

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ В РАМКАХ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2011 А. В. Матвеев

*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, пр. Мира 55А, 644077 Омск, Россия*

Поступила в редакцию 26.01.2011 г.

**Аннотация.** В рамках метода функционала электронной плотности проведен самосогласованный расчет геометрических и энергетических характеристик широкого ряда хемосорбционных структур из атомов металлов на металлических подложках. В вычислениях осуществлен учет решеточной релаксации приповерхностных слоев подложки и адсорбционного слоя. Проанализировано влияние этих эффектов на различные структуры неактивированной, активированной и заместительной адсорбции.

**Ключевые слова:** метод функционала плотности, адсорбция, хемосорбция, моделирование, решеточная релаксация, металл.

### ВВЕДЕНИЕ

За последние 50 лет произошел значительный прогресс в исследовании объемных электронных свойств твердых тел. В отношении поверхностных свойств кристаллических материалов и адсорбции на них подобная тенденция наметилась только в конце XX века [1]. В результате развития техники сверхвысокого вакуума появились образцы с монокристаллическими поверхностями, близкими к идеальным, и были разработаны тонкие количественные методы анализа свойств поверхностей. В то же время вклад теоретической физики в развитие теории поверхностных свойств твердых тел и адсорбционных систем, на основе которой должны осуществляться расчеты их электронных, геометрических и энергетических характеристик, остается все еще незначительным.

Однако даже при рассмотрении относительно простых моделей поверхности исследователь сталкивается с фундаментальными трудностями, которые отсутствуют или которыми пренебрегают при изучении объемных свойств твердых тел: нарушение трансляционной симметрии кристалла, сильная неоднородность электронного газа, решеточная релаксация (смещение приповерхностных ионных плоскостей из их положений равновесия, характерных для объема материала) [1, 2]. При этом может происходить изменение параметра решетки либо возникновение других структур на поверхности, что существенно сказывается на

геометрических и энергетических характеристиках адсорбционных систем.

Кроме того, в последние два десятилетия интерес к хемосорбции металлов увеличился в связи с открытием новых адсорбционных структур на их основе с реализацией активированной, заместительной и островковой видов адсорбции [1, 3, 4]. Поэтому, несмотря на многочисленные теоретические исследования физико-химических свойств наночастиц, нанонитей и тонких пленок адсорбатов металлов и сплавов, поверхностные и энергетические характеристики адсорбционных систем изучены пока недостаточно [1, 5].

Информация о таких поверхностных характеристиках, как распределение электронной плотности вблизи поверхности, длина химической связи, приповерхностные межплоскостные расстояния, места локализации атомов на поверхности, межфазная энергия, энергия адсорбции, работа выхода электронов с поверхности и др. позволяет понять и объяснить сущность выявленных поверхностных явлений в адсорбционных системах и предсказать их новые свойства. Данная работа посвящена расчету этих поверхностных характеристик с целью теоретического описания хемосорбции атомов металлов на основе предложенной нами многопараметрической модели адсорбции металлов [6] с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности.

В настоящее время для теоретического описания адсорбционных систем применяются различ-

ные подходы и концепции (формализм функционала плотности [7], метод суперячеек [8], метод псевдопотенциала [9], метод функций Грина [10] и др.), разработанные ранее для описания объемных свойств твердых тел. Такие работы, как правило, основанные на квантово-механическом методе Ланга и Кона [11], позволяют сегодня довольно хорошо описать и предсказать свойства многих простых адсорбционных систем. К их недостаткам следует отнести значительные математические трудности, связанные с численными методами решения уравнения Шредингера. Поэтому их прогресс, несомненно, связан с развитием компьютерной техники. В данной работе для описания поверхностных свойств адсорбционных систем применен квантово-статистический метод функционала плотности, развитый в работе Смита [12]. Он использовал вариационный принцип минимизации функционала полной энергии электронного газа. Данный подход к описанию адсорбции не требует значительных вычислительных ресурсов и является с этой точки зрения менее трудоемким [4].

В соответствии с работой [6] адсорбция рассматривалась нами как частный случай более общего явления — адгезии. Система задавалась в виде адсорбированной пленки металла, отделенной вакуумным зазором от полубесконечной металлической подложки. Введение вакуумного зазора, величина которого определяется из минимума полной энергии адсорбционной системы, позволяет учесть эффекты относительного смещения ионных плоскостей в поверхностном слое и слое адсорбата. Также учитывалось одновременное смещение атомов первого и второго приповерхностных слоев подложки (решеточная релаксация поверхности). В отличие от других теоретических работ (см. [3] и ссылки в ней) для описания возникающей сильной неоднородности электронной системы в приповерхностной области мы вышли за рамки приближения локальной плотности, и был осуществлен учет градиентных поправок, как для кинетической, так и для обменно-корреляционной энергий вплоть до четвертого порядка [6]. Для расчета влияния электрон-ионного взаимодействия на энергетические характеристики был использован псевдопотенциал Ашкрофта [1, 4, 6].

### ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим полубесконечный металл со средней плотностью заряда  $n_S$ , ограниченный бесконечной плоской поверхностью и занимающий область  $z < -D$ . Пленка адсорбата с плотностью заряда  $n_A$

и толщиной  $h$  занимает область  $D < z < D+h$ . Между подложкой (S) и адсорбатом (A) в данной модели задается вакуумный зазор шириной  $2D$ . Положительный заряд фона, таким образом, оказывается распределен в соответствии с формулой:

$$n_+(z) = n_S \theta(-z - D) + n_A \theta(z - D) \theta(D + h - z),$$

где  $\theta(z)$  — ступенчатая функция [4]. Решение линеаризованного уравнения Томаса-Ферми с использованием граничных условий, отражающих непрерывность электростатического потенциала  $\varphi(z)$  и его первой производной  $d\varphi/dz$  при  $z = \pm D$  и  $z = D + h$ , а также конечность потенциала при  $z \rightarrow \pm\infty$ , позволяет при связи  $\varphi(z) = -4\pi n(z)/\beta^2$  получить следующее выражение для плотности электронного распределения  $n(z, \beta)$  в заданной системе [6]:

$$n(z, \beta) = \begin{cases} n_S [1 - 0.5e^{\beta(z+D)}] + \\ + 0.5n_A e^{\beta(z-D)} [1 - e^{-\beta h}], & z < -D; \\ 0.5n_S e^{-\beta(z+D)} + \\ + 0.5n_A e^{\beta(z-D)} [1 - e^{-\beta h}], & |z| < D; \\ n_A [1 - 0.5e^{\beta(z-D-h)}] - \\ - 0.5[n_A - n_S e^{-2\beta D}] e^{-\beta(z-D)}, & D < z < D+h; \\ 0.5e^{-\beta(z-D-h)} [n_S e^{-\beta(2D+h)} - \\ - n_A e^{-\beta h} + n_A], & z > D+h. \end{cases} \quad (1)$$

В дальнейшем параметр  $\beta$  в выражении (1) считался вариационным. С физической точки зрения величина  $\beta^{-1}$  представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на котором резко меняется электронная плотность [4].

Определим полную энергию адсорбционной системы (межфазная энергия взаимодействия подложки с пленкой адсорбата, приходящаяся на единицу площади контакта [6]) в следующем виде:

$$\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D) = \sigma_0(\beta, D) + \sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D) + \sigma_{ii}(\delta_1, \delta_2, D), \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  — вклад от электронной системы в рамках модели «желе»,  $\sigma_{ii}$  — возникает от электростатического взаимодействия ионов между собой,  $\sigma_{ei}$  — связан с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и с однородным фоном «желе». Вариационные параметры  $\delta_1$  и  $\delta_2$  задают смещения первой и второй приповерхностных ионных плоскостей подложки, соответственно [13].

Составляющая  $\sigma_0$  полной энергии в выражении (2) может быть выражена через интеграл по  $z$  от объемной плотности энергии  $w$  основного состояния электронного газа, т. е.

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \{w[n(\beta, z)] - w[n_+(z)]\} dz. \quad (3)$$

В рамках модели «желе» объемная плотность энергии неоднородного электронного газа может быть представлена в виде градиентного разложения [4, 6, 13]:

$$w[n(z)] = w_0[n(z)] + w_2[n(z), |\nabla n(z)|^2] + w_4[n(z), |\nabla n(z)|^4] + O(\nabla^6), \quad (4)$$

где  $w_0[n(z)]$  — есть плотность энергии однородного электронного газа, включающая электростатическую, кинетическую, обменную и корреляционную энергии, а  $w_2$  и  $w_4$  учитывают неоднородность электронного газа и включают поправки на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий. В работах [4, 6, 13] приведены выражения для составляющих градиентного разложения плотности энергии и выявлено их влияние на значения поверхностной энергии различных металлов в зависимости от вида приближений. В соответствии с результатами работы [6] для обменно-корреляционных поправок на неоднородность мы использовали приближение Вашишты-Сингви. Лишь учет данных поправок позволил получить в работах [4, 13] значения поверхностной энергии и работы выхода электронов для большинства металлов, хорошо согласующиеся с экспериментом.

При вычислении вклада от электрон-ионного взаимодействия был использован псевдопотенциал Ашкрофта [4]. В соответствии с работой [14] поправка  $\sigma_{ei}$  вычисляется следующим образом:

$$\sigma_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(z) \{n(z) - n_0 \theta(-z)\} dz, \quad (5)$$

где  $\delta V(z)$  — величина, имеющая смысл среднего по плоскостям от суммы ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала однородного фона положительного заряда. С использованием методики, развитой в наших работах [4, 6, 13], для  $\sigma_{ei}$  мы получили следующее выражение:

$$\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D) = \sigma_{ei}(\beta, D) + \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{ei}(\beta, D) = & \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_s \exp(-\beta d_s / 2)}{1 - \exp(-\beta d_s)} ch(\beta r_s) \right\} \times \\ & \times \left( n_s^2 - n_s n_A \exp(-2\beta D) (1 - \exp(-\beta h)) \right) + \\ & + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_A \exp(-\beta d_A / 2)}{1 - \exp(-\beta d_A)} ch(\beta r_A) \right\} \times \\ & \times \left( 2n_A^2 - n_s n_A \exp(-2\beta D) \right) (1 - \exp(-\beta h)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, D) = & \frac{2\pi n_s^2}{\beta^2} d_s \exp(-\beta d_s / 2) ch(\beta r_s) \times \\ & \times \left( 1 - \frac{n_A}{n_s} (1 - \exp(-\beta h)) \exp(-2\beta D) \right) \times \\ & \times \left\{ \frac{1 - \exp(-2\beta d_s)}{1 - \exp(-\beta d_s)} - \exp(-\beta(d_s - \delta_2)) - \exp(\beta \delta_1) \right\} + \\ & + 2\pi n_s^2 d_s (\delta_1^2 + \delta_2^2 \exp(-\beta d_s)) \end{aligned}$$

В выражении (6)  $r$  — радиус обрезания псевдопотенциала,  $d$  — межплоскостное расстояние. Параметры, относящиеся к подложке, обозначены индексом S, к пленке адсорбата — A.

С использованием метода, изложенного в работе [15], и методики, развитой в наших работах [4, 6, 13], для  $\sigma_{ii}$  нами было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} = & \sqrt{3} \frac{Z_s^2}{c_s^3} \exp\left(-\frac{4\pi(d_s - 2\delta_2)}{\sqrt{3}c_s}\right) + \\ & + 2\sqrt{3} \frac{Z_s^2}{c_s^3} \exp\left(-\frac{4\pi(d_s - 2\delta_1)}{\sqrt{3}c_s}\right) (1 - \exp(-\frac{4\pi d_s}{\sqrt{3}c_s})) - \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_s^2}{c_s^3} \exp\left(-\frac{4\pi(d - \delta_1 - \delta_2)}{\sqrt{3}c_s}\right) (1 - \exp(-\frac{4\pi d_s}{\sqrt{3}c_s})) + \\ & + 2\sqrt{3} \frac{Z_A^2}{c_A^3} \exp\left(-\frac{4\pi d_A}{\sqrt{3}c_A}\right) (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_A})) - \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_s Z_A}{(c_s c_A)^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_s - 2\delta_1 + D}{c_s} + \frac{d_A + D}{c_A}\right)\right) \times \\ & \times (1 - \exp(-\frac{4\pi d_s}{\sqrt{3}c_s})) (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_A})) - \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_s Z_A}{(c_s c_A)^{3/2}} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{3d_s / 2 - 2\delta_2 + D}{c_s} + \frac{d_A + d_s / 2 + D}{c_A}\right)\right) \times \\ & \times (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_A})) \end{aligned} \quad (7)$$

где  $h = N_L d_A$  — толщина адсорбционной пленки,  $Z$  — заряд ионов,  $c$  — расстояние между ближайшими атомами в плоскости, параллельной поверхности металла, для адатомов  $c_A = c_s / \sqrt{\Theta}$  (при дублировании адатомами симметрии приповерхностной грани подложки, в других случаях  $c_A$  является более сложной функцией параметра покрытия  $\Theta$ ). Параметр покрытия  $\Theta$  задается нами таким образом, чтобы при  $\Theta = 1$  число адатомов равнялось числу атомов на поверхностной грани подложки [6].

В результате полная энергия адсорбционной системы  $\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D)$  как функция вариационных параметров определяется суммой вкладов, задаваемых выражениями (3), (6) и (7), с плотностью энергии неоднородного электронного газа  $w[n(z)]$  из (4). В соответствии с методом функционала электронной плотности значения вариационных параметров  $\beta_{\min}, \delta_1^{\min}, \delta_2^{\min}, D_{\min}$ , используемые при определении величины полной энергии, находятся из условия ее минимальности [4]. В итоге величины  $\beta_{\min}, \delta_1^{\min}, \delta_2^{\min}$  и  $D_{\min}$  приобретают явную функциональную зависимость от параметров  $n_s, n_A, r_s, r_A, Z_s, Z_A, d_s, d_A, c_s, c_A$ , характеризующих электронные свойства металлов, симметрию поверхностной грани подложки и геометрию адсорбционной структуры из адатомов при фиксированном значении параметра  $\Theta$ , а также неявную зависимость друг от друга.

Одной из важных энергетических характеристик адсорбционной системы является энергия адсорбции (хемосорбции)  $E_{\text{ads}}$  [6, 16]. В соответствии с нашими работами [4, 16] она определяется следующим образом:

$$E_{\text{ads}} = [\sigma_s + \sigma_A - \sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D)] / (\alpha n_s^a), \quad (8)$$

где  $\sigma_s$  и  $\sigma_A$  — поверхностные энергии подложки и пленки адсорбата, а  $\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, D)$  — полная энергия, определяемая выражением (2). Величина  $n_s^a$  в выражении (8) задает поверхностную концентрацию адатомов на подложке, а параметр  $\alpha$  учитывает адсорбат-адсорбционное взаимодействие между адатомами в пленке [4]. Оба они являются функциями геометрических параметров решетки подложки и параметра покрытия  $\Theta$ .

Другой важной энергетической характеристикой адсорбционной системы является работа выхода электронов с поверхности подложки. Природа работы выхода связана с существованием потенциального барьера вблизи поверхности металла, возникающего вследствие туннелирования электронов за пределы кристалла. Энергия этого потенциального барьера превышает энергию, соответствующую уровню Ферми. Даже при комнатной температуре электроны не покидают металлы и для наблюдения заметной термоэлектронной эмиссии требуются более высокие температуры. Обозначим высоту данного дипольного потенциального барьера —  $\Phi$ . Потенциал поверхности обычно принимают за нуль, и вследствие этого потенциальная энергия электронов является отрицательной. Потенциал, соответствующий уровню Ферми, ниже нулевого потенциала, соответ-

ствующего вершине потенциального барьера. Поэтому величину работы выхода  $W$  определяют следующим образом [4]

$$W = \Phi - \mu, \quad (9)$$

где  $\mu = E_F$  — химический потенциал (выражение для него приводится в наших работах [4, 6, 13, 16]).

С использованием методики, развитой в наших работах [4, 6], для дипольного потенциального барьера мы получили следующее выражение:

$$\Phi_0 = 4\pi n_s / \beta^2. \quad (10)$$

Выражение (10) для дипольного потенциального барьера, соответствующее модели «желе», необходимо дополнить поправками на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов в узлах кристаллической решетки. Влияние электрон-ионного взаимодействия на работу выхода связано с разностью в электростатическом взаимодействии ионов с электронной плотностью в основном состоянии и в состоянии с одним удаленным электроном. Опуская громоздкие промежуточные формулы, приведем лишь окончательные выражения (с методикой расчета электрон-ионных поправок к дипольному потенциальному барьеру можно ознакомиться, например, в работе [6]):

$$\Phi_{ei}^A = -\frac{4\pi n_A}{\beta^2} \exp(-\beta d_A / 2) \times \frac{\beta d_A \text{ch}(\beta r_A) - 2 \text{sh}(\beta d_A / 2)}{2 - \exp(-\beta(2D + h + d_s))}$$

— в области пленки адсорбата,

$$\Phi_{ei}^{S1} = -\frac{4\pi n_s \exp(\beta(\delta_1 - d_s / 2))}{\beta^2 (2 - \exp(-2\beta(D + d_s)))} \exp(-2\beta D) \times \{ \beta d_s \text{ch}(\beta r_s) - 2 \exp(-\beta \delta_1) \text{sh}(\beta d_s / 2) \} + 4\pi n_s d_s \delta_1 \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_1 - d_s / 2))}{2 - \exp(-2\beta(D + d_s))} \exp(-2\beta D) - 1 \right\}$$

и

$$\Phi_{ei}^{S2} = -\frac{4\pi n_s \exp(\beta(\delta_2 - d_s / 2))}{\beta^2 (2 - \exp(-2\beta(D + d_s)))} \times \exp(-\beta(2D + d_s)) \times \{ \beta d_s \text{ch}(\beta r_s) - 2 \exp(-\beta \delta_2) \text{sh}(\beta d_s / 2) \} + 4\pi n_s d_s \delta_2 \exp(-\beta d_s) \times \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_2 - d_s / 2)) \exp(-2\beta D)}{2 - \exp(-2\beta(D + d_s))} - 1 \right\}$$

— в области первой и второй приповерхностных ионных плоскостей подложки, соответственно. В

результате величина дипольного потенциального барьера в выражении (9) определяется суммой вкладов:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ei}^A + \Phi_{ei}^{S1} + \Phi_{ei}^{S2}.$$

Значения параметров  $\beta$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $D$ , от которых в соответствии с приведенными выражениями также зависит величина работы выхода, определялись из условия минимума полной энергии адсорбционной системы (2).

### МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ АТОМОВ ЗОЛОТА НА АЛЮМИНИИ

Адсорбционная система Au/Al(100) является хорошей модельной системой для описания и исследования широкого диапазона поверхностных свойств, присущих многим другим системам [8]. Во-первых, свойства поверхности Al(100) хорошо изучены теоретически и экспериментально [1, 13, 17]. Во-вторых, геометрические характеристики кристаллов Au и Al являются близкими по значениям [18, 19]. Кроме того, в данной системе реализуется целое множество адсорбционных структур в зависимости от степени покрытия  $\Theta$ , что, по-видимому, является следствием хорошей адгезии золота к алюминию [4, 8].

При изучении свойств адсорбционной системы Au/Al(100) и влияния на них эффектов решеточной релаксации подложки нами были рассмотрены различные структуры при параметрах покрытия  $\Theta = 0.11, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ . Также были исследованы полиатомные покрытия с числом слоев  $N_L = 1, 2, 3, 4$ . С целью определения энергетически выгодных мест локализации атомов Au на поверхности Al(100) мы рассмотрели при покрытии  $\Theta = 0.25$  два возможных варианта: адсорбция атома Au непосредственно над атомом Al (top-адсорбция) и адсорбция атома Au в междоузельном положении (hollow-адсорбция). Именно эти два места локали-

зации адатомов наиболее часто реализуются в действительности для большинства адсорбционных систем [3, 8]. Для top-адсорбции вычисленная нами энергия адсорбции равна 3.20 эВ, тогда как для hollow-адсорбции она составляет 3.83 эВ. Таким образом, для системы Au/Al(100) hollow-адсорбция является наиболее выгодной, что также подтверждается результатами другой теоретической работы [8]. Поэтому в дальнейшем при всех значениях параметра покрытия  $\Theta$  для адсорбционной системы Au/Al(100) мы рассматриваем только этот вид локализации адатомов на подложке. Соответствующие адсорбционные структуры и их геометрия показаны на рис. 1.

Мы также проверили возможность реализации заместительной адсорбции атомов Au на подложке Al(100) в рамках разработанной нами ранее модели заместительной адсорбции металлов [16]. Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик различных структур заместительной адсорбции выявили невозможность реализации заместительной адсорбции в системе Au/Al(100). Данный вывод также подтверждается результатами другой теоретической работы [8]. Таким образом, заместительная адсорбция атомов Au на подложке Au(100) в данной работе исключалась.

При изучении геометрических свойств адсорбционной системы Au/Al(100) мы используем следующие характеристики:  $L$  — длина субстрат-адсорбционной связи;  $H$  — кратчайшее расстояние между монослоем адатомов и первым приповерхностным слоем подложки,  $H = d_s/2 - \delta_1 + 2D + d_A/2$ ;  $d_{12}$  — кратчайшее расстояние между первой и второй приповерхностными плоскостями подложки,  $d_{12} = d_s + \delta_1$ ;  $d_{23}$  — кратчайшее расстояние между второй и третьей приповерхностными плоскостями подложки,  $d_{23} = d_s + \delta_2$ . Вследствие решеточной релаксации поверхности подложки  $\delta_1 \neq 0$ ,  $\delta_2 \neq 0$  и значения параметров  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  отличаются от их

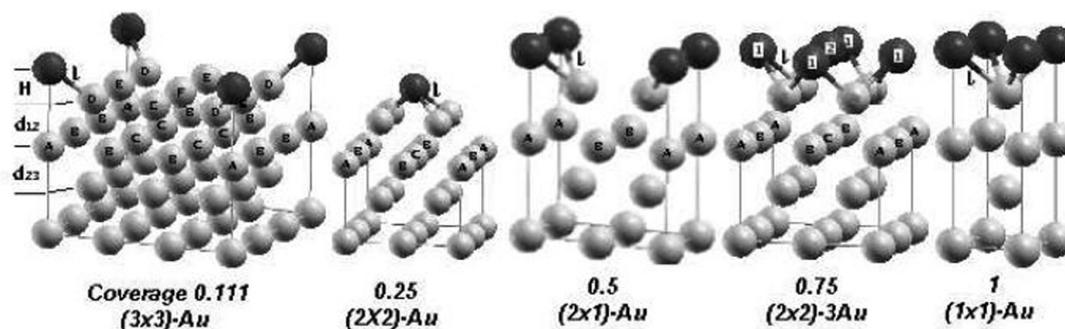


Рис. 1. Геометрическое изображение адсорбционных структур системы Au/Al(100) при различных значениях параметра покрытия  $\Theta$  (Coverage)

**Таблица 1.** Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах, Å) адсорбционной системы Au/Al(100) для монослойного покрытия при различных значениях параметра  $\Theta$ . Значения при  $\Theta=0$  соответствуют чистой поверхности Al(100)

	$\Theta=0$	0.11	0.25	0.50	0.75	1.00
Без учета эффектов поверхностной релаксации ( $\delta_1=0, \delta_2=0$ )						
$H$		1.762	1.788	1.801	1.722	1.854
$L$		2.896	2.945	2.820	2.706	2.789
$d_{12}$	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
$d_{23}$	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
С учетом эффектов поверхностной релаксации ( $\delta_1 \neq 0, \delta_2 \neq 0$ )						
$H$		1.684	1.719	1.754	1.680	1.817
$L$		2.768	2.831	2.747	2.640	2.733
$d_{12}$	2.020	2.041	2.032	2.010	2.005	1.999
$d_{23}$	2.017	2.072	2.064	2.037	2.030	2.017
Supercell method, DFT-GGA [8]						
$H$		1.547	1.543	1.674	1.665	1.796
$L$		2.543	2.542	2.622	2.617	2.702
$d_{12}$	2.037	2.056	2.037	2.018	1.975	1.994
$d_{23}$	2.024	2.000	2.008	2.027	2.048	2.019

равновесного значения  $d_s$ , определяющего межплоскостное расстояние в кристалле Al. Данные характеристики показаны на рис. 1 слева.

В табл. 1 представлены результаты расчетов перечисленных выше геометрических характеристик адсорбционной системы Au/Al(100) для монослойного покрытия как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки ( $\delta_1=0, \delta_2=0$ ), так и с учетом этих эффектов. Также в табл. 1 с целью сравнения приведены результаты расчетов в рамках метода суперячеек (supercell method in DFT-GGA) авторов другой теоретической работы [8].

Анализ межплоскостной релаксации приповерхностных граней подложки ( $d_{12}, d_{23}$ ) показывает, что для первой ионной плоскости ( $d_{12}$ ) при  $\Theta=0.11$  и  $0.25$  имеет место эффект расширения (данная плоскость смещается наружу относительно ее положения для чистой поверхности Al(100)), в то время как при более высоких значениях параметра покрытия  $\Theta=0.50, 0.75$  и  $1$  происходит сжатие (плоскость смещается внутрь металла). Получен-

ная нами зависимость межплоскостного расстояния  $d_{12}$  от параметра  $\Theta$  прекрасно согласуется с результатами DFT-GGA [8] (см. табл. 1). Для второй ионной плоскости подложки ( $d_{23}$ ) наши расчеты выявили эффект расширения при всех значениях параметра покрытия  $\Theta$ , в то время как квантово-механические расчеты в работе [8] дают осциллирующее поведение  $d_{23}$  с увеличением параметра покрытия  $\Theta$ . К сожалению, отсутствие экспериментальных значений  $d_{23}$  для адсорбционной системы Au/Al(100) [1] в настоящее время не позволяет сделать более строгие выводы.

Сравнивая наши результаты для  $d_{12}, d_{23}$ , полученные с учетом и без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки, можно сделать вывод об увеличении расстояний  $d_{12}$  и  $d_{23}$  при всех значениях параметра покрытия  $\Theta$  (без учета эффектов релаксации во всех случаях  $d_{12}=d_{23}=1.963$  Å). Кроме того, низкие покрытия ( $\Theta < 0.50$ ) вызывают более высокую решеточную релаксацию подложки, чем высокие монослойные покрытия ( $\Theta \geq 0.50$ ).

Расстояние между монослоем адатомов и первой приповерхностной плоскостью подложки  $H$ , а также длина субстрат-адсорбционной связи  $L$  имеют осциллирующее поведение с ростом параметра покрытия  $\Theta$ . При  $\Theta = 1$ , когда расположение адатомов Au в монослое полностью повторяет геометрию атомов плоскости Al(100), расстояние  $H$  ( $1.817 \text{ \AA}$  — с учетом эффектов релаксации,  $1.854 \text{ \AA}$  — без учета релаксации) близко к значению первого межплоскостного расстояния  $d_{12}$  ( $1.999 \text{ \AA}$ ). Аналогичная тенденция выявлена и в работе [8] в рамках метода суперячеек (см. табл. 1).

В табл. 2 представлены результаты расчетов геометрических характеристик адсорбционной системы Au/Al(100) для полислойных покрытий с числом слоев  $N_L = 1, 2, 3, 4$  с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности подложки и без учета этих эффектов, а также результаты расчетов в рамках метода суперячеек [8].

Увеличение числа слоев в пленке адсорбата оказывает заметно меньшее влияние на решеточную релаксацию поверхности подложки, по сравнению с монослойной адсорбцией (табл. 1). Так, для первой ионной плоскости подложки ( $d_{12}$ ) мы

**Таблица 2.** Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах,  $\text{\AA}$ ) адсорбционной системы Au/Al(100) для покрытий с различным значением числа слоев  $N_L$ . Значения при  $N_L = 0$  соответствуют чистой поверхности Al(100)

	$N_L=0$	1	2	3	4
Без учета эффектов поверхностной релаксации ( $\delta_1=0, \delta_2=0$ )					
$H_1$		1.854	1.968	1.902	1.870
$H_2$			2.250	2.200	2.200
$H_3$				2.200	2.200
$H_4$					2.200
$d_{12}$	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
$d_{23}$	1.963	1.963	1.963	1.963	1.963
С учетом эффектов поверхностной релаксации ( $\delta_1 \neq 0, \delta_2 \neq 0$ )					
$H_1$		1.817	1.927	1.867	1.838
$H_2$			2.250	2.200	2.200
$H_3$				2.200	2.200
$H_4$					2.200
$d_{12}$	2.020	1.999	2.004	1.998	1.995
$d_{23}$	2.017	2.017	2.021	2.016	2.014
Supercell method, DFT-GGA [8]					
$H_1$		1.796	1.821	1.817	1.818
$H_2$			2.241	2.256	2.251
$H_3$				2.134	2.150
$H_4$					2.130
$d_{12}$	2.037	1.994	2.003	2.013	1.989
$d_{23}$	2.024	2.019	2.004	2.019	1.994

имеем эффект сжатия при всех значениях  $N_L$ , т. е.  $d_{12} < d_{12}(\text{Al}(100))$ . Тогда как значения параметра  $d_{23}$  для второй ионной плоскости остаются примерно такими же, как и для чистой поверхности  $\text{Al}(100)$ , т. е.  $d_{23} \approx 2.017 \text{ \AA}$  при всех значениях  $N_L$ . Однако, расчеты в рамках метода суперячеек [8] выявляют более сильное осциллирующее поведение  $d_{23}$  (см. табл. 2).

Параметр  $H_1$ , задающий кратчайшее расстояние между первым слоем адатомов в пленке и первой приповерхностной плоскостью подложки, изменяется незначительно с увеличением числа адслоев в пленке и его значения остаются близкими к значениям  $d_{12}$  для каждого случая с  $N_L$ . Параметры  $H_i$  ( $i=2, 3, 4$ ) задают кратчайшие расстояния между первым и вторым, вторым и третьим, третьим и четвертым слоями адатомов в пленке, соответственно. Их значения оказываются близкими к значениям межплоскостного расстояния  $d_{23}$ .

Результаты расчетов энергетических характеристик адсорбционной системы  $\text{Au}/\text{Al}(100)$  при различных значениях параметра покрытия  $\Theta$  для монослойного покрытия, а также для полислойных покрытий с числом слоев  $N_L=2, 3, 4$  представлены в табл. 3. Также в табл. 3 с целью сравнения приведены результаты расчетов в рамках метода суперячеек (supercell method in DFT-GGA) авторов теоретической работы [8].

Результаты расчетов энергии адсорбции показывают, что монослойные покрытия ( $\Theta \leq 1$ ) харак-

теризуются близкими значениями  $E_{\text{ads}}$ . Исключение составляет случай с учетом эффектов решеточной релаксации подложки при  $\Theta=0.11$  с  $E_{\text{ads}}=4.45 \text{ эВ}$ , что, скорее всего, объясняется некомпетентностью нашей обобщенной модели адсорбции при очень низких покрытиях ( $\Theta \ll 1$ ). В этом случае совокупность адатомов на поверхности может не образовывать монослойной пленки и их нужно рассматривать как изолированные одиночные атомы. Однако без учета эффектов решеточной релаксации наша модель в этом случае приводит к вполне приемлемому значению энергии адсорбции  $E_{\text{ads}}=3.72 \text{ эВ}$ , которое в точности совпадает с DFT-GGA расчетами [8]. Для монослойных покрытий при  $\Theta=0.50, 0.75$  и  $1$  мы получили одинаковые значения энергии адсорбции ( $3.77 \text{ эВ}$ , с учетом эффектов релаксации), что прекрасно согласуется с квантово-механическими расчетами авторов работы [8]. Для этих покрытий активная поверхностная концентрация адатомов ( $\alpha n_s^a$ , см. формулу (8)) оказывается меньше истинной  $n_s^a$  ( $\alpha=0.42, 0.30$  и  $0.65$  соответственно), что указывает на огромную роль адсорбат-адсорбционного взаимодействия в пленке при таких покрытиях [1]. В остальных случаях  $\alpha \approx 1$ . Для полислойных покрытий энергия адсорбции значительно уменьшается, причем для  $N_L=3$  и  $4$  ее значения очень близки.

В табл. 3 также представлены результаты расчетов работы выхода электронов с чистой и адсорбированных поверхностей  $\text{Al}(100)$ . Для чистой

**Таблица 3.** Результаты расчета энергии адсорбции и работы выхода электронов (в эВ) адсорбционной системы  $\text{Au}/\text{Al}(100)$  для монослойного (при различных значениях параметра  $\Theta$ ) и полислойных покрытий. Значения при  $\Theta=0$  соответствуют чистой поверхности  $\text{Al}(100)$

	$\Theta=0$	0.11	0.25	0.50	0.75	1.00	$N_L=2$	3	4
$\alpha$		1.64	1.00	0.42	0.30	0.65	1.09	1.06	1.04
Без учета эффектов поверхностной релаксации ( $\delta_1=0, \delta_2=0$ )									
$E_{\text{ads}}$		3.72	3.42	3.63	3.63	3.78	3.13	3.25	3.25
$W$	5.35	5.42	5.43	5.55	6.22	6.67	6.54	6.00	5.78
С учетом эффектов поверхностной релаксации ( $\delta_1 \neq 0, \delta_2 \neq 0$ )									
$E_{\text{ads}}$		4.45	3.83	3.77	3.77	3.77	3.11	3.23	3.22
$W$	4.93	4.32	4.31	4.58	4.80	5.20	5.27	5.14	5.16
Supercell method, DFT-GGA [8]									
$E_{\text{ads}}$		3.72	3.73	3.78	3.77	3.76	3.11	3.23	3.22
$W$	4.24	4.30	4.32	4.57	4.70	4.81	5.14	5.13	5.14

поверхности Al(100) мы получили  $W=4.93$  эВ [13] с учетом решеточной релаксации, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 4.41 эВ [18]. Без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки все значения работы выхода в нашей модели оказываются завышенными, в то время как учет этих эффектов позволяет получить хорошо согласующиеся значения работы выхода как с экспериментальными значениями [4, 18], так и с расчетными значениями, полученными в рамках других теоретических методов [8]. Таким образом, эффекты решеточной релаксации поверхности имеют важное значение в расчете работы выхода электронов [13, 20]. Однако, как можно видеть из табл. 3, при расчете энергии адсорбции эти эффекты играют незначительную роль. Более подробную информацию и выводы о роли эффектов решеточной релаксации поверхности на энергетические характеристики можно найти в наших работах [13, 20].

С учетом эффектов решеточной релаксации поверхности для низких монослойных покрытий ( $\Theta=0.11$  и  $0.25$ ) мы получили минимальные значения работы выхода (4.32 и 4.31 эВ). Далее с ростом  $\Theta$  работа выхода монотонно увеличивается и достигает значения 5.20 эВ при заполнении адатомами Au всей поверхности Al(100) ( $\Theta=1$ ). С увеличением числа слоев  $N_L$  ее значения остаются близкими друг к другу и сравнимы с работой выхода электронов с чистой поверхности золота  $W_{\text{эсп}}(\text{Au}) \approx 5.2$  эВ [18]. С другой стороны, энергия адсорбции монослоя Au на поверхности Au(100) составляет 3.22 эВ, как дают наши расчеты, т.е. ее значение аналогично таковому для системы Au/Al(100) при  $N_L > 2$ . Поэтому мы полагаем, что после отложения двух монослоев Au на поверхности Al(100), начинают доминировать свойства поверхности Au(100) и практически мы имеем работу выхода электронов с этой поверхности.

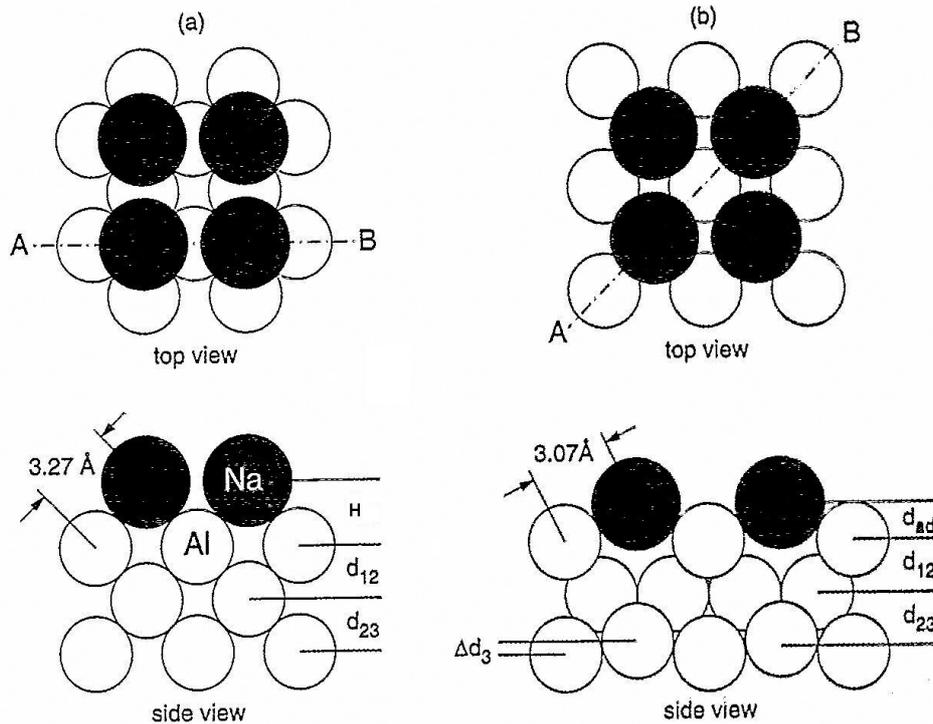
### МОДЕЛИРОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Адсорбция и коадсорбция щелочных металлов на металлических подложках занимает важное место в химической физике поверхности уже более 70 лет [21]. Огромный интерес к этим системам обусловлен многими обстоятельствами [1, 3, 22]. Например, адсорбаты из щелочных металлов сильно изменяют физико-химические свойства поверхности подложки (значительно понижают работу выхода электронов, вызывают изменение активности и селективности катализаторов и т.д.). Это

обуславливает их широкое применение в различных технологиях. Щелочные металлы, сплавы и адсорбаты на их основе используются в термо- и фотокатодах, в гетерогенном катализе, при создании химических источников тока, в качестве модификаторов при конструировании новых металлических сплавов и композиционных материалов, теплоносителей в атомных реакторах и т.д. В связи с простой электронной структурой адсорбционные системы со щелочными металлами легче поддаются физико-математическому моделированию [3, 4] и, с этой точки зрения, выступают базисом для изучения основных механизмов хемосорбции на металлических подложках [3].

Однако, щелочные металлы, сплавы и адсорбаты на их основе являются химически активными, что осложняет экспериментальное исследование их поверхностных свойств. Поэтому существуют расхождения экспериментально найденных изотерм поверхностной энергии, энергии адсорбции и данных о работе выхода электронов как между собой, так и с теоретическими результатами моделирования [5]. По этой же причине в современной литературе пока еще недостаточно экспериментальных данных об энергетических характеристиках этих систем [1].

При изучении свойств хемосорбционных систем и влиянии на них эффектов решеточной релаксации подложки нами были рассмотрены различные структуры из адатомов щелочных металлов (Li, Na, K). В качестве адсорбентов мы выбрали подложки из алюминия и никеля с различными ориентациями поверхностных граней, поскольку существует достаточное количество экспериментальных и теоретических работ по исследованию хемосорбции щелочных металлов на монокристаллических поверхностях этих подложек [1, 3, 4, 20, 22—32]. С целью определения активных центров хемосорбции (энергетически выгодных мест локализации адатомов) мы рассмотрели два возможных варианта: top-адсорбция (активным центром выступает приповерхностный атом подложки) и hollow-адсорбция (активным центром является междоузельное положение). Наши расчеты и последующее сравнение значений энергии хемосорбции выявили, что для Li и Na наиболее выгодной является hollow-адсорбция, а для K — top-адсорбция. Данная закономерность подтверждается результатами многих теоретических и экспериментальных исследований [22, 24—32]. В качестве примера, на рис. 2 показаны адсорбционные структуры hollow-адсорбции и их геометрия для системы Na/Al(100).



**Рис. 2.** Геометрическое изображение адсорбционных структур  $c(2 \times 2)$  системы Na/Al(100): *a* — неактивированная адсорбция ( $L = 3.27 \text{ \AA}$ , метод LEED [24]); *b* — заместительная адсорбция ( $L = 3.07 \text{ \AA}$ , LEED [24])

Для большинства адатомов щелочных металлов характерна активированная и заместительная адсорбция с возникновением более прочных хемосорбционных связей с приповерхностными атомами подложки [3, 22, 24—32]. В этом случае в приповерхностной области адсорбционной системы происходит образование бинарных сплавов металлов с общей формулой:  $A_x S_{1-x}$ , где  $x$  — приповерхностная концентрация адатомов в адсорбционном слое. При описании поверхностного бинарного сплава из атомов щелочного металла (A) и атомов подложки (S) мы использовали нашу модель поверхностных бинарных сплавов, изложение которой дано в работах [16, 33].

При изучении геометрических свойств адсорбционных систем со щелочными металлами мы используем следующие характеристики:  $L$  — длина субстрат-адсорбционной связи;  $H$  — кратчайшее расстояние между монослоем адатомов и первым приповерхностным слоем подложки,  $d_{12}$  — кратчайшее расстояние между первой и второй приповерхностными плоскостями подложки,  $d_{23}$  — кратчайшее расстояние между второй и третьей приповерхностными плоскостями подложки. Определение этих параметров дано нами ранее. В случае активированной и заместительной адсорбции целесообразно ввести еще одну характеристику  $d_{ad}$  —

перпендикулярное поверхности подложки расстояние между адатомами щелочного металла и атомами приповерхностного слоя (см. рис. 2), определяемое из соотношения:  $d_{ad} = 2(H - d_{12})$ .

В табл. 4 представлены результаты расчетов геометрических и энергетических характеристик монослойных адсорбционных систем с различными структурами из адатомов щелочных металлов как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки ( $\delta_1 = 0, \delta_2 = 0$ ), так и с учетом этих эффектов. Также в табл. 4 с целью сравнения приведены результаты расчетов, взятые из других теоретических работ [8, 22, 24—32], и доступные нам экспериментальные данные [22, 24—32].

Анализ межплоскостной релаксации приповерхностных граней подложек ( $d_{12}, d_{23}$ ) из Al и Ni показывает, что для первой ионной плоскости ( $d_{12}$ ) всех рассмотренных нами адсорбционных систем имеет место эффект сжатия, т.е. данная плоскость смещается внутрь металла-подложки. Выявленная нами тенденция уменьшения расстояния  $d_{12}$  в адсорбционных системах хорошо согласуется с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ (см. табл. 4 и ссылки в ней). Для второй ионной плоскости подложки ( $d_{23}$ ) наши расчеты не выявили существенного изменения ее положения в процессах хемосорбции по сравнению

**Таблица 4.** Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах, Å), энергии адсорбции и работы выхода электронов (в эВ) для монослойных адсорбционных систем с различными структурами из атомов щелочных металлов и для соответствующих монокристаллических граней подложек

	Al (100)	Na/Al(100) <i>c</i> (2×2)	Li/Al(100) <i>c</i> (2×2)	Al(111)	Na/Al(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	K/Al(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	Ni(111)	K/Ni(111) <i>p</i> (2×2)
Без учета эффектов поверхностной релаксации								
<i>H</i>		2.568	2.224		2.589	2.986		2.870
<i>L</i>		3.274	2.837		3.071	2.986		2.870
<i>d</i> <sub>12</sub>	1.963	1.963	1.963	2.269	2.269	2.269	2.037	2.037
<i>d</i> <sub>23</sub>	1.963	1.963	1.963	2.269	2.269	2.269	2.037	2.037
<i>E</i> <sub>ads</sub>		1.62 $\alpha=0.59$	2.00 $\alpha=0.64$		1.46 $\alpha=0.89$	1.21 $\alpha=0.84$		1.83 $\alpha=0.84$
<i>W</i>	5.35	4.78	4.83	4.20	3.30	3.34	7.43	4.71
С учетом эффектов поверхностной релаксации								
<i>H</i>		2.620	2.232		2.567	3.017		2.847
<i>L</i>		3.339	2.847		3.045	3.017		2.847
<i>d</i> <sub>12</sub>	2.020	2.007	2.008	2.298	2.291	2.291	2.080	2.059
<i>d</i> <sub>23</sub>	2.017	2.017	2.020	2.298	2.301	2.291	2.077	2.065
<i>E</i> <sub>ads</sub>		1.59	1.96		1.41	1.19		1.65
<i>W</i>	4.93	3.09	3.37	4.93	2.20	2.33	5.14	3.56
Результаты расчета авторов других теоретических работ								
<i>H</i>		2.35 [24]			2.58 [28]	3.22 [28]		
<i>L</i>	[8]		2.85 [27]		3.06			
<i>d</i> <sub>12</sub>	2.037	1.95	1.89		2.28			
<i>d</i> <sub>23</sub>	2.024	1.97						
<i>E</i> <sub>ads</sub>		1.59			1.42	1.21		
<i>W</i>					2.40	2.60		
Экспериментальные данные								
<i>H</i>		2.565 [24]	2.25 [25]			2.98 [31]		2.82 [29] 2.87 [30]
<i>L</i>		3.270	2.87					
<i>d</i> <sub>12</sub>		2.032	1.85 [26]			2.21		1.98 [29]
<i>d</i> <sub>23</sub>	[18]	2.022				2.33		2.05
<i>W</i>	4.41			4.24 [18]			5.22 [18]	

с чистой поверхностью металла-подложки. Однако стоит отметить, что адатомы К (в отличие от Li и Na) все же вызывают незначительный эффект сжатия этой ионной плоскости (напр., для К/Ni(111)  $d_{23} = 2.065 \text{ \AA}$ , а для чистой поверхности Ni(111)  $d_{23} = 2.077 \text{ \AA}$ ). Наши расчеты параметра  $d_{23}$  хорошо согласуются с известными нам экспериментальными данными (см. табл. 4 и ссылки в ней). Заметим также, что лучшее количественное согласие наших расчетных значений параметра  $d_{12}$  с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ получено в случае без учета эффектов решеточной релаксации, в то время как для параметра  $d_{23}$  таковым является случай с учетом этих эффектов.

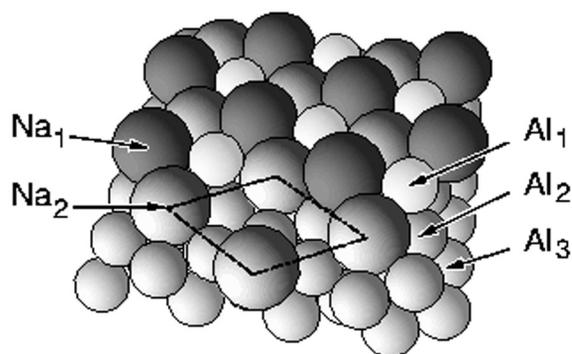
Для всех адсорбционных систем, приведенных в табл. 4, нами также рассчитаны кратчайшее расстояние между монослоем адатомов щелочного металла и первым приповерхностным слоем атомов металла-подложки  $H$ , а также длина химической связи адатома щелочного металла с атомом подложки  $L$  (субстрат-адсорбционная связь). В случае тор-адсорбции атомов калия  $L=H$ , для hollow-адсорбции атомов лития и натрия  $L>H$ . С ростом радиуса адатома щелочного металла уменьшается его электроотрицательность и, как следствие, увеличивается длина субстрат-адсорбционной связи в процессе хемосорбции. Например, для hollow-адсорбции на Al(100) мы получили значения  $L(\text{Li}) = 2.837 \text{ \AA}$ ,  $L(\text{Na}) = 3.274 \text{ \AA}$  без учета эффектов решеточной релаксации и  $L(\text{Li}) = 2.847 \text{ \AA}$ ,  $L(\text{Na}) = 3.339 \text{ \AA}$  с учетом эффектов релаксации, т.е.  $L(\text{Li}) < L(\text{Na})$ . Учет эффектов решеточной релаксации приводит к незначительным изменениям значений параметров  $H$  и  $L$  адсорбционных систем. Наши расчетные значения  $H$  и  $L$  хорошо согласуются с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ [8, 22, 24–32].

В табл. 4 также представлены результаты расчета энергетических характеристик адсорбционных систем — энергии адсорбции атомов щелочных металлов и работы выхода электронов с поверхности подложки. Рассчитанные значения энергии адсорбции хорошо согласуются с результатами других теоретических работ (см. табл. 4 и ссылки в ней), причем учет эффектов решеточной релаксации приводит лишь к их незначительному понижению. Энергия адсорбции сильно зависит от химических свойств адатомов щелочных металлов. Так, с ростом электроотрицательности адатома уменьшается длина его субстрат-адсорбционной связи с атомом подложки, что приводит к суще-

ственному повышению значения энергии адсорбции этого атома. Например, на подложке из Al для атомов К мы получили  $E_{\text{ads}} = 1.19 \text{ эВ}$ , для Na — 1.41 и 1.59 эВ, для Li — 1.96 эВ. Для всех рассмотренных адсорбционных систем активная поверхностная концентрация адатомов ( $\alpha n_s^a$ , см. формулу (8)) оказывается меньше истинной  $n_s^a$  ( $\alpha < 1$ ), что указывает на огромную роль адсорбат-адсорбционного взаимодействия в данных адсорбционных структурах. Причем при более высоких покрытиях  $\Theta$  параметр  $\alpha$  принимает меньшие значения: при  $\Theta = 1/2$ , Li, Na/Al(100),  $\alpha = 0.64, 0.59$ , в то время как при  $\Theta = 1/3$ , Na, K/Al(111), K/Ni(111),  $\alpha = 0.89, 0.84$ . Для работы выхода электронов с поверхности адсорбционных систем выявлена тенденция понижения значений при всех видах хемосорбции щелочных металлов по сравнению со значениями работы выхода с чистой поверхности подложки. Учет эффектов решеточной релаксации поверхности подложки сильно влияет на расчетные значения работы выхода: значения работы выхода электронов в этом случае существенно ниже значений, полученных без учета эффектов релаксации.

В табл. 5 представлены результаты расчетов геометрических и энергетических характеристик адсорбционных систем заместительного и активированного типа с различными структурами из бинарных сплавов адатомов щелочных металлов и атомов подложки как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности подложки ( $\delta_1 = 0$ ,  $\delta_2 = 0$ ), так и с учетом этих эффектов. Также в табл. 5 приведены результаты расчетов, взятые из других теоретических работ, и доступные нам экспериментальные данные по этим системам [22, 24–32].

Структуры  $c(2 \times 2)$  и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  образуются из соответствующих структур с монослойным покрытием (см. табл. 4) в результате процесса замещения адатомами щелочного металла атомов первого приповерхностного слоя металла-подложки. Пример такой структуры ( $c(2 \times 2)$ , Na/Al(100)) изображен на рис. 2b. Также в рамках нашей модели мы сделали попытку описать более сложную с геометрической точки зрения структуру  $2 \times 2$  активированной адсорбции атомов Na на поверхности Al(111) (геометрическая модель приведена на рис. 3). В отличие от предыдущих адсорбционных структур эта структура образуется в результате процессов перемешивания адатомов натрия с атомами алюминия двух приповерхностных слоев подложки, что также приводит к возникновению бинарного сплава в этой системе.



**Рис. 3.** Геометрическое изображение адсорбционной структуры  $2 \times 2$  системы Na/Al(111) с параметром покрытия  $\Theta = 1/2$

Анализ рассчитанных нами характеристик структур заместительной адсорбции показывает, что процессы замещения в hollow-структурах ( $c(2 \times 2)$ , Na/Al(100) и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , Na/Al(111)) являются энергетически выгодными по сравнению с неактивированной адсорбцией. Эти заместительные структуры обладают меньшей длиной субстрат-адсорбционной химической связи и, как следствие, более высокими значениями энергии адсорбции. Меньшие значения активной поверхностной концентрации (параметра  $\alpha$ ) указывают на более высокую роль и адсорбат-адсорбционных связей в таких структурах — это более прочные химические связи между атомами Na и атомами Al первого приповерхностного слоя подложки. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний в адсорбционном слое  $d_{ad}$  и в приповерхностных слоях металла-подложки  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$  свидетельствуют о более сильной решеточной релаксации (эффекте сжатия) приповерхностных слоев адсорбционных систем в результате процессов замещения по сравнению с монослойным покрытием (см. табл. 5 и 4).

Напротив, для адсорбционной структуры тор-адсорбции ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , K/Al(111)) с монослойным покрытием и с замещением мы получили близкие по значению энергии адсорбции и межплоскостные расстояния. Кроме того, длина субстрат-адсорбционной связи  $L$  в заместительной структуре  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  системы K/Al(111) ( $L = 3.43 \text{ \AA}$  с учетом решеточной релаксации) больше, чем в соответствующем монослойном покрытии ( $L = 2.85 \text{ \AA}$  с учетом решеточной релаксации). Это указывает на то, что процессы замещения в тор-структурах энергетически невыгодны. И, прежде всего, это обусловлено большим радиусом атома калия, который в данном случае несовместим с размерами атомов металла-подложки. Рассчитанные нами значения

работы выхода электронов для hollow- и тор-структур заместительной адсорбции имеют сильно завышенные значения в случае без учета эффектов решеточной релаксации и удовлетворительно согласующиеся значения с результатами других теоретических работ в случае с учетом этих эффектов (см. табл. 5 и ссылки в ней).

В последнее десятилетие внимание ученых привлекают более сложные с геометрической точки зрения структуры активированной адсорбции металлов [1, 3, 4, 22, 27], к которым относится структура  $2 \times 2$  системы Na/Al(111) (см. рис. 3). Значительную реконструкцию в этой системе испытывают несколько приповерхностных слоев, характеризующихся межплоскостными расстояниями  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$ . Для них наши расчеты дают значения, плохо согласующиеся с экспериментальными данными, даже с учетом эффектов решеточной релаксации. Однако для глубоких межплоскостных расстояний  $d_{45}$ ,  $d_{56}$  мы получаем уже хорошо согласующиеся с экспериментом значения (см. табл. 5). Этот факт объясняется некорректностью нашей модели для описания именно полислойных поверхностных бинарных сплавов, образованных атомами не одного, а сразу нескольких приповерхностных слоев металла-подложки. По этой же причине, мы получили для данной структуры завышенное значение работы выхода электронов 6.99 эВ с учетом эффектов релаксации.

## ВЫВОДЫ

1. Проведенные в рамках метода функционала плотности расчеты геометрических и энергетических характеристик адсорбции атомов металлов на монокристаллических подложках из Al и Ni выявили важную роль эффектов поверхностной релаксации при расчете работы выхода электронов. Однако их вклад в геометрические характеристики хемосорбционных связей, энергию адсорбции имеет гораздо меньшее значение и при расчете длины химической связи, расстояния между приповерхностными атомами, энергии адсорбции этими эффектами можно пренебречь.

2. Получены и проанализированы зависимости энергии адсорбции и работы выхода электронов для адсорбционной системы Au/Al(100) от параметров покрытия  $\Theta$  и  $N_L$  как без учета, так и с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности подложки.

3. В случае неактивированной адсорбции щелочных металлов (Li, Na, K) происходит эффект сжатия только первой приповерхностной ионной

**Таблица 5.** Результаты расчета геометрических характеристик (в ангстремах, Å), энергии адсорбции и работы выхода электронов (в эВ) активированных адсорбционных систем с различными бинарными структурами из адатомов щелочных металлов и атомов подложки.

	Na/Al(100) c(2×2), Θ=1/2	Na/Al(111) √3×√3, Θ=1/3	Na/Al(111) 2×2, Θ=1/2	K/Al(111) √3×√3, Θ=1/3
1	2	3	4	5
Без учета эффектов поверхностной релаксации				
<i>L</i>	3.073	3.214		3.537
<i>d<sub>ad</sub></i>	0.894	1.382		2.176
<i>d<sub>12</sub></i>	1.963	2.269	0.742	2.269
<i>d<sub>23</sub></i>	1.963	2.269	0.742	2.269
<i>d<sub>34</sub></i>	1.963	2.269	2.269	2.269
<i>d<sub>45</sub></i>			2.269	
<i>d<sub>56</sub></i>			2.269	
<i>E<sub>ads</sub></i>	1.83 α=0.46	1.61 α=0.57	1.76 α=0.50	1.20 α=0.70
<i>W</i>	5.93	5.31	7.46	5.61
С учетом эффектов поверхностной релаксации				
<i>L</i>	3.052	3.199		3.431
<i>d<sub>ad</sub></i>	1.100	1.360		2.150
<i>d<sub>12</sub></i>	1.844	2.266	0.900	2.266
<i>d<sub>23</sub></i>	1.990	2.290	0.900	2.290
<i>d<sub>34</sub></i>	1.970	2.280	1.920	2.280
<i>d<sub>45</sub></i>			2.310	
<i>d<sub>56</sub></i>			2.300	
<i>E<sub>ads</sub></i>	1.70	1.58	1.76	1.17
<i>W</i>	4.23	3.34	6.99	2.51
Результаты расчета авторов других теоретических работ				
<i>L</i>		3.13 [28]		3.70 [28]
<i>d<sub>ad</sub></i>	1.10 [24]	1.36		2.39
<i>d<sub>12</sub></i>	1.81		0.72 [22]	
<i>d<sub>23</sub></i>	1.99		0.62	
<i>d<sub>34</sub></i>	1.97		1.46	
<i>d<sub>45</sub></i>			2.20	
<i>d<sub>56</sub></i>			2.32	
<i>E<sub>ads</sub></i>	1.70	1.58		1.17
<i>W</i>		2.60		2.30

Окончание табл. 5.

Экспериментальные данные				
1	2	3	4	5
$L$	3.07 [24]	3.21 [22, 32]		3.58 [22, 31]
$d_{ad}$	1.10			2.16
$d_{12}$	1.84		0.85 (0.75) [22]	2.29
$d_{23}$	2.04		0.55 (0.70)	2.34
$d_{34}$			1.52 (1.50)	
$d_{45}$			2.25	
$d_{56}$			2.38	

плоскости металла-подложки, в то время как последующие ионные плоскости не претерпевают значительных изменений по сравнению с их положением в чистом металле. Для структур заместительной и активированной адсорбции щелочных металлов имеет место более сильная решеточная релаксация с вовлечением в процесс сжатия нескольких приповерхностных ионных плоскостей в результате процессов замещения адатомами атомов подложки.

4. Процессы замещения в hollow- структурах  $c(2 \times 2)$ , Na/Al(100) и  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , Na/Al(111) являются энергетически выгодными по сравнению с неактивированной адсорбцией. Эти заместительные структуры обладают меньшей длиной субстрат — адсорбционной химической связи и более высокими значениями энергии адсорбции. Напротив, процессы замещения в top-структуре  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  системы K/Al(111) энергетически невыгодны, что обусловлено большим радиусом атома калия.

5. Выявлено хорошее согласие наших квантово-статистических расчетов геометрических и энергетических характеристик адсорбции металлов с известными из литературы экспериментальными данными и результатами других теоретических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оура К, Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.  
 2. Jona F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. P. 4271.  
 3. Scheffler M., Stampfl C. // Handbook of Surface Science: Electronic Structure / Ed. by Horn K., Scheffler M. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 286.

4. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Матвеев А. В. и др. Теоретические модели и методы в физике поверхности: Учеб. Пособие. Омск: Омский госуниверситет, 2005. 212 с.

5. Созаев В. А., Лошицкая К. П., Чернышова Р. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 9. С. 104.

6. Мамонова М. В., Матвеев А. В., Прудников В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 3. С. 263.

7. Ухов В. Ф., Кобелева Р. М., Дедков Г. В. и др. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 160 с.

8. Dehnavi Z. N., Payami M. // Int. J. Mod. Phys. C. 2008. V. 19. № 10. P. 1563.

9. Ястребов Л. И., Кацнельсон А. А. Псевдопотенциальная теория кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1981. 192 с.

10. Stampfl C., Scheffler M. // Surf. Rev. and Lett. 1995. № 2. P. 317.

11. Lang N. D. // Solid State Phys. 1973. V. 28. № 4. P. 225.

12. Smith J. R. // Phys. Rev. 1969. V. 181. № 2. P. 522.

13. Матвеев А. В. // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 5. С. 459.

14. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 45. № 1. С. 25.

15. Ferrante J., Smith J. R. // Surf. Sci. 1973. V. 38. № 1. P. 77.

16. Матвеев А. В., Мамонова М. В., Прудников В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 4. С. 401.

17. Silva J. L. F. D. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 195416.

18. Физические величины: Справочник / Ред. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

19. *Kittel Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
20. *Матвеев А. В.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 8. С. 89.
21. *Gurney R. W.* // Phys. Rev. 1935. V. 47. P. 2798.
22. *Diehl R. D., McGrath R.* // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 23. P. 43.
23. *Мамонова М. В., Матвеев А. В., Прудников В. В.* // Вестник Омского университета. 2000. № 2. С. 30.
24. *Berndt W., Weick D., Stampfl C., et al.* // Surf. Sci. 1995. V. 330. P. 182.
25. *Petersen J. H., Mikkelsen A., Nielsen M. M., et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 5963.
26. *Petersen J. H., Sondergard C., Hoffmann S. V., et al.* // Surf. Sci. 1999. V. 437. P. 317.
27. *Rusina G. G., Ereemeev S. V., Borisova S. D., et al.* // J. Phys.: Cond. Matter. 2007. V. 19. P. 266005.
28. *Neugebauer J., Scheffler M.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 24. P. 16067.
29. *Kaukoasoina P., Lindroos M., Diehl R. D.* // J. Phys.: Cond. Matter 1993. V. 5. P. 2875.
30. *Davis R., Xu X., Woodruff D. P., et al.* // Surf. Sci. 1994. V. 307—309. P. 632.
31. *Stampfl C., Scheffler M., Over H., et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 4959.
32. *Burchhardt J., Nielsen M. M., Adams D. L., et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 4718.
33. *Матвеев А. В.* // Известия вузов. Физика. 2007. № 7. С. 14.

*Матвеев Александр Викторович* — к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной и медицинской физики, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского; тел.: (3812) 222839, e-mail: [matav@mail.ru](mailto:matav@mail.ru)

*Matveev Aleksander V.* — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer of applied and medical physics chair, Omsk State University named after F. M. Dostoevsky; tel.: (3812) 222839, e-mail: [matav@mail.ru](mailto:matav@mail.ru)