

К вопросу о взаимодействии атома водорода с кристаллической поверхностью

П. К. Силаев, А. В. Толоконников*

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра квантовой теории и физики высоких энергий
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 29.11.2024; подписана в печать 13.01.2025)

Исследовано поведение нижнего электронного уровня атома водорода в пространстве, ограниченном плоской поверхностью, на которой для электронных волновых функций задано граничное условие Робена, параметр в котором является периодической функцией и моделирует свойства адсорбента. Показано, что в зависимости от характеристик граничного условия возможны два режима адсорбции атома на поверхности образца. В первом случае эффективный потенциал такого атома как функция расстояния между ядром и границей обладает явно выраженным минимумом на конечных расстояниях, что соответствует эффекту «парения» атома над плоскостью. Второй случай возникает при условии большой энергией сродства атомного электрона к образцу и низкой начальной концентрации водорода внутри образца. В такой ситуации минимум эффективного потенциала расположен на незначительном расстоянии от поверхности образца, а в процессе адсорбции атом может выделять значительное количество энергии. Результаты получены с помощью непосредственного численного счета с использованием метода конечных элементов.

PACS: 31.15.A-, 32.30.-g, 34.35.+a УДК: 539.1

Ключевые слова: конфайнмент, граничное условие Робена, граничное условие 3-го рода, атом водорода над плоскостью, адсорбция водорода.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия стало ясно, что довольно широкий спектр новых перспективных технологий может быть реализован благодаря использованию необычных физических и химических свойств квантовых систем, удерживаемых в полуограниченных пространствах. Среди часто упоминаемых примеров возможного промышленного применения свойств таких систем можно выделить создание надежных систем хранения водорода, который в настоящее время рассматривают в качестве возможного универсального энергоносителя. Одним из наиболее перспективных способов реализации таких хранилищ считается использование химической и физической адсорбции водорода поверхностями твердых тел [1, 2]. Также представляет значительный интерес применение свойств квантовых систем в полуограниченных пространствах при создании новых адсорбентов, предназначенных для устранения загрязнения окружающей среды [3, 4]; новых электрокатализаторов [5]; в металлургии [6] и многих других областях. По этой причине в течение последних десятилетий интенсивность исследований поведения квантовых систем в полуограниченных пространствах росла [7]-[10].

Первой в ряду таких работ является [11], в которой рассматривалась квантово-механическая модель примесного донорного атома на плоской границе диэлектрического кристалла, и исследовался его энергетический спектр. При этом эффект удержания электрона внутри диэлектрика моделировался путем на-

ложения граничного условия Дирихле для электронной волновой функции (ВФ) на границе диэлектрика. В последующих работах рассматривались объемы все более сложных форм, но их граничные поверхности оставались «естественными» для систем координат, допускающих разделение переменных в уравнении Шрёдингера (УШ). К таким поверхностям можно отнести плоскости, эллиптические конусы, плоские углы и т.п. [12]-[25]. При этом изучались объемы внутри материалов с различными свойствами, что усложняло моделирование взаимодействия между ними и атомными электронами. Поэтому рассматривались и непроницаемые [12]-[23], и полупроницаемые границы [24]-[25]. Более того, помимо теоретических расчетов, проводились и экспериментальные исследования. Например, экспериментально изучены особенности поведения He и He^+ в процессе их рассеяния на плоской металлической поверхности (Al и благородные металлы) с последующей оже-нейтрализацией [16], [26], [27]. Проведенные эксперименты показали, что при изменении расстояния между атомом и границей полупространства уровни смещаются, причем величина сдвига определяется кристаллической структурой вещества, образующего границу. Условие Дирихле не может быть использовано для моделирования подобных эффектов, поскольку требует обращения в ноль электронной ВФ на границе области. Для этих целей необходимо использовать более общие граничные условия Робена, которые позволяют моделировать особенности взаимодействия удерживаемых электронов с веществом, формирующим границу объема, посредством параметра [28]-[36]. Более того, граничное условие Робена позволяет моделировать не только ситуации, когда происходит удержание электронов внутри объема. В частности, можно упомянуть описание

* tolokonnikov@phys.msu.ru

щелочных металлов в рамках модели Вигнера-Зейтца, где валентные электроны делокализованы [37, 38].

В настоящей работе рассматривается поведение атома водорода в полугограниченной области с плоской границей. При этом, во-первых, используется адиабатическое приближение, и, во-вторых, на электронную ВФ наложено граничное условие Робена, параметр в котором является периодической функцией. Такое периодическое поведение позволяет моделировать кристаллические свойства материала, ограничивающего рассматриваемый объем.

1. АТОМ В ПОЛУОГРАНИЧЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Для атома внутри полугограниченного пространства Ω с границей Σ стационарное состояние можно описать в адиабатическом приближении посредством энергетического функционала для атомарного электрона в атомной системе единиц

$$E[\psi] = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} |\vec{\nabla}\psi|^2 + V(\mathbf{r})|\psi|^2 \right] + \frac{1}{2} \int_{\Sigma} d\sigma \lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})|\psi|^2, \quad (1)$$

где поверхностный член моделирует взаимодействие электрона со средой, формирующей границу Σ для объема Ω . Внутри этого объема присутствует потенциальное поле $V(\mathbf{r})$. Конкретные характеристики поверхностного взаимодействия, которые определяются свойствами среды, задаются вещественной функцией $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$.

Из вариационного принципа с учетом нормировки $\langle \psi | \psi \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\psi|^2 = 1$ получаем внутри Ω

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (2)$$

и граничное условие на поверхности Σ

$$[\mathbf{n}\nabla + \lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})] \psi \Big|_{\Sigma} = 0 \quad (3)$$

где \mathbf{n} — внешняя нормаль к Σ .

Таким образом, минимизация функционала обеспечивает выполнение граничного условия Робена. А граничное условие Робена, в свою очередь, гарантирует обращение в ноль нормальной компоненты потока вероятности и обеспечивает самосопряженность гамильтониана. При этом, в отличие от условия Дирихле, электрон может с заметной вероятностью находиться внутри объема сколь угодно близко к границе полупространства, но при этом принципиально не может покинуть объем. Такая ситуация соответствует процессам адсорбции, в которых электрон не может быть обобществлен средой, формирующей объем, а атом адсорбируется на поверхности адсорбента как «единое целое».

Следует отметить, что физическая интерпретация $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ довольно сложна. В частности, существует обширная литература по взаимодействию атомарного водорода с поверхностями различной природы, которая включает в себя важные для сферы технологий междисциплинарные аспекты, такие как процессы гидрирования, дегидрирования и гидрогенолиза. Активные экспериментальные исследования процессов адсорбции водорода различными материалами начались после создания оже-спектроскопии в 1968 году, которая позволила получать хорошо воспроизводимые экспериментальные данные [39, 40]. В настоящее время к наиболее эффективным самосогласованным теоретическим методам изучения процессов как адсорбции водорода, так и абсорбции можно отнести метод обобщенного градиентного приближения для функционала плотности (DFT-GGA). Обобщая такие исследования для физической и химической адсорбцией водорода, и игнорируя зависимость свойств адсорбента от текущей концентрации водорода в нем, можно в терминах параметра $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ дать оценку энергии сродства атомарного электрона к поверхности адсорбента. При этом среднее по поверхности значение $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ может меняться в диапазоне от заметных положительных значений, как это имеет место, например, у алюминиевого слоя на специальной алмазной подложке [41] или жидкого гелия [42], и до больших по модулю отрицательных значений для PdH_x и TiH_x , когда величина атомного отношения H и Pd/Ti составляет $x \ll 1$.

2. АТОМ Н В ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ: НЕПОСРЕДСТВЕННЫЕ ЧИСЛЕННЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ

Рассмотрим задачу для основного состояния H , находящегося в пространстве, которое ограничено кристаллическим материалом с плоской поверхностью. Точным решением такой задачи является безусловный минимум E_{OC} функционала (1), где в объеме рассматривается кулоновский потенциал $V(\mathbf{r}) = -1/r$. При этом поверхностная функция $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ должна иметь вид

$$\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma}) = \lambda_0 + \lambda_p(\mathbf{r}_{\Sigma}), \quad (4)$$

где λ_0 — среднее значение $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$, а $\lambda_p(\mathbf{r}_{\Sigma})$ представляет собой ограниченную периодическую функцию с нулевым средним значением, описывающую отклонение $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ от среднего значения. Для конкретности, рассмотрим поверхностную функцию $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ со средними значениями $\lambda_0 = 0.5, 0, -1 \text{ Ha} \times a_B$ (здесь Ha — это атомная единица энергии, а a_B — боровский радиус), где первое значение должно для достаточно удаленных от границы атомов обеспечивать заметное отталкивание электрона от границы, а последнее — заметное притяжение к ней [34]-[36]. Периодическую часть поверхностной функции представим в виде, моделирующем срез кубической кристаллической решетки вдоль,

например, грани $(1, 0, 0)$

$$\lambda_p(x, y) = \lambda_a \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{L}y\right) \quad (5)$$

с периодом $L = 8a_B$, соответствующим периоду кристаллической решетки вольфрама (см. рис. 1), и $\lambda_a = 0.5 \text{ Ha} \times a_B$, в свою очередь соответствующим масштабу значений для реальных материалов [32].

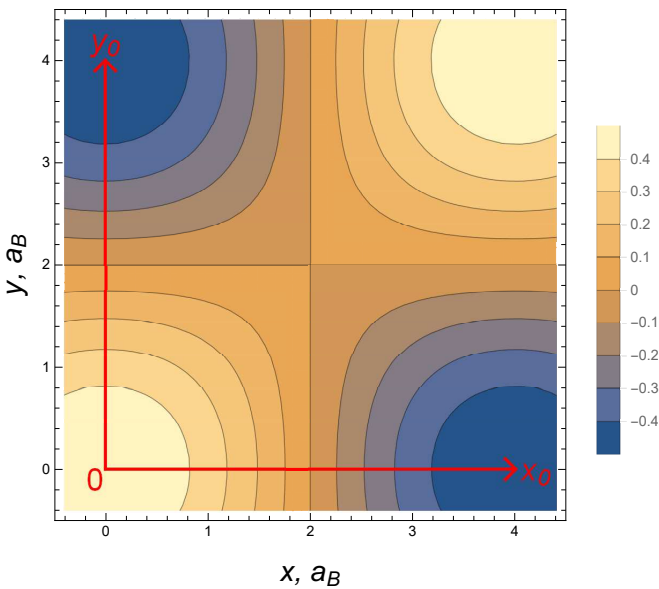


Рис. 1. Контурный график $\lambda_p(x, y)$

Далее мы преобразуем функционал (1) к виду

$$E[\psi] = \frac{1}{N} \left(\int_{z \geq 0} dx dy dz \left[\frac{1}{2} |\vec{\nabla} \psi|^2 - \frac{|\psi|^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z-h)^2}} \right] + \frac{1}{2} \int_{z=0} dx dy \lambda(x+x_0, y+y_0) |\psi|^2 \right) \quad (6)$$

где $N = \langle \psi | \psi \rangle$ — коэффициент нормировки. При этом центр системы отсчета совпадает с проекцией атомного ядра на плоскость, а ось z перпендикулярна плоскости, проходит через ядро атома и направлена от плоскости к атому. Параметры x_0 и y_0 задают смещение атомного ядра относительно поверхностного потенциала (см. рис. 1).

Представленные ниже результаты были получены посредством минимизации функционала (6) методом конечных элементов (МКЭ) [43]. Для этого функционал (6) рассматривается на пространственной решетке, интегралы заменяются интегральными суммами, после чего вычисляется минимум получившейся функции переменных $\psi_{ijk} = \psi(x_i, y_j, x_k)$. Для перекрестного контроля результатов были проведены расчеты с помощью двух различных конечных элементов. В первом случае использовался тринейный кубический конечный элемент, шаг решетки последовательно уменьшался, по-

сле чего выстраивалась зависимость полученных результатов от шага решетки. Полученная зависимость одновременно позволяла контролировать точность вычислений и увеличивать точность путем экстраполяции получившейся зависимости в значение шага равное нулю. В результате достигалась относительная ошибка вычислений $< 1\%$. В качестве эффективной бесконечности задачи выбирались $x_\infty = y_\infty = 10a_B$ и $z_\infty = h + 10a_B$. Вычисления показывали, что такой выбор оказывается удовлетворительным, дальнейшее его увеличение не приводит к каким-либо изменениям результатов в пределах достигнутой точности вычислений.

Во втором случае были использованы лагранжевы конечные элементы кубической формы, для которых функция задавалась в вершинах куба и на серединах ребер, что в итоге дает 20 степеней свободы. Такой конечный элемент соответствует не полному полиному третьей степени (тоже 20 степеней свободы), а неполному полиному четвертой степени, в котором исключены кубы переменных (x^3 , y^3 и z^3) и добавлены слагаемые четвертой степени x^2yz , y^2xz и z^3xy . Следует заметить, что в кулоновой задаче вид волновой функции в окрестности ядра не слишком хорошо аппроксимируется полиномом. Особенно это заметно в малой окрестности заряда при $r \rightarrow 0$, когда функция $\exp(-\alpha r)$ совершенно не похожа на полином от x , y и z . Более того, оказалось, что и на относительно больших расстояниях от ядра $\approx a_B/2$ аппроксимация волновой функции полиномом не обеспечивает достаточной точности. Кстати, именно по этой причине использование эрмитовых конечных элементов в данной задаче оказывается нецелесообразно. В результате стандартная процедура была модифицирована. Если расстояние от элемента до ядра было больше $a_B/2$, то волновая функция аппроксимировалась полиномом. А вот для элементов, находящихся от ядра на расстояниях меньше $a_B/2$, волновая функция рассматривалась в виде полинома, умноженного на $\exp(-\alpha r)$. Это несколько усложнило процедуру, зато обеспечило вполне достаточную относительную точность $< 10^{-5}$ даже при сравнительно больших размерах элементов. Точность вычислений в данном случае оценивалась, во-первых, путем сравнения с точными ответами. В частности, при нулевой высоте и граничном условии Неймана энергия должна совпадать с энергией свободного атома водорода. Во-вторых, посредством сравнения результатов при разных размерах конечных элементов. При этом оказалось, что точность несколько ухудшается при приближении атома к поверхности. Это и неудивительно, ведь при этом увеличивается влияние поверхностного потенциала $\lambda(x_\Sigma)$, который является «эффективно сингулярным», пропорциональным $\delta(z)$. С «вычислительной» точки зрения это означает, что его вклад пропорционален не Δx^3 , а Δx^2 , поэтому для достижения нужной точности необходимо уменьшать размеры элементов.

Рассмотрим теперь подробнее как структуры профилей E_{OC} в зависимости от параметров x_0 , y_0 , h и λ_0 ,

так и соответствующие ВФ, при этом периодическая компонента λ_p остаётся равной выражению (5). Для

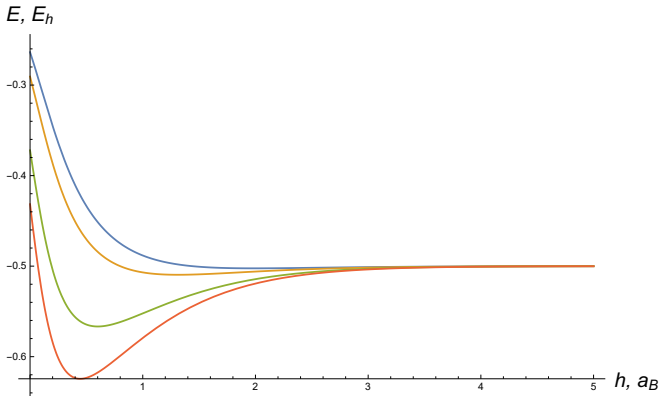


Рис. 2. Профили $E_{OC}(h)$ при $y_0 = 0$ и $x_0 = 0 a_B$ (синий), $1/3 a_B$ (желтый), $2/3 a_B$ (зеленый), $L/2 a_B$ (красный) для $\lambda_0 = 0.5 Ha \times a_B$

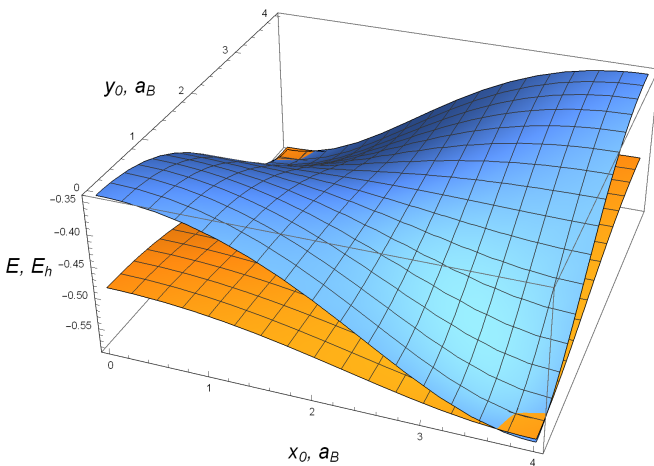


Рис. 3. Профили $E_{OC}(x_0, y_0)$ при $h = 1 a_B$ (желтый) и $h = 0.2 a_B$ (синий) для $\lambda_0 = 0.5 Ha \times a_B$

$\lambda_0 = 0.5 Ha \times a_B$ на рис. 2 изображены энергетические профили в зависимости от h для фиксированных $y_0 = 0$ и $x_0 = 0, (1/3)L/2, (2/3)L/2, L/2$, а на рис. 3 изображены зависимости профилей от x_0 и y_0 при фиксированных значениях $h = 1 a_B, 0.2 a_B$. Из рис. 2 явно видно, что с увеличением h энергия E_{OC} стремится к значению энергии основного состояния свободного атома водорода, как это происходило и в [34, 35]. Из этого следует, что при конечных $h \gg 1 a_B$ вклад в E_{OC} от взаимодействия электрон–граница должен становится пренебрежимо малым, ВФ будет локализована в окрестности ядра, а ее форма будет стремиться к форме ВФ свободного атома. Пучность в окрестности границы также становится по размеру пренебрежимо малой, однако, никогда не исчезает окончательно. С другой стороны, при уменьшении h поведение профилей заметно меняется в зависимости от значений x_0 и y_0 . Оказывается, что чем ближе проекция атомного ядра

на границу находится к локальному минимуму $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, тем более выраженным и менее удаленным от границы оказывается минимум профиля $E_{OC}(h)$ с фиксированными x_0 и y_0 , и наоборот. В дополнение к этому из рис. 3 видно, что такая структура профилей $E_{OC}(h)$ обладает такой же периодичностью как и λ_p . Более того, пространственная структура локальных минимумов E_{OC} полностью соответствует периодической структуре $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ — каждый из минимумов располагается над минимумом $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$.

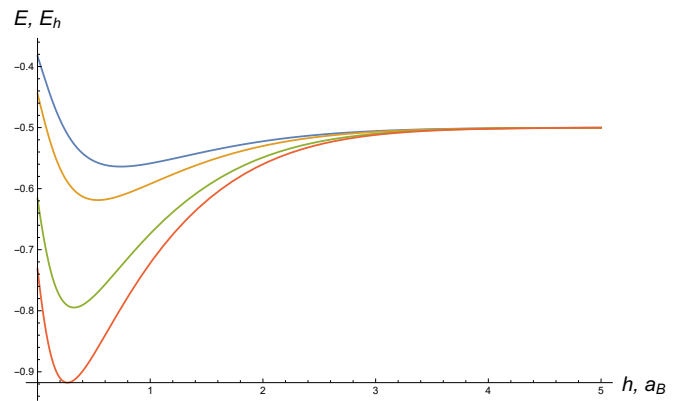


Рис. 4. Профили $E_{OC}(h)$ при $y_0 = 0$ и $x_0 = 0 a_B$ (синий), $1/3 a_B$ (желтый), $2/3 a_B$ (зеленый), $L/2 a_B$ (красный) для $\lambda_0 = 0 Ha \times a_B$

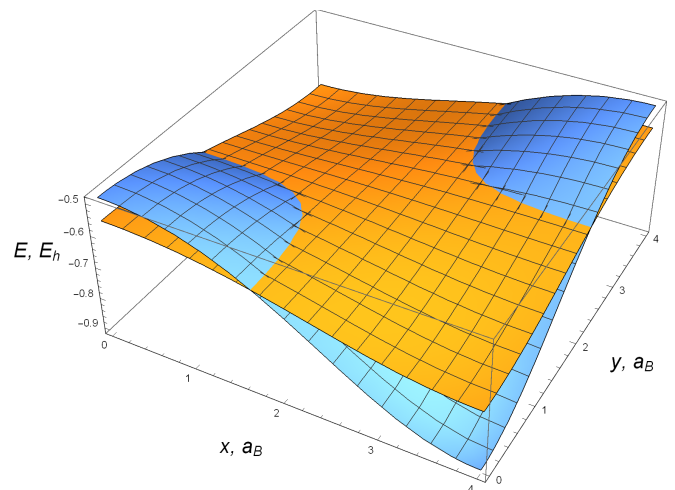


Рис. 5. Профили $E_{OC}(x_0, y_0)$ при $h = 1 a_B$ (желтый) и $h = 0.2 a_B$ (синий) для $\lambda_0 = 0 Ha \times a_B$

Похожая картина наблюдается для $\lambda_0 = 0 Ha \times a_B$. Соответствующие профили представлены на рис. 4, 5. Здесь E_{OC} так же имеет в качестве предельного значения при $h \rightarrow \infty$ энергию основного состояния свободного атома водорода, а при уменьшении h формируется периодическая структура из локальных минимумов, причем минимумы все также располагаются над минимумами $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. Отличие от случая с $\lambda_0 = 0.5 Ha \times a_B$ заключается в том,

что минимумы расположены ближе к границе и более выражены.

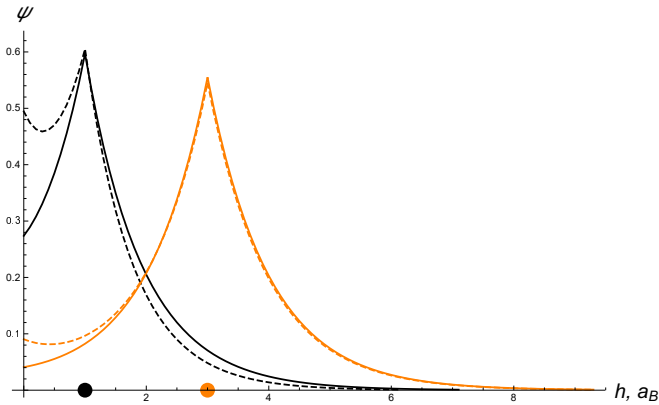


Рис. 6. Сечения $\psi(0, 0, z)$ при $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$ и $x_0 = 0$ (сплошная линия), $4 a_B$ (пунктир) для случаев с $h = 1$ (черный), $3 a_B$ (оранжевый)

Рассмотрим для дальнейшего анализа соответствующие ВФ. В качестве примера оценим в случае $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$ изменение ВФ при изменении расстояния между атомным ядром и плоскостью, а также при смещении атомного ядра вдоль плоскости. На рис. 6 изображены сечения ВФ $\psi(0, 0, z)$ при $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$ и $x_0 = 0$, $L/2$ для случаев с $h = 1, 3 a_B$. Из рисунка явно видно, что при больших значениях h пучность ВФ в окрестности плоскости существенно меньше пучности вблизи ядра, причем пучность вблизи ядра воспроизводит форму ВФ свободного атома. С другой стороны для небольших значений h у ВФ действительно может появиться в окрестности плоскости пучность, сопоставимая по размеру с пучностью вблизи ядра. При этом, чем ближе проекция ядра на плоскость располагается к минимуму $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, тем больше становится пучность. На рис. 7 изображены кон-

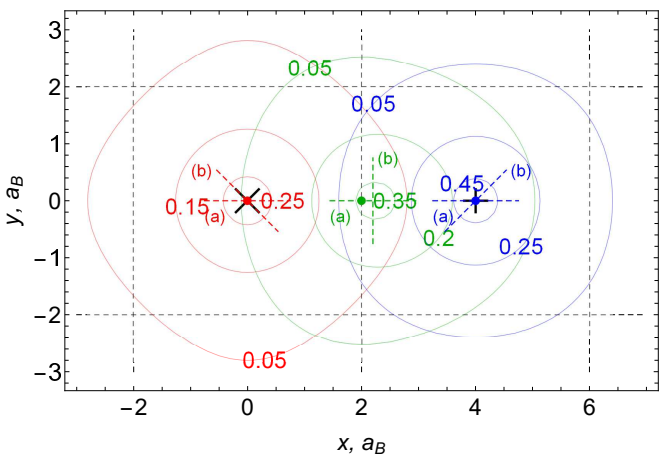


Рис. 7. Сечения $\psi(x - x_0, y - y_0, 0)$ при $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$ и $x_0 = 0$ (красные), $2 a_B$ (зеленые), $4 a_B$ (синие) для $h = 1 a_B$

турные графики сечения ВФ $\psi(x - x_0, y - y_0, 0)$ при $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$ и $x_0 = 0, L/4, L/2$ для $h = 1 a_B$. На этом рисунке черные пунктиры обозначают прямые, вдоль которых $\lambda_p(x, y) = 0$, крест обозначает координаты максимума $\lambda_p(x, y)$, а прямой — минимума. Цветными точками обозначены координаты проекций ядра при соответствующий значениях x_0 и y_0 . Цветными промаркированными пунктирами обозначены прямые, вдоль которых строятся дополнительные одномерные сечения, представленные на рис. 8. Пересечение пунктирных прямых соответствует локальному максимуму двумерных сечений.

На рис. 8 для каждого двумерного сечения на рис. 7 приведено по два уточняющих одномерных сечения, где параметр Δ соответствует расстоянию от максимума двумерных сечений. Направление роста параметра Δ совпадает с направлением роста координаты x на рис. 7. Во всех последующих графиках сечений приняты такие же соглашения. Из рис. 7, 8(1) явно видно, что, когда ядро располагается над максимумом $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, пучность ВФ стремится «захватить» близлежащие минимумы $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ и «отодвинуться» от близлежащих максимумов. При этом в окрестностях проекции ядра и соответствующего максимума будет наблюдаться наибольшая по размерам главная пучность ВФ, в то время как существенно меньшие по размерам пучности будут локализованы в окрестностях каждого минимума λ_p . Все вместе они и будут формировать общую пучность ВФ в окрестностях границы. Размер пучностей будет экспоненциально быстро уменьшаться с ростом расстояния между минимумом и проекцией ядра на плоскость, что видно из рис. 7, когда при $\lambda_0 = 0$ в сечении при $z = 0$ максимальное значение ВФ в этих пучностях будет пренебрежимо малым по сравнению с максимальным значением ВФ в этом сечении. Структура этих пучностей и ВФ в целом отражает существующие в случае такого расположения ядра зеркальные симметрии $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ относительно проекции атомного ядра на плоскость, а координаты максимума двумерного сечения ВФ на рис. 7 точно совпадают с координатами проекции. Аналогичная картина следует из рис. 7, 8(3), иллюстрирующих ситуацию, когда ядро располагается над минимумом $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. Отличие будет в том, что за счет совпадения координат минимума и проекции ядра, главная пучность в окрестностях проекции ядра будет «охватывать» меньшую площадь на границе, однако, максимальное значение ВФ в этой пучности будет существенно больше по сравнению со случаем $x_0 = 0, y_0 = 0$. Совсем другой будет картина, когда у проекции ядра координаты $x_0 = L/4, y_0 = 0$, и она располагается точно посередине между максимумом и минимумом $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ (см. рис. 7, 8(2)). В этом случае главная пучность ВФ оказывается смещена относительно проекции ядра в направлении ближайшего минимума $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, а из всех симметрий сохраняется только зеркальная симметрия относительно прямой, соединяющей ближайшие к проекции ядра максимум и минимум и проходящей через нее. Кроме того, сре-

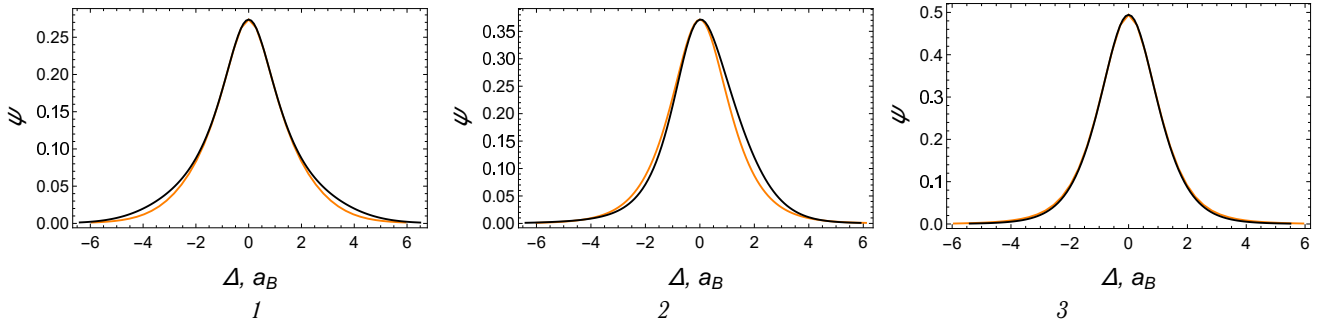


Рис. 8. Одномерные сечения ВФ вдоль прямых (а) (черный) и (б) (оранжевый) (см. рис. 7) при $z = 0$, $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$, $x_0 = 0$ (1), $2 a_B$ (2), $4 a_B$ (3) для $h = 1 a_B$

ди всех пучностей в окрестностях минимумов $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ второй по величине оказывается пучность вблизи минимума с координатами $x = -L/2$ и $y = 0$ (см. рис. 1), что и определяет форму профиля ВФ вдоль прямой (а) на рис. 8, 2. Суммируя, можно заключить, что при смещении проекции ядра вдоль границы по прямой от максимума к ближайшему минимуму размер площади «охвата» части границы главной пучности ВФ уменьшается, максимальное значение ВФ в этой пучности существенно растет, а подборка сечений на рис. 5, 7, 8 позволяет в целом заключить, что значение E_{OC} тем меньше, чем большим оказывается максимальное значение ВФ в пучности в окрестностях границы, и чем меньшую площадь на границе она «охватывает».

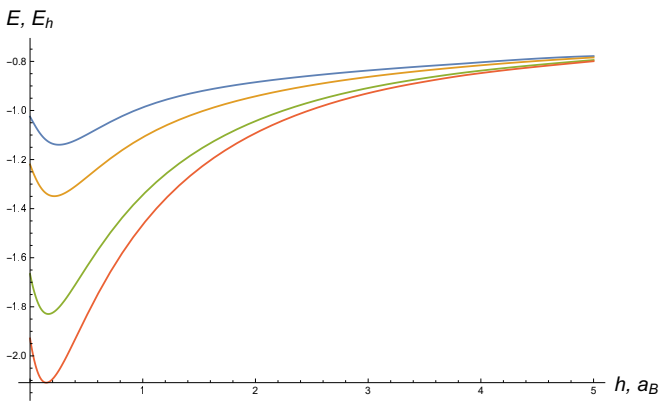


Рис. 9. Профили $E_{OC}(h)$ при $y_0 = 0$ и $x_0 = 0 a_B$ (синий), $4/3 a_B$ (желтый), $8/3 a_B$ (зеленый), $4 a_B$ (красный) для $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$

Эти выводы подтверждаются при рассмотрении случая с $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$ и λ_p вида (5). На рис. 9 изображены энергетические профили для $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$ в зависимости от h для фиксированных $y_0 = 0$ и $x_0 = 0$, $(1/3)L/2$, $(2/3)L/2$, $L/2$, а на рис. 10 изображены зависимости профилей от x_0 и y_0 при фиксированных значениях $h = 1 a_B, 0.2 a_B$. В отличие от случаев с $\lambda_0 = 0, 0.5 \text{ Ha} \times a_B$ с увеличением h энергия E_{OC} растет заметно медленнее и стремится к предельной точке $E_0 \simeq -0.62 \text{ Ha}$, соответствующей энергии основного состояния электрона в пустом по-

луограниченном пространстве в отсутствие ядра. Такое поведение уровня возможно, если при конечных $h \gg 1 a_B$ вклад в E_{OC} от взаимодействия электрон-ядро становится пренебрежимо малым, и ВФ локализована в окрестности границы. При этом пучность в окрестности ядра становится по размеру пренебрежимо малой, однако, никогда не исчезает окончательно. Эти утверждения находят свое подтверждение на рис. 10, где изображены сечения ВФ $\psi(0, 0, z)$ при $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$ и $x_0 = 0, L/2$ для случаев с $h = 1, 3 a_B$.

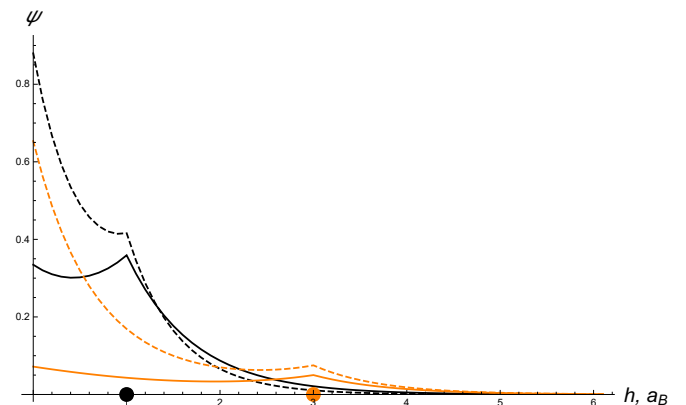


Рис. 10. Профили $E_{OC}(x_0, y_0)$ при $h = 1 a_B$ (желтый) и $h = 0.2 a_B$ (синий) для $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$

Из рис. 10 явно видно, что вне зависимости от положения проекции ядра относительно плоскости с увеличением h пучность вблизи ядра уменьшается, и воспроизводится асимптотическое стремление значения E_{OC} к предельной точке E_0 , как это происходит на рис. 9. Такое поведение ВФ существенно отличается от рассмотренного выше случая для $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$ (см. рис. 6), где с увеличением h уменьшается пучность в окрестности границы. Основываясь на приведенных данных, можно вслед за [34] заключить, что, в действительности, необходимо рассматривать два режима процесса адсорбции: режим с преобладанием взаимодействия электрон-ядро и режим с преобладанием взаимодействия электрон-граница. В слу-

чае с $\lambda_0 \ll -1 \text{ Ha} \times a_B$ взаимодействие электрон-ядро практически не дает вклада в величину E_{OC} , однако, с увеличением λ_0 это взаимодействие приобретает все большее значение, и с какого-то момента именно оно начинает давать основной вклад в E_{OC} .

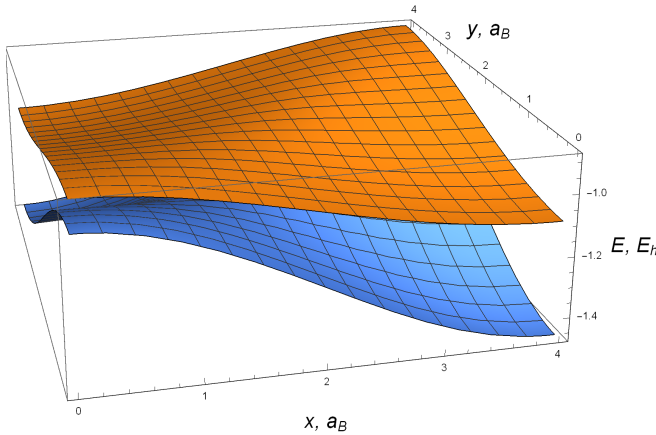


Рис. 11. Сечения $\psi(0,0,z)$ при $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$ и $x_0 = 0$ (сплошная линия), $4 a_B$ (пунктир) для случаев с $h = 1$ (черный), $3 a_B$ (оранжевый)

Как и ожидалось, из рис. 11 видно, что пространственное расположение минимумов E_{OC} и для $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$ полностью соответствует периоду λ_p . Таким образом действительно оказывается, что глубина минимумов и их положение в пространстве полностью определяется $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, причем вне зависимости от того, какое из взаимодействий, электрон-граница или электрон-ядро, дает основной вклад в E_{OC} .

Рассмотрим теперь для $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$ двумерные сечения ВФ при $z = 0$. На рис. 12 изображены контурные графики сечения ВФ $\psi(x-x_0, y-y_0, 0)$ при $y_0 = 0$ и $x_0 = 0$, $L/4$, $L/2$ для $h = 1 a_B$, а на рис. 13 приведены уточняющие одномерные сечения.

В отличие от случая с $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$ здесь для всех наборов параметром x_0 и y_0 соответствующие максимальные значения ВФ пучностей в окрестностях границы оказываются заметно большими (см. рис. 6, 7). При этом симметрии ВФ для всех рассмотренных значений x_0 и y_0 остаются такими же как при $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$ и полностью определяются пространственными симметриями λ_p относительно проекции ядра на границу. С точки зрения геометрии пучностей существенных отличий здесь два. Из рис. 12, 13(1) видно, что при $x_0 = y_0 = 0$ «охват» близлежащих минимумов оказывается более заметным, так же как и стремление ВФ «отодвинуться» от соседних максимумов. При этом случае с $x_0 = 0$ и $y_0 = L/4, L/2$ площади «охвата» границы пучностями ВФ практически не меняются в сравнении с $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$, но при $y_0 = L/4$ координаты максимального значения пучности ВФ больше смещены от проекции ядра в сторону ближайшего минимума.

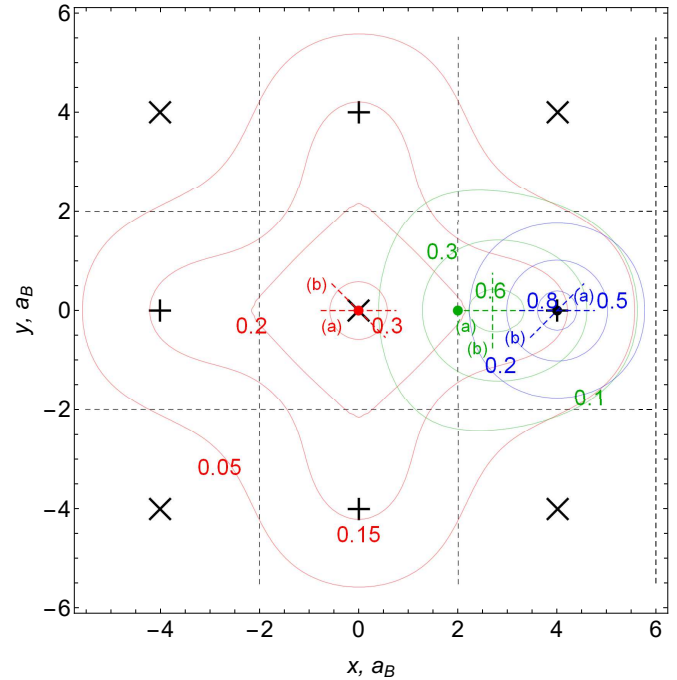


Рис. 12. Сечения $\psi(x-x_0, y-y_0, 0)$ при $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$, $y_0 = 0$ и $x_0 = 0$ (красные), $2 a_B$ (зеленые), $4 a_B$ (синие) для $h = 1 a_B$

Сравнение сечений ВФ для $\lambda_0 = -1, 0 \text{ Ha} \times a_B$ при $z = 0$ показывает, что форма пучности вблизи границы полностью определяется двумя факторами. Во-первых, взаимодействие электрон-ядро обеспечивает экспоненциально быстрое уменьшение значений ВФ с ростом расстояния от проекции ядра на плоскость. Во-вторых, взаимодействие электрон-граница обеспечивает формирование пучности ВФ в окрестностях каждого минимума. В результате сочетания этих факторов формируется система из главной и побочных пучностей, причем для любых обеспечивающих адсорбцию $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ с ростом h будет уменьшаться различие между главной и побочными пучностями, но при этом будет уменьшаться и максимальное значение ВФ в пучности в окрестности границы, и наоборот.

Например, рассмотрим более несимметричные случаи, когда проекция атомного ядра имеет координаты $y_0 = L/8$ и $x_0 = 0, L/4, L/2$. На рис. 14 изображены соответствующие контурные графики двумерных сечений ВФ $\psi(x-x_0, y-y_0, 0)$ для $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$ и $h = 1 a_B$, а на рис. 15 приведены уточняющие одномерные сечения. В таком наборе параметров при $x_0 = 0, L/2$ имеет место только зеркальная симметрия относительно прямых, проходящих через проекции ядра и максимумы сечений ВФ, а при $x_0 = L/4$ симметрий нет вовсе. Из рисунков видно, что при $x_0 = 0$ заметная главная пучность формируется в окрестностях трех ближайших к проекции ядра минимумов $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, причем максимальное значение ВФ смещено в сторону самого близкого минимума, а максималь-

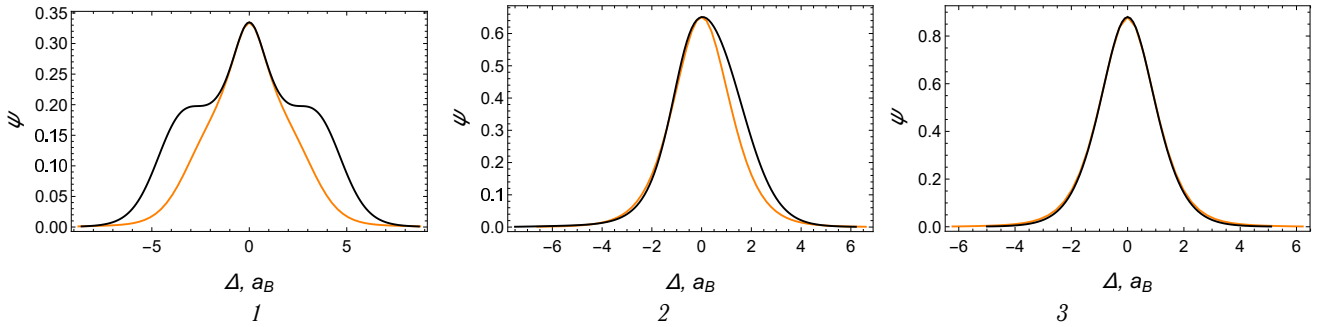


Рис. 13. Одномерные сечения ВФ вдоль прямых (a) (черный) и (b) (оранжевый) (см. рисунок 12) при $z = 0, \lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B, y_0 = 0, x_0 = 0$ (1), $2 a_B$ (2), $4 a_B$ (3) для $\hbar = 1 a_B$

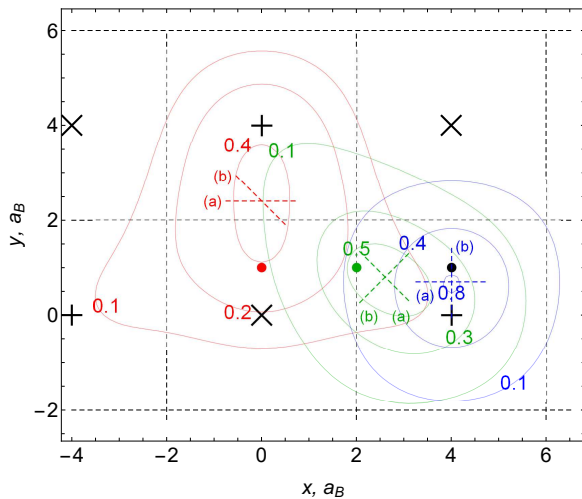


Рис. 14. Сечения $\psi(x - x_0, y - y_0, 0)$ при $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B, y_0 = 1 a_B$ и $x_0 = 0$ (красные), $2 a_B$ (зеленые), $4 a_B$ (синие) для $\hbar = 1 a_B$

ные значения ВФ в окрестностях минимумов отличаются в несколько раз. В действительности, такую главную пучность можно рассматривать как суперпозицию пучностей в окрестностях ближайших к проекции ядра минимумов $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. Остальные побочные пучности не заметны на графике в следствие экспоненциального убывания ВФ. В случае $x_0 = L/2$ за счет близости проекции ядра к минимуму $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ главная пучность «охватывает» исключительно окрестности ближайшего минимума $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, причем благодаря этому одномерные сечения ВФ на рис. 15, 3 оказываются наиболее симметричными среди профилей при заданном наборе параметров x_0, y_0 . В случае же $x_0 = L/4$ формирование пучности можно рассматривать как суперпозицию двух пучностей в окрестностях соседних минимумов $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ с учетом экспоненциального убывания ВФ. В результате максимальное значение ВФ в этом сечении смещено в сторону ближайшего минимума, а пучность в основном окрестности этого минимума и «охватывает».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз отметим, что предложенная в работе модель адсорбции на поверхности кристалла не предполагает обобществление электрона средой. При этом местоположение адсорбированного атома относительно поверхности образца полностью определяется свойствами адсорбента, заданными посредством потенциала $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. Такая же ситуация имеет место и со сдвигом уровней энергии в атоме, который зависит только от расстояния между атомным ядром и границей и от кристаллической структуры вещества, формирующей границу, как это происходило в экспериментах с рассеиванием He и He⁺ на металлической поверхности [26, 27].

Вычисления показывают, что процесс адсорбции может проходить в двух режимах. Режим при этом определяется тем, какое из взаимодействий, электрон-ядро или электрон-граница, дает больший вклад в энергию связи атома. В случае преобладания взаимодействия электрон-ядро электрон при любых расстояниях между ядром и границей \hbar преимущественно локализован в окрестности ядра, пучность ВФ вблизи ядра существенно больше пучности вблизи границы, а при $\hbar \rightarrow \infty$ энергия основного состояния атома стремится к энергии основного состояния свободного атома. Если преобладает взаимодействие электрон-граница, то электрон преимущественно локализован в окрестностях границы, пучность ВФ вблизи ядра существенно меньше пучности вблизи границы, а при $\hbar \rightarrow \infty$ энергия основного состояния атома стремится к энергии основного состояния электрона в пустом полуограниченном пространстве в отсутствие атомного ядра.

Кроме того, вычисления показали, что максимальное значение энергии связи атома растет с уменьшением и минимального, и среднего значения $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. При этом в случае $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, соответствующих режиму адсорбции с преобладанием взаимодействия электрон-граница, нижний уровень атома медленно меняется с ростом \hbar , и, как следствие, эффективный потенциал становится дальнедействующим, а значит, число притягиваемых к границе атомов может оказаться значительным. Таким образом, в процессе адсорб-

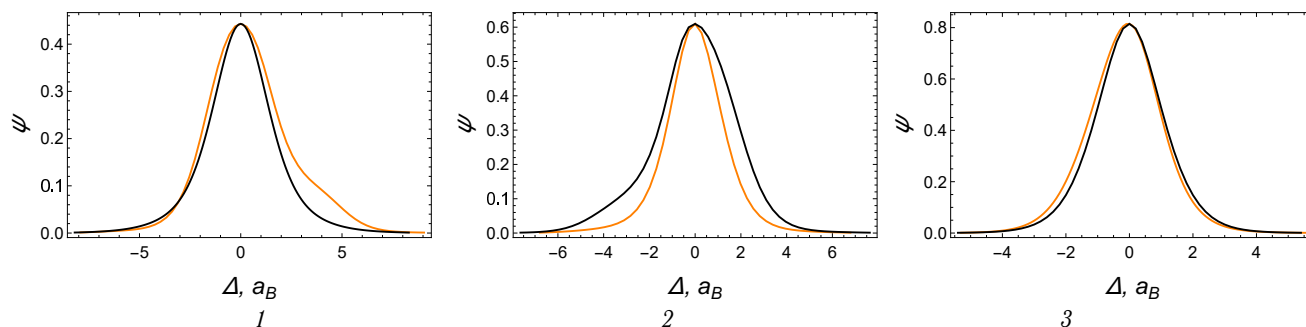


Рис. 15. Одномерные сечения ВФ вдоль прямых (а) (черный) и (б) (оранжевый) (см. рис. 14) при $z = 0$, $\lambda_0 = 0$ $Ha \times a_B$, $y_0 = 1$ a_B $x_0 = 0$ (1), 2 a_B (2), 4 a_B (3) для $h = 1$ a_B

ции атомов образом с чистой гладкой поверхностью, большой энергией сродства и низкой начальной концентрацией атомов внутри образца может выделяться значительное количество энергии, тем большее, чем больше энергия сродства, а следовательно, чем больше $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ смещается в область отрицательных значений. При этом требование гладкости поверхности образца обусловлено рамками рассматриваемой модели, ко-

гда адсорбционные свойства образца задаются поверхностной гладкой функцией $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. Также отметим, что в процессе абсорбции концентрация Н внутри образца будет увеличиваться, как следствие, будет меняться функция $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, что приведет к изменению адсорбционных свойств эффективного потенциала, в частности, к уменьшению эффективной дальности взаимодействия атома и образца.

- [1] Lee S.-Y., Lee J.-H., Kim Y.-H. et al. // Processes. **10**(2). (2022).
- [2] Muhammad R. Usman // Renewable and Sustainable Energy Reviews. **167**. (2022).
- [3] Jyoti Kushwaha, Radhika Singh // Inorganic Chemistry Communications. **152**. (2023).
- [4] Wang T., Husein D.Z. // Environ Sci Pollut Res **30**. 8928 (2023).
- [5] Wenyi Huo, Shiqi Wang, F. Javier Dominguez-Gutierrez et al. // Materials Research Letters, **11**(9). 713 (2023).
- [6] Pengcheng Wu, Yongjie Jiang, Wenxia Lin et al. // Hydrometallurgy. **221**. 106138 (2023).
- [7] Jaskólski W. // Phys.Rep. **271**. 1 (1996).
- [8] Sabin J.R., Brändas E.J. (eds). Theory of Confined Quantum Systems. Adv. Quant. Chem. **57-58**. Elsevier. Amsterdam. 2009.
- [9] Sen K.D. Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules. Springer. 2014.
- [10] E. Ley-Koo // Rev. mex. fis., **64**(4), México, jul./ago. (2018).
- [11] Levine J.D. // Phys. Rev. A. **140**. 586 (1965).
- [12] Zhenpeng Liu, Lin D.L. // Phys. Rev. B. **28**. 4413 (1983).
- [13] Babiker M., Tilley D.R. // Proc. R. Soc. A, **378** 1774 369 (1981).
- [14] Kovalenko A.F., Sovyak E.N., Holovko M.F. // Int. J. Quant. Chem. **42**. 321 (1992).
- [15] Yueh Shan, Tsin-Fu Jiang, Lee Y.C. // Phys. Rev. B. **31**. 5487 (1985).
- [16] Cruz S.A., Ley-Koo E., Cabrera-Trujillo R. // Phys. Rev. A. **78**. 032905 (2008).
- [17] Méndez-Fragoso R., Ley-Koo E. // Int. J. Quant. Chem. **111**. 2882 (2011).
- [18] Ley-Koo E., García-Castelán R.M.G. // J. Phys. A. **24**. 1481 (1991).
- [19] Cruz S.A., Ley-Koo E., Marín J.L., Taylor-Armitage A. // Int. J. Quant. Chem. **54**. 3 (1995).
- [20] Ley-Koo E., Volke-Sepúlveda K.P. // Int. J. Quant. Chem. **65**. 269 (1997).
- [21] Ley-Koo E., Mateos-Cortés S. // Int. J. Quant. Chem. **46**. 609 (1993).
- [22] Ley-Koo E., Mateos-Cortés S. // Am. J. Phys. **61**. 246 (1993).
- [23] Chaos-Cador L., Ley-Koo E. // Int. J. Quant. Chem. **103**. 369 (2005).
- [24] Shan Y. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**. L1 (1990).
- [25] Kovalenko A.F., Holovko M.F. // J. Phys. E: At. Mol. Opt. phys. **25**. L233 (1992).
- [26] Wethekam S. Valdes D., Monreal R.C., Winter H. // Phys. Rev. B. **78**. 75423 (2008).
- [27] Monreal R.C., Goebel D., Primetzhofer D., Bauer P. // Nucl. Instr., **B315**. 206 (2013).
- [28] Sen K.D., Pupyshov V.I., Montgomery H.E. // Adv. Quant. Chem. **57**. 25 (2009).
- [29] Al-Hashimi M.H., Wiese U.-J. // Ann.Phys. **327**. 1 (2012); *ibid.* **327**. 2742 (2012).
- [30] Sveshnikov K.A., Tolokonnikov A.V. // Moscow University Physics Bull. **68**. 13 (2013).
- [31] Sveshnikov K., Roenko A. // Physica B: Cond. Mat. **427**. 118 (2013).
- [32] Sveshnikov K.A., Silaev P.K., Tolokonnikov A.V. // Moscow Univ. Phys. **72**. 29 (2017).
- [33] Sveshnikov K., Tolokonnikov A. // Eur. Phys. J. D. **71**. 193 (2017).
- [34] Artyukova S., Sveshnikov K., Tolokonnikov A. // Int. J. Quantum Chem. e25965 (2019).
- [35] Артюкова С.А., Свешников К.А., Силаев П.К., Толokonnikov А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 4. 20 (2019).

- [36] Артюкова С.А., Свешников К.А., Силаев П.К., Толоконников А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 5. 45 (2019).
[37] Wigner E., Sietz F. // Phys. Rev. **43**(10). 804 (1933).
[38] Wigner E., Sietz F. // Phys. Rev. **46**(6). 509 (1934).
[39] Züttel A. // Materials Today **6**. 24 (2003).
[40] Fukai Y. The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties, Springer Series in Materials Science, **21**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
[41] James M.C., Croot A., May P.W., Allan N.L. // J. Phys.: Condens. Matter. **30**. 235002 (2018).
[42] Beall Fowler W., Dexter D.L. Phys. Rev. **176**. 337 (1968).
[43] Сьярле Ф. Метод конечных элементов для эллиптических задач. М.: Мир, 1980.

On the interaction of a hydrogen atom with a crystalline surface

P. K. Silaev^a, A. V. Tolokonnikov^b

*Department of Quantum Theory and High Energy Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

E-mail: ^asilaevpk@my.msu.ru, ^btolokonnikov@physics.msu.ru

The behavior of the lowest electron level of a hydrogen atom in a space bounded by a plane surface, on which the Robin boundary condition is imposed for the electron wave functions, is considered. We assume that the Robin condition parameter is a double periodic function, which seems to be reasonably in the case of adsorbents with periodic structure. It is shown that depending on the condition characteristics, two modes of adsorption of an atom on the sample surface are possible. In the first case, the effective atomic potential as a function of the distance between the nucleus and the boundary has a clearly expressed minimum at finite distances, which corresponds to the effect of the atom “soaring” above the plane. The second case occurs under the condition of a low initial concentration of hydrogen inside the sample and a large positive electron affinity of the sample surface. In such a situation, the minimum of the effective potential is located near the sample surface, and a significant amount of energy can be released during the adsorption process. The results were obtained using direct numerical calculations via the finite element method.

PACS: 31.15.A-, 34.35.+a, 68.43.-h, 73.20.-g .

Keywords: confined quantum systems, atomic H adsorption, the third kind boundary condition.

Received 29 November 2024.

Сведения об авторах

1. Силаев Петр Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: silaevpk@my.msu.ru.
2. Толоконников Андрей Владимирович — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: tolokonnikov@physics.msu.ru.