УДК 539.19:539.2

АДСОРБЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ В МЕТОДЕ ДВУХЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ

А. М. Гаджиев, О. С. Еркович, В. В. Комаров, А. М. Попова

(НИИЯФ)

Рассматриваются свойства неоднородного электронного газа вблизи поверхности металла. Проводится численный анализ работы выхода для различных металлов и энергии адсорбции ионов и атомов водорода на поверхности W, Ir и Pd. Расчеты проводятся в рамках метода, где энергия системы является функционалом двухчастичной функции плотности, что позволяет учитывать обменно-корреляционные явления.

В настоящей работе используется подход, являющийся обобщением метода функционала плотности [1] и позволяющий описывать парные корреляционные эффекты в квантовых многочастичных системах без введения в модель дополнительных предположений относительно свойств этих эффектов. Этот подход был применен для описания адсорбции заряженных частиц на поверхности металлов.

Рассмотрим электронный газ металла как систему N квантовых частиц, находящихся в объеме Ω под воздействием внешнего потенциала $V(\mathbf{r})$ и потенциалов взаимодействия между частицами $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Гамильтониан этой системы имеет вид

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} + \widehat{W},$$
$$\widehat{T} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right), \quad \widehat{V} = \sum_{i=1}^{N} V(\mathbf{r}_i), \quad \widehat{W} = \sum_{i>j=1}^{N} W(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \tag{1}$$

Будем считать, что основное состояние системы невырожденно и описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$, не зависящей от спина. В предлагаемом подходе в качестве основной характеристики системы была выбрана двухчастичная функция распределения

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N. \tag{2}$$

Можно показать, что энергия невырожденного основного состояния ферми-системы является однозначным функционалом $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, минимум которого достигается на функции, описывающей истинное распределение частиц в системе. В работе [2] было получено выражение для функционала энергии основного состояния системы с гамильтонианом (1):

$$E[\rho] = \frac{1}{N-1} \int [V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2)]\, \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 +$$
$$+ \int W(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)\, \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + G[\rho], \tag{3}$$
$$G[\rho] = \frac{1}{N-1} \int \left\{ (3{,}888\pi^4)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))^{4/3} - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{192} \frac{((\nabla_1 + \nabla_2)\, \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))^2}{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

где $G[\rho]$ описывает кинетическую энергию системы; обмен и корреляцию такой подход учитывает выбором функции $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в качестве основной характеризующей систему величины.

Можно показать [2], что функция распределения (2) удовлетворяет уравнению Эйлера—Лагранжа

$$\frac{1}{N-1}(V(\mathbf{r}_1)+V(\mathbf{r}_2))+W(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)+\frac{\delta G[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)}=\mu, \tag{4}$$

где μ — постоянная Лагранжа.

Значительный интерес вызывает возможность применения в данном подходе теории возмущений. Допустим, что гамильтониан (1) может быть записан в виде

$$\begin{gathered}\widehat{H}=\widehat{H}_0+\widehat{V}_1,\\ \widehat{H}_0=\widehat{T}+\widehat{V}_0+\widehat{W},\quad \widehat{V}_0=\sum_{i=1}^{N}V_0(\mathbf{r}_i),\quad \widehat{V}_1=\sum_{i=1}^{N}V_1(\mathbf{r}_1),\end{gathered} \tag{5}$$

причем гамильтониану $\widehat{H}_0$ соответствуют волновая функция основного состояния $\psi_0(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)$, функция распределения $\rho(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)$, энергия основного состояния E_0 и постоянная Лагранжа μ_0. Введем вспомогательное семейство функционалов

$$\widehat{H}_\lambda=\widehat{H}_0+\lambda\widehat{V}_1,\quad \lambda\in[0,\ 1]. \tag{6}$$

Как известно, соответствующие гамильтониану $\widehat{H}_\lambda$ функция распределения $\rho_\lambda(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)$, полная энергия основного состояния E_λ, постоянная Лагранжа μ_λ могут быть разложены в ряд по параметру λ:

$$\begin{aligned}&\rho_\lambda(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)=\rho_0(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)+\lambda\rho_1(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)+\lambda^2\rho_2(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)+\ldots,\\ &E_\lambda=E_0+\lambda E_1+\lambda^2E_2+\ldots,\\ &\mu_\lambda=\mu_0+\lambda\mu_1+\lambda^2\mu_2+\ldots.\end{aligned} \tag{7}$$

Подставив в (4) соотношения (7) и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях λ с учетом равенства $V(\mathbf{r})=V_0(\mathbf{r})+\lambda V_1(\mathbf{r})$, можно получить систему уравнений

$$\begin{aligned}&\frac{1}{N-1}(V_0(\mathbf{r}_1)+V_0(\mathbf{r}_2))+W(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)+\frac{\delta G[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)}\bigg|_{\rho(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\rho_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}=\mu_0,\\ &\frac{1}{N-1}(V_1(\mathbf{r}_1)+V_1(\mathbf{r}_2))+\int d\mathbf{r}_1'\,d\mathbf{r}_2'\,\rho_1(\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2')\,\frac{\delta^2G[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)\,\delta\rho(\mathbf{r}_1',\ \mathbf{r}_2')}\bigg|_{\rho(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\rho_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}=\mu_1.\end{aligned} \tag{8}$$

Для исследования процесса адсорбции на металлической поверхности особый интерес представляет случай, когда потенциал возмущения $V_1(\mathbf{r})$ создается внешним положительным зарядом с плотностью $n_1^{\mathrm{ex}}(\mathbf{r})$:

$$V_1(\mathbf{r})=-\int\frac{n_1^{\mathrm{ex}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}', \tag{9}$$

где знак «—» учитывает знак заряда электрона.

Одним из путей решения этой задачи является определение функции линейного отклика $R(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2;\ \mathbf{r}')$ такой, что

$$\rho_1(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)=\int R(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2;\ \mathbf{r}')\,n_1^{\mathrm{ex}}(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'. \tag{10}$$

Очевидно, что в случае $n_1^{\mathrm{ex}}(\mathbf{r})=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ из (10) следует $\rho_1(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)=R(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2;\ \mathbf{r}')$, поэтому для получения $R(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2;\ \mathbf{r}')$ достаточно исследовать взаимодействие точечного единичного положительного заряда с поверхностью металла.

Изложенный метод был применен для изучения адсорбции водорода на поверхности металлов. В качестве исходной системы рассматривался электронный газ металла вблизи поверхности раздела металл—вакуум, для описания которого использовалась модель желе. Вариационный расчет функции $\rho_c(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2)$ приведен в работе [2]. Потенциал возмущения создавался положительным ионом водорода, находя-

щимся в точке $\mathbf{r}'$. В соответствии с теоремой Гелл-Манна—Фейнмана энергия взаимодействия протона с поверхностью определяется выражением [3]

$$E_{\text{int}}(\mathbf{r}') = U_0(\mathbf{r}') + (1/2)\, U_1(\mathbf{r}'),$$

где $U_0(\mathbf{r}')$ — электростатический потенциал «чистой» поверхности, $U_1(\mathbf{r}')$ — потенциал, создаваемый индуцированным зарядом. Минимум $E_{\text{int}}(\mathbf{r}')$ соответствует связанному состоянию протона.

С помощью цикла Борна—Габера $E_a = E_p + \Phi - I$, где E_a и E_p — энергии десорбции H^0 и H^+ соответственно, Φ — работа выхода электрона из металла, I — потенциал ионизации атома водорода, были получены энергии десорбции атомарного водорода с поверхности ряда металлов. Результаты расчета представлены в таблице.

Металл	Энергия адсорбции, эВ					
	Ион водорода			*Атом водорода*		
	расчет (настоящая работа)	расчет [3]	эксперимент [4—6]	расчет (настоящая работа)	расчет [3]	эксперимент [4,6]
W (100)	10,1	9	11,3	2,2	0,7	3,4
W (110)	10,1	9	10,3	2,2	0,7	3
Ir	9,8	—	9,47	1,5	—	1,17
Pd (110)	8,72	—	9,09	0,67	—	0,52

Несмотря на приближенность использованной для описания металла модели желе и упрощенную форму $\rho_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, расхождения экспериментальных и теоретических значений E_a и E_p оказались существенно меньшими, чем в расчетах, проведенных в методе одночастичного функционала плотности. Это позволяет сделать вывод о перспективности предлагаемого подхода в физике поверхности металлов. Кроме того, данный подход может быть обобщен на широкий класс ферми-систем с различными потенциалами взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Теория неоднородного электронного газа. М., 1987. [2] Еркович О. С., Ерохин В. Ф., Журина М. И. и др. Деп. ВИНИТИ № 8128-В87 от 18.11.87. М., 1987. [3] Ging S. C., Smith J. B., Kohn W.//Phys. Rev. 1975. **B11**, N 4. P. 1483. [4] Herlt H.-I., Bauer E.//Surf. Sci. 1986. **21**. P. 336. [5] Гречушкина Г. П., Якубенок Э. Ф.//Журн. физ. химии. 1984. **58**, № 1. С. 182. [6] Besenbacher F., Stensgaard I., Mortensen K.//Surf. Sci. 1987. **191**, N 1/2. P. 288.

Поступила в редакцию
03.01.90