

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

«Трёхмерное моделирование электронного обмена атомной
частицы с поверхностью, покрытой адсорбатами»

Выполнила студентка

4 курса, 423 группы

Мелкозерова Юлия Алексеевна

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент Гайнуллин Иван Камилевич

Москва

2018

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1 Актуальность и текущее состояние

При столкновении атомной частицы (атома или иона) с поверхностью твердого тела могут происходить различные неупругие процессы: возбуждение электронной подсистемы атома или молекулы, возбуждение электронной подсистемы твердого тела, обмен зарядом и т. д. Среди всех этих процессов мы рассматриваем зарядовый (или электронный) обмен. Данный процесс важен для диагностики поверхности твердых тел с помощью ионных пучков, т.к. он определяет зарядовое состояние рассеянных и распыленных частиц.

Исследование электронного транспорта при взаимодействии атомных частиц с поверхностями твердых тел имеет фундаментальное и практическое значение в нескольких областях физики и химии. Для фундаментальной науки электронный обмен представляет интерес из-за таких явлений, как рассеяние, распыление, адсорбция и молекулярная диссоциация. Также, с помощью анализа спектров, рассеянных или распыленных ионов, производится диагностика поверхности. Таким образом возможно определить ее химический состав, кристаллографическую структуру, наличие адсорбатов и т. д. Поскольку большая часть экспериментального оборудования регистрирует преимущественно заряженные частицы (атомы или ионы), процессы нейтрализации или ионизации будут существенно влиять на зарегистрированные спектры, и поэтому расчеты электронного обмена особенно важны.

Многие исследования резонансного электронного обмена были выполнены в рамках формализма Андерсона-Ньюнса-Гамильтона. Проводить количественные сравнения теоретических расчетов с экспериментом в рамках данного формализма возможно лишь в случае идеальных поверхностей. Однако реалистичные поверхности могут быть не чистыми и кристаллографически не безупречными, могут иметь дефекты или адсорбированные примеси, которые влияют на процесс электронного обмена. Данная проблема рассматривалась, в основном с экспериментальной стороны. В частности, немало экспериментальных исследований было посвящено влиянию присутствия адсорбатов на процесс электронного обмена.

Экспериментальные исследования выявили значительное влияние присутствия адсорбатов на электронный обмен между атомной частицей и поверхностью твердого тела. Это влияние описывают с помощью двух различных подходов: (i) нелокальный эффект, связанный с изменением работы

выхода поверхности твердого тела, вызванным адсорбатами; он изменяет относительное энергетическое положение атомного и поверхностного электронных уровней, доступных для электронного обмена; (ii) локальный эффект, возникающий из-за локального изменения электронных потенциалов вокруг адсорбата, которое непосредственно влияет на электронные волновые функции.

Нелокальный эффект значительно легче наблюдать экспериментально, т.к. он связан непосредственно с изменением работы выхода. Локальный эффект существенно сложнее изучать из-за необходимости рассматривать квантовые эффекты.

Резонансный электронный обмен между атомом и металлом сильно изменяется в окрестности адсорбата. Он имеет характер трехчастичного процесса. В случае адсорбированных щелочей диапазон действия таких адсорбатов достаточно велик (10–15 Å). Трехчастичный аспект (снаряд-адсорбат-металл) приводит к существованию нескольких квазистационарных состояний, которые участвуют в процессе электронного обмена и которые связаны неадиабатическими связями. Этому аспекту до сих пор уделялось очень мало внимания.

1.2 Расчетно-теоретическое изучение электронного обмена

Проведение экспериментов для изучения процесса резонансного электронного обмена затруднено. Во-первых, для них требуются поверхности, приближенные к кристаллографически идеальным, т.к. малейшие дефекты будут сказываться на зарядовом обмене. Во-вторых, в рамках эксперимента невозможно наблюдать такие зависимости, например, как $E(z)$ и $\Gamma(z)$ (ось z направлена перпендикулярно изучаемой поверхности), из-за постоянного движения частиц и квантовых эффектов. Таким образом, именно моделирование позволяет изучить и объяснить процессы, происходящие во время электронного транспорта.

Несмотря на растущую мощь вычислительных возможностей, прямое решение нестационарного уравнения Шредингера для крупномасштабных систем остается актуальной проблемой. Трехмерные квантовые расчеты были проведены для одно-, двух- и многоэлектронных атомов, но для крупномасштабных наносистем были успешно смоделированы только одиночные задачи с активными электронами в приближении Борна – Оппенгеймера.

Существует несколько основных подходов к решению трёхмерного нестационарного уравнения Шредингера. Первая группа методов использует спектральное разложение нестационарных волновых функций. Вторая группа методов использует расширение базиса в сферических или сфероидальных координатах. Третья группа методов основана на прямых решениях нестационарного уравнения Шредингера в декартовых координатах с использованием метода конечных разностей (МКР), метода конечных объемов (МКО) или метода конечных элементов (МКЭ). Поскольку реальные трехмерные вычисления очень ресурсоемки, следует использовать параллельные (многопроцессорные) вычисления.

Первая группа методов является неточной для некоторых непрерывных систем, вторая группа методов не подходит для распараллеливания, в то время как МКР и МКО / МКЭ могут быть сравнительно легко распараллелены. МКР имеет довольно простую реализацию по сравнению с МКО / МКЭ, однако основной проблемой является регулярная сетка, которая приводит к увеличению точек / элементов сетки на 1-2 порядка по сравнению с МКО / МКЭ для задачи того же размера. Таким образом, МКО / МКЭ является основным направлением для параллельного решения трёхмерного нестационарного уравнения Шредингера для крупномасштабных наносистем. Однако недавно появившиеся подходы дают некоторое преимущество для МКР, делая его более эффективным для распараллеливания.

2. ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

2.1 Основные подходы к моделированию электронного обмена

Компьютерное моделирование процесса резонансного электронного обмена между атомной частицей и металлической поверхностью основано на численном решении нестационарного уравнения Шредингера в большой пространственной области (около 10^3 – 10^4 нм³).

Относительно строгое квантово-механическое описание резонансного электронного обмена основывается на решении уравнения Шредингера с гамильтонианом Андерсона—Ньюнса. Однако данная модель использует существенное допущение – адиабатическое приближение. В рамках адиабатического приближения эффективность электронного перехода считается независимой от скорости и текущей заселенности уровня иона/атома. Изменение заселенности уровня иона/атома и вероятность электронного перехода в рамках данного приближения формально можно получить путем интегрирования полуклассического кинетического уравнения.

Несмотря на успешное объяснение многих закономерностей электронного обмена с помощью адиабатического приближения, имеется ряд трудностей. В случае металлических поверхностей, частично покрытых адсорбатами, возможность электронных переходов между атомом, адсорбатом и подложкой сильно влияет на электронный обмен, приводя к поведению, существенно отличающимся от предсказанного адиабатическим приближением.

2.2 Метод РВП

В данной работе используется метод распространения волновых пакетов, который не опирается на адиабатическое приближение, что позволяет моделировать более сложные системы, в частности, системы с присутствием адсорбата. Суть метода распространения волновых пакетов заключается в нахождении эволюции волнового пакета туннелирующего электрона $\psi(\mathbf{r}, t)$ путем численного решения нестационарного трехмерного уравнения Шредингера.

$$i \frac{d\psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{atom}(r, t) + V_{surface}(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}, t)$$

Движущаяся атомная частица и неподвижная металлическая поверхность описываются независимыми псевдопотенциалами (V_{atom} и $V_{surface}$ соответственно). С помощью теории функционала плотности были рассчитаны псевдопотенциалы для двух типов объемных металлических поверхностей: металл со свободными электронами (модель «желе») и металлы с спроектированной шириной запрещенной зоны.

Для удобства в данной работе была использована атомная система единиц ($m_e = \hbar = e = 1$).

Численное решение уравнения Шредингера дает зависимость волновой функции туннелирующего электрона от координат и времени. Проецируя волновую функцию на основное состояние электрона в атоме, получаем автокорреляционную функцию системы.

$$A(t) = \langle \psi_g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle$$

Квадрат ее модуля дает вероятность нахождения на ионе/атоме электрона в основном состоянии (заселенность иона/атома).

$$P(t) = |A(t)|^2$$

Кроме того, важными характеристиками электронного обмена являются: энергетический уровень (E) и ширина уровня (Γ) иона или атома. Энергетический уровень представляет собой потенциальную энергию электрона, находящегося на ионе/атоме в основном состоянии. Ширина уровня характеризует эффективность перехода электрона с иона или атома на поверхность, т. е. скорость распада основного состояния, и она обратно пропорциональна времени жизни электрона в основном состоянии.

Перечисленные выше величины находятся из приближения:

$$A(t) = \langle \psi_g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \approx \exp(-iEt)\exp(-\Gamma t)$$

Из данного выражения можно сделать вывод, что энергетический уровень представляет собой частоту осцилляций автокорреляционной функции, а ширина уровня есть показатель затухания ее модуля.

2.3 Зависимости $E(z)$ и $\Gamma(z)$

В результате проведенных модельных расчетов была получена зависимость эффективности электронного обмена иона H^- с поверхностью $Ag(110)$ от расстояния до атома адсорбата Li по оси z . Координата Z представляет собой расстояние частицы до поверхности в атомной системе единиц, считая, что адсорбат расположен в центре декартовой системы координат.

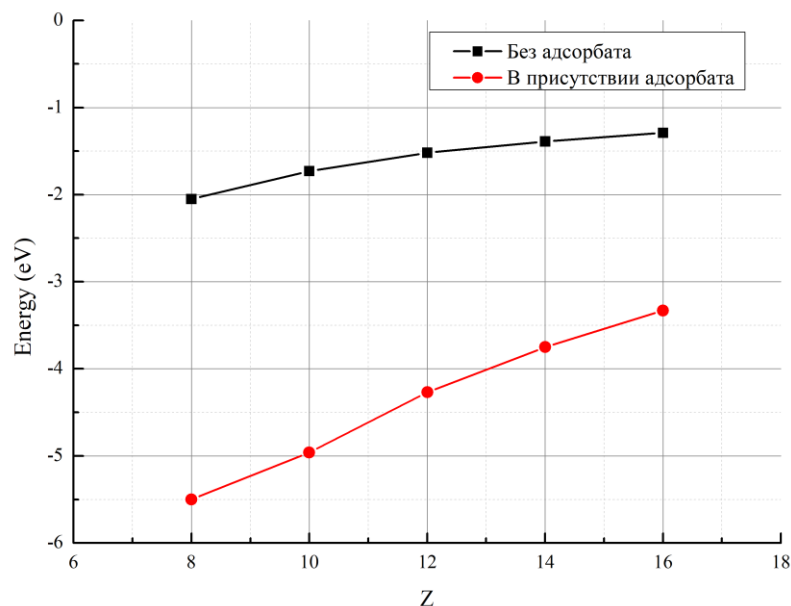


Рис. 1 Зависимость энергетического уровня от расстояния до поверхности в присутствии адсорбата и без него.

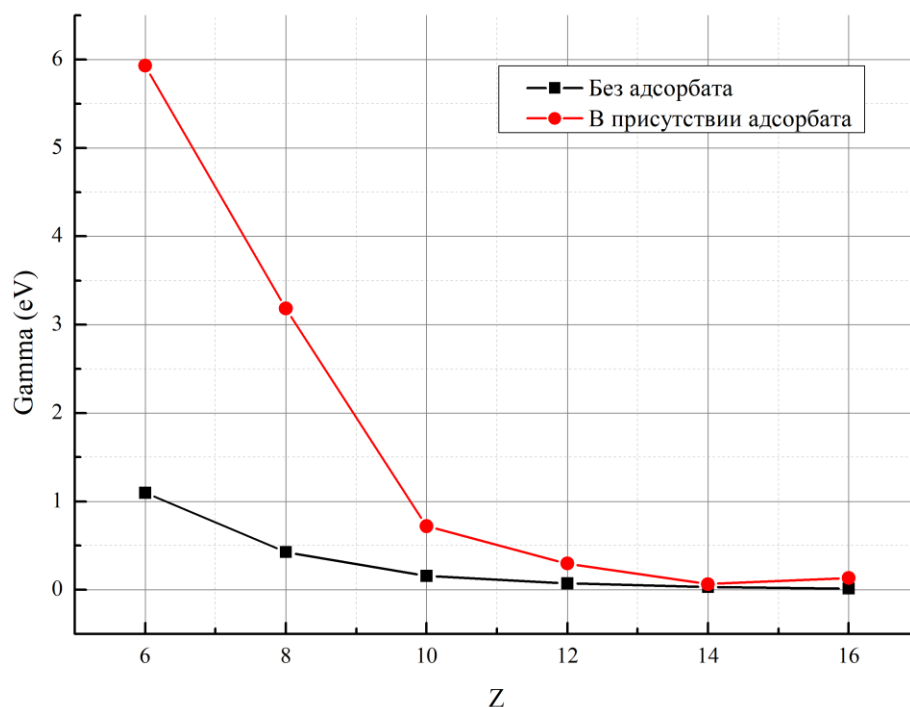


Рис. 2 Зависимость ширины уровня от расстояния до поверхности в присутствии адсорбата и без него.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.2 Зависимости $E(z)$ и $\Gamma(z)$

Из первой зависимости (рис. 1) можно сделать вывод, что в присутствии адсорбата энергетический уровень смещается. Поверхностные адсорбаты вызывают сильные локальные возмущения в электронной структуре, а также изменение потенциала в их окружении.

Из второй зависимости (рис. 2) видно увеличение ширины уровня в присутствии адсорбата. Также, с увеличением расстояния влияние адсорбата ослабевает.

4. ЛИТЕРАТУРА

1. I.K. Gainullin. Features of the electronic exchange of ions with metallic nanoclusters// ВМУ – 2019. – Серия 3 – С. 1-7.

2. Jean-Pierre Gauyacq, A. G. Borisov, Georges Ras and Andrey K. Kazansky. Long-lived adsorbate states on metal surfaces//Physical Review B. – 2000.
3. I.K. Gainullin. High-performance GPU parallel solver for 3D modeling of electron transfer during ion–surface interaction // Computer Physics Communications 210 (2017) 72–78
4. Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U. Resonant neutralization of H– near Cu surfaces: Effects of the surface symmetry and ion trajectory //Physical Review A. – 2004. – T. 70. – №. 5. – C. 052903.
5. J.P. Gauyacq and A.G. Borisov Dynamics of Resonant Electron Transfer in the Interaction Between an Atom and a Metallic Surface// 2001
6. B. Bahrim, S. Yu, B. Makarenko, J.W. Rabalais, Electron dynamics in H₂/Na/Cu(111) collisions// Surface Science 603 (2009) 703–708
7. I.K. Gainullin, M.A. Sonkin, High-performance parallel solver for 3D time-dependent Schrodinger equation for large-scale nanosystems// Computer Physics Communications 188 (2015) 68–75
8. Jean-Pierre Gauyacq, A. G. Borisov, Charge transfer in atom–surface collisions: effect of the presence of adsorbates on the surface// J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 6585–6619.