

О. С. Е р к о в и ч

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА В ПРИСУТСТВИИ АДСОРБИРОВАННЫХ ИОНОВ ВОДОРОДА

Рассмотрено взаимодействие положительных ионов водорода с поверхностью металла путем анализа структуры электронного газа металла в присутствии протона. Расчеты проведены в рамках теории многочастичных функционалов плотности. Получены результаты для энергетических характеристик взаимодействия иона водорода с поверхностью и пространственной структуры электронного газа в системе металл — адатом.

E-mail: erkovitch@mail.ru

Ключевые слова: метод функционалов плотности, нерелятивистские ферми-системы, собственные значения, вариационные методы.

Целью данной работы является теоретическое исследование пространственной структуры электронного газа металла вблизи адсорбированного иона водорода, а также изучение количественных характеристик взаимодействия протона с металлом. При традиционно используемых для решения этой задачи подходах требуется внесение в физическую модель рассматриваемого явления дополнительных предположений относительно влияния обмена и корреляции на ее свойства, что значительно затрудняет применение этих подходов для анализа систем, не достаточно изученных экспериментально [1, 2]. Теория многочастичных функционалов плотности [3–5] позволяет описывать обменно-корреляционные эффекты в системах взаимодействующих частиц, не заменяя точный гамильтониан системы модельным. В основу теории положено описание квантовых систем N -частиц с помощью многочастичных функций плотности $n_m(r_1, \dots, r_m)$, представляющих собой диагональные элементы нормированных на $C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$ не зависящих от спина m -частичных матриц плотности. В соответствии с обобщенной теоремой Хоэнберга–Кона [3] полная энергия E_0 основного состояния ферми-системы представляет собой однозначный функционал $n_m(r_1, \dots, r_m)$, минимум которого реализуется на функции, соответствующей пространственному распределению частиц в основном состоянии системы. Сформулированный вариационный принцип был применен к анализу взаимодействия медленных ионов водорода с поверхностью металла. Система металл — протон рассмотрена в адиабатическом приближении. Полную энергию основного состояния электронного газа в этом случае целесообразно исследовать

как функционал двухчастичной функции плотности

$$lE_0 = E[n_2] = T[n_2] + \frac{1}{N-1} \int d^3r_1 d^3r_2 (U(r_1) + U(r_2)) n_2(r_1, r_2) + \\ + \int d^3r_1 d^3r_2 W(r_1, r_2) n_2(r_1, r_2),$$

где $T[n_2]$ — функционал кинетической энергии, для которого использовано выражение

$$T[n_2] = \int d^3r_1 d^3r_2 t[n_2](r_1, r_2); \quad (1)$$

$$t[n_2](r_1, r_2) = \frac{1}{N-1} \text{Sp}_\alpha \left\{ \frac{3}{10} (18\pi^4)^{1/3} (C(p_d))^{-4/3} n_2^{4/3}(r_1, r_2) + \right. \\ \left. + \frac{5}{1152} (C(p_d))^{-1} [(\nabla_1 n_2(r_1, r_2))^2 + (\nabla_2 n_2(r_1, r_2))^2] n_2^{-1}(r_1, r_2) - \right. \\ \left. - \frac{1}{960} (C(p_d))^{-2/3} [(\Delta_1 + \Delta_2) n_2(r_1, r_2)] n_2^{-1/3}(r_1, r_2) \right\};$$

постоянная $C(p_d)$ определена фактором вырождения p_d , равным числу возможных проекций дискретных переменных (спина, изоспина) для частиц, которые входят в состав системы. В частности, для электронов $p_d = 2$, для нуклонов $p_d = 4$ и т.д.;

$$C(p_d) = \left\{ 1 - \frac{9}{2} \left(\frac{j_1 \left(\left(\frac{9\pi}{2p_d} \right)^{1/3} \right)}{\left(\frac{9\pi}{2p_d} \right)^{1/3}} \right)^2 \right.$$

Здесь $j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}$ — сферическая функция Бесселя 1-го порядка; $W(r_1, r_2) = |r_1 - r_2|^{-1}$ — потенциал взаимодействия электронов между собой; $U(r) = V_0(r) + V_1(r)$ — потенциал, описывающий взаимодействие электронов с ионами кристаллической решетки и протоном. Потенциал кристаллической решетки $V_0(r)$ рассматривается в модели желе, предполагающей равномерное распределение положительного заряда ионов остова по объему металла с плотностью $n = \left(\frac{4}{3} \pi r_s^3 \right)^{-1}$; потенциал $V_1(r) = -\frac{1}{(r - r')}$, где r' — радиус-вектор протона, рассматривается автором как возмущение.

Подставляя в уравнение Эйлера – Лагранжа

$$\frac{\delta}{\delta n_2(r_1, r_2)} \left(E[n_2] - \mu_2 \int d^3 r_1 d^3 r_2 n_2(r_1, r_2) \right) = 0$$

разложения $E[n_2]$, $n_2(r_1, r_2)$ и постоянной Лагранжа μ_2 в ряд теории возмущений и ограничиваясь двумя первыми членами разложения, можно получить уравнения

$$\frac{1}{N-1} (V_0(r_1) + V_0(r_2)) + W(r_1, r_2) + \frac{\delta T[n_2]}{\delta n_2(r_1, r_2)} \Big|_{n_2(r_1, r_2) = n_2^{(0)}(r_1, r_2)} = \mu_2^{(0)};$$

$$\frac{1}{N-1} (V_1(r_1) + V_1(r_2)) + \frac{1}{2} \int d^3 r'_1 d^3 r'_2 n_2^{(1)}(r'_1, r'_2) \times \\ \times \frac{\delta^2 T[n_2]}{\delta n_2(r_1, r_2) \delta n_2(r'_1, r'_2)} \Big|_{n_2(r_1, r_2) = n_2^{(0)}(r_1, r_2)} = \mu_2^{(1)}, \quad (2)$$

где $\mu_2^{(1)}$ и $n_2^{(1)}(r_1, r_2)$ представляют собой поправки 1-го порядка к постоянной Лагранжа $\mu_2^{(0)}$ и двухчастичной функции плотности $n_2^{(1)}(r_1, r_2)$ невозмущенной системы.

Численное решение уравнения (2) проведено с учетом выражения (1) для функционала $T[n_2]$; для описания характеристик невозмущенной системы использованы результаты, полученные в вариационном подходе в работе [4].

В соответствии с теоремой Гелл-Манна – Фейнмана [1] энергия взаимодействия протона с поверхностью металла, которая является функцией координат протона $r' = \{x', y', z'\}$, определяется соотношением

$$E_{int}(r') = -V(r') + \frac{1}{2} V_1^{ind}(r'), \quad (3)$$

где $V(r')$ – электростатический потенциал, создаваемый невозмущенной поверхностью металла в точке r' ,

$$V(r') = V_0(r') + \\ + \frac{1}{N-1} \int d^3 r_1 d^3 r_2 n_2^{(0)}(r_1, r_2) \left(\frac{1}{|r_1 - r'|} + \frac{1}{|r_2 - r'|} \right); \quad (4)$$

$V_1^{ind}(r')$ – потенциал, который создается индуцированным зарядом, характеризующимся двухчастичной плотностью $n_2^{(1)}(r_1, r_2)$, и определяется соотношением

$$V_1^{ind}(r') = \frac{1}{N-1} \int d^3 r_1 d^3 r_2 n_2^{(1)}(r_1, r_2) \left(\frac{1}{|r_1 - r'|} + \frac{1}{|r_2 - r'|} \right). \quad (5)$$

Численный расчет проведен для описания взаимодействия водорода с поверхностями вольфрама ($n = 56,27 \cdot 10^{-3}$ а.е.), иридия

($n = 84,27 \cdot 10^{-3}$ а.е.), палладия ($n = 12,97 \cdot 10^{-3}$ а.е.), меди ($n = 12,67 \cdot 10^{-3}$ а.е.) и никеля ($n = 40,07 \cdot 10^{-3}$ а.е.).

На больших расстояниях от поверхности металла $E_{int}(r')$ ведет себя как классический потенциал изображения V_i . При приближении к поверхности отклонения от потенциала изображения становятся значительными, начиная примерно с четырех атомных единиц для всех исследованных систем. При $x' > 0,5$ а.е. функцию $E_{int}(r')$ можно аппроксимировать выражением

$$E_{int}(r') = \frac{2}{3}\beta \left\{ -\exp\left(\frac{8}{3}\beta x'\right) E_1\left(\frac{8}{3}\beta x'\right) + \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{4}{3}\beta x'\right) E_i\left(\frac{4}{3}\beta x'\right) + \frac{1}{2}\exp\left(\frac{4}{3}\beta x'\right) E_1\left(\frac{8}{3}\beta x'\right) - \frac{1}{2}\exp\left(\frac{8}{3}\beta x'\right) E_1\left(\frac{4}{3}\beta x'\right) \right\}, \quad (6)$$

$$E_1(z) = \int_z^{\infty} dt \frac{e^{-t}}{t}, \arg z < \pi;$$

$$E_i(x) = vp \int_{-\infty}^x dt \frac{e^t}{t}, x > 0.$$

При значении $x' = x_0$ энергия взаимодействия имеет минимум, соответствующий связанному состоянию протона с энергией связи E_p .

Результаты расчета представлены в табл. 1 в сравнении с экспериментальными данными, полученными для вольфрама в работе [6], никеля [7], иридия [8] и для меди и палладия [9]. Также приведены результаты вычислений, выполненных в одночастичном методе функционалов плотности [1].

Таблица 1

Энергии десорбции положительных ионов E_p и атомов E_a водорода с поверхности металлов

Металл	E_p , эВ			E_a , эВ		
	теория	эксперимент	теория [1]	теория	эксперимент	теория [1]
W(100)	10,1	11,3	9	2,2	3,4	0,7
W(110)	10,1	10,3	9	2,2	3,0	0,7
Ir	9,8	9,4	–	1,5	1,17	–
Pd(110)	8,72	9,09	–	0,67	0,52	–
Cu(111)	8,72	10,14	–	0,1	1,21	–
Ni	9,9	8,92	–	1,45	0,47	–

Кроме того, проведен численный расчет плотности индуцированного заряда

$$n_1^{(1)}(r) = \frac{2}{N-1} \int d^3r_1 n_2^{(1)}(r, r_1)$$

при $x' = x_0$.

Отметим, что результаты данной работы могут быть применены для анализа энергии W_{int} взаимодействия с поверхностью металла произвольного заряда, описываемого функцией $n^{ex}(r)$, которую можно представить в виде

$$W_{int} = \int d^3r E_{int}(r) n^{ex}(r).$$

Если $n^{ex}(r)$ отлична от нуля при $\beta x > 2$, то для $E^{int}(r)$ можно использовать выражение (6).

С помощью цикла Борна–Габер [1] получены энергии связи атомарного водорода с поверхностью некоторых металлов. В этом случае энергия связи атома с поверхностью E_a определяется соотношением

$$E_a = E_p + \Phi_e - I,$$

где E_p – энергия десорбции протона; Φ_e – работа выхода электрона из металла; I – потенциал ионизации атома водорода. Результаты расчета представлены в табл. 2. Для значений работы выхода Φ_e использованы данные из [10] и [11].

Таблица 2

Положение равновесия x_0 протона в поле поверхности

Металл	x_0 , а.е.		
	теория	эксперимент	теория [1]
W(100)	1,01	–	1,08
W(110)	1,01	–	1,08
Ir	1,14	–	–
Pd(110)	1,28	1,28[6]	–
Cu(111)	1,27	–	–
Ni	1,01	–	–

К сожалению, отсутствует возможность провести сравнение результатов, полученных с помощью предлагаемого метода и в приближении линейного отклика в методе функционала плотности, для каких-либо металлов, кроме вольфрама: поскольку на основании работы [1] был сделан вывод об очень ограниченной применимости приближения линейного отклика в методе функционала плотности при

описании хемосорбции на металлах, то расчеты для других металлов не проводились.

Результаты данной работы дают основание предположить, что при описании металлов предлагаемый метод позволяет получить лучшее согласие с результатами эксперимента для свойств поверхности, чем метод функционала плотности в одночастичном подходе. Несмотря на то, что описание поверхности металла проведено при достаточно грубом приближении (модель желе; примитивная форма функции $n_2^{(0)}(r_1, r_2)$); использование функционала $T[n_2]$ в форме, не учитывающей влияние неоднородности электронного газа на зависимость локальной плотности кинетической энергии от $n_2^{(0)}(r_1, r_2)$, расхождение экспериментальных и теоретических значений энергий десорбции атомов и положительных ионов водорода оказалось существенно меньшим, чем в расчетах, выполненных в рамках метода функционалов плотности.

На основании полученных результатов проведена оценка вибрационных энергий протонов, связанных в поле поверхности металла. Если считать, что эффективный потенциал, в котором находится протон, вблизи положения равновесия может рассматриваться как потенциал гармонического осциллятора, то вибрационную энергию можно оценить

$$E_{vibr}^k = \left(\frac{1}{m_p} \frac{d^2 E_{int}(x')}{dx'^2} \right)^{1/2} \bigg|_{x'=x_0} \left(k + \frac{1}{2} \right),$$

где m_p — масса протона в атомных единицах массы; $k = 1, 2, \dots$. Практический интерес представляют значения $k = 0$ и $k = 1$. Для сравнения в табл. 3 приведены результаты расчета и эксперимента [12]. Вычисления E_{vibr} в методе функционалов плотности Хоэнберга – Коно – Шэма не проводились, поэтому отсутствует возможность сопоставить точность, достигаемую в различных методах. Значения E_{vibr} , получен-

Таблица 3

Полная вибрационная энергия протона E_{vibr} в поле поверхности металла

Металл	E_{vibr} , МэВ					
	$k = 0$			$k = 1$		
	теория	эксперимент	теория [1]	теория	эксперимент	теория [1]
W	84	70	100	252	210	300
Cu(110)	59	24,9	–	177	–	–
Ni(100)	81	78	–	243	93	–
Ir	78	–	–	234	–	–
Pd(100)	58	63	–	174	–	–

ные для адсорбированного на никеле и палладии водорода, согласуются с экспериментальными данными. Расхождение может быть вызвано тем, что измерения проведены для монокристаллических образцов (в обоих случаях для грани (100)). Для вольфрама, иридия и меди экспериментальных данных по E_{vibr} не имеется, поэтому полученные оценки могут быть использованы при планировании дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y i n g S. C., S m i t h J. R., K o h n W. Density-functional theory of chemisorption on metal surfaces // *Phys. Rev.* – 1975. – Vol. B11, No. 4. – P. 1483–1496.
2. D r e i z l e r R. M., G r o s s E. K. U. Density functional theory. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 303 p.
3. Е р к о в и ч О. С. Формулировка вариационного принципа в методе многочастичных функционалов плотности // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки.* – 2000. – № 1(4). – С. 84–96.
4. Е р к о в и ч О. С. Метод многочастичных функционалов плотности: Вид функционала кинетической энергии // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки.* – 2000. – № 2(5). – С. 73–79.
5. Е р к о в и ч О. С., Р у ц к а я А. М. Теорема вириала и масштабные соотношения в многокомпонентных системах заряженных частиц // *Вестник МГУ. Сер. 3. Физ. астрон.* – 1996. – Т. 37, № 5. – С. 70–72.
6. H e r l t H. -J., B a u e r E. A very low energy electron reflection study of hydrogen adsorption on W(100) and W(110) surfaces // *Surf. Sci.* – 1986. – Vol. 175, No. 21. – P. 336–368.
7. Б а б е н к о в а Л. В., Б л а г о в е щ е н с к а я И. Н. Исследование взаимодействия водорода с никелевыми катализаторами методом термодесорбции // *ЖФХ.* – 1984. – Т. 58, № 4. – С. 947–950.
8. Г р е ч у ш к и н а Г. П., Я к у б е н о к Э. Ф. Исследование термодинамических характеристик адсорбции водорода на иридии, отравленном ртутью // *ЖФХ.* – 1984. – Т. 58, № 1. – С. 82–185.
9. M o f f a t J. V., B o e r n e r D. The interaction of hydrogen with stepped surfaces of copper: a pair-wise-additive model // *Surf. Sci.* – 1982. – Vol. 114, No. 1. – P. 109–117.
10. Ф и з и ч е с к и е в е л и ч и н ы: Справочник / А.П. Бабичев., Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский др.; Под ред. И.С. Григорьева, В.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
11. M a r t i n R. M. Electronic Structure. Basic Theory and Practical methods. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 642 p.
12. V i b r a t i o n a l m o t i o n o f h y d r o g e n a t o m s c h e m i s o r b e d o n N i (1 0 0) / P.-A. Karlsson, A.-S. Marttenson, S. Andersson, P. Nordlander // *Surf. Sci.* – 1986. – Vol. 175, No. 2. – P. L759–766.

Статья поступила в редакцию 05.07.2012