

# К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*В. Е. Егорушкин, С. Е. Кулькова\*, Н. В. Мельникова, А. Н. Пономарев*

*Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Томск, Россия*

Поступила в редакцию 11 января 2005 г.

Методом уравнений движения рассмотрены диссоциация молекулы газа и образование новой химической связи на поверхности переходного металла при адсорбции. Показано, что оба процесса реализуются из смешанного состояния, возникающего при взаимодействии адсорбат–поверхность. Диссоциация происходит вследствие резонансного увеличения колебательной моды молекулы. При этом барьер диссоциации определяется энергией гибридизации и частотой перехода между электронами молекулы и *d*-электронами металла в смешанном состоянии. Установлены условия резонанса, при которых образуются новые структуры на поверхности.

PACS: 68.43.-h, 73.20.At, 73.61.At

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Химическая активность поверхности металла — это свойство поверхности разрывать химическую связь контактирующих с ней молекул газа или жидкости и образовывать новые химические связи. Активность поверхности определяет многие физические явления: адсорбцию, катализ, коррозию и др. Активность поверхности нельзя объяснить поведением только электронов [1]. Тем не менее изучению электронной структуры поверхности уделяется усиленное внимание. Расчеты, проведенные в работах [2–4], показывают, что активность поверхности переходных металлов и барьер диссоциации различных молекул определяются энергетическим положением *d*-состояний, состояний сорбата, уровня Ферми и энергией гибридизации. Кроме того, конечная структура и энергия адсорбции зависят от атомной геометрии и релаксации поверхности [5]. Описание различных процессов на поверхности [5] оставляет открытым вопрос о механизме активности. Для ответа на него необходимо разобраться в квантовой кинетике многоэлектронной системы при диссоциации и образовании новых структур.

В последнем процессе атомы газа (или молеку-

лы, если нет диссоциации) фактически упорядочиваются, образуя островки ближнего порядка из гидридов, оксидов и пр. При некоторых условиях новые структуры могут образовываться и распадаться. Атомы сорбата не удерживаются поверхностью, а образуют новые молекулы. Эти три процесса (диссоциация, образование новых структур и новых молекул) могут рассматриваться вместе при релаксации электрон-ионной системы взаимодействующих молекул и поверхности.

Обычно релаксация гетерогенной системы газ–твердое тело определяется взаимодействием электронов газа с фононами металла [6, 7]. Однако существует другая релаксация в системах, где образуются островки ближнего порядка, например в аморфных металлах [8–10]. Новые химические связи в этом случае образуются при электрон-электронном взаимодействии с соответствующей перестройкой атомных конфигураций. Результаты такой релаксации сильно зависят от концентрации компонентов, степени ближнего порядка, размеров кластеров и термодинамических условий. Эти аспекты являются важными и для всех процессов адсорбции, демонстрирующих зависимость от степени покрытия подложки и от систематического нагревания и охлаждения системы [5]. Также важно, что при адсорбции за

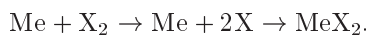
\*E-mail: kulkova@ms.tsc.ru

счет гибридизации и электрон-электронного взаимодействия образуется новое смешанное состояние системы молекула-подложка, предпереходное к конечному — оксиды, гидриды и пр. [9]. Из этого состояния диссоциируют молекулы и возникают новые химические связи. Последние появляются при релаксации возбужденных электронов атомов газа в частично заселенную поверхностную  $d$ -зону. При этом межэлектронное взаимодействие осуществляется не через фононы, а через динамические концентрационные возбуждения бозонного типа [10]. Это взаимодействие вносит дополнительную к гибридизации неопределенность в энергии электронов и наряду с образованием островков новой структуры может приводить к аномалиям транспортных свойств структурно-релаксирующих систем [8].

Ниже рассмотрим такую релаксацию с помощью метода уравнений движения и опишем механизмы и условия, определяющие диссоциацию молекул газа и образование новых химических соединений, т. е. проанализируем механизм и условия химической активности поверхности переходных металлов.

## 2. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ГАМИЛЬТониАН

Обсудим две стадии взаимодействия молекул газа (X) с поверхностью переходного металла (Me):



На начальной стадии взаимодействия молекулы диссоциируют, а затем атомы газа, осаждаясь, образуют новые химические связи. Это позволяет разбить задачу на две: в первой рассматривается гибридизация разделенных электронов молекулы и поверхности, а во второй — взаимодействие уже общих электронных состояний с ионами системы металл-сорбат.

Для изучения первой стадии взаимодействия используем стандартный гамильтониан в представлении вторичного квантования:

$$H_1 = \sum_{l,\sigma} (\varepsilon_0)_l c_{l\sigma}^+ c_{l\sigma} + \sum_{m,\sigma} (\varepsilon_d)_m a_{m\sigma}^+ a_{m\sigma} + \sum_{l,m,\sigma} V_{lm} (c_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + a_{m\sigma}^+ c_{l\sigma}), \quad (1)$$

где  $c_{l\sigma}^+$  ( $c_{l\sigma}$ ) — операторы рождения (уничтожения) электронов молекулы,  $a_{m\sigma}^+$  ( $a_{m\sigma}$ ) — операторы рождения (уничтожения) поверхностных  $d$ -электронов

металла в представлении Ванье,  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_d$  — соответственно энергии электронов молекулы и  $d$ -электронов, отсчитанные от уровня Ферми,  $V_{lm}$  — матричный элемент гибридизации,  $m$  — координаты узлов, занимаемых атомами  $d$ -металла,  $l$  — позиции атомов адсорбата (вершинная (top), мостиковая (bridge), четырехкратно вырожденная в центре двумерной решетки (four-fold hollow) и др.),  $\sigma$  — спиновый индекс. В общем случае поверхностные состояния с энергиями  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_d$  затухают.

На второй стадии взаимодействия определим состояния в ионной подсистеме как динамические возбуждения атомных конфигураций над основным состоянием — структурой поверхности металла. Определим также их взаимодействие с электронами поверхности, как и в работе [10]. Тогда гамильтониан  $H_2$  будет состоять из электронного вклада, вкладов от динамических концентрационных возбуждений и их взаимодействия с электронами. Для записи гамильтониана  $H_2$  рассмотрим изменения в ионной подсистеме при адсорбции. Определим набор чисел заполнения  $C_i(\mathbf{R})$  позиций  $\mathbf{R}$  атомами сорта  $i$ , их среднее  $\langle C_i(\mathbf{R}) \rangle$ , равное макроскопической концентрации  $C_i$ , и флуктуации концентрации

$$\delta C_i(\mathbf{R}) = C_i(\mathbf{R}) - C_i,$$

определяющие ближний порядок новой структуры. Фурье-образ  $\langle \delta C \delta C \rangle_{\mathbf{q}}$  фиксирует поверхностный волновой вектор  $\mathbf{q}$ , соответствующий определенному типу ближнего порядка [11].

Тогда гамильтониан  $H_2$  может быть записан в виде

$$H_2 = \int d\mathbf{r} \psi^+(\mathbf{r}) H_e \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ i, j}} W_{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta C_i(\mathbf{R}) \delta C_j(\mathbf{R}') + \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R}} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \delta C(\mathbf{R}), \quad (2)$$

где первое слагаемое — электронная часть ( $H_e$  — гамильтониан электронов с полевыми операторами  $\psi$ ), второе — конфигурационная часть, а третье слагаемое описывает взаимодействие электронной и конфигурационной подсистем,  $W(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — плотность энергии адсорбции,

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|},$$

$z$  — заряд иона сорбата в «растворе» металл–сорбат. Взаимодействия вида

$$\int d\mathbf{r} \sum g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$$

приводят к аддитивной добавке в спектр, поэтому в выражение для  $H_2$  не включены.

Представим электронные операторы и поле концентраций в виде

$$\psi^+(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3)$$

$$\delta C(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sqrt{C(1-C)} [b^+(\mathbf{R}) + b(\mathbf{R})], \quad (4)$$

где  $b^+(\mathbf{R}) = \alpha_m^+(\mathbf{R}) \alpha_l(\mathbf{R})$  и  $b(\mathbf{R})$  — операторы рождения и уничтожения пары атомов металл–сорбат (рождения и уничтожения новой химической связи),  $\alpha_m^+(\mathbf{R})$  соответствует атому металла в узле  $m$ ,  $\alpha_l(\mathbf{R})$  — атому сорбата в позиции  $l$ . Индексы у операторов  $b^+$  и  $b$  опущены, так как атомы металла находятся в фиксированных узлах, а  $\mathbf{R}_l \equiv \mathbf{R}$ .

Перейдем теперь в выражении (4) от координатного в  $\mathbf{k}$ -представление. Это связано с тем, что новые связи — пары атомов, образуют тождественные бозоны. При этом система должна быть симметрична по отношению к перестановкам этих бозонов. Переход в  $\mathbf{k}$ -представление учитывает данную симметрию автоматически. Это осуществляется с помощью введения элементарных возбуждений

$$b_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} b(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (5)$$

$$b_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} b^+(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}},$$

где  $N$  — число атомов в решетке на поверхности. Эти возбуждения при малых степенях покрытия являются бозонами. Подставляя соотношения (3)–(5) в выражение для гамильтониана (2) и определяя фурье-образ функции  $g(\mathbf{R})$ ,

$$\Delta(\mathbf{q}) = \sqrt{C(1-C)} \sum_{\mathbf{R}} g(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \quad (6)$$

получаем гамильтониан  $H_2$  в представлении второго квантования:

$$H_2 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{8} C(1-C) \times$$

$$\times \sum_{\mathbf{q}} \{ W(\mathbf{q}) [2b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+ b_{-\mathbf{q}}] - \mu b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \} +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \Delta(\mathbf{q}) [a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+], \quad (7)$$

где  $W(\mathbf{q})$  — фурье-образ плотности энергии  $W(\mathbf{R})$ ,  $\varepsilon(\mathbf{k})$  — электронный спектр системы металл–сорбат,  $\mu$  — химический потенциал элементарных возбуждений.

### 3. МЕТОД УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ И ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим первую стадию взаимодействия, используя метод уравнений движения

$$\dot{c}_{l\sigma}^+ = i[H_l, c_{l\sigma}^+], \quad \dot{a}_{m\sigma}^+ = i[H_l, a_{m\sigma}^+], \quad (8)$$

где  $[\dots, \dots]$  — коммутатор. После несложных преобразований для одной спиновой подзоны получим систему уравнений

$$\ddot{c}_l^+ + \gamma \dot{c}_l^+ + \sum_n |V_{ln}|^2 c_l^+ =$$

$$= \sum_n V_{ln} \omega_{ln} \exp(-\omega_{ln} t) a_n^+, \quad (9)$$

$$\ddot{a}_m^+ + \sum_p |V_{pm}|^2 a_m^+ =$$

$$= \sum_p V_{pm} (\omega_{pm} - i\gamma) \exp(\omega_{lp} t) c_p^+, \quad (10)$$

где  $\omega_{lm} = (\varepsilon_0)_l - (\varepsilon_d)_m$  (в единицах  $\hbar$ ),  $\gamma$  — затухание моды  $c_l^+$  за счет гибридизации. Затухание  $d$ -состояний не учитывается. Уравнения (9), (10) представляют два взаимосвязанных колебательных процесса, в которых гибридизация  $V$  играет роль собственной частоты колебаний электронной плотности,  $\omega = \varepsilon_0 - \varepsilon_d$  определяет частоту вынуждающей силы, а произведение  $V\omega$  входит в выражение для амплитуды этой силы. Амплитуду внешней силы для молекул определяет электронная плотность металла, а для поверхности — электронная плотность молекулы. Уравнения (9), (10) указывают на то, что молекулы газа и поверхность металла уже на начальной стадии взаимодействия образуют новое смешанное состояние, имеющее общие электронные и колебательные моды. Значения этих мод мало отличаются от таковых в исходных системах на начальной стадии взаимодействия, но их симметрия и симметрия промежуточного состояния в целом отличаются от исходной симметрии поверхности и молекулы. Эволюция этого состояния при определенных условиях приводит к диссоциации молекул. Чтобы выяснить эти условия, решим систему уравнений (9), (10) в двухмодовом приближении, полагая, что в суммах по  $n$  и  $p$  существенными являются слагаемые с  $n = m$  и  $p = l$ .

Выбирая решение уравнения (10) в виде  $a_m^+ = \rho e^{i\omega t}$ , подставляя найденное из (10) значение  $a_m^+$  в (9) и обозначая  $V_{lm} = V$ ,  $\omega_{lm} = \omega$ , получаем

$$\ddot{c}_l^+ + \gamma \dot{c}_l^+ + V^2 \frac{V^2 + i\gamma\omega}{V^2 - \omega^2} c_l^+ = 0. \quad (11)$$

Уравнение (11) для средних значений описывает реактивное (колебательное) и релаксационное движение. По виду и содержанию уравнение (11) совпадает с феноменологическим уравнением движения для флуктуаций «параметра порядка» [12], роль которого в данном случае играет электронная плотность  $c_l^+$  молекулы. Поэтому множитель перед  $c_l^+$  в уравнении (11) представляет собой обратную восприимчивость  $\chi^{-1}$  промежуточного состояния системы. Величина  $\chi^{-1}$  соответствует частоте  $\Omega^2$  нормальных колебаний молекулы, перенормированной за счет гибридизации [12]:

$$\chi^{-1} = \Omega^2 = V^2 \frac{V^2 + i\gamma\omega}{V^2 - \omega^2}. \quad (12)$$

Выражение (12) показывает, что при  $\omega^2 \rightarrow V^2$  ( $\omega^2 < V^2$ ) происходит резонансный рост частоты колебаний, что и вызывает диссоциацию молекулы при достижении величиной  $\hbar\Omega$  энергии диссоциации  $D$ .

Приравняв  $\text{Re } \Omega$  к  $D$ , имеем  $D^2 \approx V^2 + \omega^2$ . При этом  $D_{min} \sim \sqrt{2} |\omega_{min}|$ . Следовательно, чем больше энергия Ферми  $\varepsilon_F$  и чем ближе  $\varepsilon_d$  к  $\varepsilon_F$ , тем быстрее величина  $\varepsilon_0 - \varepsilon_d$  стремится к нулю и тем меньше барьер диссоциации:  $D_{min} \rightarrow 0$  при  $\varepsilon_d \leq \varepsilon_F$ , т. е. при почти наполовину заполненной  $d$ -зоне металла.

Таким образом, величины  $V$ ,  $\omega$  и соотношения между ними определяют активность поверхности по отношению к диссоциации. Последняя происходит по механизму «жесткой» моды колебаний, которая возникает в условиях резонанса между  $\varepsilon_0 - \varepsilon_d$  и  $V$  при гибридизации электронных состояний молекулы с поверхностными  $d$ -состояниями металла.

При этом возможны следующие ситуации.

1. Резонанс при малых значениях  $V$ ,  $\omega$ , барьер диссоциации мал. В этом случае состояния молекулы гибридизируются с узкими  $d$ -зонами, уровень  $\varepsilon_0$  располагается в области  $d$ -состояний под уровнем Ферми. Если уровень  $\varepsilon_0$  не попадает под уровень Ферми, условия резонанса не выполняются.

2. Резонанс при больших значениях  $V$ ,  $\omega$ , барьер диссоциации велик. В гибридизации участвуют менее локализованные состояния металла, и уровень  $\varepsilon_0$  располагается далеко от центра  $d$ -зоны. При этом частота  $\Omega$  существенно затухает, что также затрудняет диссоциацию.

Рассмотрим теперь режимы движения электронов молекулы. Полагая  $c_l^+ = \rho e^{i\omega t}$  в (11), получаем следующие результаты.

1. При  $\gamma \ll V \ll \omega$  имеем  $\chi^{-1} \rightarrow 0$  (далеко от резонанса) и

$$c_l^+ = \rho \exp\left(\frac{iV^2 t}{\omega} + \frac{V^4 t}{\gamma\omega^2}\right). \quad (13)$$

Решение (13) уравнения (11) затухает только при  $\gamma < 0$  (отрицательное «трение»). На данном этапе поверхность является резервуаром энергии для молекулы и возбуждает ее электронные состояния. Таким образом, в начале взаимодействия, когда молекулы еще находятся на большом расстоянии от поверхности, отталкивание увеличивает энергию электронных состояний молекулы до тех пор, пока уровень  $\varepsilon_0$  не приблизится к  $\varepsilon_F$  настолько, что электронные состояния перейдут в следующий режим, когда уровень  $\varepsilon_0$  попадет под уровень Ферми и, сближаясь с  $\varepsilon_d$ , приведет систему к резонансу.

2. При  $\gamma \ll V \leq \omega$  получаем  $\chi^{-1} \rightarrow \infty$  (вблизи резонанса) и

$$c_l^+ = \rho \exp\left[-\frac{i\gamma t}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2(\omega-V)}} - Vt \sqrt{\frac{\omega}{2(\omega-V)}}\right]. \quad (14)$$

В этом случае затухание при любых  $\gamma$  определяет распад молекулы при  $\omega \rightarrow V$ .

3. При  $\gamma \ll \omega \leq V$  имеем  $\chi^{-1} \rightarrow \infty$  и

$$c_l^+ = \rho \exp\left[iVt \sqrt{\frac{\omega}{2(V-\omega)}} - \frac{\gamma t}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2(V-\omega)}}\right]. \quad (15)$$

Колебания затухают при  $\gamma > 0$ , и теперь уже поверхность забирает энергию у молекулы вплоть до ее распада при  $\omega \rightarrow V$ .

#### 4. РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ

Исследуем релаксацию электронов и образование новых химических связей. На данной стадии взаимодействия, когда уровень  $\varepsilon_0$  попадает под уровень Ферми в область  $\varepsilon_d$ , электроны сорбата образуют инверсно-населенные состояния по отношению к незаполненным  $d$ -состояниям металла. Следует отметить, что попадание под уровень Ферми может быть связано с неопределенностью  $\Delta\varepsilon$  в энергии, которая возникает вследствие того, что при электронных временах взаимодействия порядка  $10^{-14}$  с событие взаимодействия локализовано во времени с

неопределенностью  $\Delta t \sim 10^{-15}$  с. При этом величина  $\Delta \varepsilon$  имеет порядок нескольких электронвольт. Это означает, что молекулярные электроны, имеющие энергию  $\varepsilon_0 \sim \varepsilon_d$ , в силу принципа неопределенности могут находиться в поверхностной зоне металла.

Для того чтобы процесс осаждения атомов на поверхности был необратим, необходима релаксация инверсно-населенных состояний. Изменение населенности естественно приводит к появлению поляризации, которая, в свою очередь, возбуждает более медленные моды в ионной системе. Все эти процессы взаимосвязаны. В данном случае медленная мода — это динамическая концентрационная волна, формирующая область с новым ближним порядком.

Для описания этого процесса запишем уравнения движения для операторов  $b_{\mathbf{q}}^+$ ,  $b_{\mathbf{q}}$ , операторов  $d_{\mathbf{kq}}$  электронной поляризации, возникающей вследствие электронных переходов ( $d_{\mathbf{kq}} = a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k+q}}$  и  $d_{\mathbf{kq}}^+ = a_{\mathbf{k+q}}^+ a_{\mathbf{k}}$ ) и операторов  $\sigma_{\mathbf{kq}} = a_{\mathbf{k+q}}^+ a_{\mathbf{k+q}} - a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}$  инверсной заселенности:

$$\begin{aligned} \dot{b}_{\mathbf{q}}^+ &= i[H_2, b_{\mathbf{q}}^+], & \dot{d}_{\mathbf{kq}}^+ &= i[H_2, d_{\mathbf{kq}}^+], \\ \dot{\sigma}_{\mathbf{kq}}^+ &= i[H_2, \sigma_{\mathbf{kq}}^+]. \end{aligned} \quad (16)$$

После соответствующих преобразований в приближении экспоненциальной релаксации заселенности и при отсутствии затухания моды  $b_{\mathbf{q}}^+$  получим

$$\dot{b}_{\mathbf{q}}^+ = i[2C(1-C)W(\mathbf{q}) - \mu] b_{\mathbf{q}}^+ + i\Delta(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{kq}}^+, \quad (17a)$$

$$\dot{d}_{\mathbf{kq}}^+ = (i\omega_{\mathbf{kq}} - \Gamma_{\mathbf{q}}) d_{\mathbf{kq}}^+ - i\Delta(\mathbf{q}) \sigma_{\mathbf{kq}} b_{\mathbf{q}}^+, \quad (17б)$$

$$\dot{\sigma}_{\mathbf{kq}} = -\sigma_{\mathbf{kq}}^0 \exp(-t/\tau_{\sigma}), \quad (17в)$$

где  $\omega_{\mathbf{kq}} = \varepsilon_{\mathbf{k+q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$ ,  $\Gamma_{\mathbf{q}}$  — затухание поляризации за счет межэлектронного взаимодействия,  $\sigma_{\mathbf{kq}}^0$  — среднее значение населенности в начале процесса,  $\tau_{\sigma}$  — время релаксации населенности. Согласно уравнениям (17), поляризация  $d_{\mathbf{q}}$ , возбуждающая моду  $b_{\mathbf{q}}^+$ , колеблется с частотой  $\omega_{\mathbf{kq}}$  и затухает за времена  $\Gamma_{\mathbf{q}}^{-1}$ . Последнее нелинейное слагаемое в правой части уравнения (17б) определяет изменение поляризации за счет изменения населенности и образования новых химических связей.

Рассмотрим более простой случай уравнений (17). Поскольку в правой части уравнения (17a) стоит  $\sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{kq}}^+$ , можно считать, что в установившемся режиме мода  $b_{\mathbf{q}}^+$  не затухает и новая фаза при заданной величине покрытия равномерно занимает большую часть поверхности. Тогда, учитывая, что

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] = \delta_{n,m},$$

сразу получаем

$$\sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{kq}}^+ = n_{\mathbf{q}}, \quad \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{kq}} = n_{-\mathbf{q}},$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{kq}} = 0, \quad \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{kq}} d_{\mathbf{kq}}^+ = 0,$$

т. е. в этом состоянии уже нет суммарной инверсной населенности ( $n_{\mathbf{q}}$  и  $n_{-\mathbf{q}}$  — число испускаемых и поглощаемых электронов). Выделяя явно временные зависимости

$$b_{\mathbf{q}}^+ = \exp(i\omega_{\mathbf{q}} t) b_{\mathbf{q}}^+, \quad n_{\mathbf{q}} = \exp(-i\omega_{\mathbf{q}} t) n_{\mathbf{q}},$$

при условии точного резонанса

$$\omega_{\mathbf{kq}} = \omega_{\mathbf{q}} = 2C(1-C)W(\mathbf{q}) - \mu \quad (18)$$

и после суммирования по  $\mathbf{k}$  из уравнений (17) получаем

$$\begin{aligned} \dot{b}_{\mathbf{q}}^+ &= i\Delta(\mathbf{q}) n_{\mathbf{q}}^0 \exp(-i\omega_{\mathbf{q}} t - \Gamma_{\mathbf{q}} t), \\ \dot{b}_{\mathbf{q}} &= -i\Delta(\mathbf{q}) n_{-\mathbf{q}}^0 \exp(i\omega_{\mathbf{q}} t - \Gamma_{\mathbf{q}} t), \end{aligned} \quad (19)$$

где  $n_{\mathbf{q}}^0$  и  $n_{-\mathbf{q}}^0$  — число занятых и незанятых состояний в зоне металла.

Уравнения (19) показывают, что в данном случае именно донорно-акцепторное взаимодействие определяет появление новой химической связи. При этом, кроме одноэлектронных характеристик (перенесенного числа электронов и относительного расположения термов  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  и  $\varepsilon_{\mathbf{k+q}}$ ), существенными являются структурные и термодинамические характеристики, а именно, взаимодействие электронов со «связью», степень покрытия поверхности, энергия адсорбции (более точно — поведение потенциальной поверхности при волновых векторах  $\mathbf{q}$ , соответствующих данному типу ближнего порядка).

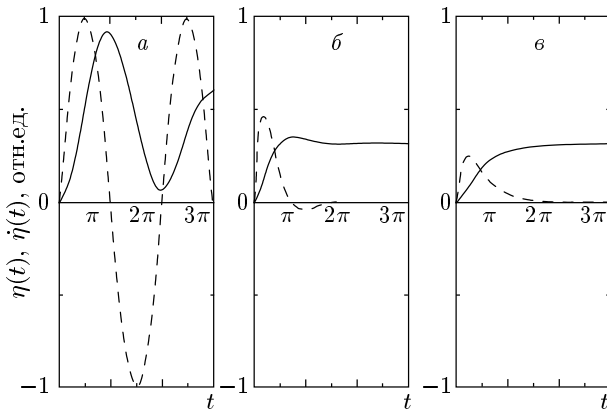
Таким образом, уравнения (17) и (19) связывают электронные, структурные и термодинамические аспекты образования новых химических связей на поверхности при адсорбции.

Решая уравнения (19) с начальными условиями

$$b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}|_{t=0} = 0,$$

для усредненных по неравновесному ансамблю величин получаем

$$\begin{aligned} \overline{b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}} &= N_{\mathbf{q}} = \frac{2\Delta(\mathbf{q}) n_{\mathbf{q}}^0 n_{-\mathbf{q}}^0}{\omega_{\mathbf{q}}^2 + \Gamma_{\mathbf{q}}^2} \times \\ &\times \exp(-\Gamma_{\mathbf{q}} t) (\text{ch } \Gamma_{\mathbf{q}} t - \cos \omega_{\mathbf{q}} t). \end{aligned} \quad (20)$$



**Рис. 1.** Кинетика образования химической связи при  $W_q \gg \Gamma_q$  (а),  $W_q \sim \Gamma_q$  (б) и  $W_q \ll \Gamma_q$  (в). Сплошные линии —  $\eta(t)$ , штриховые —  $\dot{\eta}(t)$

Условие (18) связывает разность энергий донорно-акцепторных состояний с фурье-образом плотности энергии адсорбции. При сформулированных выше условиях величина  $\omega_q = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$  слабо зависит от  $C$ . Это означает, что энергия адсорбции обратно пропорциональна степени покрытия  $L$ :

$$W_0 = \frac{W}{N} \approx \frac{\text{const} \cdot N}{L(N - L)} \propto \frac{\text{const}}{L}. \quad (21)$$

В уравнении (20) величина  $N_q$  является, по существу, выходом реакции, а  $\eta(t) = N_q(t)/N_0$  — вероятностью реакции осаждения. Величина

$$N_0 = \frac{2\Delta(\mathbf{q})n_q^0 n_{-q}^0}{\omega_q^2 + \Gamma_q^2}$$

пропорциональна произведению чисел занятых и незанятых электронных состояний зоны металла. Для  $d$ -зоны это произведение максимально при половине заполненной зоне. Значение  $N_0$  увеличивается с ростом величины  $\Delta(\mathbf{q})$ , определяющей сцепление сорбата с подложкой, и уменьшается с увеличением  $\omega_q$ . При этом величина  $\Delta(\mathbf{q})$  определяет только амплитуду  $N_0$  и не влияет на временную зависимость  $\eta(t)$ .

Обсудим кинетику образования новых химических связей:

$$\eta(t) = \exp(-\Gamma_q t) \times \{ \text{ch } \Gamma_q t - \cos [2C(1 - C)W(\mathbf{q}) - \mu] t \}. \quad (22)$$

Зависимости  $\eta(t)$  и  $\dot{\eta}(t)$ , последняя из которых определяет скорость реакции, приведены на рис. 1 для трех режимов:  $W_q \gg \Gamma_q$ ,  $W_q \sim \Gamma_q$ ,  $W_q \ll \Gamma_q$ .

Образование новой химической связи — изменение числа атомных возбуждений со временем — определяется электронными параметрами  $\Gamma_q$ ,  $\omega_q$  при выполнении условий резонанса (18). Если условие (18) не выполняется, то величина  $\eta(t)$  колеблется около нулевого значения, и связь не возникает.

Обсудим подробнее уравнение (18). Взяв производную по волновому вектору от его обеих частей, для скорости электронов, участвующих в установлении данной структуры, получим

$$V_q \sim \left. \frac{\partial W(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{q}}.$$

Для возникновения стабильной структуры, соответствующей вектору  $\mathbf{q}$ , необходимо выполнение условия

$$\left. \frac{\partial W(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{q}} = 0.$$

Следовательно,

$$V_q = 0, \quad W(\mathbf{q}) = \min W(\mathbf{k}), \quad (23)$$

и в образовании новой структуры (через взаимодействие с динамическими концентрационными возбуждениями с волновым вектором  $\mathbf{q}$ ) участвует определенная группа электронов с  $V_q = 0$  и  $\omega(\mathbf{q}) = \min \omega(\mathbf{k})$ , т.е. электроны из плоских зон с минимальной разностью энергий донорно-акцепторных состояний. Именно этому требованию удовлетворяют  $d$ -состояния в переходных металлах и их сплавах. Влияние сужения  $d$ -зоны на энергию адсорбции показано на рис. 2.

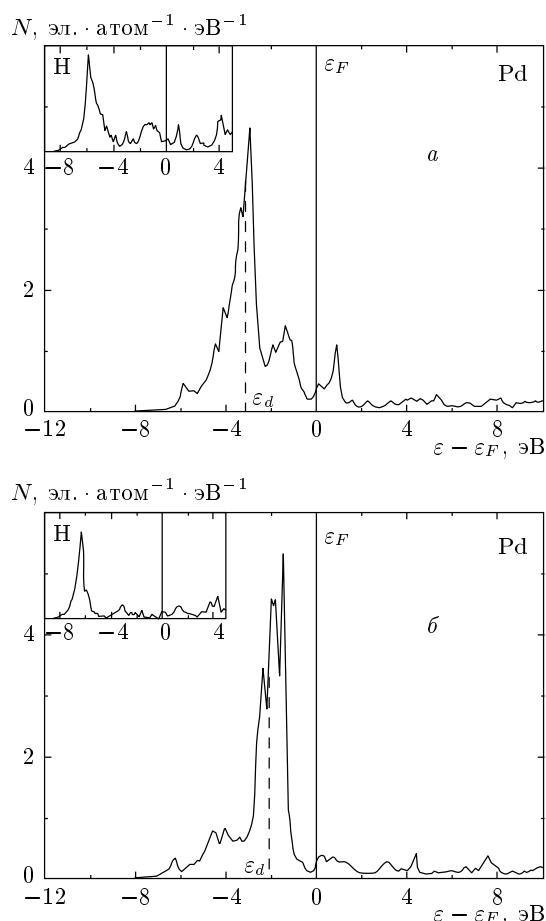
Не менее важна и величина  $\Gamma_q$ , равная обратному времени релаксации смешанного состояния. Соотношение

$$\omega_q \leq \Gamma_q \quad (24)$$

является условием образования когерентной стоячей волны (20) или условием образования нового ближнего порядка.

Таким образом, чем больше суммарная ширина термов, тем активнее устанавливается новая структура. В общем случае суммарная ширина включает, кроме уширения за счет взаимодействия, еще и собственные ширины атомных и поверхностных электронных состояний. Именно существенное затухание поверхностных  $d$ -состояний и определяет повышенную активность поверхности переходных металлов.

В случае  $W_q \gg \Gamma_q$  (рис. 1а) на начальной стадии процесса наблюдается эффект биений с периодом  $T = 2\pi/\omega_q$ . Новая структура образуется за время  $\pi/\omega_q$  и распадается за то же время вследствие



**Рис. 2.** Локальные плотности электронных состояний в поверхностном слое для PdTa(001): а) поверхность оканчивается одним монослоем палладия (энергия адсорбции  $E_{ad} = -0.16$  эВ,  $\varepsilon_d = -3.14$  эВ); б) поверхность заканчивается двумя монослоями палладия ( $E_{ad} = -0.43$  эВ,  $\varepsilon_d = -2.06$  эВ). На вставках приведены аналогичные кривые для адсорбата (водород находится в четырехкратно вырожденной позиции в центре двумерной решетки (four-fold hollow) на поверхности (001)). Расчеты выполнены полно-потенциальным линейным методом соединенных плоских волн (full-potential linearized-augmented-plane-wave method) [13]

биений в смешанном интерференционном состоянии при слабом электрон-электронном взаимодействии через динамические концентрационные возбуждения. В этом случае данное взаимодействие не может привести к когерентным выстраиваниям в ионной системе. (На больших временах, в силу требования обязательного появления новой фазы, величина  $\eta(t)$  все же выходит на насыщение.) В процессе

осаждения условие (23), видимо, не всегда выполняется точно при реализации условия (18). Это может иметь место при больших частотах  $\omega_q$ , т. е. для широких зон, где скоростью  $V_q = 0$  может обладать малое число электронов. В этом случае, видимо, возможны доплеровское уширение линий и изменение условий резонанса. Указанный режим  $W_q \gg \Gamma_q$  наиболее благоприятен для каталитической активности поверхности, так как связь атомов газа с поверхностью кратковременна. При осаждении, например, атомов кислорода условие  $W_q \gg \Gamma_q$  не будет позволять поверхности окисляться со всеми вытекающими отсюда следствиями.

Ситуация меняется при  $W_q \sim \Gamma_q$  (рис. 1б). Биений в этом случае нет. Величина  $\eta(t)$ , достигнув максимума, начинает убывать, но усиление взаимодействия и сужение зоны компенсируют это убывание, приводя величину  $\eta(t)$  к насыщению при  $t = 2\pi/\omega_q$ . При этом функция  $\dot{\eta}(t)$  имеет в этой точке минимум. Вследствие такой компенсации увеличивается расстояние между атомами металла и ослабевает связь между ними.

И, наконец, условие  $W_q \ll \Gamma_q$  (рис. 1в) оказывается наиболее благоприятным для образования новой химической связи.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ показывает, что на первой стадии адсорбции затухание электронных состояний не играет решающей роли, а диссоциация молекул происходит вследствие резкого увеличения колебательной моды молекул в смешанном состоянии, обусловленного резонансом между частотой собственных колебаний, роль которых играет энергия гибридизации, и частотой вынуждающей силы, равной частоте перехода между молекулярными и  $d$ -состояниями поверхности. Эти две величины и положение уровня Ферми определяют барьер диссоциации. В отсутствие резонанса диссоциация не происходит, а сами молекулы могут осаждаться на поверхность. На второй стадии при образовании новой химической связи затухание электронных состояний играет одну из основных ролей, определяя возможность образования этих связей. Фактически электрон-электронное взаимодействие через бозоны, которыми являются сами новые связи (пары атомов) в условиях резонанса (19), (23), (24), фиксирующих условия образования структуры, и есть физический механизм адсорбции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 04-02-17221, 04-02-39009-ГФЕН2004\_а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. J. Kroes, A. Gross, E. J. Baerends et al., *Acc. Chem. Res.* **35**, 193 (2002).
2. B. Hammer and J. K. Norskov, *Surf. Sci.* **343**, 211 (1995).
3. Li Wei-Xue, C. Stampfl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **65**, 075407 (2002).
4. J. Greeley, J. K. Norskov, and M. Mavrikakis, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **53**, 319 (2002).
5. C. Stampfl, M. V. Granduglia-Pirovano, K. Reuter, and M. Scheffler, *Surf. Sci.* **500**, 368 (2002).
6. С. Ф. Борисов, Н. Ф. Балахонов, В. А. Губанов, *Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел*, Наука, Москва (1988).
7. В. П. Верещагин, М. П. Кащенко, *ТМФ* **42**, 133 (1980).
8. А. В. Ведяев, В. Е. Егорушкин, Н. В. Мельникова, *ТМФ* **71**, 259 (1988).
9. В. Е. Егорушкин, Н. В. Мельникова, *ЖЭТФ* **103**, 189 (1993).
10. В. Е. Егорушкин, Н. В. Мельникова, *ЖЭТФ* **103**, 214 (1993).
11. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах*, Наука, Москва (1977).
12. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
13. P. Vlaha, K. Schwarz, G. K. M. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k*, Vienna University of Technology, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2.