

计算表面化学吸附能的变分方法

物理系 黄汝显

提 要

本文着重讨论和计算表面化学吸附能的变分方法, 提出求表面层格林函数的变分表达式, 用吸附能的极小值条件来确定变分参数, 得出用清洁表面和吸附原子的格林函数、吸附原子的动能等表示吸附能的具体公式, 初步考虑到动力学的影响。

固体表面特别是过渡金属表面上能发生许多特殊的化学反应, 譬如吸附、催化和脱附, 这些化学反应主要表现在固体表面与原子或分子之间的相互作用。本文着重讨论和计算表面化学吸附能的变分方法, 作为今后探讨多相催化理论的部分基础。

对于过渡金属, d电子的运动状态可用紧束缚方法来描述。设金属晶体的单电子的哈密顿算符 (Hamiltonian operator) 为:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

则下列方程 (1)

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H})G(\vec{r}, \vec{r}', t-t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\delta(t-t') \quad (1)$$

的解 $G(\vec{r}, \vec{r}', t-t')$ 便叫做薛定谔方程 (Schrödinger equation):

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H})\Psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2)$$

的格林函数 (Green's function)。方程 (1) 对于不同的边界条件有不同的解, 物理上较重要的是“推迟解”和“超前解”两种, 其具体形式和边界条件是:

$$G^p(\vec{r}, \vec{r}', t-t') = -i\sum_i e^{-iE_i(t-t')}\Psi_i(\vec{r})\Psi_i^*(\vec{r}')\theta(t-t')$$

$$G^f(\vec{r}, \vec{r}', t-t') = i\sum_i e^{-iE_i(t-t')}\Psi_i(\vec{r})\Psi_i^*(\vec{r}')\theta(t'-t)$$

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & (\tau > 0) \\ 0 & (\tau < 0) \end{cases}$$

式中 $\Psi_i(\vec{r})$ 和 E_i 是下列定态薛定谔方程的本征函数和本征值:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r})$$

下面就“推迟解”进行计算, 並略去上标“p”, 其方法也适用于“超前解”。

将 $G(\vec{r}, \vec{r}', t-t')$ 对 $t-t'$ 作傅里叶变换 (Fourier transform):

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', E) e^{-iE(t-t')} dE$$

$$\text{式中分量 } G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', t-t') e^{iE(t-t')} dt$$

叫做格林函数的谱表示, 为方便起见, 有时把 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 也叫做格林函数。上式还可以写成如下形式:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) &= -i \sum_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}') \int_{-\infty}^{\infty} e^{i[E-E_i](t-t')} \theta(t-t') dt \\ &= -i \sum_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}') \int_{-\infty}^{\infty} e^{i[E-E_i](t-t')} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ix(t-t')}}{x+i\epsilon} dx dt \\ &\quad (\text{注1}) \quad (\epsilon \rightarrow +0) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \sum_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}') \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x+i\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i[E-E_i-x](t-t')} dt \\ &= \sum_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}') \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x+i\epsilon} \delta(E-E_i-x) \\ &= \sum_i \frac{\Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}')}{E-E_i+i\epsilon} = \sum_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}') \left[\frac{P}{E-E_i} - i\pi \delta(E-E_i) \right] \end{aligned}$$

所以, 格林函数 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 的虚部为: (注2)

$$\text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}', E) = -\pi \sum_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}') \delta(E-E_i)$$

式中 $\vec{r} = \vec{r}'$, 上式对空间积分 並应用 $\int \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}) d\vec{r} = 1$, 得:

$$\text{Im} \int G(\vec{r}, \vec{r}', E) d\vec{r} = -\pi \sum_i \delta(E-E_i)$$

即体系的能级密度 $\rho(E)$ 等于

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E-E_i) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int G(\vec{r}, \vec{r}', E) d\vec{r} \quad (3)$$

这就是在量子力学中早已证明的体系能级密度 $\rho(E)$ 与格林函数 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 的虚部之间的关系。如果已知格林函数 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$, 便可以求得能级密度 $\rho(E)$ 。

现在先来计算清洁金属表面吸附一个能级为 E_a 的外来原子的吸附能。设清洁金属表面的能级密度为 $\rho_0(E)$ ，电子在能带中填充到某一费米能级 (Fermi energy level) E_F ，则吸附前的总能量为：

$$\begin{aligned} W_0 &= 2 \left[\int_{-\infty}^{E_F} E \rho_0(E) dE + E_a \right] \\ &= 2 \int_{-\infty}^{E_F} E \left[\rho_0(E) + \delta(E - E_a) \right] dE \end{aligned} \quad (4)$$

式中因子2是考虑到每一能级有两个自旋方向相反的电子， $\delta(E - E_a)$ 为孤立的吸附原子的能级密度。

吸附后，如果金属表面与吸附原子之间的相互作用为 V ，金属表面的能级密度变为 $\rho(E)$ ，电子在能带中填充到 E_F 费米能级，那么，总能量变为：

$$W = 2 \int_{-\infty}^{E_F} E \rho(E) dE \quad (5)$$

因而，吸附一个外来原子所产生的能量变化是：

$$\Delta W = W - W_0 = 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_F} E \rho(E) dE - \int_{-\infty}^{E_F} E \left[\rho_0(E) + \delta(E - E_a) \right] dE \right\} \quad (6)$$

这也是吸附一个原子的吸附能。用格林函数表示：

$$\begin{aligned} \Delta W &= 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} \text{Im} \int G(\vec{r}, \vec{r}', E) d\vec{r} dE - \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} \text{Im} \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + G_a(E) \right] d\vec{r} dE \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $G_a(E) = \frac{1}{E - E_a + i\epsilon}$ 是吸附原子的格林函数， $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 为吸附后金属表面层的格林函数。如果清洁表面层的格林函数 $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 已经求得，譬如简立方晶格(1,0,0)表面层的格林函数和能级密度已由D.Kalkstein和P.Soven两人求出，

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{\vec{K}} \frac{\omega + i\mu}{2T^2} e^{i\vec{K}(\vec{r} - \vec{r}')} \quad (8)$$

$$\rho_0(E) = \frac{N}{2\pi} \sum_{\vec{k}} \frac{\sqrt{4T^2 - \omega^2}}{T^2} \theta(4T^2 - \omega^2) \quad (9)$$

其中 $\omega = E - 2T [\cos(ak_x) + \cos(ak_y)]$

$$\mu = \begin{cases} \sqrt{4T^2 - \omega^2} & (4T^2 > \omega^2) \\ i \operatorname{sign}(\omega) \sqrt{\omega^2 - 4T^2} & (4T^2 < \omega^2) \end{cases}$$

a 为晶格常数, k_x 和 k_y 为平行于表面的二维波矢 \vec{k} 的分量, \vec{r} 和 \vec{r}' 都在表面层上, T 为相邻原子间的相互作用能, N 是表面层的原子数。那么问题的关键就在于如何去求格林函数 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$, 过去的一些方法譬如利用有名的 Dyson 方程已经不能满足实际的需要, 作者提出应用变分方法来解决这个问题的尝试, 并且初步给出如下表达式:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \frac{G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) - \alpha^2/V + \alpha^4/E_K}{1 - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)[V + E_K]} \quad (10)$$

式中 α 是变分参数, 由 ΔW 极小值的条件来确定, E_K 为吸附原子的动能。把(10)式代入(7)式得:

$$\begin{aligned} \Delta W = 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} I_m \int \frac{G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) - \alpha^2/V + \alpha^4/E_K}{1 - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)[V + E_K]} d\vec{r} dE - \right. \\ \left. - \int_{-\infty}^{E_F^0} -\frac{E}{\pi} I_m \int [G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_s(E)] d\vec{r} dE \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

ΔW 对变分参数 α 求偏导量, 并令其等于零得:

$$-\frac{2\alpha}{V} + \frac{4\alpha^3}{E_K} = 0$$

$$\text{即} \quad -2\alpha \left(\frac{1}{V} - \frac{2\alpha^2}{E_K} \right) = 0$$

$$\therefore \alpha = 0 \text{ 或 } \frac{1}{V} - \frac{2\alpha^2}{E_K} = 0, \alpha^2 = \frac{E_K}{2V}$$

下面分两种情形来讨论:

一、变分参数 $\alpha = 0$ 的情形

当 $\alpha = 0$ 时, 则(10)式化为:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \frac{G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)}{1 - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)[V + E_K]} \quad (12)$$

因此, 式(11)式可写成如下形式:

$$\Delta W = 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} I_m \int \frac{G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)}{1 - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)[V + E_K]} d\vec{r} dE - \right.$$

$$-\int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} I_m \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_A(E) \right] d\vec{r} dE \left\{ \right.$$

$$\text{或 } \Delta W = 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} I_m \int \frac{G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)}{1 - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_a)} d\vec{r} dE - \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} I_m \times \right. \\ \times \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_A(E) \right] d\vec{r} dE - \\ \left. - \int_{E_F}^{E_F^0} -\frac{E}{\pi} I_m \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_A(E) \right] d\vec{r} dE \right\}$$

$$\text{即 } \Delta W = 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} I_m \left[\frac{G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)}{1 - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_a)} - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) - \right. \right. \\ \left. \left. - G_A(E) \right] d\vec{r} dE - \int_{E_F}^{E_F^0} -\frac{E}{\pi} I_m \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_A(E) \right] d\vec{r} dE \right\} \\ \therefore \Delta W = 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E}{\pi} I_m \left[\frac{G_0^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_a)}{1 - G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_a)} - G_A(E) \right] d\vec{r} dE + \right. \\ \left. + E_F \Delta E_F \left[-\frac{1}{\pi} I_m \left\langle G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_F) + G_A(E_F) \right\rangle d\vec{r} \right] \right\} \quad (13)$$

式中 $\Delta E_F = E_F - E_F^0$

由吸附前后电子数守恒可得:

$$\int_{-\infty}^{E_F^0} \left[\rho_0(E) + \delta(E - E_a) \right] dE = \int_{-\infty}^{E_F} \rho(E) dE$$

用格林函数表示:

$$\int_{-\infty}^{E_F^0} -\frac{1}{\pi} I_m \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_A(E) \right] d\vec{r} dE$$

$$= \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} I_m \left[G(\vec{r}, \vec{r}', E) \right] d\vec{r} dE$$

$$\text{或 } \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} I_m \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_A(E) \right] d\vec{r} dE + \\ + \int_{E_F}^{E_F^0} -\frac{1}{\pi} I_m \left[G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_A(E) \right] d\vec{r} dE -$$

$$= \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} I_m \int G(\vec{r}, \vec{r}', E) d\vec{r} dE$$

$$\text{移项得: } -\Delta E_F \left\{ -\frac{1}{\pi} I_m \int [G_o(\vec{r}, \vec{r}', E_F) + G_s(E_F)] d\vec{r} \right\}$$

$$= \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} I_m \int [G(\vec{r}, \vec{r}', E) - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E) - G_s(E)] d\vec{r} dE$$

两边乘 E_F 得:

$$-E_F \Delta E_F \left\{ -\frac{1}{\pi} I_m \int [G_o(\vec{r}, \vec{r}', E) + G_s(E_F)] d\vec{r} \right\}$$

$$= \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E_F}{\pi} I_m \int [G(\vec{r}, \vec{r}', E) - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E) - G_s(E)] d\vec{r} dE$$

把(12)式 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 的表达式代入得:

$$\begin{aligned} & -E_F \Delta E_F \left\{ -\frac{1}{\pi} I_m \int [G_o(\vec{r}, \vec{r}', E_F) + G_s(E_F)] d\vec{r} \right\} \\ & = \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E_F}{\pi} I_m \int \left\{ \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_s)}{1 - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_s)} - G_s(E) \right\} d\vec{r} dE \end{aligned} \quad (14)$$

把(14)式代入(13)式得:

$$\Delta W = 2 \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E - E_F}{\pi} I_m \int \left\{ \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_s)}{1 - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_s)} - G_s(E) \right\} d\vec{r} dE \quad (15)$$

从上式可看出, 吸附能 ΔW 与费米能级 E_F 有密切关系, 所以, 它决定于金属表面能带中电子的填充情况。不同位置的吸附, 对应于不同的吸附能, (15)式适用于讨论顶吸附、桥吸附和中心吸附三种不同的情形。

二 变分参数 $\alpha^2 = \frac{E_k}{2V}$ 的情形

同理, 当变分参数 $\alpha^2 = \frac{E_k}{2V}$ 时, 则(10)式化为:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \frac{G_o(\vec{r}, \vec{r}', E) - E_k/4V^2}{1 - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V + E_s)} \quad (16)$$

所以, 吸附能(11)式具有如下形式:

$$\Delta W = 2 \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E-E_F}{\pi} I_m \left\{ \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s) - E_k/4V^2}{1 - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s)} - G_s(E) \right\} d\vec{r} dE \quad (17)$$

这个初步考虑到动力学影响的式子说明：吸附能 ΔW 不但与 E_s 和 E_F 有关，并且不同的 E_k 也对应于不同的吸附能， E_k 从零逐渐变大时， ΔW 可以从负值逐步过渡到正值，从吸附变为脱附。因此，前面的讨论实际上是略去吸附原子的动能，而这唯有在 E_k 较小的条件下才能符合实际或接近实际情况。

上述两公式 (15) 和 (17) 对吸附两个或两个以上原子也是正确的，只要用吸附两个或两个以上原子的格林数函数 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 替换就可以了。譬如同时吸附两个相同的原子时，设一个原子吸附在 \vec{r} 位置，另一个原子吸附在 \vec{r}' 位置，则应用 (17) 式得：

$$\begin{aligned} \Delta W_{(2)} &= 2 \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E-E_F}{\pi} I_m \left\{ \frac{2 G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s) - E_k/4V^2}{1 - 2 G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s)} - 2 E_s(E) \right\} d\vec{r} dE \\ &= 4 \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E-E_F}{\pi} I_m \left\{ \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s) - E_k/8V^2}{1 - 2 G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s)} - G_s(E) \right\} d\vec{r} dE \end{aligned} \quad (18)$$

所以，两个原子之间的相互作用能量应为：

$$\begin{aligned} \Delta W_{(2)} - 2\Delta W &= 4 \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E-E_F}{\pi} I_m \left\{ \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s) - E_k/8V^2}{1 - 2 G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s)} - G_s(E) \right\} d\vec{r} dE - \\ &\quad - 4 \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E-E_F}{\pi} I_m \left\{ \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s) - E_k/4V^2}{1 - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s)} - G_s(E) \right\} d\vec{r} dE \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} \Delta W_{(2)} - 2\Delta W &= 4 \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{E-E_F}{\pi} I_m \left\{ \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s) - E_k/8V^2}{1 - 2 G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{G_o^2(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s) - E_k/4V^2}{1 - G_o(\vec{r}, \vec{r}', E)(V+E_s)} \right\} d\vec{r} dE \end{aligned} \quad (19)$$

由此可见,两个吸附原子之间的相互作用能量与它们的相对位置有关。作用能的负值表示两原子相互吸引,如为正值,则表示两原子相互排斥,平衡位置相对于作用能的最小值。这说明当两原子被金属表面吸附后,由于它们之间的相互作用,在吸附原子间出现了附加的作用力,这种作用力能促使原子化合或分解。

(15)、(17)和(19)三个式子仅是初步的结果,可用于半定量分析问题,想要得到较好的定量公式,还必须结合化学键理论,尤其是分子轨道理论和杂化轨道理论,这是作者下一步计划做的科研工作。

注1 应用公式 $\theta = (t - t') = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ix(t-t')}}{x + i\varepsilon} dx \quad (\varepsilon \rightarrow +0)$

注2 应用公式 $\frac{1}{E - E_j + i\varepsilon} = \frac{P}{E - E_j} - i\pi\delta(E - E_j)$

参 考 资 料

1. T. Einstein, Sur. Sci. 45 (1974) 713
2. D. Kalkstein, P. Soven, Sur. Sci. 26 (1971) 85
3. C. Kittel, "Quantum Theory of Solids" Chapter 21
4. 中国科学院和教育部联合主办“固体能带理论”(及有关参考资料)第七章(1979)
5. P. 高姆巴斯, “量子力学中的多粒子问题”第二篇第七章