

氢原子在金属表面的吸附理论

冯 伟 国 孙 鑫

(复旦大学物理系)

吴 家 玮

(美国加利福尼亚州立大学旧金山分校)

1987 年 10 月 17 日收到

本文在相关基函数理论框架下,利用巨分子模型,建立了氢原子在简单金属表面的吸附理论模型.通过对吸附平衡位置参量的变分数值计算,我们得到了关于氢原子在金属 Al($r_s = 2.07$), Mg($r_s = 2.66$), Li($r_s = 3.28$) 和 Na($r_s = 3.99$) 表面上的吸附能,吸附体系的电子密度以及平衡位置.对于传统的密度泛函方法得到的结果,本文作了比较.

一、引 言

实验上对氢在金属表面上吸附的研究已有相当出色的结果^[1]. 理论上由第一性原理来研究吸附问题的方法主要是密度泛函方法^[2]. 对于多电子原子的吸附,密度泛函理论处理其电子间的关联问题时有着一定的物理意义.但对于单电子原子(例如氢原子),仍然把单电子体系视为关联体系的处理是不恰当的.因为单电子自身不存在关联.

本文作者在工作^{[3]-[6]}中发展了金属表面的相关基函数理论,得到了描述金属表面这样一个多体电子体系的波函数,倘如将表面看作一个“巨原子”,再将基态的氢原子引入表面构成吸附体系,那么我们可以用巨分子模型来描述它们.

假定基态的孤立的金属表面体系和氢原子分别由

$$\Phi_M \equiv \Phi_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1)$$

和

$$\phi_a(\mathbf{r}) \equiv \phi_{1s}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

描述. 其对应的能量分别为 E_M 和 E_a . 对于凝胶模型 (jellium model), E_M 为

$$E_M = \langle \Phi_M | H_M | \Phi_M \rangle / \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle, \quad (3a)$$

$$H_M = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{R} \frac{e^2 n_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \\ + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \frac{e^2 n_+(\mathbf{R}) n_+(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}. \quad (3b)$$

现在将氢原子引入半无限大的金属表面(如图 1 所示), 吸附位置为 $\mathbf{R}_s \equiv z, \mathbf{k}$, 那么我们构成了 $N+1$ 个电子的吸附体系.

1 吸附体系波函数及模

利用巨分子模型, 可以构造反对称化的吸附体系的波函数为

$$\begin{aligned}\Psi &\equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) \\ &\equiv \sum_{l=1}^{N+1} (-1)^{l-1} \Phi_M(N+1|l) \phi_a(\mathbf{r}_l),\end{aligned}\quad (4)$$

其中

$$\Phi_M(N+1|l) \equiv \Phi_M(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l-1}, \mathbf{r}_{l+1}, \dots, \mathbf{r}_{N+1}). \quad (5)$$

由(4)式定义的波函数并不简单归一, 按定义, 其模为

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int d^{N+1}\mathbf{r} \sum_{i,j}^{N+1} (-1)^{i+j} \Phi_M^*(N+1|i) \Phi_M(N+1|j) \phi_a(i) \phi_a(j). \quad (6)$$

这里

$$\phi_a(i) \equiv \phi_a(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p|). \quad (7)$$

通过直接的数学运算, 得到

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \Psi \rangle &= (N+1) \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle - N(N+1) \int d^{N+1}\mathbf{r} \Phi_M(N+1|1) \\ &\quad \times \Phi_M(N+1|2) \phi_a(1) \phi_a(2).\end{aligned}\quad (8)$$

定义

$$A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv N \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{N+1} \Phi_M(N+1|1) \Phi_M(N+1|2) / \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle, \quad (9)$$

可以将(8)式简化为

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = (N+1) \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle \left[1 - \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \quad (10)$$

仅当 $\mathbf{R}_p$ 远离表面时, 方才有

$$\langle \Psi | \Psi \rangle \rightarrow (N+1) \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle. \quad (11)$$

函数 $A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 有其特有的性质, 当 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 相等的, A 退化为孤立金属表面的电子密度分布,

$$A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = P_M(\mathbf{r}_1). \quad (12)$$

2 吸附体系哈密顿量

根据图 1, 易写出吸附体系的哈密顿量为

$$\begin{aligned}H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N+1} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N+1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\quad - \sum_{i=1}^{N+1} \int d\mathbf{R} \frac{e^2 n_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^{N+1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \frac{e^2 n_+(\mathbf{R}) n_+(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \\ &\quad + \int d\mathbf{R} \frac{e^2 n_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_p|}.\end{aligned}\quad (13)$$

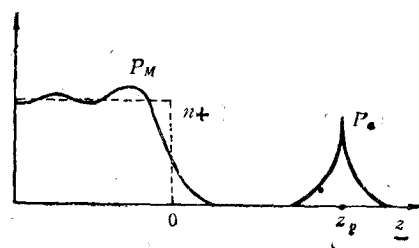


图 1

将上式分离出属于吸附原子的第 l 个电子的哈密

顿量和剩余的属于金属的 N 个电子体系的哈密顿量, 可以将(13)式化为

$$H = H_M(l) + H_a(l) + H'(l), \quad (14)$$

式中

$$H_M(l) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i \neq l}^{N+1} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq l}^{N+1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} - \sum_{i \neq l}^{N+1} \int d\mathbf{R} \frac{e^2 n_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \frac{e^2 n_+(\mathbf{R}) n_+(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \quad (15)$$

$$H_a(l) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_l^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_p|}, \quad (16)$$

而 $H'(l)$ 为吸附作用哈密顿量

$$H'(l) = \sum_{i \neq l}^{N+1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} - \int d\mathbf{R} \frac{e^2 n_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_l|} - \sum_{i \neq l}^{N+1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p|} + \int d\mathbf{R} \frac{e^2 n_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_p|}. \quad (17)$$

利用(4)式给出的波函数和(14)式给出的哈密顿量,可以计算吸附体系的电荷分布、能量,以及原子吸附平衡时的位置。

二、吸附体系的电子密度分布

根据电子密度分布的定义,对 $N+1$ 个电子的吸附体系,有

$$P(\mathbf{r}_1) = (N+1) \int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N+1} / \int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N+1} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} &= (N+1) [\langle \Phi_M | \Phi_M \rangle |\phi_a(1)|^2 + N \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N+1} |\Phi_M(N+1|2)|^2 |\phi_a(2)|^2 \\ &\quad - 2N \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N+1} \Phi_M(N+1|1) \Phi_M(N+1|2) \phi_a(1) \phi_a(2) \\ &\quad - N(N-1) \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{N+1} \Phi_M(N+1|2) \Phi_M(N+1|3) \phi_a(2) \phi_a(3)] / \\ &\quad \langle \Psi | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

定义

$$P_a(1) \equiv |\phi_a(1)|^2, \quad (20)$$

$$B(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \equiv N(N-1) \int d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_{N+1} \Phi_M(N+1|2) \Phi_M(N+1|3) / \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle, \quad (21)$$

则有

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1) &= \left[P_a(1) + P_M(\mathbf{r}_1) - 2\phi_a(1) \int d\mathbf{r}_2 \phi_a(2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right. \\ &\quad \left. - \iint d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi_a(2) \phi_a(3) B(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \right] / \left[1 - \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

易证由(22)式决定的密度分布满足

$$\int P(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N+1. \quad (23)$$

但是仅当吸附原子离表面足够远时,方有

$$P(\mathbf{r}_1) \rightarrow P_a(1) + P_M(\mathbf{r}_1). \quad (24)$$

与 A 函数类似, 对于 $B(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ 亦有性质

$$\begin{aligned} B(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= P_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &\equiv P_M(\mathbf{r}_1)P_M(\mathbf{r}_2)g_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (25)$$

式中 $P_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 和 $g_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 即为二粒子密度分布和关联函数。

三、体系的能量变化

吸附体系的能量期待值为

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (26)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi | \sum_{l=1}^{N+1} (-1)^{l-1} [H_M(l) + H_a(l) + H'(l)] \phi_a(l) \Phi_M(N+1|l) \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= E_M + E_a + E'. \end{aligned} \quad (27)$$

于是能量变化值为

$$\Delta E \equiv E' = (N+1) \langle \Psi | H'(1) \phi_a(1) \Phi_M(N+1|1) \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle. \quad (28)$$

将(17)式代入上式, 通过复杂冗长的直接数学计算, 可以得到

$$\begin{aligned} \Delta E = e^2 \left\{ \int d\mathbf{r}_1 f_M(\mathbf{r}_1) \left[\int d\mathbf{r}_2 P_a(\mathbf{r}_2) / r_{12} - \frac{1}{r_{1p}} \right] \right. \\ - \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1p}} \right] \\ - \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi_a(2) \phi_a(3) B(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1p}} \right] \\ + \left. \left[\iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi_a(2) \phi_a(3) n_+(\mathbf{r}_1) \left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1p}} \right] A(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \right] \right\} / \\ \left[1 - \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right], \end{aligned} \quad (29)$$

其中 f_M 为孤立的金属表面的净电荷密度, 定义为

$$f_M(\mathbf{r}_1) \equiv P_M(\mathbf{r}_1) - n_+(\mathbf{r}_1). \quad (30)$$

四、局域化近似

在密度分布(22)式和能量变化值(29)式中均含有两个由积分定义的函数 $A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 和 $B(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. 直接由定义来计算它们是困难的. 幸运的是在我们处理的物理对象所具有的特别的性质使得问题可以得到简化.

对于我们处理的氢原子在金属表面的吸附体系, 氢原子波函数被束缚在表面附近,

$$\phi_a(i) \equiv \phi_{1s}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p|) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_{ip}/a_0}. \quad (31)$$

由于 ϕ_a 局域在 $\mathbf{R}_p$ 附近, 使得任意相对于 ϕ_a 为缓变的函数 $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 构成的积分

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (32)$$

中的主要贡献来自于 $\mathbf{r}_1$ 与 $\mathbf{r}_2$ 重叠的部分。所以对表面吸附体系, 关于 $A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的积分可以作如下近似:

$$\begin{aligned} & \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) [A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) + \delta A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \\ &\approx \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(1) \phi_a(2) P_M(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (33)$$

同样

$$\begin{aligned} & \iint d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \phi_a(2) \phi_a(3) B(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \\ &\approx \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(2) \phi_a(3) B(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2) \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a(2) \phi_a(3) P_M(\mathbf{r}_1) P_M(\mathbf{r}_2) g_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (34)$$

利用上述近似关系, 可将密度分布近似为

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1) &= P_M(\mathbf{r}_1) + P_a(1) + \left\{ [P_a(1)AS - \phi_a(1)S] \right. \\ &\quad \left. - P_M(\mathbf{r}_1)A \left[\phi_a(1) + \int d\mathbf{r}_2 \phi_a(2) P_M(\mathbf{r}_2) h_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \right\} / [1 - AS], \end{aligned} \quad (35)$$

式中

$$h_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1, \quad (36)$$

$$A = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{1s}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_p|) = 8\sqrt{\pi a_0^3}, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} S &= \int d\mathbf{r}_1 P_M(\mathbf{r}_1) \phi_{1s}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_p|) \\ &= 2\sqrt{\frac{\pi}{a_0}} \int_{-\infty}^{\infty} P_M(z_1) dz_1 [a_0 + |z_1 - z_p|] e^{-\frac{|z_1 - z_p|}{a_0}}. \end{aligned} \quad (38)$$

可以验证, $P(\mathbf{r}_1)$ 的近似式(35)仍然满足归一条件(23)式。

至于能量变化值则可近似为

$$\begin{aligned} \Delta E &= e^2 \left\{ \int f_M(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \left(\int d\mathbf{r}_2 P_a(2) / r_{12} - 1/r_{1p} \right) \right. \\ &\quad - \int P_M(\mathbf{r}_1) \phi_a(1) d\mathbf{r}_1 \left(\int d\mathbf{r}_2 \phi_a(2) / r_{12} - A/r_{1p} \right) \\ &\quad - A \int f_M(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \phi_a(2) P_M(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 (1/r_{12} - 1/r_{1p}) \\ &\quad \left. - A \int P_M(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \phi_a(2) P_M(\mathbf{r}_2) h_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (1/r_{12} - 1/r_{1p}) \right\} / \\ &\quad (1 - AS). \end{aligned} \quad (39)$$

对于金属表面, $P_n(\mathbf{r}_1)$ 仅为 z_1 的函数, 而 $h_M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 为 z_1, z_2 , 和 R_{12} 的函数, 所以进一步的数学推导可得

$$\Delta E = (E'_1 + E'_2 + E'_3 + E'_4)/(1 - AS), \quad (40)$$

其中

$$E'_1 = \frac{e^2 k_F^3 a_0^2}{3\pi} \left\{ \left(1 + \frac{d}{2a_0}\right) e^{-2d/a_0} \theta(d) + \left[2 - \left(1 - \frac{d}{a_0}\right) e^{2d/a_0}\right] \theta(-d) \right\}, \quad (41)$$

这里 d 为吸附原子离表面(吉布斯面)的距离,

$$E'_2 = e^2 \pi a_0 \int_0^\infty [P_M(z_p + z) + P_M(z_p - z)] \left(\frac{17}{2} + 3 \frac{z}{a_0}\right) e^{-2z/a_0} dz, \quad (42)$$

$$E'_3 = \frac{32}{3} k_F a_0 e^2 \int_0^\infty dz P_M(z) [a_0 + |z - z_p|] e^{-\frac{|z - z_p|}{a_0}} [\mathcal{F}(z) - \mathcal{F}(z_p)], \quad (43)$$

这里

$$\mathcal{F}(z) = \frac{3\pi^2}{k_F} \int_{-\infty}^\infty dz' f_M(z) |z - z'|, \quad (44)$$

以及

$$E'_4 \equiv E'_{41} + E'_{42},$$

$$E'_{41} = -16\pi k_F a_0 e^2 \int_{-\infty}^\infty dz P_M(z) \mathcal{B}(z) [a_0 + |z - z_p|] e^{-\frac{|z - z_p|}{a_0}}, \quad (45)$$

$$\mathcal{B}(z) = \frac{2\pi}{k_F} \int_{-\infty}^\infty P_M(z') dz' \int_0^\infty h_M(z, z', R') \frac{R' dR'}{\sqrt{(z - z')^2 + R'^2}}, \quad (46)$$

$$E'_{42} = \frac{4\pi^2 e^2}{k_F^4} \iint dz_1 dz_2 P_M(z_1) P_M(z_2) \int dk \mathcal{H}(z_1, z_2, k) \varphi_k(|z_{2p}|) e^{-k|z_{1p}|}, \quad (47)$$

式中

$$\varphi_k(|z_{2p}|) = \frac{8k_F^2}{a_0} (1 + |z|k') e^{-|z|k'/k'^3}, \quad k' = \sqrt{k^2 + 1/a_0^2}, \quad (48)$$

$$\mathcal{H}(z_1, z_2, k) = k_F^2 \int_0^\infty R dR J_0(kR) h_M(z_1, z_2, R). \quad (49)$$

到此为止, 我们得到了可付诸数值计算的全部表式, 假定金属表面密度分布 $P_M(z)$ 和关联函数 $g_M(z_1, z_2, R)$ 已获得, 那么通过计算能量对于吸附位置的变分, 最后可以得到吸附平衡位置为 $d_{\min}$ 处的吸附能(原子束缚能的负值) $E'_{\min}$, 以及与此对应的吸附体系的电子密度分布.

五、数值结果

在文献[3]中, 我们已获得了金属表面的单电子密度分布 $P_M(z)$, 对于二粒子关联函数, 文献[6]表明, 非均匀的关联函数可作如下近似:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \exp\{K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\}, \quad (50)$$

$$\approx g_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \exp\{K_{\text{Bulk}}(r_{12})\}. \quad (51)$$

这个近似既反映了体系的非均匀行为又给出了库仑作用的振幅因子, 式中 g_{HF} 和 K_{Bulk} 已

在文献[4]和[7]中获得。

对于实在的金属,电子密度 r_s 在 2 至 6 之间。我们在本文的理论模型框架下,利用文中给出的(40)式,通过对简单金属 Al($r_s = 2.07$), Mg($r_s = 2.66$), Li($r_s = 3.28$) 和 Na($r_s = 3.99$) 的具体数值计算,得到了如图 2 所示的吸附能 $\Delta E \equiv E'$ 随吸附距离 d 的理论变化曲线。由能量变分原理,得到了吸附平衡位置的最佳值 $d_{\min}$,从而确定了与此相对应的吸附体系的吸附能的理论值。我们的计算结果 $d_{\min}$ 和 ΔE 分别列于表 1 中。

氢原子在吸附平衡位置 $d_{\min}$ 处(即在能量曲线的井底端)的振动激发能 $\hbar\omega$ 是表征该点附近的相互作用曲线曲率的重要物理量,它可以与实验值直接比较。由简谐振动近似,我们通过数值计算,得到了吸附原子的振动能,数值结果亦列于表 1 中。

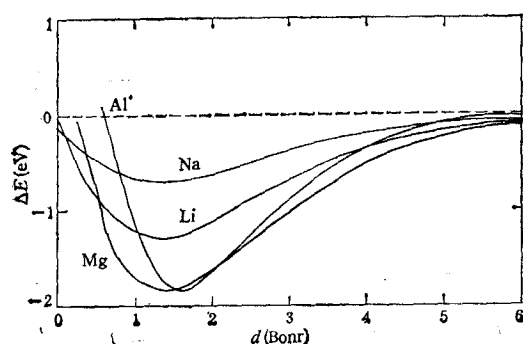


图 2

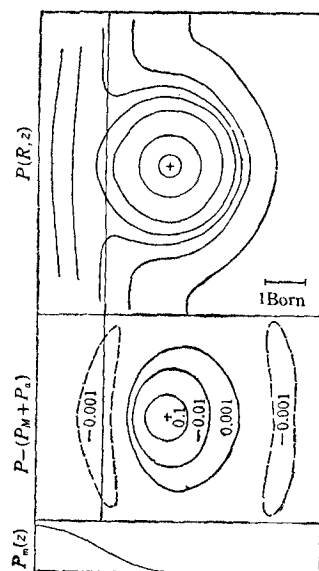


图 3

表 1 氢原子-金属表面吸附体系的吸附能,吸附平衡位置和振动频率

金 属	r_s	晶 面	$d_{\min}(\text{Bohr})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\hbar\omega(\text{meV})$
Al	2.07	(111)	1.6	-1.85	207
Mg	2.66	(0001)	1.4	-1.84	138
Li	3.28	(110)	1.3	-1.32	145
Na	3.99	(110)	1.1	-0.65	72

在图 3 中,我们给出了氢原子在 Al($r_s = 2.07$)(111) 晶面上吸附的电荷密度分布图,图 3 中上图为总电子密度,图中描出了在任意与表面垂直的平面上的等密度线,原子核由符号“+”表示;中图是诱导电荷的等密度线,虚线表示负电荷密度,密度分布采用的单位是原子单位;下图是孤立金属表面的电子密度,由文献[3]给出。

为了与其它一些有代表性的理论计算作一对照,我们将不同的理论模型对氢原子在 Al(111) 表面上的数值结果列在表 2 中作一比较。

从我们的数值计算结果,得到如下结论:

1. 对于凝胶模型的金属表面,吸附平衡位置和氢原子束缚能随着金属密度 $n_b(r_s)$ 降低(r_s 变大)而单调下降。这种强烈的依赖性来源于相互作用体系表面与氢原子的动力学

表 2 $H/A_1(r_s = 2.07)^c$

理 论 模 型	$d_{\min}(\text{Bohr})$	B.E.(eV)	$\hbar\omega(\text{meV})$
Gunnarsson, Hjelmberg 和 Lundqvist ^[8]	—	1.4	—
Lang 和 Williams ^[2]	1.1	1.5	—
Wang 和 Wienberg ^[1]	1.2	2.1	165
Hjelmberg ^[9]	2.9 ^a , 2.0 ^b	1.9	300 ^a , 150 ^b
本文结果	1.6	1.85	207

^a 为顶位吸附; ^b 为桥位吸附; ^c 为 $A_1(111)$ 晶面。

排斥。

2. 对于电子密度 $r_s > 4$ 的金属表面, 如 $K(r_s = 4.96)$, $Rb(r_s = 5.23)$ 等, 在 $d > 0$ 的表面外部没有得到吸附能量极小值。这说明这些金属能吸附住氢原子。此结论与文献[1]与[9]一致。

本文在相关基理论框架下, 提出了由金属表面的密度分布和关联函数来研究氢原子在金属表面上吸附的新的理论计算方法。初步结果与其他一些理论模型数值结果相接近。这说明巨分子模型对于表面吸附问题的研究是可以接受的, 此外局域化近似带来的误差并不大。由于本文方法正确地处理了吸附体系的关联问题, 一并给出了吸附体系波函数, 电荷密度, 吸附能和振动能, 因而理论体系是独立和自洽的, 数值结果是可靠的。因为理论本身未引进调节参量和任何其他理论给出的间接结果。

就作者所知, 关于氢在简单金属上的吸附还未见实验报道。我们期待这方面的实验的出现来检验本文的模型。

由于真实的晶体是有晶格影响存在的, 我们将用赝势微扰方法来对现有的理论作修正, 并希望从本文的模型出发去探讨催化机理。

本工作得到了美国新中国教育基金会的资助, 旧金山州立大学的计算机中心以及物理系对本工作的计算提供了方便, 作者对此表示衷心感谢。

- 1 S. W. Wang and W. H. Weinberg, *Sur. Sci.*, **77**(1978), 14.
- 2 N. D. Lang and A. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 531; *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 616.
- 3 X. Sun *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 5599.
- 4 冯伟国, 孙 鑫, 物理学报, **33**(1984), 1719.
- 5 冯伟国, 孙 鑫, 复旦学报(自然科学版), **24**(1985), 165.
- 6 冯伟国, 孙 鑫, 物理学报, **34**(1985), 866.
- 7 冯伟国, 孙 鑫, 物理学报, **35**(1986), 598.
- 8 O. Gunnarsson, H. Hjelmberg and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 29.
- 9 H. Hjelmberg, *Surf. Sci.*, **81**(1979), 539.

THEORY OF HYDROGEN CHEMISORPTION ON METAL SURFACES

FENG WEI-GUO SUN XIN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

CHIA-WEI WOO

(San Francisco State University, San Francisco, California, USA)

ABSTRACT

Based on the theory of correlated-basis-functions, and with the "big molecular" model, we have presented a new theory of hydrogen chemisorption on metal surfaces. Through the variational numerical calculation with respect to the parameter of position of adatom, we obtained chemisorption energies, electron densities, and equilibrium distances for the hydrogen chemisorption on metals Al ($r_s=2.07$), Mg ($r_s=2.66$), Li ($r_s=3.28$) and Na ($r_s=3.99$). We also made a comparison with some other representative theories.