электрон находится главным образом вне потенциальной ямы и описывается волновой функцией свободного движения, влияние же потенциала учитывается с помощью граничного условия на ядре. Типичным примером таких систем являются отрицательные атомные ионы; например, для иона H^- точность расчета по методу потенциала нулевого радиуса сравнима с точностью вариационных расчетов [20].

В работе [21] метод использовался для описания взаимодействия отрицательного иона с поверхностью полупроводника, качественно были исследованы ход потенциальных кривых и отрыв электрона при медленном столкновении с поверхностью. Аналогичный подход был применен в работе [22] для расчета сдвига и уширения электронного уровня иона S^- вблизи поверхности. Однако в [21,22] не учитывалась отталкивательная часть адиабатического потенциала, что вполне допустимо при решении задачи рассеяния, но делает невозможным нахождение количественных характеристик процесса хемосорбции E_a , R_0 и Ω_{\perp} .

Разумеется, нейтральные атомы благодаря наличию дальнего действующего кулоновского взаимодействия валентного электрона с остовом гораздо менее точно могут быть описаны в рамках модели потенциала нулевого радиуса по сравнению с отрицательными ионами. Однако в силу причин, указанных в разделе 2, модель позволяет получить количественные характеристики рассматриваемого нами процесса хемосорбции.

Итак, в качестве потенциала адатома используем потенциал нулевого радиуса

$$\hat{V}_{\text{ad}}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{\kappa_0} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) [1 + (\mathbf{r} \cdot \nabla)].$$

Здесь параметр κ_0 связан с энергией электрона в атоме E_0

$$\kappa_0 = \sqrt{-2E_0}. \quad (10)$$

Волновая функция электрона ψ , которая является решением уравнения Шредингера (4) с оператором Гамильтона, определенным в (3), находится с помощью преобразования Фурье-Бесселя

$$\psi = \int_0^{+\infty} J_0(\sqrt{2\lambda}\rho) g(\lambda, E_{\text{el}}, z) d\lambda,$$

где ρ и z — цилиндрические координаты радиус-вектора электрона \mathbf{r} относительно ядра адатома. При этом $g(\lambda, E_{\text{el}}, z)$ удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} + 2 [E_{\text{el}} - \lambda - \hat{V}_{\text{met}}(z)] \right\} g = \gamma \delta(z), \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{2}{\kappa_0} \int_0^{+\infty} d\lambda \left[\frac{d}{dz} g(\lambda, E_{\text{el}}, z) \right] \Big|_{z=0}.$$

Так как $\hat{V}_{\text{met}}(z)$ — кусочно-постоянная функция, уравнение (11) имеет аналитическое решение. Условие квантования для энергии E_{el} приобретает вид трансцендентного уравнения

$$\kappa_0 = \kappa + \int_{\kappa}^{+\infty} d\kappa_1 \left[2\kappa_1 \frac{g_{<} g_{>}}{W(g_{<}, g_{>})} \Big|_{z=0} + 1 \right]. \quad (12)$$

Здесь

$$g_{<} = g(\lambda, E_{\text{el}}, z), \quad z < 0,$$

$$g_{>} = g(\lambda, E_{\text{el}}, z), \quad z > 0,$$

$W(g_{<}, g_{>})$ — вронскиан решений $g_{<}, g_{>}$

$$W(g_{<}, g_{>}) = g_{<} g'_{>} - g'_{<} g_{>}.$$

Параметр κ и переменная интегрирования κ_1 определены следующим образом:

$$\kappa = \sqrt{-2E_{\text{el}}}, \quad (13)$$

$$\kappa_1 = \sqrt{-2(E_{\text{el}} - \lambda)} = \sqrt{2\lambda + \kappa^2}.$$

После подстановки вычисленных значений $g_<$, $g_>$ и $W(g_<, g_>)$ уравнение (12) приобретает следующий простой вид:

$$\kappa_0 = \kappa - \int_{\kappa}^{+\infty} d\kappa_1 \frac{\kappa_1 - \sqrt{\kappa_1^2 - 2V_0}}{\kappa_1 + \sqrt{\kappa_1^2 - 2V_0}} e^{-2\kappa_1|R-z_0|}, \quad R > z_0, \quad (14)$$

$$\kappa_0 = \kappa' - \int_{\kappa'}^{+\infty} d\kappa_1 \frac{\kappa_1 - \sqrt{\kappa_1^2 + 2V_0}}{\kappa_1 + \sqrt{\kappa_1^2 + 2V_0}} e^{-2\kappa_1|R-z_0|}, \quad R < z_0, \quad (15)$$

$$\kappa' = \sqrt{\kappa^2 - 2V_0}.$$

Уравнения (14), (15) определяют κ_0 как явную функцию κ . Обращая эту зависимость, можно найти κ как функцию κ_0 для каждого значения R . Выбрав теперь нужное значение κ_0 (см. (13)), получим κ , а тем самым и E_{el} в зависимости от R . Технически, однако, проще решать при каждом R обыкновенное дифференциальное уравнение 1-го порядка по переменной κ_0 , к которому сводится уравнение (12):

$$\frac{d\kappa}{d\kappa_0} = \frac{W(g_<, g_>)}{2\kappa g_<g_>} \Big|_{z=0, \lambda=0} \quad (16)$$

Уравнение (16) при каждом значении R интегрируется численно на интервале $[\sqrt{-2E_{el}}, +\infty]$ с начальным условием $\kappa/\kappa_0 \rightarrow 1$ при $\kappa_0 \rightarrow +\infty$.

Результаты расчетов адсорбции водорода ($\kappa_0 = 1$) с применением потенциала нулевого радиуса представлены в табл. 2. Согласно с результатами других авторов и с расчетом по теории возмущений (см. раздел 2) можно считать хорошим, особенно для металлов с малой работой выхода.

Итак, в настоящей работе предложена простая модель хемосорбции водорода на металлической поверхности. В основе модели лежит описание взаимодействия валентного электрона с металлом с помощью псевдопотенциала в виде ступеньки, а взаимодействия с остовом атома — посредством потенциала нулевого радиуса. Энергия выталкивания остова для водорода определяется потенциалом двойного слоя на поверхности металла и может быть достаточно аппроксимирована аналитической функцией. Модель позволяет получать количественные характеристики процесса хемосорбции, не прибегая к громоздким вычислениям. Ее применимость основана на предположении о слабости взаимодействия валентного электрона атома с подложкой. Для водорода, адсорбированного на металле, это действительно имеет место, что подтверждается расчетом по теории возмущений.

Полученные формулы, несмотря на свою простоту, позволяют получать для параметров процесса хемосорбции водорода результаты такой же точности, как и гораздо более сложные методы. Важным достоинством теории является отсутствие подгоночного параметра — константы взаимодействия, как это имеет место в методе модельного гамильтониана Андерсона (см., например, [5]). Данная работа — еще

один аргумент в пользу предложенного в [8] псевдопотенциала электронов проводимости металла, так как удовлетворительные результаты получены здесь для другого, нежели в [8], потенциала остова адатома.

Описание взаимодействия валентного электрона с остовом при помощи потенциала нулевого радиуса более адекватно для отрицательных ионов, чем для нейтральных атомов. Поэтому лучшие результаты можно ожидать при расчете хемосорбции отрицательных ионов. В рамках данной модели такой расчет возможен, если известно подходящее выражение для потенциала выталкивания остова отрицательного иона.

Данная работа была выполнена частично за счет финансовой поддержки со стороны Гуманитарного фонда Дж. Сороса (грант присужден Американским физическим обществом).

Список литературы

- [1] Haddington H.B., Turk L.A., White W.W. // Surf.Sci. 1975. V. 48. P. 187-195.
- [2] Kahn L.M., Ying S.C. // Surf. Sci. 1976. V. 59. P. 333-347.
- [3] Lang N.D., Williams A.R. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 616-636.
- [4] Holmström S. // Phys. Scr. 1987. V. 36. P. 529-543.
- [5] Gavrilenko G.M., Taranko R., Taranko E., Fedyanin V.K. // Surf. Sci. 1988. V. 203. P. 212-236.
- [6] Gunnarson O., Hjelmberg H. // Phys. Scr. 1975. V. 11. P. 97-103.
- [7] Hjelmberg H. // Phys. Scr. 1978. V. 18. P. 481-493.
- [8] Abarenkov I.V., Bar'yudin L.E. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 2239-2246.
- [9] Garcia-Vidal F.J., Martin-Rodero A., Flores F. // Surf. Sci. 1991. V. 251/252. P. 861-875.
- [10] Mijole C., Russier V. // Surf. Sci. 1991. V. 254. P. 329-340.
- [11] Бурмистрова О.П., Владимиров Г.Г., Дунаевский С.М. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 3. С. 836-840.
- [12] Kahn L.M., Ying S.C. // Solid State Comm. 1975. V. 16. N 6. P. 799-801.
- [13] Miyasaki E. // Surf, Sci. 1978. V. 71. N 3. P. 741-747.
- [14] Wang S.W., Weinberg W.H. // Surf. Sci. 1979. V. 77. N 1. P. 14-29.
- [15] Norlander P., Holloway S., Nørskov J.K. // Surf. Sci. 1984. V. 136. N 1. P. 59-81.
- [16] Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбатов / Под. ред. Р. Уиллиса. М: Мир, 1984. С. 33.
- [17] Lang N.D., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 3541-3550.
- [18] Smith J. // Phys. Rev. 1969. V. 181. P. 522-529.
- [19] Ефимовский С.Е. // Автореф. канд. дис. Л., 1987. 149 с.
- [20] Демков Ю.Н., Островский В.Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. Л., 1975. 240 с.
- [21] Бородин В.М., Казанский А.К. // Журн. физ. хим. 1985. Т. 59. С. 1140-1144.
- [22] Teillet-Billy D., Gauyacq J.P. // Surf. Sci. 1990. V. 239. P. 343-352.

Санкт-Петербургский государственный университет
НИИФ

Поступило в Редакцию
20 октября 1993 г.