

ВКЛАД ПОТЕНЦИАЛА ИЗОБРАЖЕНИЯ В ЭНЕРГИЮ ХЕМОСОРБЦИИ

О. М. Браун, А. И. Волокитин

Исследован вклад потенциала изображения в энергию хемосорбции. Показано, что учет флуктуаций заряда на адатоме приводит к отклонению ионной составляющей E_{ion} энергии хемосорбции от выражения для энергии взаимодействия точечного заряда Q с поверхностью металла $E_{ion} = -\varphi Q^2$, φ — потенциал изображения. Определены условия применимости адиабатического приближения Борна—Оппенгеймера и обратного адиабатического приближения для расчета E_{ion} . Интерполяция между этими предельными случаями осуществлена с помощью вариационного метода. Произведенные вычисления $dE_{ion}/d\varphi$ для случая адсорбции лития на вольфраме и молибдене показывают необходимость корректного учета ионной составляющей энергии хемосорбции.

Известно, что при хемосорбции атомов, особенно щелочных, большую роль играют эффекты экранирования, приводящие к возникновению потенциала изображения [1, 2].

Если возле поверхности металла находится точечный классический заряд Q , то энергия его взаимодействия с поверхностью определяется выражением [3, 4]

$$E_{ion} = -\varphi Q^2, \quad (1)$$

где φ — потенциал изображения ($\varphi \approx 1/4 (r+x^{-1})$, r — расстояние от заряда до поверхности металла, x — импульс Томаса—Ферми). Однако, как будет показано ниже, это выражение нельзя непосредственно применять для расчета ионной составляющей энергии адсорбции, так как заряд адатома флуктуирует.

Влияние экранирования на хемосорбцию исследовалось в работах [5-7]. Были рассмотрены два предельных случая — адиабатическое приближение, когда плазменная подсистема является более медленной, чем электронная (предел Борна—Оппенгеймера), и обратное адиабатическое приближение, когда более быстрой является плазменная подсистема. В настоящей работе более тщательно исследованы оба эти предельные случаи, определены критерии их применимости, проведена интерполяция между ними с помощью вариационного метода.

Адсорбцию атомов на поверхности металла будем описывать обобщенным гамильтонианом Андерсона [5-7]

$$H = \epsilon_A n_A + U n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \\ + \sum_{k\sigma} (V_{Ak} c_{A\sigma}^* c_{k\sigma} + \text{э. с.}) + \omega_0 a^* a + \sqrt{\varphi \omega_0} (n_A - 1) (a + a^*). \quad (2)$$

Здесь $c_{A\sigma}$ и $c_{k\sigma}$ — операторы уничтожения электрона со спином σ в состояниях Φ_A на адатоме и Φ_k в металле, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^* c_{i\sigma}$, $n_A = \sum_{\sigma} n_{A\sigma}$, ϵ_A и ϵ_k — энергии электрона в состояниях Φ_A и Φ_k , U — энергия кулоновского отталкивания двух электронов на адатоме, V_{Ak} — матричный элемент перехода электрона с адатома в металл, a — оператор уничтожения поверхностного плазмона с частотой ω_0 (дисперсией поверхностных плазмонов пре-

небрегаем); последний член в (2) описывает взаимодействие электрона и ионного остова адатома с поверхностными плазмонами.

Из (2) следует, что

$$\frac{dE}{d\varphi} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \varphi} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_0}{\varphi} \right)^{1/2} \langle (n_A - 1) (a + a^*) \rangle.$$

В адиабатическом приближении (приближении самосогласованного поля), когда плазменная подсистема является более медленной, чем электронная, усреднение по плазменной и электронной подсистемам производится независимо [8]. В этом случае имеем

$$\frac{dE}{d\varphi} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\omega_0}{\varphi} \right)^{1/2} Q \langle a + a^* \rangle, \quad (3)$$

$$Q = \langle \hat{Q} \rangle = \langle 1 - n_A \rangle. \quad (4)$$

Учитывая, что в приближении самосогласованного поля

$$\langle a \rangle = \langle a^* \rangle = Q \left(\frac{\varphi}{\omega_0} \right)^{1/2},$$

из (3) получаем

$$\frac{dE}{d\varphi} = -Q^2. \quad (5)$$

Отсюда при малых φ следует

$$E_{\text{ion}} \approx -\varphi Q^2,$$

т. е. в приближении самосогласованного поля ионная составляющая энергии хемосорбции определяется тем же выражением, что и энергия взаимодействия заряда Q вблизи поверхности металла со своим изображением.

Если плазменная подсистема является более быстрой, чем электронная, то можно применить обратное адиабатическое приближение. В этом случае делается каноническое преобразование с помощью унитарного оператора [9] $S = \exp[(\varphi/\omega_0)^{1/2}(a^* - a)(n_A - 1)]$, а затем приводится усреднение по вакуумному состоянию плазменной подсистемы. При этом пренебрегается возбужденными состояниями плазменной подсистемы, что справедливо при достаточно больших ω_0 . В результате получим эффективный гамильтониан

$$H_{0A} = (\epsilon_A + \varphi) n_A + (U - 2\varphi) n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{Ak} e^{-\varphi/2\omega_0} c_{A\sigma}^* c_{k\sigma} + \text{э. с.}) - \varphi. \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{dE}{d\varphi} = \left\langle \frac{\partial H_{0A}}{\partial \varphi} \right\rangle = \langle n_A - 2n_{A\sigma} n_{A-\sigma} - 1 \rangle + O\left(\frac{\varphi}{\omega_0}\right) = -\langle \hat{Q}^2 \rangle + O\left(\frac{\varphi}{\omega_0}\right). \quad (7)$$

При $\epsilon_A + \varphi - \epsilon_F \gg \Delta$, ϵ_F — уровень Ферми металла, Δ — полуширина виртуального уровня адатома, $\langle n_{A\sigma} n_{A-\sigma} \rangle \approx 0$, откуда $\hat{Q}^2 \approx \hat{Q}$. Т. е., пренебрегая членами $\sim \varphi/\omega_0$, получаем

$$E_{\text{ion}} \approx -\varphi Q. \quad (8)$$

Этот результат был ранее получен в работе [7] более сложным путем. При $\epsilon_F - \epsilon_A - \varphi \gg \Delta$ и $\epsilon_A + U - \varphi - \epsilon_F \gg \Delta$ в неограниченном приближении Хартри—Фока имеем

$$n_{A\sigma} = 1 - \sum_k^{\text{ионо}} |V_{Ak}|^2 (\epsilon_k - \epsilon_A)^{-2},$$

$$n_{A-\sigma} = \sum_k^{\text{оо}} |A_{Ak}|^2 (\epsilon_A + U - \epsilon_k)^{-2},$$

т. е. с точностью до членов $\sim V^2$, $\langle n_{A\sigma} n_{A-\sigma} \rangle \approx \langle n_{A-\sigma} \rangle$,

$$E_{\text{эон}} \approx -\varphi(1 - n_{A\sigma} + n_{A-\sigma}) = -\varphi \left[\sum_k^{\text{unocc}} \frac{|V_{Ak}|^2}{(\varepsilon_k - \varepsilon_A)^2} + \sum_k^{\text{occ}} \frac{|V_{Ak}|^2}{(\varepsilon_A + U - \varepsilon_k)^2} \right]. \quad (9)$$

В симметричном случае, когда $\varepsilon_F - \varepsilon_A \approx \varepsilon_A + U - \varepsilon_F$, $Q \approx 0$. Из (9) следует, что даже в этом случае нейтральной хемосорбции добавка к энергии адсорбции, связанная с учетом эффектов экранирования, не равна нулю.

В общем случае энергия основного состояния гамильтониана (2) может быть найдена с помощью вариационного метода [9, 10]. Введем операторы проекции

$$\begin{aligned} P_0 &= (1 - n_{A\sigma})(1 - n_{A-\sigma}), \\ P_1 &= n_{A\sigma}(1 - n_{A-\sigma}) + n_{A-\sigma}(1 - n_{A\sigma}), \\ P_2 &= n_{A\sigma}n_{A-\sigma}. \end{aligned}$$

Волновую функцию основного состояния будем искать в виде

$$\left. \begin{aligned} |\psi_0\rangle &= (|\alpha - \beta\rangle P_0 + |\alpha\rangle P_1 + |\alpha + \beta\rangle P_2) |\psi\rangle, \\ |\gamma\rangle &= \exp\left[\left(\frac{\varphi}{\omega_0}\right)^{1/2} (1 - \gamma)(a^* - a)\right] |0\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где $|\psi\rangle$ — многоэлектронная волновая функция, $|0\rangle$ — вакуумное состояние плазмонной подсистемы. Производя с помощью волновой функции (10) усреднение по плазмонной подсистеме, получим в результате электронный гамильтониан

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{эон}} &= \bar{\varepsilon}_A n_A + \bar{U} n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (\bar{V}_{Ak} c_{A\sigma}^* c_{k\sigma} + \text{э. с.}) + \varphi(\alpha - \beta)^2 - \varphi, \\ \bar{\varepsilon}_A &= \varepsilon_A + 2\varphi - \varphi\beta^2 + 2\varphi\alpha(\beta - 1), \\ \bar{U} &= U - 2\varphi + 2\varphi(\beta - 1)^2, \\ \bar{V}_{Ak} &= V_{Ak} \exp(-\beta^2\varphi/2\omega_0). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Вариационные параметры α и β определяются из условия минимума энергии основного состояния гамильтониана (11).

В приближении Хартри—Фока условия экстремальности имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \alpha} &= \left\langle \frac{\partial H_{\text{эон}}}{\partial \alpha} \right\rangle = 2\varphi(\alpha - \beta) + 2\varphi(\beta - 1)\langle n_A \rangle = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial \beta} &= -2\varphi(1 - \langle n_A \rangle)(\alpha - \beta) - \beta\varphi\langle m_A \rangle/\omega_0 + 4\varphi(\beta - 1)\langle n_{A\sigma} \rangle\langle n_{A-\sigma} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

где учтено, что в приближении Хартри—Фока

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \bar{\varepsilon}_\sigma} &= \langle n_{A\sigma} \rangle, \quad \bar{\varepsilon}_\sigma = \bar{\varepsilon}_A + \bar{U} \langle n_{A-\sigma} \rangle, \\ \langle m_A \rangle &= \sum_{k\sigma} \langle \bar{V}_{Ak} c_{A\sigma}^* c_{k\sigma} + \text{э. с.} \rangle = \bar{V} \frac{\partial E}{\partial \bar{V}}, \\ \bar{V} &= \left(\sum_k |\bar{V}_{Ak}|^2 \right)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Решая (12), получим

$$\alpha = \frac{1 + B\langle n_A \rangle}{1 + B}, \quad \beta = \frac{1}{1 + B}, \quad B = \frac{\omega^*}{\omega_0}, \quad (14)$$

$$\omega^* = -\frac{1}{2} \frac{\langle m_A \rangle}{\langle n_{A\sigma} \rangle(1 - \langle n_{A\sigma} \rangle) + \langle n_{A-\sigma} \rangle(1 - \langle n_{A-\sigma} \rangle)}. \quad (15)$$

Из (14) видно, что адиабатическое приближение применимо при $\omega^* \gg \omega_0$, когда $\alpha \approx \langle n_A \rangle$, $\beta \approx \omega_0/\omega^* \ll 1$, а обратное адиабатическое приближение — при $\omega^* \ll \omega_0$, когда $\alpha \approx \beta \approx 1$.

Для вычисления величины ω^* воспользуемся моделью Ньюна [11], в которой подложка моделируется полубесконечной одномерной цепочкой атомов. Начало отсчета энергии, которое совпадает с уровнем Ферми, поместим в середину зоны. В частных случаях получим следующие результаты

(а) при $|\varepsilon_A|, |\varepsilon_A + \tilde{U}| \gg \tilde{\Delta}$,

$$\omega^* \sim \min [|\varepsilon_A|, |\varepsilon_A + \tilde{U}|];$$

(б) при $\min [|\varepsilon_A|, |\varepsilon_A + \tilde{U}|] \ll \tilde{\Delta}$,

$$\omega^* \sim \tilde{\Delta};$$

(в) при $\tilde{V} \gg W$ (W — ширина зоны проводимости подложки),

$$\omega^* \sim 2\tilde{V}.$$

Результаты расчета зависимости энергии адсорбции от ω_0 при разных значениях параметров представлены на рис. 1.

Случаи (б) и (в) соответствуют быстрым флуктуациям заряда адатома; с увеличением параметра \tilde{V} частота флуктуаций увеличивается, при этом увеличивается и область применимости адиабатического приближения.

В случае (а) виртуальный уровень адатома расположен вдали от уровня Ферми, поэтому $\langle n_{A\sigma} \rangle \approx 0$ или 1, и, как видно из (15), величина ω^* велика. Связано это с тем, что, чем дальше от уровня Ферми расположен уровень адатома, тем меньше времени электронная подсистема проводит в возбужденном состоянии. Следовательно, для того чтобы плазменная подсистема

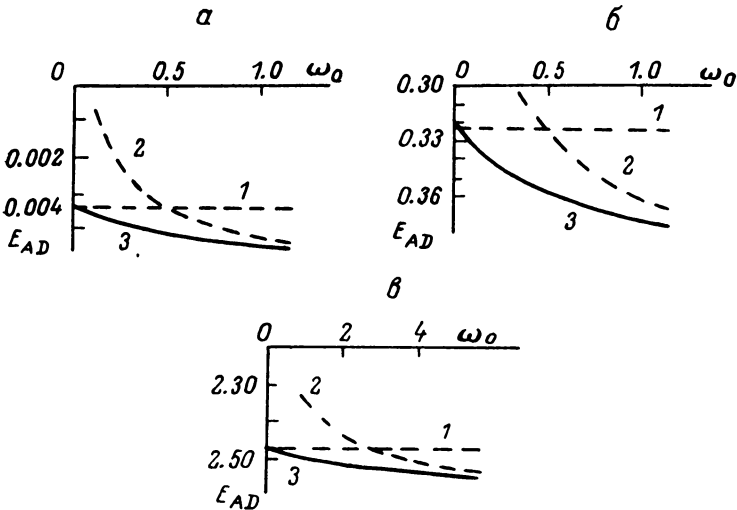


Рис. 1. Зависимость энергии адсорбции от частоты поверхностных плазмонов ω_0 .

1 — адиабатическое приближение, 2 — обратное адиабатическое приближение, 3 — вариационный метод. а — $\varepsilon_A = -0.35$, $U = 0.80$, $V = 0.05$; б — $\varepsilon_A = -0.02$, $U = 0.05$, $V = 0.30$; в — $\varepsilon_A = -0.02$, $U = 0.95$, $V = 1.50$. Расчеты проведены в модели Ньюна, $\varphi = 0.2$, за единицу энергии принята полуширина зоны проводимости подложки ($W = 2$).

успевала подстраиваться под изменение электронной подсистемы (т. е. для справедливости обратного адиабатического приближения), частота плазмонов ω_0 должна увеличиваться при удалении $|\varepsilon_A|$ и $|\varepsilon_A + U|$ от уровня Ферми, так как релаксация плазменной подсистемы определяется временем $\tau \sim \omega_0^{-1}$ [5].

Отметим также, что разница между величинами E_{ion} , вычисленными в обратном адиабатическом и в адиабатическом приближениях, пропорциональна среднеквадратичной флуктуации заряда на адатоме $\langle \hat{Q}^2 \rangle - \langle \hat{Q} \rangle^2$. Когда флуктуации отсутствуют (например, при $V \rightarrow 0$ или при $|\varepsilon_A|$,

$|\varepsilon_A + U| \rightarrow \infty$), оба приближения дают для E_{ion} одинаковую величину, равную энергии классического неподвижного заряда вблизи поверхности твердого тела.

На рис. 2 представлены зависимости $dE/d\varphi$ от Q , которые иллюстрируют, что $dE/d\varphi \rightarrow Q^2$ при уменьшении ω_0 . При $Q \approx 0.3$ энергия адсорбции ~ 3 эВ, что соответствует адсорбции лития на воль-

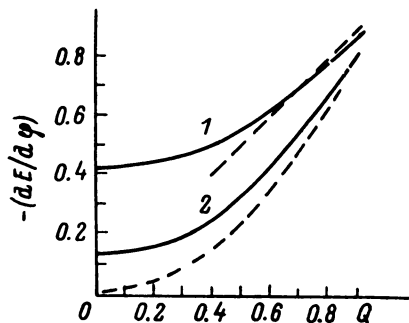


Рис. 2. Зависимость $-dE/d\varphi$ от заряда адатома Q в модели Ньюнса при $U=0.95$, $V=0.5$, $W=2$, $\varphi=0.2$.

1 — $\omega_0=4.20$ (вольфрам), 2 — $\omega_0=0.27$ (молибден).

фреме ($\omega_0=21$ эВ [12]) и молибдене ($\omega_0=1.35$ эВ [13]). Из рис. 2 видно, что при одинаковых φ и Q отличие ω_0 для вольфрама и молибдена приводит к отличию ионной составляющей энергии хемосорбции более чем в два раза.

Авторы благодарят М. А. Воротынцева, А. А. Корнышева и А. Г. Наумовца за полезные обсуждения работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Л. А. Большов, А. П. Напартович, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. УФН, 122, 125, 1977.
- [2] О. М. Браун. УФЖ, 23, 1233, 1978.
- [3] D. M. Newns. Phys. Rev., B1, 3304, 1970.
- [4] А. В. Сидякин. ЖЭТФ, 58, 573, 1970.
- [5] A. C. Hewson, D. M. Newns. Jap. J. Appl. Phys. Suppl., 2, part 2, 121, 1974.
- [6] F. Anda, J. E. Ure. Surf. Sci., 83, 572, 1979.
- [7] О. М. Браун, Л. Г. Ильченко, Э. А. Пашицкий. ФТТ, 22, 1649, 1980.
- [8] F. D. M. Haldane. Phys. Rev., B15, 281, 1977.
- [9] D. I. Khomskii. Sol. St. Commun., 27, 775, 1978.
- [10] A. C. Hewson, D. M. Newns. J. Phys., C13, 4477, 1980.
- [11] D. M. Newns. Phys. Rev., 178, 1123, 1969.
- [12] P. E. Luscher. Surf. Sci., 66, 167, 1977.
- [13] Y. Ballu, J. Lecante, D. M. Newns. Phys. Lett., 57A, 159, 1976.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
20 мая 1981 г.