

QUIMISSORÇÃO DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS SIMPLES SOBRE SUPERFÍCIES SÓLIDAS

Enrique V. Anda, José E. Ure e Norberto Majlis
Universidade Federal Fluminense - Instituto de Física, BRASIL

Introdução

Com o aparecimento de novas técnicas experimentais e novos formalismos e metodologias teóricas dentro do campo da Física de estado sólido e Física molecular, foi possível o desenvolvimento de uma interpretação microscópica do problema da quimissorção de átomos e moléculas simples na superfície de metais e semicondutores. Isto permitiu a compreensão de muitos dos resultados experimentais envolvidos no processo de adsorção química, mas ao mesmo tempo, deu origem a outra série de interrogações sem resposta ainda.

A quimissorção de átomos e moléculas tem sido extensamente estudada experimentalmente na última década^{1,2,3}. Este estudo consistiu fundamentalmente em medidas de energia de quimissorção, mudança da função trabalho, foto-emissão, emissão de campo, etc. O grande aumento desta informação experimental faz com que seja útil a formulação de um modelo teórico simples e relativamente geral, que permita uma interpretação deste conjunto de dados experimentais levando em conta as diferentes situações possíveis.

Diferentes teorias foram propostas nos últimos anos com esta pretensão. Sobre a base do Hamiltoniano de Anderson foi desenvolvida uma teoria de orbitais moleculares por Newns⁴, Grimley⁵, Einstein e Schrieffer⁶ e outros. Estas teorias, usando um número pequeno de parâmetros ajustáveis (repulsão colombiana intra-atômica, elemento de matriz da interação entre substrato e adsorvato, tipicamente), permitem uma interpretação razoável do fenômeno em questão.

Outros autores^{7,8} têm usado um formalismo baseado na expressão da energia como uma funcional da densidade, o que tem permitido um tratamento eletrostático para as cargas, embora os resultados para as energias de quimissorção e para a densidade de estados não são realistas devido a que o substrato é considerado na aproximação de "jellium". Mais recentemente têm-se incluído neste formalismo pseudo-potenciais para considerar os efeitos dos íons no substrato⁹. Estas teorias têm uma formulação complexa.

Um enfoque diferente foi desenvolvido por Schrieffer e Gomer¹⁰, que propuseram uma ligação de tipo covalente induzida para a adsorção.

Muitas discrepâncias aparecem entre os resultados experimentais e as predições destas teorias. Na teoria de ligação covalente, as flutuações de carga são suprimidas usando-se uma aproximação do tipo de Heitler e London. A energia de quimissorção é mais de uma ordem de grandeza menor que a real. As razões para isto tem sido analisadas por Lyo e Gomer¹¹.

Embora na aproximação Hartree-Fock obtenha-se corretamente o valor para a energia de quimissorção para valores fisicamente razoáveis do elemento de matriz substrato-adsorvato, a transferência de carga ao átomo adsorvido obtida não é compatível com as evidências experimentais.

As propriedades magnéticas não são descritas corretamente por nenhuma destas teorias. A aproximação Hartree-Fock favorece a solução magnética como forma de diminuir a transferência de carga. O esquema de Schrieffer e Gomer impõe que a solução seja magnética e o formalismo da funcional de densidade supõe que a solução seja não-magnética desde o início.

É importante desenvolver um modelo que permita discriminar entre estes esquemas opostos estabelecendo a validade deles nas diferentes situações. A idéia principal é tratar a correlação no átomo adsorvido corretamente de forma a reduzir as flutuações de carga em relação aos resulta-

dos Hartree-Fock mas ao mesmo tempo sem eliminá-las completamente como é o caso do mecanismo Heitler e London. Por outro lado é importante incluímos os efeitos dinâmicos da carga imagem produzida pelo átomo adsorvido na presença de uma superfície de tipo metálico, o que, em geral, tem-se esquecido, e que tem consequências da maior importância, como será discutido mais adiante.

Modelo de Anderson Modificado

Para estudar a adsorção de átomos simples na superfície de um sólido vamos supor que eles possam ser descritos pela soma das seguintes hamiltonianas

$$H_{ad} = \epsilon_a \sum_{\sigma} n_{a\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} n_{a\sigma} n_{a\bar{\sigma}} \quad (1a)$$

$$H_{sust} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \omega_0 b^{\dagger} b \quad (1b)$$

$$H_{ad-sust} = \sum_{k\sigma} (V_{ak} C_{a\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} + c.c.) + \lambda \sum_c (n_{ac} - 1) (b^{\dagger} + b) \quad (1c)$$

onde H_{sust} corresponde ao Hamiltoniano de um sólido semi-infinito, caracterizado por uma banda ϵ_k , e um plasma superficial. Na superfície adsorve-se a espécie química que é descrita por H_{ad} . O Hamiltoniano $H_{ad-sust}$ dá conta da interação dos dois sistemas.

Os pontos mais importantes a salientar são:

- i) A correlação só é considerada no átomo adsorvido, na suposição de que os elétrons de condução são mais eficazes para blindar os elétrons do metal do que o elétron do átomo adsorvido.
- ii) A dispersão do plasma superficial é desprezada:

$$\omega(k) \approx \omega(0) = \omega_0$$
- iii) As funções de onda não são ortogonais.
- iiii) A interação das cargas livres (plasma superficial)

com o adátomo é proporcional a λ , uma constante de acoplamento adequada.

Solução do Problema

Para diagonalizar a Hamiltoniana se aplica primeiro uma transformação canônica^{1,2} tal que

$$H' = SHS^{-1} \quad (2a)$$

onde

$$S = e^{-\lambda/\omega_0 \cdot (\sum_{\sigma} n_{a\sigma} - 1)(b^\dagger - b)} \quad (2b)$$

o que permite encontrar uma solução exata para a parte local da Hamiltoniana. A complexidade dinâmica do acoplamento electron-plasma é desta forma transferida para o termo de hibridização. A Hamiltoniana transformada resulta ser

$$H' = \epsilon'_a \sum_{\sigma} n'_{a\sigma} + \frac{1}{2} U' \sum_{\sigma} n'_{a\sigma} n'_{a\sigma} + \sum_k \epsilon_k n_k + \omega_0 b'^{\dagger} b' + \sum_k V_{ak} (C_{k\sigma}^{\dagger} C'_{a\sigma} e^{-\lambda(b'^{\dagger} - b')/\omega_0} + c.c.) \quad (3a)$$

onde

$$C'_{a\sigma} = C_{a\sigma} e^{-\lambda(b^\dagger - b)/\omega_0}, \quad b' = b - \frac{\lambda}{\omega_0} \sum_{\sigma} n_{a\sigma} \quad (3b)$$

$$\epsilon'_a = \epsilon_a + V_{im} \quad U' = U - 2 V_{im} \quad (3c)$$

e o potencial imagem V_{im} é definido como

$$V_{im} = \lambda^2/\omega_0$$

A energia de ionização do adátomo ϵ'_a e a interação Coulombiana U' aparecem renormalizadas como resultado do acoplamento com o plasma superficial. Para o estudo da adsorção de áto

mos e moléculas simples sobre a superfície de muitos metais de transição é possível tomar o limite adiabático correspondente a $V_{im}/\omega_0 \ll 1$, situação na qual o plásmo responde instantaneamente a qualquer transferência de carga entre o átomo e o metal. Para Hidrogênio adsorvido em Tungstênio $V_{im} = 4\text{eV}$ e $\omega_0 = 16\text{eV}$. Para sistemas onde esse limite é válido o deslocamento químico resultado da renormalização do elétron pode ser medido em experimentos de XPS e UPS. No limite adiabático é possível desacoplar na Hamiltoniana a coordenada eletrônica do plasma, o qual permite escrever para a função de Green localizada no átomo adsorvido o resultado

$$G_{aa}^{\sigma}(\omega) = \exp\left(-\frac{\lambda^2}{\omega}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\lambda}{\omega_0}\right)^{2n} \cdot \frac{1}{n!} \left[(1-n_{a\sigma}) g_{aa}^{\prime\sigma}(\omega - n\omega_0) + n_{a\sigma} g_{aa}^{\prime\sigma}(\omega + n\omega_0) \right] \quad (4)$$

onde $g_{aa}^{\prime\sigma}$ é a função de Green correspondente a Hamiltoniana H' e onde o último termo dela é aproximado pelo valor médio sobre as coordenadas do plásmo.

Diferentes aproximações têm sido consideradas na literatura para o cálculo de $g_{aa}^{\prime\sigma}$ como já foi analisado na introdução. Só discutiremos aqui os resultados da aproximação de Kémeny que permite considerar os efeitos da correlação adequadamente, dentro de um esquema relativamente simples, embora ele, de início, elimine a possibilidade de soluções magnéticas para substratos paramagnéticos ou não-magnéticos.

Esta aproximação dá como resultado para a função de Green

$$g_{aa}^{\prime\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1-n_{a\sigma}}{\omega - \epsilon'_a - \Sigma(\omega)} + \frac{n_{a\sigma}}{\omega - \epsilon'_a - U' - \Sigma(\omega)} \right\} \quad (5a)$$

onde

$$\Sigma(\omega) = \Lambda(\omega) - i\Delta(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} |V_{a\mathbf{k}}|^2 / (\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + i\eta) \quad (5b)$$

Para analisar $\rho_a(\omega)$ é preciso conhecer V_{ak} que implica determinar a direção da superfície e o sítio de adsorção. Para o hidrogênio adsorvido em Tungstênio a configuração sobre o plano (100) é $C(2 \times 2)$ como pôde ser determinada teórica e experimentalmente.

O termo V_{ak} pode ser calculado como o elemento de matriz entre o orbital¹³ do hidrogênio e as autofunções do metal semi-infinito usando uma base de ligações fortes. Para a maior parte dos metais de transição, (W, Pt, Pd) os orbitais relevantes são os d embora para o Ni existe consenso no fato de que a contribuição dos orbitais s e p não pode ser desprezada¹⁴. Neste caso o problema se complica porque estes orbitais são mais delocalizados e como consequência a superposição com o adsorvato é maior. Para este sistema é fundamental considerar que a base de ligações fortes utilizada para representar o Hamiltoniano não é ortogonal.

A densidade de estados localizada no adátomo pode ser obtida usando (4) e (5) a partir

$$\rho_a^l(\omega) = -2 \operatorname{Im} G_{aa}^l(\omega) \quad (6)$$

A equação (6) corresponde a uma distribuição de estados nas regiões onde $\Delta(\omega) \neq 0$. Para energias complexas podem aparecer polos para frequências que sejam raízes do denominador de (5). Se a parte imaginária Δ destas raízes é pequena, produzirão um pico na densidade de estados correspondente a um nível ressonante de largura proporcional a Δ . Se $\Delta = 0$ os polos aparecerão fora da banda. Estes são níveis localizados que satisfazem

$$\varepsilon_{li} - \varepsilon_a' - \Delta(\varepsilon_{li}) = 0 \quad ; \quad \varepsilon_{lj} - \varepsilon_a' - U' - \Delta(\varepsilon_{lj}) = 0 \quad (7a)$$

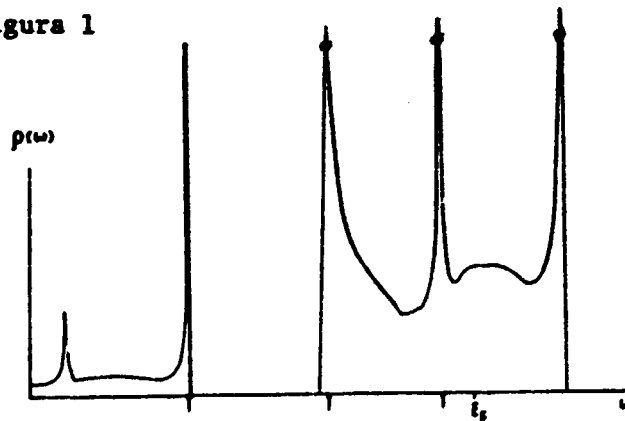
com resíduos

$$\langle n_{a\sigma} \rangle_{li} = \frac{1 - n_{a\bar{\sigma}}}{1 - \Delta'(\varepsilon_{li})} \quad ; \quad \langle n_{a\sigma} \rangle_{lj} = \frac{n_{a\bar{\sigma}}}{1 - \Delta'(\varepsilon_{lj})} \quad (7b)$$

Como pode ser concluído da análise das equações (4) e (5) a inclusão da carga imagem na adsorção tem como consequência a divisão da densidade de estados em diferentes seções de forma idêntica, deslocados entre si numa quantidade igual a um múltiplo inteiro de ω_0 e com uma intensidade modulada por uma distribuição de Poisson.

A Fig. 1 corresponde à densidade de estado de H sobre W. Apresenta-se a seção central e a primeira mais próxima. Pode-se ver claramente a aparição de estados fortemente ressonantes. A existência de uma satelização da densidade de estados permite explicar a aparição de picos a baixa energia nas medidas de fotoemissão.

Figura 1



A existência ou não de estados locais é muito importante para caracterizar a natureza eletrônica do átomo adsorvido. Se V_{im} é grande as equações (7a) não poderão ser satisfeitas fora do contínuo o que resulta na inexistência de estados localizados. Neste caso, o elétron pode tunelar ao metal e vice-versa sem gasto de energia. A Ligação é de tipo metálico.

Outra possibilidade é que o adsorvato só ou em conjunto com seus primeiros vizinhos (isso depende da extensão do estado local) dê lugar a uma configuração eletrônica local de forma que a carga do adsorvato seja provida por estes elétrons que repelem os elétrons do resto do metal. Neste caso a ligação é do tipo isolante. Estas considerações

são muito importantes para o estudo das propriedades dos contatos elétricos ou para o crescimento de camadas isolantes. Para a ligação de tipo isolante, o valor da densidade de estados local no nível de Fermi é muito baixa porque os elétrons vão se fixar essencialmente nos estados locais, de menor energia. A aproximação Hartree-Fock, ao substituir os dois estados localizados ϵ_a e $\epsilon_a + U$ (quando o adátomo não interage com o substrato) por um único estado centrado em $\epsilon_a + U\langle n_{a\sigma} \rangle$ não permite uma descrição correta da localização do estado adsorvido. Esta dificuldade é resolvida na teoria que se apresenta neste trabalho.

Quando o sítio de adsorção fixa uma densidade de estados muito estreita ou no caso de V_{ak} grande aparecem estados locais que dão conta da maior parte das propriedades eletrônicas. Quando isto acontece, o sistema pode resolver-se primeiro supondo-se a constituição de uma molécula virtual superficial que inclua o átomo adsorvido e os átomos de metal mais próximos. Depois pode aplicar-se a teoria de perturbações para incluir o acoplamento de moléculas com o metal.

Carga, Função Trabalho e Magnetização

A carga no átomo adsorvido pode ser obtida resolvendo-se o sistema de equações autoconsistentes

$$\langle n_{a\sigma} \rangle = -2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} G_{aa}^{\sigma}(\omega, n_{a\bar{\sigma}}) d\omega \quad (8)$$

e equivalente para $\langle n_{a\bar{\sigma}} \rangle$.

O sistema sempre tem uma solução na qual $\langle n_{a\sigma} \rangle = \langle n_{a\bar{\sigma}} \rangle$.

No caso de existir uma solução $\langle n_{a\sigma} \rangle \neq \langle n_{a\bar{\sigma}} \rangle$ esta sempre corresponde a uma energia menor e portanto o sistema vai adaptar-se a uma configuração magnética.

Estas soluções existem no caso da aproximação Hartree-Fock. No caso da aproximação discutida neste traba-

lho, a solução magnética não é possível se o substrato não é magnético¹⁵. Usando técnicas de fotoemissão de elétrons polarizados pode-se, em princípio, detectar a magnetização superficial embora os resultados experimentais sejam ainda ambíguos em relação a este problema.

A solução da equação (8) permite calcular $\langle n_{a\sigma} + n_{a\bar{\sigma}} \rangle = n_a$, a carga total do adátomo adsorvido. Com este resultado é possível a determinação de μ , o dipolo elétrico gerado entre o adátomo e o metal. Para isto é necessário dispor de um conhecimento da distribuição espacial da carga que só pode ser obtido conhecendo-se a função de onda. A mudança da função trabalho devida à adsorção escreve-se

$$\Delta\phi = - 4\pi N\mu$$

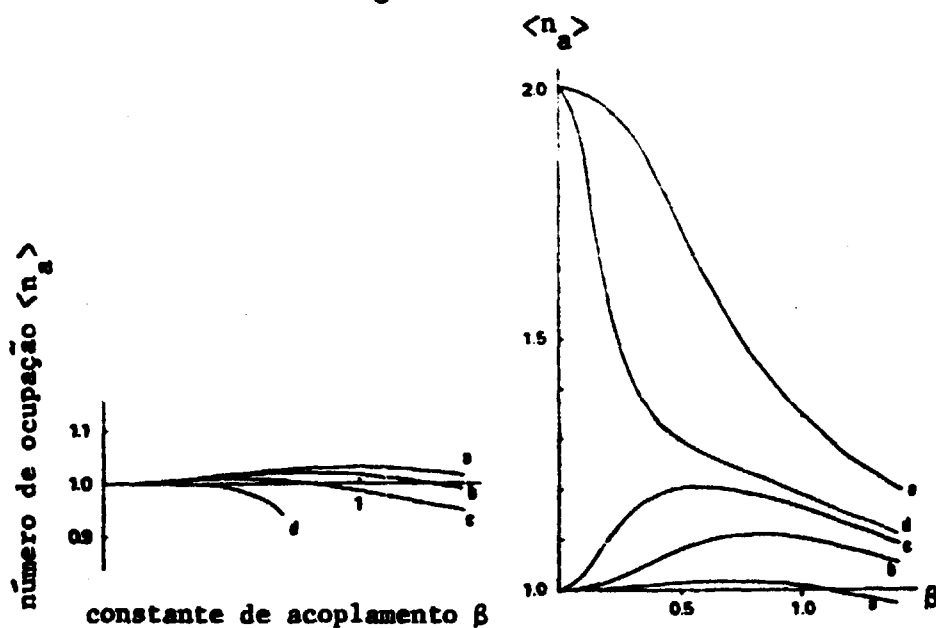
Para adsorção de metais alcalinos sobre metais de transição, a função trabalho se reduz muito: $\Delta\phi \approx 3.5 \text{ eV}$, facilitando enormemente a emissão eletrônica. Isto é devido a que o estado localizado fica essencialmente por cima do nível de Fermi produzindo uma transferência de elétrons do metal alcalino para o de transição.

No caso de H sobre metais de transição, $\Delta\phi \lesssim 0.5 \text{ eV}$ com pouca transferência de carga do metal para o H.

Na figura 2 pode-se ver a variação da carga no H adsorvido em Tungstênio em função da variável β , proporcional ao elemento de matriz V_{a1} (supondo-se uma configuração "atop").

O potencial imagem produz uma blindagem da correlação inter-eletrônica: $U' = U - 2 V_{im}$ e portanto quando ele aumenta permite uma população eletrônica maior do que 1. (curvas "a" e "b")

Figura 2



Para valores do potencial imagem e de V_{a1} que correspondam à situação do Tungstênio ($V_{im} = 4\text{eV}$, $V_{a1} = 5.5\text{eV}$) a transferência de carga é muito pequena. Este resultado está em concordância com a experiência e se diferencia do resultado Hartree-Fock que, ao desprezar a correlação eletrônica, permite uma transferência de carga grande.

Energia de Quimissorção

A energia de adsorção se obtém calculando-se a mudança na energia do sistema quando o átomo e o sólido estão em interação em relação a quando não estão. Pode ser expressa como:

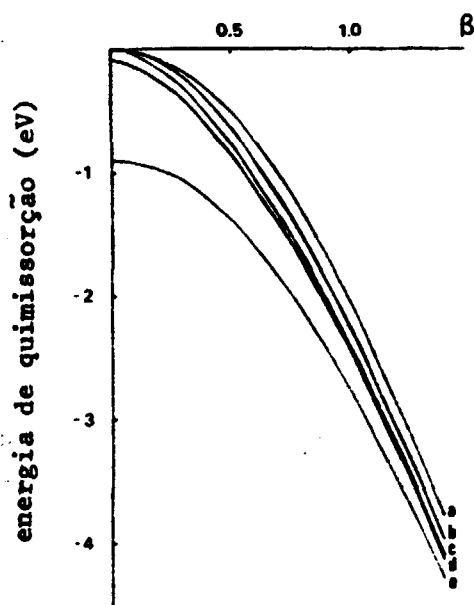
$$\Delta E = \langle H \rangle - \langle H_0 \rangle$$

onde H_0 é o Hamiltoniano dos sistemas livres (adátomo e substrato). O resultado é

$$\Delta E = -2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \sum_{\sigma} G_{aa}^{\sigma}(\omega) \left(\epsilon_a + \sum(\omega) + \omega - 2 \omega \frac{d\sum(\omega)}{d\omega} \right) d\omega$$

Na fig. 3 aparece a energia de quimissorção de H sobre W para diferentes valores de V_{a1} . Esta determinação é importante porque o valor de V_{a1} pode ser obtido fenomenologicamente (sem fazer um cálculo de primeiros princípios que seria muito ambíguo) a partir dos resultados experimentais para ΔE .

Figura 3



Conclusões

Temos apresentado uma teoria de quimissorção que inclui os efeitos dinâmicos da carga imagem e a correlação no adátomo utilizando a aproximação adiabática e de Kemeny para tratar esses dois problemas respectivamente.

O tratamento correto da correlação eletrônica tem permitido encontrar resultados teóricos para a transferência de carga que estão em boa concordância com os resultados experimentais.

A inclusão do efeito da carga imagem tem permitido interpretar qualitativamente os picos que aparecem no espectro de fotoemissão de hidrogênio adsorvido em Tungstênio.

Os resultados estão baseados num modelo muito simples para a densidade de estado superficial e na suposição de que o átomo adsorvido interage com um átomo só do metal.

Seria indispensável um modelo mais complexo que considere as interações entre distintos adsorventes, as diferentes configurações geométricas de adsorvato sobre a superfície do sólido, assim como dispor de cálculos de funções de onda superficiais para encontrar a distribuição de carga eletrônica no espaço real. Isto talvez permitirá uma interpretação mais completa dos resultados experimentais.

Referências

- 1 - TAMM, P. e SCHMIDT, L.D., 1969, J. Chem Phys., 51, 5352.
- 2 - PLUMMER, E.W. e BELL, A.E., 1972, J. Vac. Sci. Technol. 9, 583.
- 3 - FENERBACHER, B. e WILLIS, R. 1976, Phys. Rev. Lett. 36, 1339
- 4 - NEWNS, D.M., 1969, Phys. Rev., 178, 1123.
- 5 - GRIMLEY, T.B., 1970, J. Phys. C. Sol. St. Phys. 3, 1934.
- 6 - EINSTEIN, T.L. e SCHRIEFFER, J.R., 1973, Phys. Rev. 137, 3629
- 7 - LANG, N.D., 1973, Sol. St. Phys. 28, 225.
- 8 - YING, S.C., SMITH, J.R. e KOHN, W., 1975 Phys. Rev. 1311, 1483.
- 9 - PERDEW, J.D. e MONNIER, R., 1976, Phys. Rev. Lett. 37, 1286
- 10- SCHRIEFFER; J.R. e GOMER, R., 1971, Surf. Sci., 25, 315.
- 11- LYI, S.K. e GOMER, R., 1974, Phys. Rev. 310, 4161.
- 12- ANDA, E. e URE, J., 1978, Surf. Sci. 83, 572.
- 13- BRENIG, W. e SCHONHMMER, K., 1974, Z. Phys. 267, 201.
- 14- MUSCAT, J.P. e NEWNS, D.M., 1978, Progress in Surface Science, 9, 1.
- 15- URE, J.E., ANDA, E.V. e MAJLIS, N., 1980, Surface Science, 99, 689.