

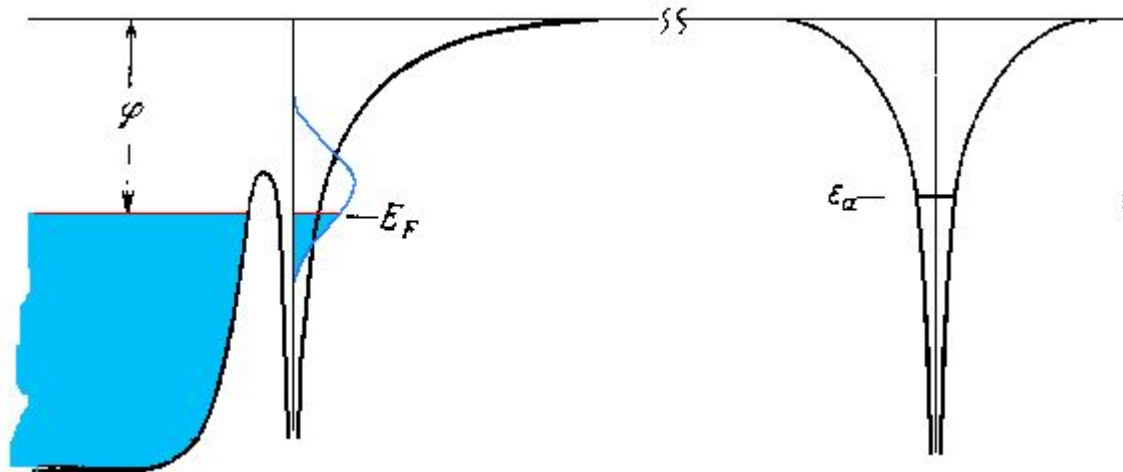
4.4. Электронное состояние адатома

Первая квантово-механическая модель



Модель Герни

- Конечное время жизни электрона на адатоме приводит к расширению энергетического уровня.
- В дальнейшем учтена возможность его смещения



Модель позволяет на качественном уровне объяснить некоторые из экспериментальных фактов.

Ньюнс



Использовал гамильтониан Андерсена.

Метод вторичного квантования

В качестве переменных используются не координаты, а числа заполненных состояний

Указывается, какие одночастичные уровни заняты и сколько частиц находится на каждом из этих уровней

Функции, служащие базисом в разложении многочастичных волновых функций, представляются в виде

$|n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots, n_{N'} \dots\rangle$  Вектор состояния многоэлектронной системы

n_k – число частиц на уровне с номером k , которому соответствует волновая функция ψ_k

Метод особенно удобен в случае систем с переменным числом частиц

Если число частиц фиксировано и равно N  $\sum_i n_i = N$

n_k равно 0 или 1.

В случае фермионов



n_k равно 0 или 1.

Для определения вектора состояния достаточно указать значения импульса k занятых уровней



$|\dots, k, \dots\rangle$.

Гамильтониан через операторы, способные действовать на векторы состояний

Вводят операторы



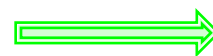
c_k -- оператор уничтожения

c_k^+ -- эрмитово сопряженный

-- оператор рождения

Воздействие оператора уничтожения приводит к исчезновению электрона, находившегося в состоянии k .

Состояние, в котором отсутствует ψ_k



$|\dots, k, \dots\rangle$

Оператор уничтожения можно определить следующим образом

$$c_k |\dots, k, \dots\rangle = (-1)^m |\dots, k, \dots\rangle \quad m - \text{число уровней, предшествующих уровню } k$$

Воздействие оператора уничтожения приводит к удалению электрона из состояния с импульсом k .

Воздействие оператора уничтожения приводит к удалению электрона из состояния с импульсом k .

Воздействие оператора на вектор состояния, в котором уже отсутствует это состояние, дает значение, равное нулю

$$c_k | \dots, k, \dots \rangle = 0$$

Аналогично, для оператора рождения

$$c_k^+ | \dots, k, \dots \rangle = (-1)^m | \dots, k, \dots \rangle \quad c_k^+ | \dots, k, \dots \rangle = 0$$

Кинетическая и потенциальная энергии, входящие в гамильтониан.

В координатном представлении

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$$



$$\hat{V} = \sum v(r_i)$$



$$\hat{V} = \sum_{i,j} v(r_i, r_j)$$



В методе вторичного квантования

$$\hat{T} = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k$$

$$\hat{V} = \sum_{k_1, k_2} \langle k_1 | v | k_2 \rangle c_{k_1}^+ c_{k_2}$$

$$\hat{V} = \sum_{k_1, k_2} \langle k_1 k_2 | v | k_1' k_2' \rangle c_{k_1}^+ c_{k_2}^+ c_{k_1'} c_{k_2'}$$

Ада́том представляется в виде потенциальной ямы, содержащей единственное состояние.

Модель резонансного уровня

Ада́том представляется в виде потенциальной ямы, содержащей единственное состояние.

Базисный набор волновых функций

Атомное состояние $|a\rangle$, собственные состояния электронов металла $|k\rangle$

Собственные значения энергий

Атома удаленного на бесконечность - ϵ_a
Металла - ϵ_k

Гамильтониан Андерсена

$$\mathbb{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_a c_{a\sigma}^+ c_{a\sigma} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum_{k\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ c_{a\sigma} + V_{ka}^* c_{a\sigma}^+ c_{k\sigma})$$

Первый

Твердое тело без атома

σ - спин

Второй и третий

Идеализированный атомом, имеющий одно невырожденное состояние ϵ_a

$$\varepsilon_a = -I (E_{vac} = 0) \rightarrow -13.6 \text{ эВ}$$

$$\mathbb{H} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_a c_{a\sigma}^+ c_{a\sigma} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum_{k\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ c_{a\sigma} + V_{ka}^* c_{a\sigma}^+ c_{k\sigma})$$

U - корреляционная энергия



Характеризует кулоновское отталкивание между двумя электронами, находящимися на адатоме. Локализация второго электрона на атоме возможна только на уровне с энергией $\varepsilon_a + U$.

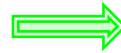
Адсорбция водорода на металле

$$\varepsilon_a = -I (E_{vac} = 0) \rightarrow -13.6 \text{ эВ}$$



Ниже уровня Ферми, должен быть полностью заполнен

Два электрона с противоположными направлениями спина



Отрицательный заряд на адатоме, увеличение работы выхода

Эксперимент



ϕ при адсорбции водорода
~ не изменяется



Нет дополнительного заряда на адатоме

Причина



Необходимо учитывать электрон-электронное взаимодействие

Если заполнить оба состояния, то энергия второго электрона $\varepsilon_a + U$.



Водород: $\varepsilon_a + U \approx -A$,
 $A = 0.7 \text{ эВ}$ - энергия сродства

Описывает гибридизацию орбиталей подложки и атома

$$\mathbb{H} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_a c_{a\sigma}^+ c_{a\sigma} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum_{k\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ c_{a\sigma} + V_{ka}^* c_{a\sigma}^+ c_{k\sigma})$$

Нет членов, пропорциональных $(n_{a\downarrow})^2$ или $(n_{a\uparrow})^2$



Два электрона с одним значением спина не могут занимать одно и тоже состояние

Четвертый



Описывает гибридизацию орбиталей подложки и атома

$$V_{ak} = \int \psi_a^*(r) H \psi_k(r) d\tau$$

H – самосогласованный гамильтониан для системы после адсорбции атома

Метод функции Грина

Требуется решить



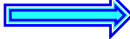
$$(-\nabla^2 - E)\psi(r) = f(r)$$

Функция Грина – решение уравнения, где вместо правой части стоит функция источника




$$(-\nabla^2 - E)G(r, r') = \delta(r - r')$$

- Дифференциальное уравнение сводится к интегральному

Если известны  Функция Грина $G(r, r')$:
 Решение более простого уравнения

$$\psi(r) = A\phi(r) + \int G(r, r') f(r') dr'$$

 $(-\nabla^2 - E)\phi(r) = 0$
 $(-\nabla^2 - E)\psi(r) = f(r)$

$$(-\nabla^2 - E)G(r, r') = \delta(r - r')$$

$$A(-\nabla^2 - E)\phi(r) + \int (-\nabla^2 - E)G(r, r') f(r') d\tau = 0 + \int f(r') \delta(r - r') d\tau = f(r)$$

Преимущества 

- Дифференциальное уравнение сводится к интегральному
- Решить уравнение с правой частью равной 0 существенно проще
- Не требуется дополнительных условий – они использованы при вычислениях $\phi(r)$ и $G(r, r')$.

Функция Грина для свободных электронов

$$(-\nabla^2 - E)\varphi(r) = 0$$

$$(-\nabla^2 - E)G(r, r') = \delta(r - r')$$

$$G(r, r') = \sum_m a_m \varphi_m \quad \Longrightarrow \quad (-\nabla^2 - E)G(r, r') = \sum_m a_m (\varepsilon_m - E) \varphi_m$$

$$\varphi_n^* \mid \sum_m a_m (\varepsilon_m - E) \varphi_m = \delta(r - r') \quad \Longrightarrow \quad a_n = \frac{\varphi_n^*(r')}{(\varepsilon_n - E)}$$

$$G(r, r') = \sum_m \frac{\varphi_m^*(r') \varphi_m(r)}{(\varepsilon_m - E)}$$

Функция Грина для свободных электронов

$$\varphi_k(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikr}$$

Собственная энергия



$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} k^2$$

Обозначение



$$E = \frac{1}{2} \lambda^2$$

$$G(r, r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{ik(r-r')}}{k^2 - \lambda^2} d^3k$$



$$G(r, r') = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\lambda(r-r')}}{|r - r'|}$$

Формально введена α , которая в дальнейшем должна быть устремлена к 0

Плотность состояний, локализованных на орбиталях адатома



$$\rho(\varepsilon) = \sum_m |\langle m | a \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_m)$$

$$(E - \hat{H} - i\alpha) \hat{G} = 1$$

Формально введена α , которая в дальнейшем должна быть устремлена к 0

Умножая слева и справа на вектор собственного состояния $|m\rangle$

$$\langle m | G(E - H - i\alpha) | m \rangle = \langle m | G(\varepsilon - \varepsilon_m - i\alpha) | m \rangle = (\varepsilon - \varepsilon_m - i\alpha) \langle m | G | m \rangle = \langle m | m \rangle = 1$$

$$G_{mm} = \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_m - i\alpha)} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(\varepsilon - \varepsilon_m)^2 + \alpha^2} + \frac{i\alpha}{(\varepsilon - \varepsilon_m)^2 + \alpha^2}$$

Полезный прием



$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \delta(x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{x^2 + \alpha^2}$$

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon_m) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{mm}$$

$$\rho(\varepsilon) = \sum_m |\langle a | m \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) = \sum_m \langle a | m \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) \langle m | a \rangle = \sum_m \langle a | m \rangle \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{mm} \langle m | a \rangle =$$

$$= \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_m \langle a | m \rangle \langle m | G | m \rangle \langle m | a \rangle = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_m \langle a | G | a \rangle = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa}$$



$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa}$$

I – единичная матрица

В матричном представлении

$$(E - H - i\alpha)G = I$$

I – единичная матрица

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_a - E - i\alpha & V_{ak_1} & V_{ak_2} & V_{ak_3} & \boxtimes \\ V_{k_1a} & \varepsilon_{k_1} - E - i\alpha & 0 & 0 & \boxtimes \\ V_{k_2a} & 0 & \varepsilon_{k_2} - E - i\alpha & 0 & \boxtimes \end{vmatrix} \begin{vmatrix} G_{aa} & G_{ak_1} & G_{ak_2} & \boxtimes \\ G_{k_1a} & G_{k_1k_1} & G_{k_1k_2} & \boxtimes \\ G_{k_2a} & G_{k_2k_1} & G_{k_2k_2} & \boxtimes \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \boxtimes \\ 0 & 1 & 0 & \boxtimes \\ 0 & 0 & 1 & \boxtimes \end{vmatrix}$$

Используем первый столбец матрицы G

$$(\varepsilon_a - E - i\alpha)G_{aa} + V_{ak_1}G_{k_1a} + V_{ak_2}G_{k_2a} + \boxtimes = (\varepsilon_a - E - i\alpha)G_{aa} + \sum_k V_{ak}G_{ka} = 1$$

$$V_{k_1a}G_{aa} + (\varepsilon_{k_1} - E - i\alpha)G_{k_1a} = 0$$

$$V_{k_2a}G_{aa} + (\varepsilon_{k_2} - E - i\alpha)G_{k_2a} = 0$$

\boxtimes

$$G_{ka} = G_{aa} \frac{V_{ka}}{(\varepsilon_{k_1} - E - i\alpha)}$$



$$G_{aa}(\varepsilon) = \left[\varepsilon - \varepsilon_a - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\alpha} \right]^{-1}$$

Распределение электронной плотности - лоренцевская функция.
 Если пренебречь зависимостями Δ и Λ от ε , то $\rho_a(\varepsilon)$ - просто лоренциан,
 имеющий пик с шириной 2Δ и центрированный при энергии $\varepsilon = \varepsilon_a + \Lambda(\varepsilon)$.

$$G_{aa}(\varepsilon) = \left[\varepsilon - \varepsilon_a - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\alpha} \right]^{-1}$$

$$\sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\alpha} = \Lambda(\varepsilon) + i\Delta(\varepsilon)$$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa}$$

$$\Delta(\varepsilon) = \sum_k \frac{|V_{ak}|^2 \alpha}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + \alpha^2} = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$$

$$\Lambda(\varepsilon) = P \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k} = P \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad \Longrightarrow \quad G_{aa}(\varepsilon) = [\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda(\varepsilon) + i\Delta(\varepsilon)]^{-1}$$

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda(\varepsilon)]^2 + \Delta^2(\varepsilon)}$$

Распределение электронной плотности - лоренцевская функция.
 Если пренебречь зависимостями Δ и Λ от ε , то $\rho_a(\varepsilon)$ - просто лоренциан,
 имеющий пик с шириной 2Δ и центрированный при энергии $\varepsilon = \varepsilon_a + \Lambda(\varepsilon)$.

Помимо смещения уровня за счет смешивания состояний есть еще два эффекта

Помимо смещения уровня за счет смешивания состояний есть еще два эффекта

Первый

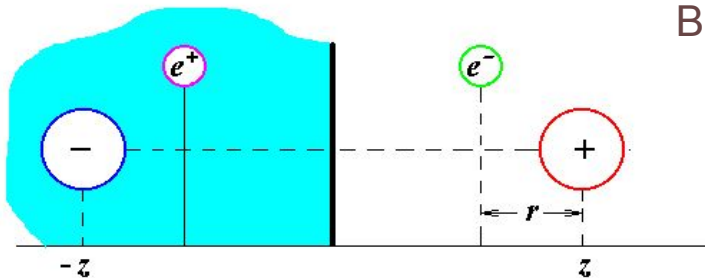


Электростатическое взаимодействие между атомом и металлом.

Используя ЗСЗИ



$$\Delta \epsilon_a^{st} = \frac{1}{2} \left[+ \frac{e^2}{z + z - r} - \frac{e^2}{2(z - r)} + \frac{e^2}{z - r + z} \right]$$



В статистическом пределе



$$\langle r \rangle = 0$$

$$\Delta \epsilon_a^{st} = + \frac{e^2}{4z}$$

Энергия валентного уровня повышается при приближении атома к поверхности

Второй



Вблизи от поверхности существенно значение v_{eff}
В первом приближении $\approx ev_{eff}$



Энергия уровня понижается.

Энергетическое положение определяется суммарным эффектом

Дипольный момент μ

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda(\varepsilon)]^2 + \Delta^2(\varepsilon)}$$

Заполнение резонансного уровня атома



$$\langle n_a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{при } T \rightarrow 0 \quad = \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \rho(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{\Delta}{[\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda]^2 + \Delta^2} d\varepsilon = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a - \Lambda}{\Delta} \right)$$

Величина заряда



$$q_{ad} = e(1 - \langle n_a \rangle)$$

Дипольный момент μ



$$\mu = z_0 q_{ad} = e z_0 (1 - \langle n_a \rangle)$$

Задача определения электронного состояния атома решена, если удастся выбрать матричные элементы V_{ak}

Если уровень электрона в свободном атоме ниже зоны разрешенных состояний



Гибридизация волновых функций электронов атома и металла не эффективна

Как в модели Гёрни



Дискретный уровень расширяется и смещается

Модель резонансного уровня пренебрегает деталями электронной структуры

Модель резонансного уровня пренебрегает деталями электронной структуры

Кроме основных состояний атомом имеет набор возбужденных



Также смещаются и расширяются

Можно учесть введением в гамильтониан соответствующих членов

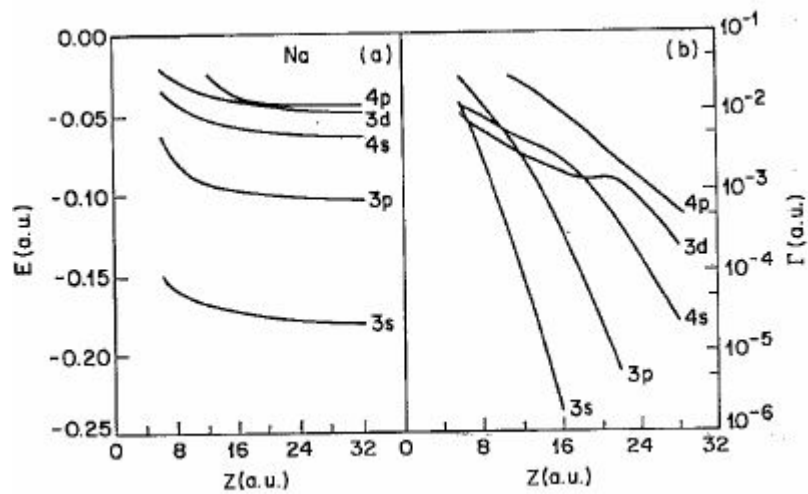
В случае p -орбитали



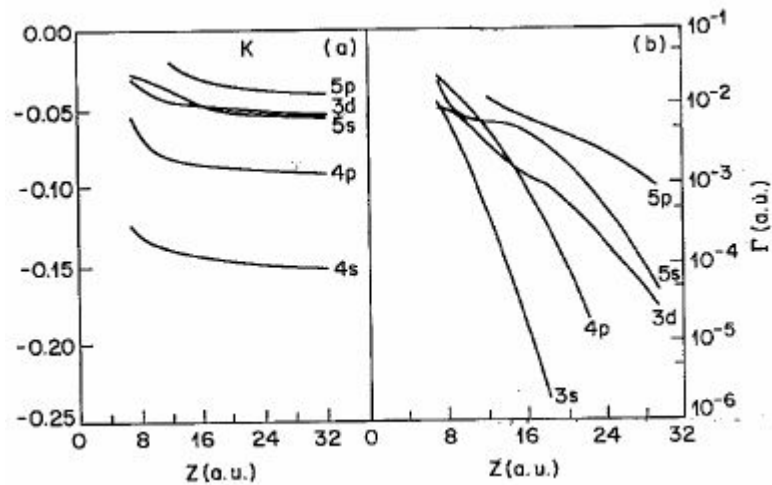
$$+ \sum_k (V_{pk} c_p^+ c_k + \text{эрмит.сопряж})$$

Появляется $\langle n_p \rangle$ и дополнительный член в μ .

Na/Al



K/Al



Хе/желе-металл ($r_s=2$)

МФП не является подходящим методом



ЛП удовлетворительно, когда электроны в контакте со своими обменно-корреляционными дырками.

При выходе электрона происходит пространственное разделение его с дыркой

Первое возбужденное состояние ксенона $\longrightarrow 5p^5 6s^1$

ψ этого состояния смешивается с ψ энергетически вырожденного состояния подложки

Если возбужденный уровень ниже ϵ_F



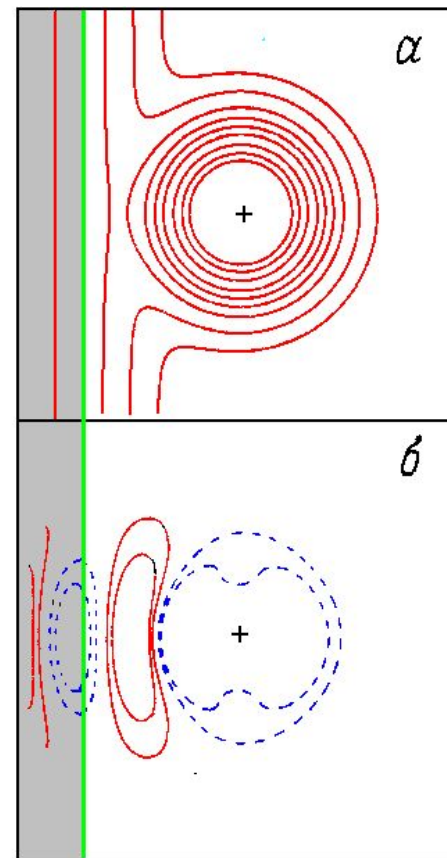
Вес ψ возбужденного электрона может быть значительным



Большой дипольный момент

Метод функционала плотности

Недостаточно учитываются нелокальные эффекты. Электроны на расстоянии друг от друга вследствие обмена и корреляции



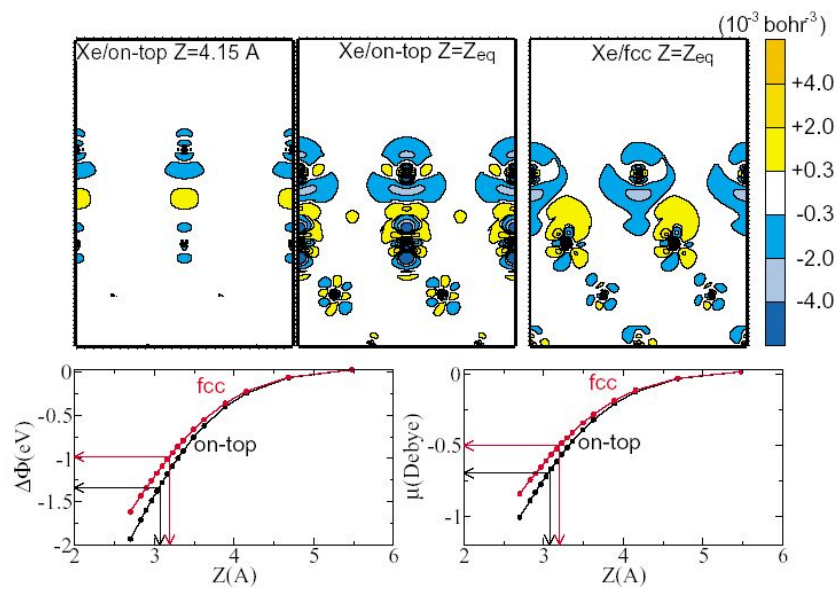


FIG. 3 (color). Upper panels: Difference electron density, $n^\Delta(\mathbf{r}) = n^{\text{Xe/Pt}}(\mathbf{r}) - n^{\text{Pt}}(\mathbf{r}) - n^{\text{Xe}}(\mathbf{r})$, along the (112) plane for Xe on Pt(111) in the on-top site at 4.15 Å above the equilibrium position (left), in the on-top equilibrium site ($Z = Z_{\text{eq}}$) (middle), and in the fcc-hollow equilibrium site (right). Lower panels: Work-function change, $\Delta\Phi$, (left) and dipole moment, μ , (right) versus distance of Xe from the surface. The points are the DFT-LDA values.

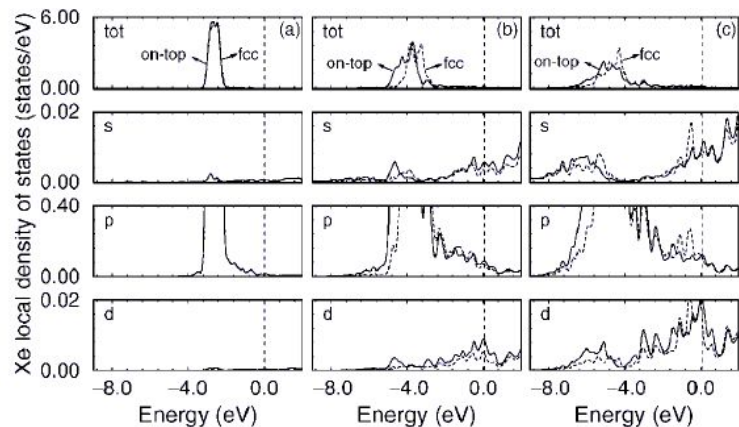


FIG. 2. Local density of states for Xe on Pt(111) for different vertical positions (Z) of Xe: (a) $Z = 4.53 \text{ \AA}$; (b) $Z = 3.07 \text{ \AA}$ (equilibrium Xe position); (c) $Z = 2.70 \text{ \AA}$.

Li - щелочной металл,
сильно понижающий ϕ

Лэнг



Li, Si и Cl /желе-металл

Li - щелочной металл,
сильно понижающий ϕ



Большой положительный дипольный момент.
Связь имеет металлический характер.

Хлор - галоид



Повышает работу выхода.
Отрицательный дипольный момент.
Велика ионная составляющая связи

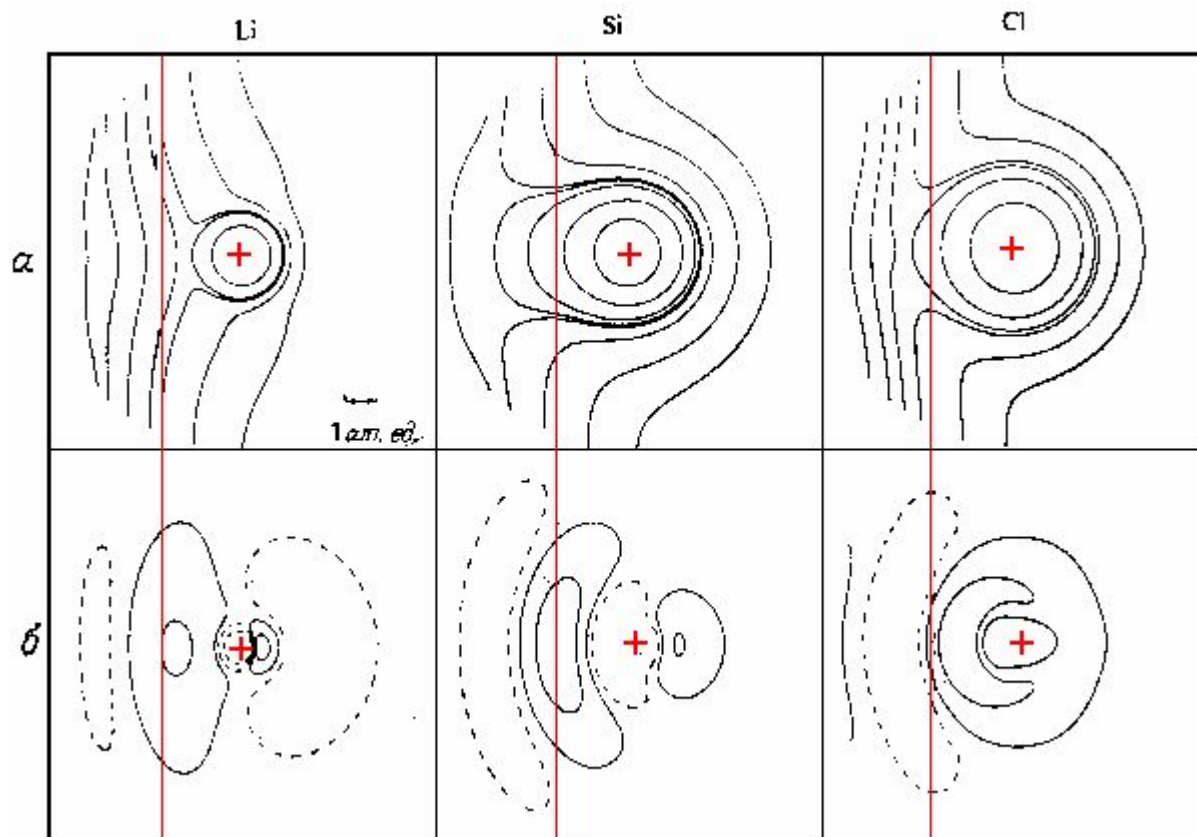
Кремний –
полупроводниковый




Связь преимущественно ковалентного характера.
Небольшое изменение работы выхода, однако
оно не является акцентированным.

Нельзя с определенностью отнести
к электроположительным или
электроотрицательным адсорбатам

Характерно
для ковалентной связи,
в которой участвуют
p-орбитали.



Li  Перенос заряда
от атома
к металлу

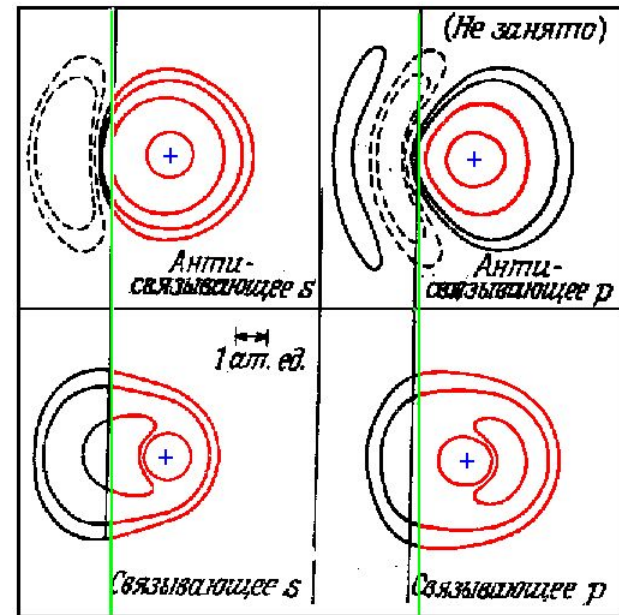
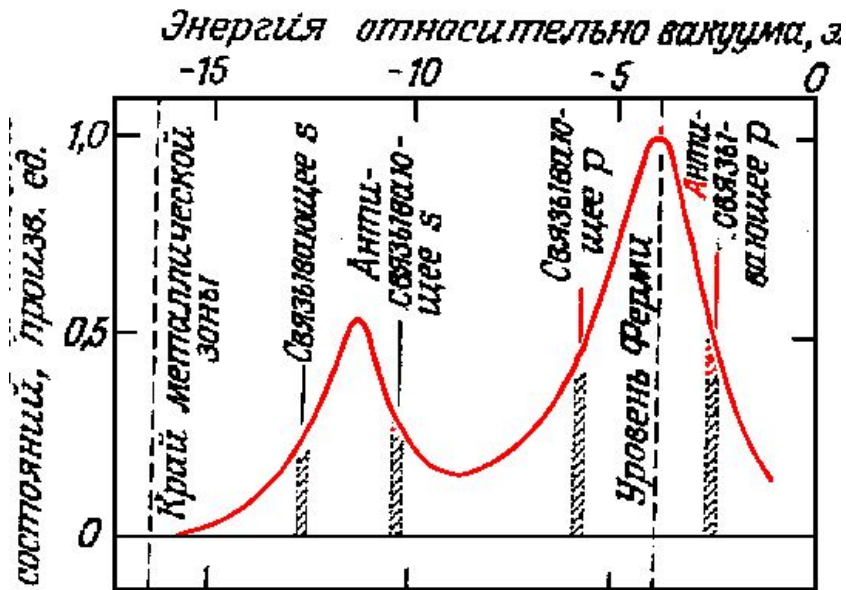
Cl  От металла
к атому

Si 

Электронная плотность
увеличивается с обеих
сторон атома

Характерно
для ковалентной связи,
в которой участвуют
p-орбитали.

Si - резонансные уровни, порожденные 3s- и 3p-состояниями.



Si - резонансные уровни, порожденные 3s- и 3p-состояниями.

Li - резонансный уровень расположен выше уровня Ферми.

Cl - резонансный уровень расположен ниже уровня Ферми.