ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.141

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

А. М. Гаджиев, В. В. Комаров, Д. О. Маслов, А. М. Попова

(НИИЯФ)

Предложен метод теоретического описания рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел, основанный на теории рассеяния нескольких квантовых ча-**€ТИЦ.**

Взаимодействие атомных частиц с поверхностями твердых тел в последнее время привлекает внимание как физиков-специалистов по атомным столкновениям, так и исследователей, изучающих структуру и свойства поверхностей. В настоящей работе мы предлагаем метод теоретического описания рекомбинации атомов газа на поверхности твердого тела, основанный на общих положениях квантовой теории рассеяния нескольких частиц.

Рассмотрим реакцию, протекающую по следующему механизму (механизм Райдила): атом газа, падающий на поверхность, подхватывает адсорбированный атом, образуя молекулу газа. Предположим, что атомы газа являются бесспиновыми, бесструктурными, нейтральными частицами, а взаимодействие между атомами и поверхностью обусловлено взаимной поляризацией атомов газа и твердого тела (процессом физической адсорбции, или физсорбции). В этом случае можно воспользоваться при-ближением одномерного потенциала [1], т. е. считать, что потенциалы, описывающие взаимодействие атомов газа с поверхностью, V₁ и V₂, зависят только от одной переменной z.

В такой модели, позволяющей рассматривать данный процесс как задачу двух частиц во внешнем поле, гамильтониан системы будет иметь вид

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{01} + \widehat{H}_{02} + V_1 (z_1) + V_2 (z_2) + V_{12} (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

~

где \hat{H}_{0i} — гамильтонианы свободного движения атомов газа, V_{12} — потенциал взаимодействия между атомами газа.

В соответствии с теорией рассеяния двух частиц в поле, для Т-матрицы реакции на энергетической поверхности [2] имеем

$$T \left(\mathbf{P}_{out} \leftarrow \mathbf{P}_{in} \right) = \langle \mathbf{P}_{out} \mid V_{12} + V_1 \mid \mathbf{P}_{in} \rangle, \tag{1}$$

тде |P_{in}> — асимптотическое состояние во входном канале реакции, |P_{out}> - состояние рассеяния выходного канала, которые выбираем в виде

$$|\mathbf{P}_{in}\rangle = |\phi\rangle |\chi\rangle; \quad |\mathbf{P}_{out}\rangle = |\mathscr{P}_{\perp}\rangle |\psi\rangle.$$

Здесь | ϕ > — решение уравнения Шрёдингера для адатома в начальном состоянии, $|\chi\rangle$ — волновая функция свободного движения падающего атома, $|\mathscr{P}_{-}\rangle$ и $|\psi\rangle$ – решения уравнения Шрёдингера, описывающие соответственно движение центра масс молекулы и относительное движение атомов в молекуле.

Предложенная модель может быть использована при описании физсорбционного взаимодействия атомов с поверхностью, когда

$$V_{12} \gg V_1, \quad V_2. \tag{2}$$

Это условие выполняется, например, при взаимодействии атомов Н с поверхностью LiF (001), поскольку константа взаимодействия атомов с поверхностью на три порядка меньше взаимодействия атомов Н в молекуле.

Так как взанмодействие атомов с поверхностью обусловлено поляризационными силами и, следовательно, имеет большой радиус действия, а взаимодействие между атомами осуществляется за счет короткодействующего химического притяжения, то

99

потенциал V₁₂ можно рассматривать в рамках приближения потенциала нулевого радиуса действия [3]:

$$V_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \langle |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| |\psi\rangle = \frac{\sqrt{2\pi P_{12}}}{m} \delta^{(3)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \langle |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| |\psi\rangle, \qquad (3)$$

где m — приведенная масса атомов, $P_{12} = 2m\varepsilon_{12}$. Учитывая (2) и (3), вместо (1) получим одномерный интеграл:

$$T (\mathbf{P}_{out} \leftarrow \mathbf{P}_{in}) = \frac{\sqrt{2\pi P_{12}}}{m} \langle \mathcal{P}_{\perp} | \varphi \chi \rangle.$$

Исходя из того, что поверхность катализатора является абсолютно непроницаемой для атомов газа и падающий атом не проникает в область между адсорбированным атомом и поверхностью, для волновых функций $|\varphi\rangle$, $|\chi\rangle$ и $|\mathscr{P}_{-}\rangle$ получаем: граничные условия:

$$\left\langle \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \middle| \mathcal{P}_{-} \right\rangle, \quad \langle \mathbf{r}_1 | \varphi \rangle, \quad \langle \mathbf{r}_2 | \chi \rangle |_{z_1, z_2 \leqslant 0} = 0,$$
$$\chi_{\perp} (z_2) = 0 \text{ при } z_2 \leqslant \overline{a}_1,$$

где $\overline{a} = \langle \phi | z_1 | \phi \rangle$ — квантовомеханическое среднее расстояние между адатомом и поверхностью.

Теперь предположим, что в результате реакции поверхность получила некоторое малое смещение z_s относительно термодинамического равновесного положения. Так как поверхность не может считаться абсолютно неподвижной, в полный гамильтониан должен войти член $\hat{H}_{s}\left(z_{s}
ight)$, соответствующий внутренним степеням свободы катализатора. Введем полную Т-матрицу процесса, описывающую как перестройку газовых реагентов, так и переход катализатора в возбужденное состояние:

$$T_{0} \langle \mathbf{P}_{out} \leftarrow \mathbf{P}_{in} | S_{out} \leftarrow S_{in} \rangle = \langle S^{out} | T (\mathbf{P}_{out} \leftarrow \mathbf{P}_{in}, z_{s}) | S^{in} \rangle.$$

Коэффициент рекомбинации, т. е. вероятность реакции, определим так:

$$\gamma = \left\langle \left| \sum_{m=0}^{\infty} \prod_{\mathbf{v},\mathbf{q}}^{N} \prod_{\mathbf{v}',\mathbf{q}'}^{N} \langle n_{\mathbf{v}',\mathbf{q}'}^{\text{out}} | z_{s}^{m} | n_{\mathbf{v},\mathbf{q}}^{\text{in}} \rangle \frac{\partial}{\partial z_{s}^{m}} T \left(\mathbf{P}_{\text{out}} \leftarrow \mathbf{P}_{\text{in}}, z_{s} \right) | z_{s}=0 \right|^{2} \right\rangle_{\theta_{s}},$$

где $[n_{v,q}>$ — волновая функция состояния с фононами моды v с квазнимпульсом qи т-й член разложения вычисляется на энергетической поверхности, определенной уравнениями

$$\begin{split} \varepsilon_{g}^{\text{out}} &- \varepsilon_{g}^{\text{in}} + E_{ph}^{(m)} = 0, \\ \mathbf{k}_{2}^{\parallel} &- \mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{Q}^{\parallel (m)} = 0, \end{split}$$

где $\varepsilon_g^{\text{out}}$, $\varepsilon_g^{\text{in}}$ — суммарная энергия газовых реагентов после и до реакции соответственно, $E_{
hoh}^{(m)}$ - суммарная энергия фононов, участвующих в *m*-фононном процессе: $E_{ph}^{(m)} = \sum_{i=1}^{m} \varepsilon_{ph}^{(i)}$, $\mathbf{Q}^{\parallel (m)}$ — проекция суммарного импульса фононов на нор-

маль к поверхности: $\mathbf{Q}^{\parallel (m)} = \sum_{k=1}^{m} q^{\parallel (l)}, \mathbf{k}_{2}^{\parallel}$ и \mathbf{k}^{\parallel} — проекции импульсов соответ-

ственно падающего атома и молекулы на нормаль к поверхности. Выражение $\langle f \rangle_{\theta_s}$ означает среднее от f по спектру фононных возбуждений поверхности при температуре твердого тела в. Кроме того, полученный коэффициент должен быть усреднен по всем М состояниям адсорбированного атома (если M>1).

Далее, мы предполагаем, что падающие атомы объединены в пучок, характеризуемый углом падения α_0 и некоторым энергетическим распределением (например, максвелловским) при заданной температуре газовой фазы θ_g . Такая ситуация харак-терна для экспериментов с атомарными пучками [4]. Окончательно, после усреднения по энергетическому распределению пучка, у оказывается функцией четырех параметров:

$$\langle \bar{\gamma} \rangle_{\theta_{g}} = \gamma_{av} (\theta_{g}, \theta_{s}, \alpha_{0}, \epsilon_{12}),$$

где ε_{12} — энергия атомов в молекуле.

Конкретные расчеты по изложенному методу были проведены для рекомбинации атомов водорода на поверхности LiF (001). В результате численной минимизации функционала

$$\Phi(V_0, a) = \sum_{i=1}^{3} (E_i^{\text{th}}(V_0, a) - E_i^{\text{exp}})^2$$

для параметров потенциалов адатома H и адсорбированной молекулы H₂ на поверхности LiF (001.), выбранных в виде прямоугольных ям, были получены следующие значения: a=2,07 Å, $V_0=45,6$ мэВ и b=1,0 Å, $U_0=0,158$ мэВ. Экспериментальные значения взяты из работ [4, 5]:

— для атома: $E_1 = 12,2$ мэВ, $E_2 = 3,5$ мэВ, $E_3 = 0,5$ мэВ;

— для молекулы: $\epsilon_1 = 30,4$ мэВ, $\epsilon_2 = 17,34$ мэВ, $\epsilon_3 = 10,0$ мэВ.



Рис. 1. Зависимость величины $\ln \gamma_{av}$ от угла падения в бесфононном приближении при $T_g=250$ К и n=0 (n — главное квантовое число молекулы водорода). Здесь и на рис. 2 цифра у кривой соответствует номеру адсорбционного уровня, с которого был подхвачен атом

Усреднение по фононному спектру проводилось в рамках модели Дебая [6]:

$$\langle f \rangle_{\theta_s} = \frac{3}{\omega_0^3} \int_0^{\theta_0} \frac{d\omega \cdot \omega^2 f(\omega)}{\exp\{\omega/\theta_s\} - 1}.$$





Значение характеристической температуры Дебая для поверхностных колебаний LiF (001) было положено равным 560 К. Возбуждение объемных колебаний катализатора не учитывалось. Рассматривался случай теплового равновесия между газовой фазой и твердым телом: $\theta_s = \theta_g$. Для бесфононного случая (m=0) после усреднения коэффициента рекомбинации по спектру адатома проводилось усреднение по максвелловскому распределенно по энергии атомов в пучке:

$$\langle \bar{\gamma} \rangle_{\theta_g} = \left(\frac{m}{2\pi\theta_g}\right)^{3/2} \int_0^\infty dE_2 \bar{\gamma} (E_2) e^{-E_2/\theta_g}.$$

В однофононном приближении (m=1) потенциал рассчитывался при фиксированной: энергии E₂ падающего атома без усреднения (14).

В результате численных расчетов были получены зависимости величины $\ln \gamma_{av}$ в бесфононном приближении от угла падения α_0 при температуре газовой фазы $T_g = 250$ К для различных уровней молекулы H_2 в конечном состоянии и трех адсорбционных уровней H на LiF (001). На рис. 1 и 2 приведены некоторые результаты выполненных расчетов.

Существование резонансных состояний у молекулы в потенциале $V(z_1+z_2)/2$ приводит к резкому возрастанию γ_{av} при определенных сочетаниях θ_g , α_0 , $\varepsilon_{12}^{(n)}$, E_i^{abs} . Так, на рис. 2 изображен вид кривых $\ln \gamma_{av}$ в окрестности резонанса на уровне $E_3 = = 0,5$ мэВ (кривая 3). Поведение $\ln \gamma_{av}$ для $E_2 = 3,5$ мэВ близко к резонансному (острый максимум). Аналогичная кривая для $E_1 = 12,2$ мэВ резонансных сосбенностей не имеет. Этот эффект отражает чисто квантовые свойства системы и является аналогом известного эффекта в ядерной физике: взаимодействия в конечном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М., 1980. [2] Тейлор Дж. Теория рассеяния. М., 1975. [3] Котагоv V. V., Shablov V. L., Ророvа А. М., Osborn T. А.//Phys. Rev. 1980. C22. P. 976. [4] Finzel H. U., Fromk H.//Surf. Sci. 1975. 49. P. 577. [5] О'Кееfe D. R., Smith J. N.// //J. Chem. Phys. 1970. 52. P. 4447. [6] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердоготела. М., 1979. Т. 2.

Поступила в редакцию 28.06.89

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 3

УДК 538.915

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОИСТВА ВаО

А. А. Григоренко, В. С. Степанюк, А. А. Кациельсон, О. В. Фарберович, В. В. Михайлин

(кафедра физики твердого тела)

Проведен полностью самосогласованный расчет зонной структуры оксида бария. Впервые теоретически получена зависимость мнимой части функции диэлектрической проницаемости от энергии. Наблюдается удовлетворительное согласие полученных результатов с экспериментальными данными.

Кристаллы щелочноземельных оксидов обладают высокой прочностью и оптической прозрачностью в инфракрасной и видимой областях спектра, что обусловливает широкое применение этих кристаллов в технике. Ранее был предпринят цикл исследований электронной структуры соединений $A^{11}B^{VI}$ [1—3]. В настоящей работе выполнен расчет электронной структуры и впервые теоретически определен спектр мнимой части функции диэлектрической проницаемости ε₂(ω) для BaO.

Оксид бария обладает структурой типа NaCl с параметром решетки 5,534 Å [4]. Расчет зонной структуры проводился линейным методом присоединенных плоских воли [5], полностью самосогласованно, в рамках теории функционала электронной плотности. Зонная структура вычислялась в 89 точках неприводимой части зоны Бриллюэна.

На рис. 1 представлена плотность состояний ВаО на элементарную ячейку. Первый пик в валентной зоне обусловлен s-состояниями кислорода и имеет ширину 1,1 эВ. Второй пик составлен в основном p-состояниями бария (80% p-состояний бария; 20% s-состояний кислорода) и имеет ширину 9,5 эВ. Третий пик имеет дублетную структуру с расстоянием между максимумами 4,8 зВ и шириной 10,9 зВ. Его состав — 80% p-состояний кислорода и 20% s-состояний бария. Далее следует запрещенная зона с шириной 10,9 зВ. Дно зоны проводимости обусловлено d-состояниями бария, которые гибридизуются с s-состояниями. В работе [6] расстояние в энергетической шкале между пиками 2s- и 2p-состояния кислорода равно 16,2 зВ, а между 5p-состояниями бария и 2p-состояниями кислорода — 10,4 зВ. В наших расчетах были получены значения 15,0 и 10,8 зВ соответственно.