

УКРАИНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 23, № 8, август 1978 г.

Научный журнал, основан в 1956 г.

Выходит ежемесячно

Киев «Наукова думка»

УДК 539.211;541.183.5

О. М. Браун

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХЕМОСОРБЦИИ НА МЕТАЛЛАХ
(Обзор)

Введение

Знание механизма взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердого тела необходимо при изучении физики поверхности, а также при решении многих вопросов эмиссионной электроники, вакуумной технологии, прямого преобразования энергии; особо следует отметить проблемы катализа и борьбы с окислением металлов. Интересным частным случаем взаимодействия атомов с поверхностью является хемосорбция на поверхности металла. С теоретической точки зрения проблема хемосорбции сводится к определению распределения электронов и равновесных положений ядер, к вычислению энергии системы, состоящей из твердого тела, ограниченного поверхностью, и некоторого числа адатомов, в основном и возбужденном состоянии. Важно также знать отклик такой системы на различные внешние воздействия — приложенное электрическое поле, облучение светом и др.

Существует ряд достаточно подробных обзоров, посвященных теориям хемосорбции, например, Войцеховского [1], Шриффера [2], Гримли [3], Гадзука [4]. К сожалению, в отечественной литературе таких работ практически нет.

В данной статье рассматриваются только наиболее широко используемые сейчас подходы к проблеме хемосорбции, в которых используются гамильтониан Андерсона, метод сильной связи и теория неоднородного электронного газа. Основное внимание здесь уделяется приближениям и возможностям различных моделей. За рамками данного обзора остались квантовохимические расчеты кластеров расширенным методом Хюккеля [5], методами полного пренебрежения дифференциальным перекрытием [6] и рассеянных волн χ_α [7] и теория Шриффера и Гомера [8, 9], основанная на использовании метода Гайтлера — Лондона. Не рассматривается также изменение свойств адсорбционной системы с температурой: везде полагается $T=0\text{K}$; этот вопрос подробно рассмотрен как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения в обзоре Большова, Напартовича, Наумовца и Федоруса [10]. В настоящей работе используется атомная система единиц: $\hbar = m = e^2 = 1$.

1. Поверхность металла

Начнем с описания чистой поверхности, причем ограничимся только теми методами, которые используются в дальнейшем и при рассмотрении адсорбции.

Для расчетов зонной структуры в объеме твердого тела весьма удобны методы, основанные на приближении свободных электронов. Однако при переходе к расчетам свойств поверхности возникают две трудности: 1) нарушение трансляционной симметрии вдоль оси z , перпендикулярной поверхности, и 2) отсутствие экспериментальных данных, сравнение с которыми позволило бы выбрать оптимальный псевдопотенциал для ионных остовов на поверхности. Поэтому ионные остовы приходится заменять однородным положительным фоном (модель «желе»), зато, в качестве компенсации, удастся учесть взаимодействие электронов между собой.

В других методах используется приближение сильной связи. При этом также удовлетворительно описываются объемные свойства металлов, хотя попытки улучшить результаты приводят к резкому усложнению расчетов [11]. В этих методах в описание естественно включается дискретное распределение ионных остовов; учет же взаимодействия электронов в них довольно сложен и обычно не выходит за рамки приближения Хартри—Фока (ХФ). Как правило, при использовании методов сильной связи ограничиваются учетом взаимодействия только между ближайшими соседями; это допустимо, так как в металлах взаимодействие между соседними ячейками сильно экранируется. В данной работе будут рассмотрены два подхода такого типа — метод моментов и метод, основанный на использовании функций Грина.

1.1. Метод моментов

Отправным пунктом в методе моментов является вычисление плотности электронных состояний $\rho(E)$, приходящихся на атом, и использование ее для определения остальных параметров системы. Из квантовой механики известно, что

$$\rho(E) = N_i^{-1} \langle \text{Sp } \delta(E - H) \rangle,$$

где H — гамильтониан системы в одноэлектронном приближении, $\langle \dots \rangle$ — усреднение по основному состоянию системы, N_i — число атомов. Используя интегральное представление δ -функции и разлагая $\exp(-iHx)$ в ряд Тейлора, получаем [12]

$$\rho(E) = (2\pi N_i)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iEx) \sum_{n=0}^{\infty} (-ix)^n (n!)^{-1} \mu_n dx, \quad (1.1)$$

где

$$\mu_n = \langle \text{Sp } H^n \rangle = \left\langle \left(\sum_{i,j,\dots=1}^{N_i} \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle \dots \langle \psi_m | H | \psi_l \rangle \right) \right\rangle \quad (1.2)$$

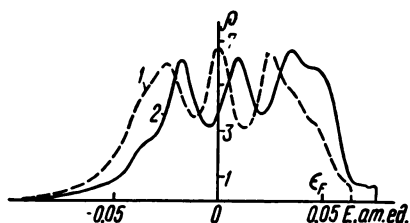
— момент n -го порядка, $\psi_i, \dots, \psi_{N_i}$ — волновые функции атомов.

Для вычисления моментов разработана специальная техника [13, 14]. Матрица гамильтониана записывается в приближении ближайших соседей (в случае ОЦК-решетки учитываются также вторые соседи); элементы матрицы $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$ выражаются через параметры Слэтера — Костера [15], которые должны быть вычислены независимо. Число чле-

нов в сумме (1.2) возрастает как при увеличении числа учитываемых соседей, так и при увеличении номера момента n . Несколько первых моментов находятся аналитически, последующие рассчитываются с помощью вычислительной техники. Как правило, приемлемая точность достигается при учете примерно двадцати моментов в (1.1). Метод моментов легко обобщается на случай d -орбиталей и хорошо описывает d -зону переходных металлов [13].

Метод моментов успешно применяется для расчета электронной плотности состояний на поверхности различных граней металлов: Fe,

Рис. 1. Плотность электронных состояний $\rho(E)$, приходящихся на один поверхностный атом, для Ni (100): 1 — $U_0=0$, 2 — $U_0=0,33$ эВ (рисунок заимствован из [17]).



Ni, Co [16, 17], Mo, W [18], Pt [19]. При этом учитывается некоторое возмущение U_0 на поверхности, вызванное обрывом решетки. Это возмущение определяется из условия сохранения числа электронов (правила сумм Фриделя); тем самым косвенно учитывается перераспределение электронов при образовании поверхности. Расчеты показывают, что потенциал U_0 положителен (порядка десятых электронвольта) и приводит к сдвигу графика зависимости $\rho(E)$ в сторону более высоких энергий (рис. 1). С помощью метода моментов рассчитываются также анизотропия поверхностной энергии [20], числа заполнения d -орбиталей на поверхности [16, 21], релаксация (сдвиг вдоль оси z) приповерхностных слоев кристалла [22].

Основное преимущество метода моментов состоит в том, что в нем используется достаточно полный базис волновых функций. Как число учитываемых орбиталей, приходящихся на атом, так и число учитываемых ближайших соседей выбирается таким образом, чтобы результаты вычислений методом моментов в объеме металла совпали с хорошо известными результатами расчета зонной структуры. К сожалению, метод моментов основан на одноэлектронном приближении. Максимально достижимая при этом точность учета взаимодействия электронов ограничена приближением ХФ, причем без самосогласования, так как матрица гамильтониана в данном методе не вычисляется, а используются результаты независимых расчетов, обычно выполненных для объема кристалла. Поэтому метод моментов неприменим, когда необходим строгий учет взаимодействия электронов.

1.2. Функция Грина для поверхности

Метод вычисления функции Грина для поверхности описан в работах [23–26]. Здесь мы будем следовать работе [26]. Опережающая функция Грина для неограниченного кристалла в однозонной модели имеет вид

$$G_0(E; \mathbf{k}) = [E - \epsilon(\mathbf{k}) - i\delta]^{-1}, \quad (1.3)$$

где $\delta = +0$, $\epsilon(\mathbf{k})$ — энергия электрона с волновым вектором $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_\parallel, \mathbf{k}_\perp)$, $\mathbf{k}_\parallel$, $\mathbf{k}_\perp$ — импульсы, параллельный и перпендикулярный поверхности, вводимой в дальнейшем. Перед рассмотрением кристалла, ограниченного с одной

стороны поверхностью, надо перейти от базиса блоховских волновых функций $|k_{\parallel}, k_{\perp}\rangle$ к базису $|k_{\parallel}, m_z\rangle$, где $m_z=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ нумерует атомные плоскости, параллельные поверхности, которую в дальнейшем будем рассматривать. Функция Грина при этом преобразуется по формуле

$$G_0(E; k_{\parallel}; m_z - m'_z) = N_{\perp}^{-1} \sum_{k_{\perp}} G_0(E; k) \exp[i(m_z - m'_z) a k_{\perp}], \quad (1.4)$$

где $N_{\perp}$ — число атомных плоскостей, a — расстояние между ними. Преобразование (1.4) легко выполнить аналитически, если функцию $\epsilon(k)$ можно представить в следующем простом виде:

$$\epsilon(k) = W(k_{\parallel}) + 2T(k_{\parallel}) \cos[k_{\perp}a + \varphi(k_{\parallel})], \quad (1.5)$$

где $W(k_{\parallel})$, $T(k_{\parallel})$ и $\varphi(k_{\parallel})$ — произвольные функции $k_{\parallel}$. Такое представление оказывается возможным в приближении сильной связи с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями, причем ближайшие соседи должны быть расположены только в соседних плоскостях, параллельных поверхности. Именно это выполняется для граней (100) и (111) ГЦК-решетки и граней (100) и (110) ОЦК-решетки.

Расколом теперь неограниченный кристалл на две половины; пусть плоскости с номерами $m_z=0, +1, +2, \dots$ принадлежат одной половине кристалла, а с $m_z=-1, -2, \dots$ — другой; гамильтониан неограниченного кристалла обозначим через H_0 , расколотого — через H . Возмущение $V=H-H_0$, возникающее при раскалывании, описывается матрицей

$$V(m_z, m'_z) = \begin{cases} -\langle k_{\parallel}, m_z | H_0 | k_{\parallel}, m'_z \rangle, & \text{если } m_z \text{ и } m'_z \text{ принадлежат разным} \\ & \text{половинам;} \\ +\langle k_{\parallel}, m_z | U | k_{\parallel}, m'_z \rangle, & \text{если } m_z \text{ и } m'_z \text{ принадлежат одной} \\ & \text{половине.} \end{cases}$$

Здесь U — изменение потенциала вблизи поверхности, вызванное обрывом решетки. В приближении ближайших соседей не равны нулю лишь следующие элементы матрицы возмущений:

$$V(-1, 0) = V^*(0, -1) = -T(k_{\parallel}) \exp[i\varphi(k_{\parallel})],$$

$$V(0, 0) = V(-1, -1) = U_0.$$

Учитывая то, что функция Грина $G(m_z, m'_z)$ расколотого кристалла равна нулю, если m_z и m'_z принадлежат разным половинам кристалла, можно аналитически решить уравнение Дайсона

$$G(m, n) = G_0(m - n) + \sum_{m_1, n_1} G_0(m - m_1) V(m_1, n_1) G(n_1, n).$$

Обратим внимание на то, что гамильтониан неограниченного кристалла рассчитан с использованием базиса волновых функций, центры которых занимают все пространство, а в случае расколотого кристалла базис изменен — между плоскостями $m_z=0$ и $m_z=-1$ волновых функций нет. Строго говоря, при изменении базиса уравнение Дайсона неприменимо. Однако можно показать, что связанная с этим неточность качественно не влияет на результаты и соответствует предположению, что на поверхности существует бесконечно большой потенциальный барьер.

Зная функцию Грина для кристалла с поверхностью, легко рассчитать и все остальные параметры системы. Возмущение U_0 , как и в методе моментов, можно найти из условия сохранения числа электронов

[24]. Рассчитанные данным методом в [27] плотности электронных состояний для граней (100) и (110) ОЦК-решетки и грани (100) ГЦК-решетки совпадают с рассчитанными в таком же приближении с помощью метода моментов.

Описанную модель можно обобщить на случай переходных металлов. При этом предполагается, что атомная орбиталь пятикратно «вырождена» (т. е. с учетом спина на каждой орбитали может размещаться до десяти электронов) и соответствует d -уровням переходного атома. При таком подходе можно проследить зависимость характеристик поверхности от степени заполнения d -зоны; s -зоной при этом, конечно, пренебрегают.

Описанный метод обладает всеми преимуществами метода сильной связи и может быть использован при описании адсорбционных явлений. При самосогласованном решении уравнения Дайсона можно точно учесть поверхностные возмущения, чего не удастся сделать в рамках теории возмущений. Наконец, зная выражение для поверхностной функции Грина, можно применить диаграммную технику Голдстоуна — Фейнмана и учесть взаимодействие электронов с большей точностью, чем в приближении ХФ. Недостатком метода является усложнение вида функции $\epsilon(\mathbf{k})$ (1.5) и невозможность выполнить аналитически преобразование (1.4) при попытке учета более чем одной орбитали на атом и при учете не только ближайших соседей. В этом случае нужно применять численное интегрирование, что связано с длительными расчетами на ЭВМ.

1.3. Теория неоднородного электронного газа

Интересные результаты получены при применении к поверхности теории Хозенберга, Кона и Шэма (ХКШ), разработанной ими для описания неоднородного электронного газа [28, 29]. В этой теории используется доказанное в [28] утверждение: точное основное состояние многоэлектронной системы является однозначным функционалом функции $n(\mathbf{r})$, описывающей распределение плотности электронов. Следовательно, энергию основного состояния системы с любым числом электронов и при воздействии любого внешнего потенциала $v(\mathbf{r})$ можно записать в виде

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + F[n(\mathbf{r})], \quad (1.6)$$

где F — не зависящий от $v(\mathbf{r})$ функционал. Его удобно разбить на три части:

$$F[n] \equiv T[n] + \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d^3r d^3r' + G[n]. \quad (1.7)$$

Первое слагаемое здесь соответствует кинетической энергии частиц, второе — энергии кулоновского отталкивания электронов и третье — обменно-корреляционной энергии. Далее в [28] было доказано, что функционал $E[n(\mathbf{r})]$ имеет минимум (при дополнительном условии постоянства числа электронов), когда функция $n(\mathbf{r})$ является решением многоэлектронного уравнения Шредингера данной системы (вариационный принцип). Если известен вид функционалов $T[n]$ и $G[n]$, с помощью вариационного принципа можно найти плотность $n(\mathbf{r})$ для данного потенциала $v(\mathbf{r})$. Потенциал $v(\mathbf{r})$, в свою очередь, определяется из решения уравнения Пуассона; таким образом, получается самосогласованная система уравнений.

Точный вид функционала $T[n]$ сложен (для нахождения его надо решать уравнение Шредингера), а точный вид функционала $G[n]$ вообще не известен. Если положить $G[n] \equiv 0$, а в качестве $T[n]$ использовать соотношение, связывающее кинетическую энергию электронов с их плотностью в случае однородного электронного газа, получим приближение Томаса — Ферми, которое, однако, для описания поверхности не пригодно. Кон и Шэм [29] предложили использовать точное выражение $T[n]$ и локальное приближение $G[n]$:

$$G[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) d^3r. \quad (1.8)$$

Здесь $\epsilon_{xc}(n)$ — функция (а не функционал), описывающая обменную и корреляционную энергии в расчете на один электрон в однородном

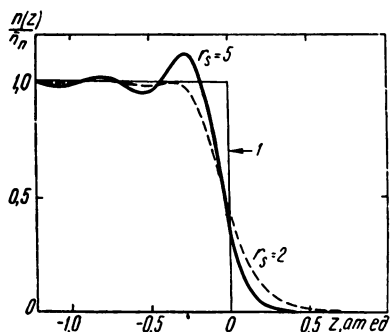


Рис. 2. Распределение плотности электронов $n(z)/n_n$ вблизи поверхности в модели «желе»; 1 — положительный фон (рисунком заимствован из [31]).

электронном газе плотностью n ; она достаточно хорошо известна. Это приближение строго выполняется в двух случаях: 1) при достаточно медленном изменении плотности (при этом можно пренебречь членами порядка $\nabla n(r)$) и 2) при большой плотности электронов, когда обменно-корреляционные поправки малы.

Конечно, на поверхности металла, вообще говоря, не выполняется ни одно из этих условий. Несмотря на это, в рамках теории можно, пусть и не вполне строго, учесть обменно-корреляционные эффекты. Лэнг и Кон [30—32] применили теорию ХКШ для рассмотрения поверхности в модели «желе», при этом

$$n_+(r) = \begin{cases} \bar{n}_n & \text{при } z \leq 0, \\ 0 & \text{при } z > 0. \end{cases}$$

В результате самосогласованного решения получаемых уравнений находят распределение электронов $n(r)$ (рис. 2), которое затем используют для расчета поверхностной энергии [31] и работы выхода [32]. Влияние дискретности распределения ионных остовов учитывается в первом порядке теории возмущений. Возмущением считается разность между псевдопотенциалом, введенным в [33], и потенциалом однородного положительного фона. Такой метод учета ионных остовов имеет недостатки: 1) псевдопотенциал в [33] описывает объемные свойства твердого тела, справедливость применения его для поверхности не известна; 2) само это возмущение не мало, как это необходимо для применения теории возмущений.

Тем не менее обнаруживается неплохое согласие вычисленных величин с экспериментальными для щелочных металлов: разность составляет примерно 25% для поверхностной энергии и 5—10% для работы вы-

хода. Для благородных металлов (Cu, Ag, Au) согласие с экспериментом намного хуже: работа выхода меньше экспериментальной на 15—30%, а поверхностная энергия при больших плотностях электронов отрицательна.

Несмотря на трудоемкость расчетов теория ХКШ имеет то преимущество, что в основе ее лежат практически первые принципы и, кроме того, она правильно описывает потенциал «изображения» [34], что в других моделях удается плохо. Внешний заряд Q , расположенный снаружи металла на расстоянии $z_{\text{ад}}$ от поверхности, вызывает возмущение плотности электронного газа $\Delta n(z)$, центр распределения которого

$$z_0 = \left[\int z \Delta n(z) dz \right] / \left[\int \Delta n(z) dz \right]$$

задает положение «эффективной» поверхности металла. Взаимодействие заряда Q с поверхностью металла описывается потенциалом «изображения»; энергия этого взаимодействия равна $-Q^2/[4(z_{\text{ад}} - z_0)] + 0[Q^2/(z_{\text{ад}} - z_0)^2]$. Величина z_0 зависит от плотности электронного газа: например, при $r_s = 2$ (r_s определяется из соотношения $4\pi r_s^3/3 = 1/\bar{n}_m$) $z_0 = 0,85 \text{ \AA}$, а при $r_s = 6$ $z_0 = 0,64 \text{ \AA}$. Само возмущение $\Delta n(z)$ сконцентрировано в приповерхностной области толщиной около $2 \text{ \AA}$.

Обсуждение точности учета обменно-корреляционных эффектов в теории ХКШ проведено в работах [35—37]. Не вдаваясь в детали, отметим, что теория ХКШ в целом достаточно хорошо описывает поверхность простых металлов. В переходных металлах в рамках теории ХКШ описываются лишь те характеристики, которые связаны с большей по сравнению с простыми металлами плотностью электронов. Описать же в рамках данной модели d -зону переходного металла, вводя псевдопотенциалы и используя теорию возмущений, по-видимому, нельзя.

Таким образом, теории сильной связи и неоднородного электронного газа взаимно дополняют одна другую: в первой строго учитывается дискретность распределения ионных остовов, во второй — эффекты взаимодействия электронов.

2. Адсорбция одиночного атома

В 1935 г. Герни [38] предположил, что при адсорбции атома образуется так называемый виртуальный электронный уровень; эта гипотеза оказалась весьма плодотворной и позволила понять возможные механизмы связи адатома с подложкой. При приближении атома к поверхности металла на некоторое небольшое (в атомных масштабах) расстояние d электронный уровень свободного атома под действием приповерхностного поля металла сдвигается. Если при этом уровень оказывается расположенным напротив запрещенной зоны в металле, он остается дискретным. Если же электронный уровень адатома оказывается расположенным напротив зоны проводимости металла, становится возможным туннелирование электронов из зоны проводимости металла на уровень адатома и обратно, вследствие чего дискретный электронный уровень превращается в виртуальный с конечной полушириной Δ . Заполненной при этом будет лишь часть виртуального уровня, расположенная ниже уровня Ферми ϵ_F металла; вследствие этого адатом приобретает некоторый дробный электрический заряд Q . Взаимодействие заряда адатома с экранирующим его электронным облаком в металле (называемым изображением) приведет к возникновению «ионной» части энергии адсорбции, а «обмен» электронами между зоной проводимости и виртуальным уровнем адатома — к возникновению так на-

зываемой металлической части энергии связи адатома с подложкой. При большом заряде адатома (положительном при $I < \Phi_{\text{п}}$ и отрицательном при $A > \Phi_{\text{п}}$, где $\Phi_{\text{п}}$ — работа выхода подложки, I — потенциал ионизации, A — электронное сродство адатома) адсорбционная связь имеет в основном ионный характер; в противоположном случае ($A < \Phi_{\text{п}} < I$) — ковалентный. Адаом вместе со своим «изображением» образует диполь, момент которого $p \approx Qd$ (но не $2Qd$, так как распределение зарядов «экранирования» сконцентрировано в приповерхностной области металла). Конечно, разбиение энергии адсорбции на «ионную» и «металлическую» части точно выполнить нельзя, да и заряд адатома Q не является квантовым числом для системы подложка плюс адаом и потому строго не определяется; но именно такой подход позволил качественно понять механизм адсорбционной связи.

2.1. Гамильтониан Андерсона

Теоретически сдвиг и образование локального или виртуального уровня адатома описываются с помощью гамильтониана, введенного Андерсоном [39] для рассмотрения локальных магнитных моментов. Применительно к хемосорбции он имеет вид

$$H = \sum_{\sigma} E_s n_{s\sigma} + U_s n_{s\sigma} n_{s,-\sigma} + \sum_{\lambda, \sigma} \epsilon_{\lambda} n_{\lambda\sigma} + \sum_{\lambda, \sigma} (V_{\lambda s} c_{\lambda\sigma}^* c_{s\sigma} + V_{s\lambda} c_{s\sigma}^* c_{\lambda\sigma}). \quad (2.1)$$

Здесь $c_{s\sigma}^*$, $c_{\lambda\sigma}^*$, $c_{s\sigma}$, $c_{\lambda\sigma}$ — сператоры рсждения и уничтожения электронов в состояниях ψ_s в адатоме и ψ_{λ} в металле; $n_{s\sigma} = c_{s\sigma}^* c_{s\sigma}$ и $n_{\lambda\sigma} = c_{\lambda\sigma}^* c_{\lambda\sigma}$ — операторы числа частиц в соответствующих состояниях; E_s — пслжение электронного уровня адатома с учетом сдвига его относительно положения урсвня в свсбодном атоме, обусловленного действием как потенциала чистой поверхности, так и электрического поля «избражения» адатсма; U_s — энергия кулоновского отталкивания электронов на адатоме, приблизительно равная (без учета эффектов экранирования [4]) разности $I - A$; ϵ_{λ} — энергия электрона в состоянии ψ_{λ} ; $V_{s\lambda}$ — матричный элемент, описывающий связь адатома с подложкой.

Отметим, что при переходе от полной записи гамильтониана для системы подложка плюс адаом в координатном представлении к форме (2.1) приходится прибегать к большому числу приближений [40]. Расчет входящих в (2.1) параметров (особенно $V_{s\lambda}$) на основании первых принципов весьма сложен [41], так как, например, для этого надо иметь полное описание чистой поверхности. Кроме того, гамильтониан Андерсона записан в неортогональном ($\langle \psi_{\lambda} | \psi_s \rangle \neq 0$) и переполненном (поскольку волновые функции ψ_{λ} сами образуют полный набор орбиталей) базисе; однако эти недостатки несложно устранить [42, 43]. При адсорбции на подлсжках из переходных металлов важную роль играет взаимодействие между собой d -электронов, расположенных на атомах подлсжки. В этом случае к (2.1) добавляется член $U_d n_{d\sigma} n_{d,-\sigma}$, описывающий отталкивание d -электронов, расположенных на одном атоме, и такое модифицированное выражение (2.1) называется гамильтонианом Хаббарда [44].

Решение задачи при использовании гамильтониана (2.1) методом функций Грина в приближении ХФ было получено Гримли [45, 46] и Ньюнсом [47]. Поскольку оно широко известно (см., например, обзоры [10, 48]), приведем здесь только выражение для плотности электронных состояний на адатоме:

$$\rho_{s\sigma}(E) = \pi^{-1} \Delta(E) / \{ [E - \epsilon_{\sigma} - \Lambda(E)]^2 + \Delta^2(E) \}, \quad (2.2)$$

где

$$\begin{aligned}\epsilon_{\sigma} &= E_s + U_s \langle n_{s,-\sigma} \rangle, \Delta(E) = \\ &= \pi \sum_{\lambda} |V_{s\lambda}|^2 \delta(E - \epsilon_{\lambda}), \Delta(E) = \pi^{-1} \int \Delta(E') (E - E')^{-1} dE'. \quad (2.3)\end{aligned}$$

Отсюда следует, что при адсорбции в адатоме образуется электронный уровень, центр которого расположен при $\epsilon_{\sigma}^* = \epsilon_{\sigma} + \Delta(\epsilon_{\sigma}^*)$. Он будет виртуальным с полушириной $\Delta(\epsilon_{\sigma}^*)$, если ϵ_{σ}^* будет располагаться напротив разрешенной зоны в металле, и дискретным в противном случае. Последнее возможно также при сильной связи адатома с подложкой, когда может произойти отщепление локализованных состояний от зоны проводимости металла. При отщеплении двух состояний одно из них располагается ниже зоны проводимости и называется связывающим, второе — выше зоны проводимости и называется разрыхляющим.

Среднее значение $\langle n_{s\sigma} \rangle$ вычисляется как

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{s\sigma}(E) dE$$

и через ϵ_{σ} зависит от $\langle n_{s,-\sigma} \rangle$; следовательно, возникает необходимость самосогласованного решения системы из двух уравнений. Эта система может иметь как «немагнитные» решения $\langle n_{s\sigma} \rangle = \langle n_{s,-\sigma} \rangle$ (при малых U_s), так и «магнитные» $\langle n_{s\sigma} \rangle \neq \langle n_{s,-\sigma} \rangle$ (при больших $U_s \gg \pi\Delta$). (Приближение, когда ищутся только «немагнитные» решения системы уравнений ХФ, называют также ограниченным приближением ХФ (RHF) или приближением одинаковых орбиталей для различных спинов (IODS) [49]. Аналогично приближение «магнитных» решений системы называют неограниченным приближением ХФ (UHF) или приближением различных орбиталей для различных спинов (DODS).) «Магнитное» решение (если оно существует) всегда энергетически выгоднее; в этом случае виртуальные уровни адатома, соответствующие разным спинам, сдвинуты друг относительно друга и соответственно неодинаково заполнены. Нужно отметить, что в приближении ХФ «магнитные» решения возможны при меньших значениях U_s , чем в случае более точных расчетов [50, 51]; по этой причине в [52] использовалось приближение низкой электронной плотности, где U_s заменялось на $U_{\text{eff}} < U_s$.

Для получения конкретных результатов необходимо знать функцию $\Delta(E)$ (2.3). Ньюнс [47] при рассмотрении адсорбции водорода рассчитал ее в приближении сильной связи, заменив кристалл одномерной цепочкой атомов. В [52] при рассмотрении адсорбции щелочных металлов положили $\Delta(E) = \text{const}$ и оценили ее экспериментально. Гримли, Гадзук и др. [3, 4, 49, 53—55] приводят некоторые способы расчета $\Delta(E)$. Если адатом взаимодействует только с ближайшими атомами металла, то

$$\Delta(E) \approx \langle V_{s\lambda}^2 \rangle \rho_n(E),$$

где $\rho_n(E)$ — плотность электронных состояний, приходящихся на атом, в металле. Если зона проводимости металла достаточно узкая (например, d -зона переходного металла), то $\rho_n(E)$ можно приближенно заменить на $\delta(E - \epsilon_d)$, и тогда мы приходим к приближению «поверхностной молекулы» [49, 53, 55]. В этом случае считают, что адатом со своими ближайшими соседями в металле образует «поверхностную молекулу», которая уже слабо взаимодействует с остальными атомами металла;

это слабое взаимодействие можно учесть с помощью теории возмущений. Отличие «поверхностной молекулы» от обычной состоит в том, что в ней заполнены электронами только состояния, расположенные ниже уровня Ферми металла; поэтому она может иметь дробный электрический заряд. В приближении «поверхностной молекулы» ψ_A представляют в виде линейной комбинации орбиталей атомов, ближайших к адатому; расчет $\Delta(E)$, $\Lambda(E)$ и $\rho_{ss}(E)$ упрощается и может быть доведен до сравнения с экспериментом [3, 4].

Приведем некоторые результаты использования гамильтониана Андерсона при рассмотрении адсорбции щелочных атомов на переходных металлах. Сдвиг уровня адатома E_a составляет примерно 0,5—1,0 эВ в сторону более высоких энергий, полуширина виртуального уровня Δ — порядка 1 эВ (в [52] использовалось значение $\Delta=0,5$ эВ для всех щелочных атомов; по оценкам [56] для цезия $\Delta \approx 0,7 \div 2,2$ эВ). Заряд адатома положителен: $Q \approx 0,7 \div 0,8 e$ (e — заряд электрона); энергия связи с подложкой примерно на 80% «ионная». Для правильной оценки дипольного момента адатома надо учитывать как s -, так и p -орбитали адатома [56]. Тем более это необходимо при рассмотрении более сложных, чем щелочные, адатомов.

Ввиду большого числа входящих в гамильтониан Андерсона параметров этот метод дает скорее качественное, чем количественное, описание адсорбционных систем. Не содержит он и описания потенциала «изображения» (так как для получения его необходим учет кулоновского отталкивания электронов, находящихся в металле в различных состояниях ψ_A , а соответствующих членов в гамильтониане Андерсона нет); весьма грубо учитывается наличие поверхности. Но, с другой стороны, в модели Андерсона проще, чем в других применяемых в хемосорбции моделях, учитывать взаимодействие электронов. Она имеет аналитическое решение как в приближении ХФ, так и в более точных приближениях, что поможет ответить на вопрос, с какой точностью необходимо учитывать эффекты электрон-электронного взаимодействия для получения правильных результатов.

2.2. Приближение сильной связи

Попытка рассчитать энергию адсорбции методом моментов была предпринята в [57], где рассматривалась адсорбция атомов переходных элементов на подложке из переходного металла. Вместо полученной экспериментально зависимости энергии адсорбции от заряда ядра адатома с резким пиком [58] при теоретических расчетах была получена плавная кривая. Это свидетельствует о неприменимости метода моментов (в котором практически не учитывается взаимодействие между электронами) к адсорбционным явлениям, где электронное взаимодействие часто играет важную роль.

Более перспективен второй из описанных выше методов сильной связи — метод функций Грина. Если известна функция Грина для чистой подложки (метод вычисления ее был описан в разд. 1.2), то с помощью уравнения Дайсона несложно получить функцию Грина для системы подложка плюс адатом и определить по ней все характеристики системы [24]. В работе [59] этот метод применялся при рассмотрении адсорбции атома на грани (100) металла с простой кубической решеткой. Взаимодействие адатома с ближайшими атомами металла описывалось параметром V ; параметрами также являлись ширина зоны проводимости металла и положение относительно нее электронного уровня адатома E_a .

Для применения уравнения Дайсона удобнее перейти от базиса состояний $|k_{\parallel}, m_z\rangle$, используемого в разд. 1.2, к «локальному» базису состояний

$$|R_{\parallel}, m_z\rangle = |m_x, m_y, m_z\rangle; R_{\parallel} = m_x a i + m_y a j,$$

где i и j — примитивные векторы решетки вдоль осей x и y , a — постоянная решетки. Для функции Грина переход осуществляется по формуле

$$G(E; m_x, m_y, m_z; m'_x, m'_y, m'_z) = N_{\parallel}^{-1} \sum_{k_{\parallel}} \exp[ik_{\parallel}(R_{\parallel} - R'_{\parallel})] G(E; k_{\parallel}; m_z, m'_z), \quad (2.4)$$

где $N_{\parallel}$ — число атомов на поверхности. Так как функцию Грина можно представить как матричный элемент оператора Грина $\mathcal{G}(E)$:

$$G(E; R_{\parallel}, m_z; R'_{\parallel}, m'_z) = \langle R_{\parallel}, m_z | \mathcal{G}(E) | R'_{\parallel}, m'_z \rangle,$$

то, используя в уравнении Дайсона подходящие линейные комбинации функций (2.4), можно без существенного усложнения расчетов рассмотреть ситуации, когда адатом расположен а) непосредственно над поверхностным атомом металла; б) посредине между двумя поверхностными атомами; в) в ямке между четырьмя поверхностными атомами подложки. Это позволяет определить, какое расположение адатома энергетически выгоднее [59].

В работах [60—62] описанным методом были вычислены изменения электронной плотности состояний при хемосорбции для различных граней и мест адсорбции. Эти расчетные кривые можно сравнить с соответствующими изменениями экспериментальных спектров фотоэмиссии (рис. 3). Если учесть, что кроме плотности состояний в данном случае играют роль и вероятности переходов, то согласие с экспериментом можно считать неплохим.

В описанном варианте теории используется много неопределенных параметров и плохо учи-

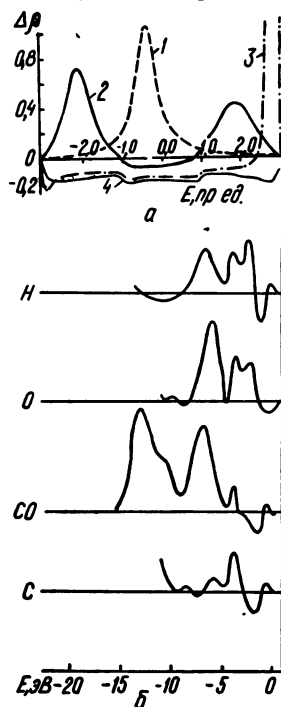


Рис. 3. а — Изменение энергетической зависимости полной плотности состояний $\Delta\rho$ при адсорбции атома между четырьмя атомами подложки (подложка — простая кубическая решетка; ширина зоны проводимости равна 6 пр. ед.): 1 — параметр $V=0,5$; 2 — 1,5; 3 — 2,504; 4 — 3,5; $E_s = -0,3$; б — изменение фотоэмиссионных спектров при адсорбции на грани (100) W (рисунки заимствованы из [61]).

тывается взаимодействие между электронами. Однако параметры можно вычислить (или по крайней мере оценить квантовохимическими методами), а хорошо развитый аппарат функций Грина дает возможность учесть электрон-электронное взаимодействие. Главным же преимуществом рассмотрения адсорбции методом сильной связи является то, что при этом в теории естественно учитываются атомная и электронная структуры поверхности подложки.

2.3. Роль взаимодействия между электронами

По-видимому, сколько-нибудь достоверный расчет параметров системы металл плюс адатом без учета электрон-электронного взаимодействия невозможен. Во-первых, электрон-электронное взаимодействие ответственно за возникновение потенциала «изображения», который почти всегда играет важную роль, а при адсорбции щелочных металлов дает основной вклад в энергию связи. При рассмотрении адсорбции атомов, имеющих больше одного валентного электрона, необходимо учитывать взаимодействие между валентными электронами на адатоме. Кроме того, большинство экспериментальных результатов получено при адсорбции на подложках из переходных металлов, а описание этих подложек без учета d -электронов (для которых также важно электрон-электронное взаимодействие) лишено смысла. Следовательно, перспективны лишь теоретические модели, в которых достаточно хорошо учитывается взаимодействие между электронами. Этим как раз и объясняются успехи применения теории ХКШ.

К настоящему времени достаточно хорошо исследован гамильтониан Андерсона (2.1), в котором учитывается только взаимодействие электронов, расположенных на адатоме. Это связано с тем, что он часто применялся для исследования магнитных примесей в металлах [50, 51]. Задача с гамильтонианом Андерсона может быть решена при использовании диаграммной техники [63], с помощью методов, применяемых при рассмотрении эффекта Кондо [64], расщеплением цепочки уравнений для функций Грина [65—68], улучшением ХФ-решения путем дополнения базиса подходящими векторами [69, 70]. Результаты показывают, что приближение ХФ дает удовлетворительные значения энергии адсорбции, но намного хуже описывает спектральные характеристики. Например, если в приближении ХФ функция $\rho_{\sigma\sigma}(E)$ (2.2) имела один максимум при энергии ϵ_{σ}^* , то при более точном решении [68] она будет иметь два максимума, которые можно сопоставить с уровнями свободного атома, расположенными при энергиях $-I$ и $-A$. Однако необходимо отметить, что строгий учет корреляционных эффектов в модели Андерсона пока до конца не проведен.

Чтобы оценить точность различных приближений теорий хемосорбции, Эйнштейн [71] применил симметричную¹ модель Андерсона при рассмотрении линейной цепочки из четырех атомов (три атома подложки плюс один адатом). Он получил точное решение диагонализацией матрицы гамильтониана, а также решения в следующих приближениях:

а) в приближении слабой связи: $V^2 \ll U_{\sigma}T$ (T характеризует ширину зоны проводимости, см. (1.5)). Сначала находится решение для $V=0$, а затем V учитывается во втором порядке теории возмущений;

б) в приближении «поверхностной молекулы»: $V^2 > U_{\sigma}T$. Один из трех атомов подложки отделяется от цепочки и связывается с адатомом. Эта «поверхностная молекула» рассматривается точно. Затем она связывается с оставшимися двумя атомами подложки; эта связь считается слабой и учитывается с помощью теории возмущений;

в) в ограниченном приближении ХФ (RHF);

г) в неограниченном приближении ХФ (UHF).

Из результатов расчета следует (рис. 4), что при слабой связи ад-атома с подложкой ближе к точному решению в приближении а), при сильной — в приближении б). Решение в приближении ХФ (особенно RHF) сильно отличается от точного во всем интервале изменения пара-

¹ Модель Андерсона называется симметричной, если в (2.1) $E_{\sigma} = \epsilon_F = -U_{\sigma}/2$. В этом случае орбитали симметрично заполнены электронами и дырками.

метров системы; к тому же в приближении ХФ требуется проводить самосогласование, что усложняет решение. Из работы Эйнштейна можно заключить, что наилучшие результаты получаются в приближении «поверхностной молекулы». Однако для реальной системы точно рассчитать поверхностный комплекс нельзя, а квантово-химические методы расчета молекул обычно не выходят за рамки приближения ХФ.

Еще одно свидетельство в пользу важности учета взаимодействия электронов вытекает из исследования адсорбции атомов переходных

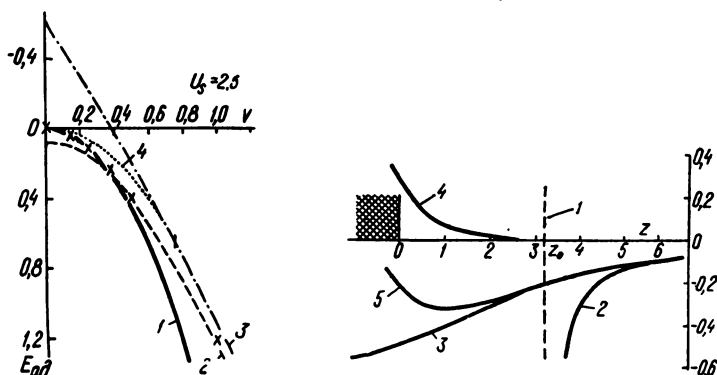


Рис. 4. Зависимость энергии адсорбции $E_{ад}$ от параметра связи V в приближениях слабой связи (кривая 1), «поверхностной молекулы» (2), RHF (3), UHF (4) и точное решение (точки). Все энергии измеряются в единицах $2T$ (рисунок заимствован из [71]).

Рис. 5. Зависимость потенциалов взаимодействия протона с поверхностью от расстояния в модели «желе» ($r_s=1,5$) в приближении линейного отклика: 1 — «эффективная» поверхность, 2 — потенциал «изображения», 3 — энергия притяжения, 4 — энергия отталкивания, 5 — полная энергия взаимодействия. Расстояние и энергии — в атомных единицах (рисунок заимствован из [78]).

элементов на вольфраме. В этом случае получить согласие с экспериментом [58] удастся только при точном решении гамильтониана Хаббарда (а не Андерсона, см. [72]) для цепочки из двух [73] или трех [74] переходных атомов.

Наконец, рассмотрим кратко потенциал «изображения». Механизм его возникновения хорошо известен из классической электростатики: при приближении внешнего заряда Q к поверхности на расстоянии d электроны на поверхности металла перегруппируются так, чтобы электрическое поле не проникало внутрь металла. При этом энергия системы уменьшается на величину

$$-Q^2/4d. \quad (2.5)$$

Перегруппировка электронов — коллективное явление, поэтому квантовомеханически потенциал «изображения» можно описать как взаимодействие внешнего заряда с поверхностными плазмонами [75]. Добавив это взаимодействие к гамильтониану Андерсона, получим некоторые интересные результаты [76]. Однако такой подход, по-видимому, малоперспективен, поскольку при его применении увеличивается число грубо определенных параметров.

В реальной адсорбционной системе все значительно сложнее. Во-первых, электрическое поле проникает в металл на конечную глубину порядка $2\text{ \AA}$, в этом приповерхностном слое и сконцентрированы «заряды изображения». Во-вторых, формула (2.5) справедлива лишь при боль-

ших (в атомном масштабе) d ; на малых расстояниях от подложки необходимо учитывать поправку к (2.5) [77]. В-третьих, отсчитывать d надо от некоторой «эффективной» поверхности, которая, например, в модели «желе» расположена снаружи границы положительного фона на расстоянии порядка ангстрема; положение ее относительно реальной поверхности вообще не известно. В-четвертых, возможна ситуация, когда формула (2.5) теряет смысл, например, если адатом имеет малый радиус (H, Li) и потому располагается ближе к металлу, чем «эффективная» поверхность (см. рис. 5). Наконец, надо учитывать, что размеры адатома конечные.

Единственная теория, корректно описывающая потенциал «изображения», — теория ХКШ, причем это остается справедливым и в приближении линейного отклика, рассматриваемом ниже. Поскольку большая часть заряда «изображения» сконцентрирована на атомах металла, ближайших к адатому, можно надеяться на возможность корректного описания большей части энергии «изображения» в приближении сильной связи (разд. 2.2). При этом надо обязательно учитывать взаимодействие электронов, расположенных как на адатоме, так и на ближайших атомах металла, по крайней мере в рамках самосогласованного приближения ХФ.

2.4. Адсорбция в модели неоднородного электронного газа

Успехи, достигнутые при описании поверхности методом ХКШ, позволили применить этот метод и при рассмотрении адсорбции. Использовать метод Лэнга и Кона [31, 32] без дополнительных приближений слишком сложно из-за отсутствия трансляционной симметрии вдоль поверхности и обусловленной этим необходимостью решения двумерного уравнения Шредингера для получения точного выражения $T[n]$. Авторы [78, 79] предложили использовать для $T[n]$ соотношение из теории однородного электронного газа, связывающее кинетическую энергию электронов с их плотностью, с учетом поправки на неоднородность электронной плотности с точностью до первой производной:

$$T[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d^3r + \frac{\lambda}{8} \int \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} d^3r. \quad (2.6)$$

Здесь $\lambda = \frac{1}{9}$ при малых импульсах электронов (или при незначительно изменяющейся электронной плотности) и $\lambda = 1$ — при больших; наилучшие же результаты получаются при использовании λ , зависящей от $n(\mathbf{r})$ [80]. Из обменно-корреляционных эффектов учитывается только обменное взаимодействие в локальном приближении, также описываемое соотношением из теории однородного электронного газа

$$G[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.7)$$

Подставляя в (1.6) выражения (1.7), (2.6) и (2.7) и минимизируя энергетический функционал по $n(\mathbf{r})$, находим плотность электронов, соответствующую любому внешнему возмущению $v_{ex}(\mathbf{r})$, вызванному внешним зарядом $Q_{ex}(\mathbf{r})$. Решение значительно упрощается (по сравнению со схемой расчета Лэнга и Кона [31]) при использовании приближения линейного отклика. В этом случае предполагают, что $Q_{ex}(\mathbf{r})$ вызы-

вает изменения плотности электронного газа $\Delta n(r)$ и самосогласованного потенциала $\Delta v(r)$, связанные с $Q_{ex}(r)$ линейными формулами

$$\Delta n(r) = \int R(r, r') Q_{ex}(r') d^3r',$$

$$\Delta v(r) = \int L(r, r') Q_{ex}(r') d^3r'.$$

Функции линейного отклика $R(r, r')$ и $L(r, r')$ были найдены Ингом и др. [79] в модели «желе» при минимизации предложенного ими функционала (2.6), (2.7).

Таблица 1

Рассчитанные в модели «желе» ($r_s = 2$) равновесное расстояние адатома до поверхности d , дипольный момент p , энергия адсорбции атома $E_{ад}$ и соответствующие экспериментальные величины $p^{эксп}$ и $E_{ад}^{эксп}$ для H, Li и O [82]

Элемент	d , Å	p , ат. ед.	$p^{эксп}$, ат. ед.	$E_{ад}$, эВ	$E_{ад}^{эксп}$, эВ
H	0,6	-0,5	$< -0,15$	1,5	3
Li	1,3	2,6	$\sim 1,5-3$	1,3	2,5-3
O	0,6	-1,7	$< -0,4$	5,4	5-6

В рамках описанного приближения в [78, 79] была рассмотрена адсорбция водорода. Для металла было взято значение $r_s = 1,5$; внешним зарядом $Q_{ex}(r)$ являлся заряд протона. Энергия взаимодействия протона с поверхностью хорошо согласуется с потенциалом «изображения» $1/[4(z-z_0)]$ ($z_0 \approx 1,7$ Å) на больших расстояниях и существенно отличается от него вблизи поверхности (рис. 5); равновесное расстояние адатома от поверхности равно 0,57 Å; сам адатом практически нейтрален. Для энергии адсорбции иона $E_{ад}^I$ из теоретических расчетов получено значение 9 эВ, что близко к экспериментальному значению 11,3 эВ. Однако для энергии адсорбции атома водорода, связанной с $E_{ад}^I$ соотношением $E_{ад} = E_{ад}^I - I + \Phi_{\text{п}}$, совпадение с экспериментом намного хуже: теоретическое значение — 0,7 эВ, а экспериментальное — 3 эВ. Хорошо совпадают с экспериментальными значениями теоретически рассчитанное в рамках данной теории значение энергии колебаний адатома (200 мэВ, эксперимент — 140 мэВ) и положение виртуального электронного уровня (на 5,6 эВ ниже ϵ_F ; эксперимент — ниже ϵ_F на 5,7 эВ для (100) W и на 6,3 эВ для (110) W). Величина дипольного момента адатома очень сильно зависит от выбора приближений (в частности, от выбора λ в (2.6)); можно лишь сказать, что дипольный момент мал, что тоже согласуется с экспериментом.

Приближения, применяемые в [78—81] (градиентное разложение кинетической энергии и линеаризация отклика металла на возмущение ядром адатома), были подвергнуты критике Лэнгом и Виллиамсом [82], которым удалось полностью реализовать метод расчета Лэнга и Кона [31] для системы, состоящей из ядра с зарядом Z и металла в модели «желе». Из результатов [82] (табл. 1) следует, что в рамках этих приближений получаются неправильные значения электронной плотности на адатоме и, что важно, дипольного момента.

В [80, 81] была рассмотрена также адсорбция щелочных атомов в приближении линейного отклика. Ионный остов адатома, располо-

женного в точке $R_{ад}$, аппроксимировался гауссовским распределением положительного заряда $\rho_+(r - R_{ад})$:

$$\rho_+(r) = R_0^{-3} \pi^{-3/2} \exp(-r^2/R_0^2),$$

где $R_0 = \sqrt{2}R_c$, а значения параметра R_c взяты из [33]. Результаты этого расчета с точностью до 30% совпадают с экспериментальными данными (табл. 2).

Таблица 2

Рассчитанные в приближении линейного отклика для модели «желез» ($r_s = 1,5$) равновесное расстояние адатома до поверхности d , дипольный момент p , энергия адсорбции иона $E_{ад}^i$ — энергия колебаний адатома ω для $\lambda = 1/9$ и соответствующие экспериментальные значения $p^{эксп}$, $E_{ад}^{i(эксп)}$ для щелочных металлов [80]

Элемент	d , Å	p , ад. ед.	$p^{эксп}$, ат. ед.	$E_{ад}^i$, эВ	$E_{ад}^{i(эксп)}$, эВ	ω , мэВ
Li	1,40	0,39	—	4,50	—	56
Na	1,96	1,00 (1,81)	$1,35 \pm 0,15$	2,85	$2,44 \pm 0,03$	24,7
K	2,38	1,65 (2,60)	$2,1 \pm 0,5$	2,08	$1,87 \pm 0,03$	13,7
Rb	2,91	2,49	—	1,70	$1,65 \pm 0,05$	6,0
Cs	3,31	3,15 (4,45)	$2,55 \pm 0,65$	1,29	—	4,0

В скобках приведены значения для $\lambda = \lambda(n)$.

3. Адсорбированные пленки

До сих пор здесь рассматривались системы, состоящие из металла с поверхностью и одного адатома, в то же время большинство экспериментальных результатов получено для некоторой конечной степени покрытия θ . В этом случае важную роль начинает играть взаимодействие адсорбированных частиц между собой. Во-первых, это взаимодействие приводит к изменению энергии адсорбции адатома [83, 84]. При покрытиях в один или несколько монослоев для вычисления адсорбционных характеристик системы удобно применять приближение сильной связи, в частности метод моментов [85]. Во-вторых, при увеличении степени покрытия θ изменяется электронное строение адатома. Например, при $\theta \approx 0$ щелочной адатом почти полностью ионизирован и находится на поверхности в виде иона; при $\theta \approx 1$ (монослой) состояние адатома подобно состоянию атома в массивном металлическом образце [86]. Изменение электронного состояния адатомов приводит к изменению мощности двойного электрического слоя на поверхности, вследствие чего изменяется работа выхода подложки. К настоящему времени этот вопрос наиболее полно изучен применительно к адсорбции щелочных металлов.

3.1. Изменение работы выхода

Согласно теории Ленгмюра, изменение работы выхода подложки $\Delta\Phi$ при изменении степени покрытия θ связано с падением потенциала на двойном электрическом слое, образованном адатомами и их «изображениями» в металле [83]. Впоследствии были рассмотрены и более общие модели этого типа [87], в которых учитывалась также поляризация адатома.

Квантовомеханически данное явление можно описать с помощью модели Андерсона [56, 88, 89]. Кроме s -орбитали здесь надо включить в рассмотрение также и p_z -орбиталь щелочного атома. Электронный уровень E_p , соответствующий p_z -орбитали, при адсорбции также расширится в виртуальный и будет иметь некоторое отличное от нуля заполнение электронами.

Взаимодействие адатома с внешним полем описывается оператором

$$H_1 = \varphi(0) \sum_{\sigma} (n_{s\sigma} + n_{p\sigma}) + \mu E_{\perp} \sum_{\sigma} (c_{s\sigma}^* c_{p\sigma} + c_{p\sigma}^* c_{s\sigma}), \quad (3.1)$$

где $\varphi(0)$ и $E_{\perp}$ — потенциал и перпендикулярное поверхности электрическое поле в точке расположения адатома; $\mu = \langle \psi_s | z | \psi_{p_z} \rangle$.

Из решения гамильтониана (2.1) с возмущением (3.1) определяются дипольный момент

$$p_0 = Qd, \quad Q = 1 - \sum_{\sigma} \langle n_{s\sigma} + n_{p\sigma} \rangle,$$

образованный адатомом вместе со своим «изображением», и дипольный момент

$$p_1 = -\mu \sum_{\sigma} \langle c_{s\sigma}^* c_{p\sigma} + c_{p\sigma}^* c_{s\sigma} \rangle,$$

обусловленный поляризацией адатома. Полный момент $p = p_0 + p_1$ изменяет работу выхода подложки на величину $\Delta\Phi = -4\pi p N_{\text{ад}}$, где $N_{\text{ад}}$ — число адатомов, приходящихся на единицу площади поверхности. Моменты p_0 и p_1 являются функциями электрического поля, которое в свою очередь зависит от p_0 и p_1 ; поэтому решать задачу необходимо самосогласованно. Решения в [56] зависят от четырех параметров: μ , d , Δ и E_s . Подбором их в разумных пределах удается добиться неплохого совпадения теоретической зависимости работы выхода от θ с экспериментальной, в том числе получить минимум работы выхода при $\theta \approx 0,5$ в случае адсорбции щелочных атомов.

В изложенной выше теории перераспределение электронов в металле при адсорбции сводилось только к возникновению потенциала «изображения», в то время как реальная ситуация намного сложнее (разд. 2.3). Этот недостаток устраняется при рассмотрении данного явления с помощью теории ХКШ, где адсорбированная пленка и подложка рассматриваются в рамках одной модели [90]. Как обычно, ионные остовы подложки в модели «желе» заменяются положительным фоном со средней плотностью $\bar{n}_+$. Ионные остовы адатомов также «размазываются» для получения однородной заряженной положительно пластины плотностью $\bar{n}_{\text{ад}}$ и толщиной d . Толщина d выбирается равной расстоянию между плотноупакованными плоскостями атомов в массивном образце щелочного металла, а плотность пластины $\bar{n}_{\text{ад}}$ зависит от концентрации $N_{\text{ад}}$ адатомов на поверхности ($\bar{n}_{\text{ад}} d = N_{\text{ад}}$) и может изменяться от 0 до $\bar{n}_{\text{макс}}$; $\bar{n}_{\text{макс}}$ — концентрация атомов в плотноупакованной плоскости массивного образца щелочного металла. Используя описанное распределение положительных зарядов, можно найти распределение электронов $n(z)$ и работу выхода Φ в зависимости от $\bar{n}_{\text{ад}}$.

Для подложки в [90] было выбрано значение $r_s^n = 2$; при этом $\Phi_p \approx 4$ эВ. Для d выбирались значения, соответствующие различным щелочным металлам от Li до Cs. Из результатов расчета следует, что зависимость $\Phi(\bar{n}_{\text{ад}})$ имеет минимум при некотором значении покрытия $\bar{n}^*$. Вели-

чина этого минимума $\Phi_{\min}$ уменьшается при увеличении d , т. е. при прохождении ряда от Li до Cs (рис. 6). От Φ_n величина минимума зависит слабо, следовательно, минимум появляется, когда пленка начинает приобретать объемные свойства (другими словами, когда начинается «металлизация» пленки). Значение $\bar{n}$ также уменьшается при увеличении d . Если провести аналогию с моделью Ленгмюра, то дипольному моменту адатома p здесь будет соответствовать величина

$$p(\bar{n}_{\text{ад}}) = N_{\text{ад}}^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} z (\Delta n_+(z) - \Delta n_-(z)) dz,$$

где $\Delta n_+(z)$ и $\Delta n_-(z)$ — изменения плотностей положительных и отрицательных зарядов, вызванные напылением пленки. Центр распределения положи-

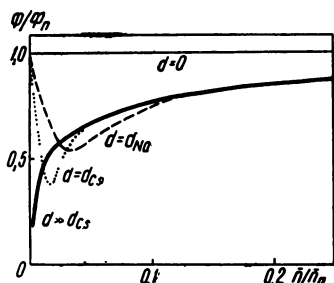


Рис. 6. Зависимость работы выхода Φ/Φ_n от покрытия поверхности адатомами $\bar{n}/\bar{n}_n$ для разных d в модели «желе». Графики для Na и Cs приведены только до покрытий $\bar{n}=\bar{n}_{\text{max}}$ (рисунок заимствован из [90]).

тельных зарядов расположен при $z=d/2$. Возмущение электронной плотности $\Delta n(z)$ при малых покрытиях $\bar{n}_{\text{ад}}$ сконцентрировано вблизи поверхности подложки при $z_{\text{эл}} \approx 0,8 \text{ \AA}$. Поэтому $p(0) = d/2 - z_{\text{эл}}$, откуда следует: 1) при больших d (превышающих $1,6 \text{ \AA}$, что выполняется для всех щелочных металлов) $\Phi'(0) < 0$ (здесь $\Phi'(\bar{n}_{\text{ад}}) = d\Phi/d\bar{n}_{\text{ад}}$); 2) $\Phi'(0)$ изменяется почти линейно с d (это подтверждается и точным расчетом); 3) $\Phi'(0)$ слабо зависит от Φ_n , так как $z_{\text{эл}}$ слабо зависит от $\bar{n}_n$.

Величина $p(0)$ определяет быстрое начальное уменьшение $\Phi(\bar{n}_{\text{ад}})$. При увеличении покрытия дипольный момент адатома уменьшается, так как центр распределения $\Delta n(z)$ смещается от поверхности, вследствие чего уменьшение работы выхода замедляется. Как из эксперимента, так и из данной теории следует, что работа выхода образца при покрытии, большем или равном монослою, приблизительно равна работе выхода электронов из массивного образца адсорбата. Поэтому минимум на зависимости $\Phi(\bar{n}_{\text{ад}})$ появляется, если работа выхода «успевает» достичь величины, меньшей $\Phi(\bar{n}_{\text{max}})$, прежде чем пленка «металлизируется».

Рассчитанные величины $\Phi(0)$, $\Phi_{\min}$ и $\Phi(\bar{n}_{\text{max}})$ неплохо согласуются с экспериментом. Что же касается зависимостей $\Phi(\bar{n}_{\text{ад}})$, то они в действительности имеют более сложный вид. Отметим также, что в отличие от теории Лэнга [90] на эксперименте минимум $\Phi(\bar{n}_{\text{ад}})$ наблюдается не всегда; например, при адсорбции Li на грани (110) W минимум наблюдается и отсутствует при адсорбции на гранях (100) и (111) [91]. Кроме того, при малых покрытиях, когда существен дискретный характер адсорбата, лучше использовать приближение линейного отклика [80].

3.2. Взаимодействие между адатомами

Взаимодействие хемосорбированных атомов между собой определяет структуру их расположения на подложке. Условно это взаимодействие можно разделить на три составляющие: диполь-дипольное, взаимодействие при перекрытии электронных оболочек адатомов и не прямое взаимодействие через подложку. Возникновение диполь-дипольного отталкивания очевидно; оно наиболее существенно при малых покрытиях; с расстоянием между адатомами R это взаимодействие уменьшается пропорционально R^{-3} . Взаимодействие при перекрытии электронных оболочек адатомов играет важную роль при больших покрытиях, когда расстояние между адатомами мало; оно уменьшается с расстоянием экспоненциально.

Возникновение третьей составляющей связано с возмущением адатомом плотности электронов в металле, которое чувствует другой адатом. Как и взаимодействие между примесями в объеме металла, оно имеет осциллирующий характер (осцилляции Фриделя). В рамках модели Андерсона его впервые рассмотрел Гримли [45, 84]; он получил потенциал вида $R^{-3}\cos(2k_F R)$ (k_F — импульс Ферми) для больших расстояний R между адатомами. В модели «желе» это взаимодействие рассмотрено в [92]. Характерными особенностями непрямого взаимодействия являются анизотропность и дальное действие. Из [92] следует, что оно уменьшается с расстоянием не быстрее, чем $R^{-5/2}$ (а в некоторых направлениях даже как R^{-1}), и существенно зависит от электронной структуры подложки. И хотя по величине не прямое взаимодействие мало, на больших расстояниях, особенно для адатомов с малым дипольным моментом, оно может играть главную роль в образовании структур расположения адатомов. Например, именно с непрямым взаимодействием связывают образование структуры 1×7 при адсорбции пленок Sr и La на грани (112) W, которая имеет резко анизотропный атомный рельеф [93]. При малых R не прямое взаимодействие рассмотрено в [59] в модели сильной связи (разд. 2.2). Показано, что энергия этого взаимодействия быстро уменьшается (осциллируя при этом) с увеличением R приблизительно по экспоненциальному закону.

На основании подобных приведенным выше вычислений можно будет предсказать возможные структуры расположения адатомов. Вопросы об образовании различных структур и о фазовых переходах между ними для различных адатомов и подложек подробно рассмотрены в обзоре [10].

Заключение

Рассмотренные в обзоре модели позволяют объяснить большое число адсорбционных явлений. Весьма плодотворно применение модели Андерсона, в которой наглядно описывается механизм образования в адатоме виртуального электронного уровня. Кроме того, она позволяет выйти за рамки приближения ХФ. Строгий учет корреляционных эффектов при расчете адсорбционных систем — одна из важных проблем, решить которую легче всего, по-видимому, в рамках модели Андерсона. Для определения конкретных численных параметров системы подложка — адсорбат предпочтительнее всего теория ХКШ, в основе которой лежат практически первые принципы и в которой достаточно хорошо учитывается взаимодействие электронов между собой. Без учета этого взаимодействия, в частности потенциала «изображения», ни одна теория не может гарантировать правильность получаемых результатов, особенно для дипольных моментов и фотоэмиссионных спектров. Для

описания сложных адсорбционных систем (например, подложек из переходных металлов), по-видимому, наиболее перспективен быстро развивающийся сейчас метод сильной связи, позволяющий учесть кристаллическую структуру подложки. Возможно, в будущем удастся использовать решение, получаемое, например, методом моментов, в качестве первого приближения для последующего учета взаимодействия электронов с помощью теории возмущений.

В перечисленных в обзоре теоретических работах в основном описывается адсорбция простых атомов типа щелочных. Для практических целей (особенно катализа) важно рассмотреть адсорбцию более сложных атомов и молекул. В настоящее время такие системы рассчитываются только квантовохимическими методами. Недостатки такого подхода связаны с тем, что все используемые на практике квантовохимические методы расчета являются приближениями к методу ХФ и применимы только для кластеров небольшого размера.

Другой важной и интересной задачей теории является предсказание возможных структур расположения адатомов, фазовых переходов между ними и соответствующих изменений характеристик адсорбционной системы (работы выхода, энергии адсорбции, фотоэмиссионных спектров и др.). По-видимому, для этого наиболее перспективно использование гамильтонов Андерсона и Хаббарда при $T \neq 0\text{K}$.

В теории адсорбции сейчас еще много нерешенных задач. Однако эта область бурно развивается, привлекая к себе внимание все большего числа физиков, о чем свидетельствует наличие обширного экспериментального материала [10].

В заключение выражаю благодарность А. Г. Наумовцу за помощь при выполнении работы, а также В. К. Медведеву, А. Г. Федорусу, П. М. Томчуку и Э. А. Пашицкому за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wojciechowski K.* Kwantowa teoria adsorpcji na metalach.— *Postepy fizyki*, 1969, 20, N. 5, p. 579—605.
2. *Schrieffer J. R.* Theory of chemisorption.— *J. Vac. Sci. Techn.*, 1972, 9, N. 2, p. 561—568.
3. *Grimley T. B.* Chemisorption theory.— In: *Progress in surface and membrane science*. Vol. 9. New York, San Francisco and London, 1975, p. 71—161.
4. *Gadzuk J. W.* Interaction of atoms and molecules with surfaces.— In: *Surface physics of materials*, Vol. 2. New York, San Francisco and London, 1975, p. 339—375.
5. *Hoffmann R.* An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons.— *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, N. 6, p. 1397—1412; *Anders L. W., Hansen R. S.* A molecular orbital investigation of chemisorption. II. Nitrogen on tungsten (100) surface.— *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, N. 5, p. 1641—1654.
6. *Pople J. A., Beveridge D. L.* Approximate molecular orbital theory. New York, «McGraw—Hill», 1970; *Blyholder G.* CNDO model and interpretation of the photoelectron spectrum of CO chemisorbed on Ni.— *J. Vac. Sci. Techn.*, 1974, 11, N. 5, p. 865—868.
7. *Johnson K. H., Smith F. C.* Chemical bonding of a molecular transition-metal ion in a crystalline environment.— *Phys. Rev.*, 1972, B5, N. 3, p. 831—843; *Batra I. P., Bagus P. S.* Interpretation of the photoemission spectrum of chemisorbed carbon monoxide on Ni(100).— *Sol. St. Comm.*, 1975, 16, N. 9, p. 1097—1100.
8. *Schrieffer J. R., Gomer R.* Induced covalent bond mechanism of chemisorption.— *Surf. Sci.*, 1971, 25, N. 2, p. 315—320.
9. *Paulson R. H., Schrieffer J. R.* Induced covalent bond theory of chemisorption.— *Surf. Sci.*, 1975, 48, N. 2, p. 329—352.
10. *Большов Л. А., Напартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.* Субмонослойные пленки на поверхности металлов.— *УФН*, 1977, 122, № 1, с. 125—158.
11. *Gallaway J.* Quantum theory of the solid state. Part A. New York and London, «Academic Press», 1974. 369 p.
12. *Cyrot-Lackmann F.* On the electronic structure of liquid transitional metals.— *Adv. Phys.*, 1967, 16, N. 63, p. 393—400.

13. *Ducastelle F., Cyrot-Lackmann F.* Moments developments and their application to the electronic charge distribution of d bands.— *J. Chem. Phys. Sol.*, 1970, 31, N. 6, p. 1295—1306.
14. *Allan G.* On the calculation of the moments of the density of states in the tight binding approximation.— *Sol. St. Comm.*, 1976, 19, N. 10, p. 1019—1022.
15. *Slater J. C., Koster G. F.* Simplified LCAO method for the periodic potential problem.— *Phys. Rev.*, 1954, 94, N. 6, p. 1498—1524.
16. *Desjonquères M. C., Cyrot-Lackmann F.* Electronic surface states in cleaved transition metals.— *Surf. Sci.*, 1975, 53, p. 429—442.
17. *Desjonquères M. C., Cyrot-Lackmann F.* Surface densities of states in cleaved transition metals.— *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1975, 5, N. 7, p. 1368—1384.
18. *Desjonquères M. C., Cyrot-Lackmann F.* On the surface states of Mo and W.— *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1976, 6, N. 4, p. 567—572.
19. *Desjonquères M. C., Cyrot-Lackmann F.* On the local densities of states on flat and stepped Pt surfaces.— *Sol. St. Comm.*, 1976, 18, N. 8, p. 1127—1132.
20. *Desjonquères M. C., Cyrot-Lackmann F.* On the anisotropy of surface tension in transition metals.— *Surf. Sci.*, 1975, 50, N. 1, p. 257—261.
21. *Desjonquères M. C., Cyrot-Lackmann F.* On the asphericity of d electron clouds near transition metal surfaces.— *J. Chem. Phys.*, 1976, 64, N. 9, p. 3707—3716.
22. *Allan G., Lannoo M.* Relaxation near transition metal surfaces.— *Surf. Sci.*, 1973, 40, N. 2, p. 375—378; Influence of self-consistency on the relaxation near a vacancy or a surface in transition metals.— *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1976, 74, N. 1, p. 409—414.
23. *Allan G., Lenglar P.* Electron surface states and surface entropy for a simple cubic lattice.— *Surf. Sci.*, 1969, 15, N. 1, p. 101—108.
24. *Allan G.* Structure électronique des défauts dans les métaux de transition.— *Ann. Phys. (Paris)*, 1970, 5, p. 169—202.
25. *Dobrzynski L.* Quelques propriétés vibrationnelles et magnétiques des surfaces cristallines.— *Ann. Phys. (Paris)*, 1969, 4, N. 6, p. 637—670.
26. *Kalkstein D., Soven P.* A Green's function theory of surface states.— *Surf. Sci.*, 1971, 28, N. 1, p. 85—99.
27. *Allan G., Lenglar P.* Electronic surface states in cubic lattices.— *Surf. Sci.*, 1972, 30, N. 3, p. 641—652.
28. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas.— *Phys. Rev.*, 1964, 136, N. 3, p. B864—B871.
29. *Kohn W., Sham L. J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects.— *Phys. Rev.*, 1965, 140, N. 4, p. A1133—A1138.
30. *Lang N. D.* Self-consistent properties of the electron distribution at a metal surface.— *Sol. St. Comm.*, 1969, 7, N. 15, p. 1047—1059.
31. *Lang N. D., Kohn W.* Theory of metal surfaces: charge density and surface energy.— *Phys. Rev.*, 1970, B1, N. 12, p. 4555—4568.
32. *Lang N. D., Kohn W.* Theory of metal surfaces: work function.— *Phys. Rev.*, 1971, B3, N. 4, p. 1215—1223.
33. *Ashcroft N. W.* Electron-ion pseudopotentials in metals.— *Phys. Lett.*, 1966, 23, N. 1, p. 48—50.
34. *Lang N. D., Kohn W.* Theory of metal surfaces: induced surface charge and image potential.— *Phys. Rev.*, 1973, B7, N. 8, p. 3541—3550.
35. *Harris J., Jones R. O.* The surface energy of a bounded electron gas.— *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1974, 4, N. 8, p. 1170—1186.
36. *Langreth D. C., Perdew J. P.* The exchange-correlation energy of a metallic surface.— *Sol. St. Comm.*, 1975, 17, N. 11, p. 1425—1430.
37. *Mahan G. D.* Surface energy of jellium metal.— *Phys. Rev.*, 1975, B12, N. 12, p. 5585—5589.
38. *Gurney R. W.* Theory of electrical double layers in adsorbed films.— *Phys. Rev.*, 1935, 47, N. 6, p. 479—482.
39. *Anderson P. W.* Localized magnetic states in metals.— *Phys. Rev.*, 1961, 124, N. 1, p. 41—53.
40. *Grimley T. B.* The long-range force between chemisorbed atoms.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, N. 12, p. 3016—3019.
41. *Doyen G.* Semiempirical model calculations for chemisorption on transition metals. I. Exact solution and discussion of a simple model.— *Surf. Sci.*, 1976, 59, N. 2, p. 461—487; *Doyen G., Ertl G.* Semiempirical model calculation for chemisorption on transition metals. II. Description of the theoretical formalism of an extended basis set.— *Surf. Sci.*, 1977, 65, N. 2, p. 641—667.
42. *Grimley T. B.* Overlap effects in the theory of adsorption using Anderson's hamiltonian.— *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1970, 3, N. 9, p. 1934—1942.
43. *Grimley T. B., Newton C. J. P.* Overcompleteness in the theory of chemisorption.— *Phys. Lett.*, 1975, 51A, N. 5, p. 267—268.
44. *Hubbard J.* Electron correlations in narrow energy bands.— *Proc. Roy. Soc.*, 1963, A276, N. 1365, p. 238—257.

45. *Grimley T. B.* The indirect interaction between atoms or molecules adsorbed on metals.— *Proc. Phys. Soc.*, 1967, **90**, N. 569, p. 751—764.
46. *Grimley T. B.* The electron density in a metal near a chemisorbed atom or molecule.— *Proc. Phys. Soc.*, 1967, **92**, N. 577, p. 776—782.
47. *News D. M.* Self-consistent model of hydrogen chemisorption.— *Phys. Rev.*, 1969, **178**, N. 3, p. 1123—1135.
48. *Гомер Р.* Некоторые вопросы теории хемосорбции.— В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М., 1977, вып. 1, с. 189—210.
49. *Grimley T. B.* The theory of the surface bond in adsorption.— *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1971, **75**, N. 10, p. 1003—1008.
50. *Schrieffer J. R., Mattis D. C.* Localized magnetic moments in dilute metallic alloys: correlation effects.— *Phys. Rev.*, 1965, **140**, N. 4, p. A1412—A1419.
51. *Kjollerström B., Scalapino D. J., Schrieffer J. R.* Energy and specific heat due to an impurity atom in dilute alloy.— *Phys. Rev.*, 1966, **148**, N. 2, p. 665—671.
52. *Gadzuk J. W., Hartman J. K., Rhodin T. N.* Approach to alkali-metal chemisorption within the Anderson model.— *Phys. Rev.*, 1971, **B4**, N. 2, p. 241—255.
53. *Grimley T. B.* Electronic structure of adsorbed atoms and molecules.— *J. Vac. Sci. Techn.*, 1971, **8**, N. 1, p. 31—38.
54. *Grimley T. B., Pisaní C.* Chemisorption theory in the Hartree-Fock approximation.— *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1974, **7**, N. 16, p. 2831—2848.
55. *Thorpe B. J.* Chemisorption theory and the surface molecule.— *Surf. Sci.*, 1972, **33**, N. 2, p. 306—325.
56. *Muscat J. P., News D. M.* The interpretation of work-function variation in alkali chemisorption from the atomic viewpoint.— *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1974, **7**, N. 15, p. 2630—2644.
57. *Cyrol-Lackmann F.* Adsorption of transition metal atoms on a transition metal substrate.— *J. Vac. Sci. Techn.*, 1972, **9**, N. 3, p. 1045—1048.
58. *Plummer E. W., Rhodin T. N.* Atomic binding of transition metals on clean single-crystal tungsten surfaces.— *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, N. 8, p. 3479—3496.
59. *Einstein T. L., Schrieffer J. R.* Indirect interaction between adatoms on a tight-binding solid.— *Phys. Rev.*, 1973, **B7**, N. 8, p. 3629—3648.
60. *Einstein T. L.* Changes in density of states caused by chemisorption, with implications for photoemission.— *Surf. Sci.*, 1974, **45**, N. 2, p. 713—720.
61. *Einstein T. L.* Changes in density of states caused by chemisorption.— *Phys. Rev.*, 1975, **B12**, N. 4, p. 1262—1274.
62. *Ho W., Cunningham S. L., Weinberg W. H.* Single atom chemisorption on a b. c. c. metal.— *Surf. Sci.*, 1976, **54**, N. 1, p. 139—153.
63. *Westwanski B.* Perturbation theory for hamiltonians of Anderson and Hubbard type.— *Acta phys. pol.*, 1975, **A47**, N. 6, p. 761—776.
64. *Osaka Y.* Theory of the density of states associated with adatom in chemisorption within the Anderson model.— *Progr. Theor. Phys.*, 1974, **51**, N. 6, p. 1985—1987.
65. *Brenig W., Schönhammer K.* On the theory of chemisorption.— *Zs. Phys.*, 1974, **267**, N. 3, S. 201—208.
66. *Schönhammer K., Hartung V., Brenig W.* On correlation effects in the indirect interaction between adatoms.— *Zs. Phys.*, 1975, **B22**, N. 2, S. 143—150.
67. *Schuck P.* Solution of the Anderson model in the context of chemisorption.— *Phys. Rev.*, 1976, **B13**, N. 12, p. 5225—5229.
68. *Bell B., Madhukar A.* Theory of chemisorption on metallic surfaces: role of intra-adsorbate coulomb correlation and surface structure.— *Phys. Rev.*, 1976, **B14**, N. 10, p. 4281—4294.
69. *Schönhammer K.* A variational method for hydrogen chemisorption.— *Zs. Phys.*, 1975, **B21**, N. 4, S. 389—392.
70. *Schönhammer K.* Variational Ansatz for the Anderson model of chemisorption.— *Phys. Rev.*, 1976, **B13**, N. 10, p. 4336—4342.
71. *Einstein T. L.* Short-chain model of chemisorption: exact and approximate results.— *Phys. Rev.*, 1975, **B11**, N. 2, p. 577—587.
72. *News D. M.* Chemisorption of 5-d atoms on tungsten.— *Phys. Lett.*, 1970, **33A**, N. 1, p. 43—44.
73. *News D. M.* Electron correlation in the chemisorption of 5-d atoms on tungsten.— *Phys. Rev. Lett.*, 1970, **25**, N. 22, p. 1575—1577.
74. *Muscat J. P.* Electron correlation effects in the chemisorption of transition-metal atoms on tungsten.— *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1975, **8**, N. 4, p. 425—433.
75. *Lucas A. A., Sunjib M.* Dynamical screening effects in ion-metal surface scattering.— *Surf. Sci.*, 1972, **32**, N. 2, p. 439—458.
76. *Newson A. C., News D. M.* Effect of the image force in chemisorption.— *Proc. of the second Intern. Conf. on solid surfaces. Kyoto, 1974.*—*Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2*, Part. 2, 1974, p. 925.
77. *Wojciechowski K. F.* Some remarks on the electronic configuration of a metal-adsorbate system.— *Surf. Sci.*, 1973, **36**, N. 2, p. 689—700.

78. *Smith J. R., Ying S. C., Kohn W.* Charge densities and binding energies in hydrogen chemisorption.— *Phys. Rev. Lett.*, 1973, **30**, N. 13, p. 610—613.
79. *Ying S. C., Smith J. R., Kohn W.* Density-functional theory of chemisorption on metal surfaces.— *Phys. Rev.*, 1975, **B11**, N. 4, p. 1483—1496.
80. *Kahn L. M., Ying S. C.* A model for alkali chemisorption.— *Surf. Sci.* 1976, **59**, N. 2, p. 333—360.
81. *Kahn L. M., Ying S. C.* Alkali-metal chemisorption.— *Sol. St. Comm.*, 1975, **16**, N. 6, p. 799—801.
82. *Lang N. D., Williams A. R.* Self-consistent theory of the chemisorption of H, Li and O on a metal surface.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, **34**, N. 9, p. 531—534.
83. *Taylor J. B., Langmuir I.* Evaporation of atoms, ions and electrons from cesium films on tungsten.— *Phys. Rev.*, 1933, **44**, N. 6, p. 423—458.
84. *Grimley T. B., Walker S. M.* Interactions between adatoms on metals and their effects on the heat of adsorption at low surface coverage.— *Surf. Sci.*, 1969, **14**, N. 2, p. 395—406.
85. *Leynaud M., Allan G.* Adsorption of transition metal monolayers on tungsten surfaces.— *Surf. Sci.*, 1975, **53**, p. 359—370.
86. *Wojciechowski K. F.* Electronic properties of alkali submonolayers on a metal substrate.— *Surf. Sci.*, 1976, **55**, N. 1, p. 246—258.
87. *Гаврилюк В. М.* Адсорбція атомів барію і молекул окису барію на вольфрамі.— *УФЖ*, 1959, **4**, № 6, с. 734—749.
88. *Muscat J. P., News D. M.* Atomic theory of work function variation in alkali adsorption on transition metals.— *Sol. St. Comm.*, 1972, **11**, N. 5, p. 737—741.
89. *Давыдов С. Ю.* Зависимость электронного состояния адатомов от их концентрации.— *ФТТ*, 1977, **19**, № 11, с. 3376—3381.
90. *Lang N. D.* Theory of work-function changes induced by alkali adsorption.— *Phys. Rev.*, 1971, **B4**, N. 12, p. 4234—4245.
91. *Медведев В. К., Смерека Т. П.* Адсорбция лития на основных гранях монокристалла вольфрама.— *ФТТ*, 1974, **16**, № 6, с. 1599—1606.
92. *Габович А. М., Пашицкий Э. А.* Непрямое взаимодействие адсорбированных атомов на поверхности металла через электронный газ подложки.— *ФТТ*, 1976, **18**, № 2, с. 377—382.
93. *Медведев В. К., Якивчук А. И.* Структура и электронно-адсорбционные свойства пленок стронция на грани (112) монокристалла вольфрама.— *УФЖ*, 1975, **20**, № 11, с. 1900—1908; *Ведула Ю. С., Медведев В. К., Наумовец А. Г., Погорелый В. Н.* Адсорбция лантана на грани (112) кристалла вольфрама.— *УФЖ*, 1977, **22**, № 11, с. 1826—1834.

Институт физики АН УССР,
г. Киев

Поступил в редакцию
13.II 1978 г.

O. M. Brown

THEORETICAL MODELS OF CHEMISORPTION ON METALS

(Review)

Summary

The most popular approaches to the chemisorption problem are considered, such as: the Anderson Hamiltonian, the strong-binding method and the theory of inhomogeneous electron gas. The clean metal surface is described in the first section; the approximations used in different models are simultaneously indicated. When describing the adsorption of an adatom on the solid surface the importance to take into consideration the electron-electron interaction is especially emphasized. In the last section the problems of interaction between the adatoms and of the work function changes through deposition of the alkali metals on the substrate are dealt with.