

دراسة نظرية في الالتصاق الكيميائي الجزيئي على سطوح الصلب: I . حساب عدد الاشغال

جنان مجيد المخ و موسى كاظم شامر

قسم الفيزياء / كلية التربية / جامعة البصرة / البصرة / العراق

ISSN -1817-2695

(الاستلام 2008/2/26، القبول 2008/6/18)

المخلص:

قدّمت في هذا العمل دراسة نظرية للالتصاق الكيميائي الجزيئي لجزيئة ثنائية الذرة على سطوح المعادن . إذ اعتمد نموذج أندرسون للالتصاق الكيميائي الذري حيث اعتبرنا الجزيئة كذرتين متفاعلتين فيما بينهما ومع السطح . وبالإستفادة من ادخال تأثير درجة حرارة السطح, تم اشتقاق صيغ تحليلية خاصة باعداد الاشغال للمستويات الذرية الخيالية, علماً أن التفاعلات المباشرة وغير المباشرة وكذلك التأثيرات الصورية وتأثيرات التبادل أخذت جميعها بنظر الاعتبار .

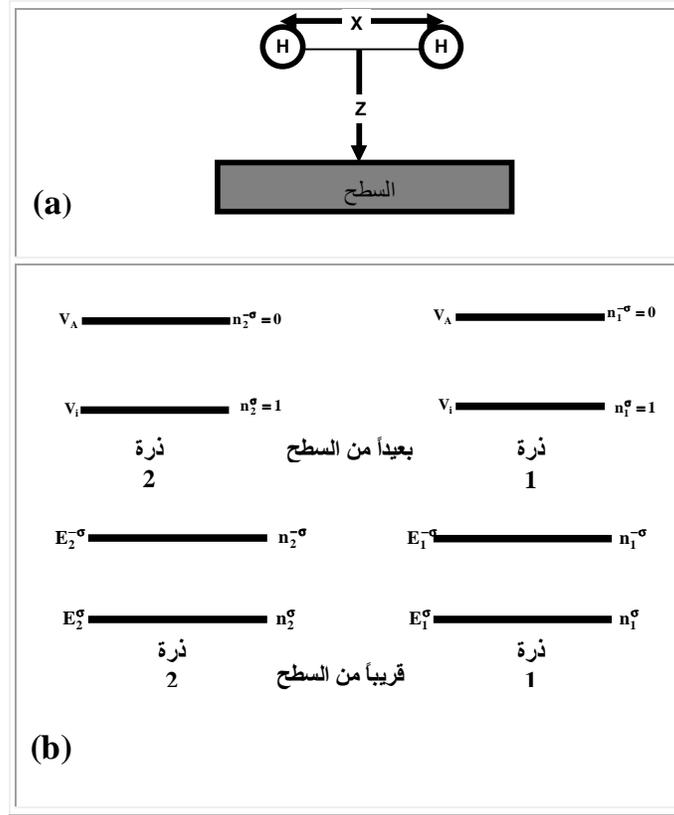
لقد تم تطبيق معالجتنا للنظام تفاعل جزيئة الهيدروجين ثنائية الذرة على سطح المعدن الانتقالي التنكستن H_2 / W حيث حُسبت اعداد الاشغال وكل دوال الالتصاق الكيميائي المتعلقة كدالة للمسافة العمودية بين الجزيئة والسطح وكذلك المسافة بين الذرتين . ووضحت هذه النتائج المظاهر العامة الفيزيائية المعروفة للنظام .

الكلمات المفتاحية: نموذج اندرسون , الالتصاق الكيميائي الجزيئي , تفاعل ذرة ملتصقة - ذرة ملتصقة , شائبة اندرسون المغناطيسية

1- المقدمة Introduction

بنظر الاعتبار [4] (انظر الشكل (1a)) , المسافة التي تفصل بين الذرتين diatomic distance تساوي X بينما المسافة بين كل منهما والسطح تساوي Z بحيث تكون الزاوية المحصورة بين X و Z مساوية الى $\frac{\pi}{2}$, بمعنى اخر ان تأثير التدوير [5] لم يؤخذ بنظر الاعتبار كذلك أهمل تغير المسافة X مع Z [6] . يوضح الشكل (1b) المستويات الذرية للذرتين E_i^{*0} ($i=1,2$) بعيداً عن السطح وكذلك قريباً من السطح موضحين اعداد لشغالهما n_i^{*0} في الحالتين علماً بان V_i تمثل جهد او طاقة التأين لذرة الهيدروجين وهو مساو الى 13.6eV بينما يمثل V_A طاقة الالفة وهو مساوياً لـ 0.74 eV [7] .

ان الباحث في موضوع الالتصاق الكيميائي الجزيئي [1] يستنتج بما لايقبل الشك ان هناك طريقتين رئيسيين لدراسة الالتصاق الكيميائي الجزيئي نظرياً . يتضمن الاول تفاعل جزيئة مع السطح حيث يتم دراسة تبادل الشحنة بين الاوربيبتالات الجزيئية ومستويات حزمة الطاقة للسطح . بينما يتضمن الثاني تفاعل ذرتين (متفاعلتين) مع السطح حيث يتم دراسة تبادل الشحنة بين المستويات الذرية للذرتين ومستويات حزمة الطاقة للسطح [2] . ولايخفى على الباحث في هذا المجال صعوبة وضع نموذج حسابي متكامل وذلك لكثرة العمليات التي يمكن ان تحدث عند تفاعل جزيئة (او ذرة) مع السطح . في دراستنا للالتصاق الكيميائي لجزيئة على السطح استقيد كليا من افكار الالتصاق الكيميائي لذرة على السطح [3] باعتبار الجزيئة ذرتين متماثلتين آخذين التفاعل بينهما



الشكل (1) يوضح الشكل (a) الوضع الموازي للجزيئة مع السطح (b) المستويات الذرية للذرتين 1 و 2 بعيداً وقريباً من السطح .

2- النموذج الحسابي Model calculation

تتضمن هذه الفقرة اشتقاق صيغة تحليلية لإيجاد اعداد اشغال المستويات الذرية n_i^{σ} كدالة للمسافتين X و Z ودرجة الحرارة T محددتين في بداية الفقرة كل التفاعلات التي أخذت بنظر الاعتبار . واعتماداً على نظرية الالتصاق الكيميائي الذي يمكن كتابة الهاملتونين الخاص بزوج من الذرات المتفاعلة فيما بينهما ومع سطح المعدن آخذين التفاعلات المباشرة وغير المباشرة بنظر الاعتبار كالآتي [4]:

$$H = \sum_{\sigma} \sum_k E_k^{\sigma} n_k^{\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^2 E_i^{\sigma} n_i^{\sigma} + \sum_{i=1}^2 U n_i^{\sigma} n_i^{\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_k \sum_{i=1}^2 (V_{ik} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} + H.C) + \sum_{\sigma} (V_{12} C_{1\sigma}^{\dagger} C_{2\sigma} + H.C) + \frac{1}{2} J_{\sigma} (C_{1\sigma}^{\dagger} C_{2\sigma}^{\dagger} C_{1\sigma} C_{2\sigma} + H.C) \dots (1)$$

حيث تشير الرموز σ و i الى البرم ورقم الذرة على التوالي بينما يُشير الرمز k الى مستويات حزمة الطاقة السطح (للمعدن) . وعليه يمثل E_k^{σ} مستوي الطاقة للمستوي k وللبرم σ وأن n_k^{σ} عدد الاشغال المقابل له. كذلك يمثل E_i^{σ} مستوي الطاقة للذرة i وللبرم σ وان n_i^{σ} عدد الاشغال المقابل له. ويمثل U تفاعل كولوم التفاضري بين الالكترونين في الذرة الواحدة . يمكن اعتبار الحدود الثلاثة الاولى من الهاملتونين (1) بأنها تمثل السطح والذرتين قبل حدوث الاقتران بينهما (اي قبل حدوث الاضطراب) . اما الحد الرابع فيمثل التفاعل غير المباشر (V_{ik}) بين الذرتين والسطح بسبب الاضطراب الحاصل لوجود السطح

التالية [9,10] .

$$\lambda_{12}^{\pm\sigma}(Z, X) = -i\Delta_1^{\sigma}(E, Z) \sin(KX) / KX \quad \dots(2)$$

حيث أن $2\Delta_1^{\sigma}(E, Z)$ يمثل التعريض بالمستويات الذرية للذرة i والبرم σ والذي يعطى بمايلي [11]:

$$\Delta_1^{\sigma}(Z) = \Delta_0^{\sigma} e^{-2\alpha_1^{\sigma} Z} \quad \dots(3)$$

ويمثل Δ_0^{σ} نصف التعريض عند $Z = 0.0$ بينما تعطي α_1^{σ} بالوحدات الذرية بمايلي [12]:

$$\alpha_1^{\sigma} = \alpha_i^{\sigma}(X, Z) = \sqrt{2E_i^{\sigma}} \quad \dots(4)$$

وطاقة المنح V_{12} The hopping energy وتعرف K في العلاقة (2) من خلال تعريف طاقة الكترون (E_k^{σ}) بالزخم K والبرم σ وقيمتها (بالوحدات الذرية) مساوية لـ $\sqrt{2u_0}$ حيث يمثل u_0 قعر حزمة الطاقة للمعدن ، إذ اهلنا اعتماد X على Z . ويظهر التفاعل المباشر بسبب الاقتران بين الذرتين المتفاعلتين عندما تكون المسافة بينهما كافية بحيث يتم تداخل دولهما الموجية . ويتضمن هذا التفاعل طاقة التداخل $S(X)$ The overlap energy [13] وطاقة التبادل J_0 The exchange energy بسبب تبادل برم الالكترون بين الذرتين المتصقتين [14]

$$J = J_0 + 2SV_{12} \quad \dots(5)$$

لتشير قيم J الكبيرة السالبة الى ان طاقة الربط بين الذرتين تكون تنافرية ولاسيما القرب من السطح مما يساعد على حدوث عملية فصل الجزيئة الى ذرتين . اما القيم المتوسطة السالبة او الموجبة لـ J فتشير الى ان التفاعل بينهما تجاذبي حيث لايمكن ان يحدث الفصل وبذلك يحدث التصاق كيميائي جزيئي [4].

وتشير قيم J الكبيرة السالبة الى ان طاقة الربط بين الذرتين تكون تنافرية ولاسيما القرب من السطح مما يساعد على حدوث عملية فصل الجزيئة الى ذرتين . اما القيم المتوسطة السالبة او الموجبة لـ J فتشير الى ان التفاعل بينهما تجاذبي حيث لايمكن ان يحدث الفصل وبذلك يحدث التصاق كيميائي جزيئي [4].

عندما تقترب الذرتان (المتفاعلتان) من السطح فأن المستويات الذرية $E_1^{\pm\sigma}$ للذرتين 1 و 2 تتفاعل مع مستويات حزمة الطاقة

$$E_1^{\pm\sigma} = E_1 + Un_1^{\mp\sigma} - Jn_2^{\pm\sigma} \quad \dots(6)$$

$$E_2^{\pm\sigma} = E_2 + Un_2^{\mp\sigma} - Jn_1^{\pm\sigma} \quad \dots(7)$$

تمثل E_i مستوي طاقة التاين للذرة i ويعطى تفاعل كولوم التنافري بالعلاقة الآتية [16]:

$$U = V_i - V_A \quad \dots(8)$$

[17] فأن العلاقات (6) و (7) تصيح:

حيث ان $U = 12.9\text{eV}$ لذرة الهيدروجين . وباخذ تأثير القوة الصورية بنظر الاعتبار وذلك باضافة الازاحة الصورية image shift (ΔE_{img})

$$E_1^{\pm\sigma} = E_1 + \Delta E_{\text{img}} + Un_1^{\mp\sigma} - Jn_2^{\pm\sigma} \quad \dots(9)$$

$$E_2^{\pm\sigma} = E_2 + \Delta E_{\text{img}} + Un_2^{\mp\sigma} - Jn_1^{\pm\sigma} \quad \dots(10)$$

وتعطى الازاحة الصورية بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_{img} = \frac{e^2}{4(Z + Z_0)} \quad \dots(11)$$

إذ يمثل Z_0 طول الحجب Screening Length. ومن الجدير بالذكر أن قيم حد التبادل المؤثر J وطاقة المنح V_{12} كدالة للمسافة بين الذرتين X اخذت من المصدر [5].

لغرض الحصول على حلول مضبوطة كان لا بد من الاعتماد على الطريقة المستخدمة في [18,19] التي تُسهل عملية إيجاد صيغة تحليلية لأعداد اشغال المستويات الذرية للذرتين المتفاعلتين

$$n_i^\sigma = \int_{u_i}^{E_i} \rho_i^\sigma(E) dE \quad (i=1,2) \quad \dots(12)$$

حيث E_i و u_i يمثلان موقع مستوي فيرمي وقعر حزمة الطاقة للمعدن على التوالي، أما ρ_i^σ فتمثل كثافة الحالات على الذرة

$$\rho_i^{\pm\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_i^{\pm\sigma}(E) \quad \dots(13)$$

نوال كرين Green's Functions للنظام الموصوف بالفقرة (1) بالعلاقات الأتية [4]:

$$G_1^{\pm\sigma}(E) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(1 + Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma})}{E - E_+^{\pm\sigma} + i\Delta_1^{\pm\sigma}} + \frac{(1 - Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma})}{E - E_-^{\pm\sigma} + i\Delta_1^{\pm\sigma}} \right\} \quad \dots(14)$$

وكذلك:

$$G_2^{\pm\sigma}(E) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(1 - Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma})}{E - E_+^{\pm\sigma} + i\Delta_2^{\pm\sigma}} + \frac{(1 + Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma})}{E - E_-^{\pm\sigma} + i\Delta_2^{\pm\sigma}} \right\} \quad \dots(15)$$

وتعرف الطاقات $E_+^{\pm\sigma}$ و $E_-^{\pm\sigma}$ كالآتي:

$$E_+^{\pm\sigma} = E_i + \Delta E_{img} + U n_i^\sigma - J n_i^{\pm\sigma} + V^{\pm\sigma} \quad \dots(16)$$

$$E_-^{\pm\sigma} = E_i + \Delta E_{img} + U n_i^\sigma - J n_i^{\pm\sigma} - V^{\pm\sigma} \quad \dots(17)$$

حيث أن E_i تمثل موقع مستوي التآين بالنسبة الى مستوي فيرمي $E_i = \phi - V_i$ وأن $V^{\pm\sigma}$ يعطى بالعلاقة التالية [4]:

$$V^{\pm\sigma} = \sqrt{V_{12}^2 + (Y^{\pm\sigma})^2} \quad \dots(18)$$

ومن الجدير بالذكر هنا ان التفاعل غير المباشر من خلال السطح $\lambda_{12}^{\pm\sigma}$ قد اضيف الى التفاعل المباشر V_{12} وكالآتي:

$$V_{12}^2 = |V_{12} + \lambda_{12}^{\pm\sigma}|^2$$

وأن

$$Y^{\pm\sigma} = U d_i^\sigma + J d_i^{\pm\sigma} \quad \dots(19)$$

وتعرف الدوال d_i^σ و n_i^σ وفقاً لمايأتي:

$$d_i^\sigma = \frac{1}{2} (n_1^\sigma - n_2^\sigma) \quad \dots(20)$$

$$n_i^\sigma = \frac{1}{2} (n_1^\sigma + n_2^\sigma) \quad \dots(21)$$

وباستخدام العلاقات (13) و (14) و (15) سنحصل على صيغ كثافة الحالات $\rho_i^{\pm\sigma}$ وكمايلي :

$$\rho_i^{\pm\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{(1 + Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma}) \Delta_1^{\pm\sigma}}{(E - E_+^{\pm\sigma})^2 + (\Delta_1^{\pm\sigma})^2} + \frac{(1 - Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma}) \Delta_1^{\pm\sigma}}{(E - E_-^{\pm\sigma})^2 + (\Delta_1^{\pm\sigma})^2} \right\} \quad \dots(22)$$

$$\rho_i^{\pm\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{(1-Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma})\Delta_2^{\pm\sigma}}{(E-E_+^{\pm\sigma})^2 + (\Delta_2^{\pm\sigma})^2} + \frac{(1+Y^{\pm\sigma}/V^{\pm\sigma})\Delta_2^{\pm\sigma}}{(E-E_-^{\pm\sigma})^2 + (\Delta_2^{\pm\sigma})^2} \right\} \quad \dots(23)$$

وباستخدام التعريفات التالية:

$$\begin{aligned} C_{11}^{\sigma} &= \frac{1}{2\pi} (1+Y^{\sigma}/V^{\sigma}) \\ C_{12}^{\sigma} &= \frac{1}{2\pi} (1-Y^{\sigma}/V^{\sigma}) \end{aligned} \quad \dots(24)$$

$$\begin{aligned} C_{21}^{\sigma} &= C_{12}^{\sigma} \\ C_{22}^{\sigma} &= C_{11}^{\sigma} \end{aligned} \quad \text{وكذلك}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{\sigma} &= E_+^{\sigma} \\ \varepsilon_2^{\sigma} &= E_-^{\sigma} \end{aligned} \quad \dots(25)$$

حيث ان الارقام 1 و 2 في العلاقة (25) تشير الى الدليل الجديد $\rho_i^{\sigma}(E)$ والذي يمثل رقم الحد في صيغة $\rho_i^{\sigma}(E)$ وليس الى رقم الذرة لذا يمكن كتابة كثافة الحالات $\rho_i^{\sigma}(E)$ بالعلاقة الاتية:

$$\rho_i^{\sigma}(E) = \sum_{j=1}^2 \rho_{ij}^{\sigma}(E) \quad \dots(26)$$

وبذلك فأن الدالة $\rho_{ij}^{\sigma}(E)$ تأخذ الصيغة التالية:

$$\rho_{ij}^{\sigma}(E) = \frac{C_{ij}^{\sigma} \Delta_1^{\sigma}}{(E-\varepsilon_j^{\sigma})^2 + (\Delta_1^{\sigma})^2} \quad \dots(27)$$

وبأخذ درجة حرارة السطح T والتعريفات اعلاه بنظر الاعتبار يمكن كتابة عدد الاشغال بالصيغة الاتية [3]:

$$n_i^{\sigma} = \sum_{j=1}^2 \int_{\varepsilon_j^{\sigma}}^{\varepsilon_j^{\sigma(T)}} \rho_{ij}^{\sigma}(E) f(E, T) dE \quad \dots(28)$$

حيث ان $\phi(T) = \phi_0 - k_B T$ وأن ϕ_0 تمثل دالة الشغل عند $T = 0K$ وبالاستفادة من خاصية دالة توزيع فيرمي Fermi Distribution Function والتي تُعطى بالعلاقة التالية:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp(E/k_B T)} \quad \dots(29)$$

فأن المعادلة (28) يمكن اعادة كتابتها كالاتي:

$$n_i^{\sigma} = \sum_{j=1}^2 \left[\int_{\varepsilon_j^{\sigma}}^{-k_B T} \rho_{ij}^{\sigma}(E) dE + \int_{-k_B T}^{k_B T} \rho_{ij}^{\sigma}(E) f(E, T) dE \right] \quad \dots(30)$$

حيث ان k_B يمثل ثابت بولتزمان . وباستخدام صيغة متعدد حدود افضل تطابق Best Polynomial fitting لدالة توزيع فيرمي لقيم الطاقة المحصورة بين $-k_B T$ و $k_B T$:

$$f(E, T) = a_0 + a_1 E + a_2 E^2 + a_3 E^3 \quad \dots(31)$$

حيث ان قيم المعاملات a_0 و a_1 و a_2 و a_3 لافضل تطابق كانت كالاتي:

$$a_0 = 0.5$$

$$\begin{aligned} a_1 &= -0.24949/k_B T \text{ (eV)}^{-1} \\ a_2 &= 1.21338 \times 10^{-8} / (k_B T)^2 \text{ (eV)}^{-2} \\ a_3 &= 0.0185601 / (k_B T)^3 \text{ (eV)}^{-3} \end{aligned} \quad \dots(32)$$

وكذلك باستخدام التعريفات الآتية:

$$\begin{aligned} X_j^\sigma &= E - \epsilon_j^\sigma \\ X_o^\sigma &= u_o - \epsilon_j^\sigma \\ X_-^\sigma &= -k_B T - \epsilon_j^\sigma \\ X_+^\sigma &= k_B T - \epsilon_j^\sigma \\ \rho_{ij}^\sigma(X_j^\sigma) &= C_{ij}^\sigma \Delta_i^\sigma / (X_j^{\sigma 2} + \Delta_i^{\sigma 2}) \end{aligned} \quad \dots(33)$$

فإن العلاقة (30) تصبح كالآتي:

$$n_i^\sigma = \sum_{j=1}^2 \left[\int_{X_-^\sigma}^{X_+^\sigma} \rho_{ij}^\sigma(X_j^\sigma) dX_j^\sigma + \sum_{m=0}^3 g_m \int_{X_-^\sigma}^{X_+^\sigma} \frac{(X_j^\sigma)^m \Delta_i^\sigma}{X_j^{\sigma 2} + \Delta_i^{\sigma 2}} dX_j^\sigma \right] \quad \dots (34)$$

حيث أن

$$\begin{aligned} g_0 &= a_0 + a_1 \epsilon_j^\sigma + a_2 \epsilon_j^{\sigma 2} + a_3 \epsilon_j^{\sigma 3} \\ g_1 &= a_1 + 2a_2 \epsilon_j^\sigma + 3a_3 \epsilon_j^{\sigma 2} \\ g_2 &= a_2 + 3a_3 \epsilon_j^\sigma \\ g_3 &= a_3 \end{aligned} \quad \dots(35)$$

نتائج الحل بالعلاقة (34) وترتيب الحدود المشتركة نحصل على

وبعد حل التكاملات الواردة في العلاقة (34) تحليلياً وتعويض

مايلي :

$$n_i^\sigma = \sum_{j=1}^2 C_{ij}^\sigma \sum_{k=1}^5 A_{ijk}^\sigma L_{ijk}^\sigma \quad \dots(36)$$

حيث أن الدوال L_{ijk}^σ و A_{ijk}^σ تعرف بالجدول (1) .

الجدول (1) يوضح صيغ الدوال L_{ijk}^σ و A_{ijk}^σ .

k	A_{ijk}^σ	L_{ijk}^σ
1	$(2a_2 + 4a_3 \epsilon_j^\sigma) \Delta_i^\sigma k_B T$	1
2	-1	$\tan^{-1} \frac{X_o^\sigma}{\Delta_i^\sigma}$
3	$(a_1 + 2a_2 \epsilon_j^\sigma + 3a_3 \epsilon_j^{\sigma 2}) \frac{\Delta_i^\sigma}{2} - \frac{\Delta_i^{\sigma 3}}{2} a_3$	$\ln \frac{(X_+^\sigma)^2 + \Delta_i^{\sigma 2}}{(X_-^\sigma)^2 + \Delta_i^{\sigma 2}}$
4	$a_0 + a_1 \epsilon_j^\sigma + a_2 \epsilon_j^{\sigma 2} + a_3 \epsilon_j^{\sigma 3} - \Delta_i^{\sigma 2} (a_2 + 3a_3 \epsilon_j^\sigma)$	$\tan^{-1} \frac{X_+^\sigma}{\Delta_i^\sigma}$
5	$1 - A_{ij4}^\sigma$	$\tan^{-1} \frac{X_-^\sigma}{\Delta_i^\sigma}$

3 - الحل العددي The Numerical Solution

مستوي فيرمي (Fermi Level) . وبذلك تم ولقيمة محددة من X حساب اعداد الاشغال $n_i^{\pm\sigma}$ والمستويات الذرية المقابلة لها لقيمة محددة من Z ومن ثم اعتبار هذه النتائج شروط ابتدائية جديدة لحساب كل الدوال لقيمة Z اللاحقة . لذا كان لابد ان نراعي التقطيع في قيم Z حيث اعتبرنا $\Delta Z = 0.05A^\circ$ لقيم Z المحصورة بين $10A^\circ$ و $2A^\circ$ بينما اعتبرنا $\Delta Z = 0.001A^\circ$ لقيم Z المحصورة بين $2A^\circ$ و $0.0A^\circ$.

لغرض حساب اعداد الاشغال والدوال المتعلقة بها كان لابد من حل المعادلتين (16) و (17) و (36) حلاً ذاتياً توافقياً بحيث يتم التأكد من حالة التقارب عند كل خطوة حسابية . ومن المعروف ان الشروط الابتدائية متوفرة للحل حيث ان قيم $n_i^{\pm\sigma}$ معروفة عند $Z = 10A^\circ$ وهي مساوية الى $n_1^\sigma = n_2^\sigma = 1.0$ و $n_1^\sigma = n_2^\sigma = 0.0$ وكذلك $E_1^\sigma = E_2^\sigma = \phi - 13.6eV$ و $E_1^\sigma = E_2^\sigma = \phi - 0.74eV$ (علماً بأن الطاقة مقاسة بالنسبة الى

4 - تطبيق لنظام حقيقي Application to real system

$$E_1^\sigma = E_2^\sigma = (\phi - V_i) - J \quad \dots(38)$$

$$E_1^{-\sigma} = E_2^{-\sigma} = (\phi - V_i) + U$$

وتعطي U بالعلاقة (8) وان:

$$\phi(T) = \phi_0 - k_B T \quad \dots(39)$$

للحصول على النتائج المطلوبة تم حل المعادلات (16)

و (17) و (36) حلاً توافقياً ذاتياً حيث يتم حساب اعداد الاشغال ودوال الالتصاق الكيميائي المتعلقة بها وبدرجة تقارب عالية في الحل أخذين بنظر الاعتبار مايلي :

$$\sum_{i,\sigma} n_i^\sigma \leq 2 \quad -1$$

بمعنى ان انتقال الشحنة من السطح الى المستويات الاربعة $E_i^{\pm\sigma}$ غير ممكن ، وهذا في الحقيقة ما تضمنه تأثيرات التبادل . في حين ان اعادة توزيع الشحنة الالكترونية في المستويات الاربعة يكون منطقياً بسبب تفاعل الذرتين فيما بينهما ومع السطح .

2- تكون دائماً اعداد اشغال المستويات ذات البرم \uparrow اكبر من اعداد اشغال المستويات ذات البرم \downarrow .

فيما سبق يُعد من الشروط الفيزيائية التي يُفترض الأخذ بها اذا وضعنا بالحسبان ان المستويات ذات البرم \uparrow ستقابل المستويات المملوءة في حزمة طاقة السطح في حين ان المستويات ذات البرم \downarrow ستقابل دائماً المستويات الفارغة من حزمة طاقة السطح وان

لقد كان هدفنا دراسة الالتصاق الكيميائي لجزيئة الهيدروجين على سطح التنكستن . حيث ان معظم الدراسات التي درست هذا النظام استخدمت طريقة تقريب الكثافة الموضعية Local Density Approximation وهي من أهم الطرائق المستخدمة في الكيمياء الفيزيائية والتي تدرس مواقع التصاق Adsorption Sites الجزيئات او الذرات على سطوح المواد الصلبة وطاقات الالتصاق الكيميائي المقابلة لها . اما بالنسبة لموضوع بحثنا فقد استخدمنا مفاهيم نظرية الالتصاق الكيميائي الذري لاندروسون [3,20,21] وكذلك طريقة المعالجة النظرية في المصدر [18,19] لايجاد نموذج حسابي متكامل لحساب اعداد الاشغال وكل دوال الالتصاق الكيميائي المتعلقة بها.

وبما ان النظام المستخدم هو التصاق جزيئة الهيدروجين على سطح التنكستن حيث ان دالة الشغل لسطح التنكستن $W(100)$ مساوية الى $4.58eV$ [22] وان قعر الحزمة مساوي $-15eV$ ، علماً بأن كل قياسات الطاقة في معالجتنا كانت بالنسبة لمستوي فيرمي الذي يقع عند $E_p = E = 0$ وأن محور الجزيئة موازي للسطح [23] .

ان دراسة الالتصاق الكيميائي عند اقتراب الذرتين المتفاعلتين من السطح يجعل تحديد الشروط الابتدائية ادق فيزيائياً . حيث ان اعداد الاشغال للمستويات الذرية الاربعة المقابلة وعند $Z = 10A^\circ$ (اي بعيداً عن السطح) تكون مساوية الى:

$$n_1^\sigma = n_2^\sigma = 1.0 \quad \dots(37)$$

$$n_1^{-\sigma} = n_2^{-\sigma} = 0.0$$

في حين ان مستويات الطاقة الذرية المقابلة وعند المسافة نفسها تُعطي بمايلي:

تكون مقاربة الى 1.0 وان n_1^{σ} و n_2^{σ} مقاربة جداً الى 0.0 للمسافة من $5A^{\circ}$ الى $10A^{\circ}$.

تم اولاً حساب اعداد الاشغال للمستويات الاربعة للذرتين الملصقتين وكل دوال الالتصاق الكيميائي المتعلقة للنظام $H_2/W(100)$ عند درجة حرارة $T = 300K$. اما دوال التعريض Δ_{10}^{σ} (والتي ترتبط بقوة التفاعل) فقد استُخدمت كعامل تعديل adjustable parameter حيث تم اختيار القيم الاتية بعد تجربة العديد من القيم:

$$\Delta_{10}^{\sigma} = \Delta_{20}^{\sigma} = 3.0eV$$

$$\Delta_{10}^{\sigma} = \Delta_{20}^{\sigma} = 0.3eV$$

$n_1^{\sigma} = n_2^{\sigma} = 0.5$ و $n_1^{\sigma} = n_2^{\sigma} = 0.5$ على الرغم من استخدام نفس الشروط الابتدائية ، والتي يمكن ان نسميها حلاً غير مغناطيسية . وان هذه الحلول تبقى حلاً غير مغناطيسية تقريباً لقيم Z من $1A^{\circ}$ الى $0A^{\circ}$.

اما قيم اعداد الاشغال كدالة لـ X عند $Z = 0.0A^{\circ}$ (اي عند السطح) فهي موضحة بالجدول (3) الذي يؤكد على حصول اعادة توزيع للشحنة الالكترونية على المستويات الذرية الخيالية للذرتين الملصقتين والذي يعني حدوث اصرة كيميائية لهما مع السطح . كذلك ان قيم اعداد الاشغال لقيم $2.1A^{\circ} \leq X \leq 2.75A^{\circ}$ تكون غير مغناطيسية بينما لقيم $3A^{\circ} \leq X \leq 6A^{\circ}$ تكون مغناطيسية مما يؤكد ان نوع التآصر مع السطح مختلف لمدي X اعلاه .

تأثير الازاحة الصورية يكون ضعيفاً فيما اذا قورن مع تأثير التبادل .

ومن الجدير بالذكر ان تأثيرات الازاحة الصورية اخذت بنفس الطريقة التي توخذ للذرة المفردة المقترية من سطح معدن، وان طول الحجب screening length مساوياً الى $2.4A^{\circ}$ [3] . كذلك فإن استعراض نتائجنا سيكون ابتداءً من $Z = 5A^{\circ}$ حيث ان الحلول لقيم $Z > 5A^{\circ}$ هي ثابتة لاتتغير بمعنى ان قيم n_1^{σ} و n_2^{σ}

... (40)

يوضح الشكل (2) اعداد الاشغال n_i^{σ} كدالة للمسافة العمودية Z ولقيم X المختلفة المستخدمة الموضحة على الاشكال والتي منها يمكن ان نميز ثلاثة أنواع من الحلول للذرة الواحدة i وهي كالاتي:

الحل الأول: يمكن ان نسميه حل مغناطيسي اي أن $n_1^{\sigma} \neq n_2^{\sigma}$ ، وهو واضح لكل قيم X المحصورة $3.0A^{\circ} \leq X \leq 6A^{\circ}$.

الحل الثاني: عند $X = 2.5A^{\circ}$ وكذلك عند $X = 2.75A^{\circ}$ تتغير الحلول من حلول مغناطيسية الى حلول غير مغناطيسية لقيم Z المحصورة بين $0.5A^{\circ}$ و $0A^{\circ}$ ، إذ تكون اعداد الاشغال متساوية تقريباً اي ان $n_1^{\sigma} = n_2^{\sigma}$.

الحل الثالث: عند قيمة X المساوية الى $2.1A^{\circ}$ نلاحظ ان قيم اعداد الاشغال عند $Z = 5A^{\circ}$ تكون مساوية الى

الجدول (2) يوضح اعداد الاشغال n_i^{σ} عند السطح لكل قيم X المختلفة ولدرجة حرارة $300K$ و $\Delta_{10}^{\sigma} = 3.0eV$ و $\Delta_{20}^{\sigma} = 0.3eV$.

$X(A^{\circ})$	$n_1^{\sigma}(=n_2^{\sigma})$	$n_1^{\sigma}(=n_2^{\sigma})$
2.10	0.49450	0.45220
2.50	0.50020	0.48023
2.75	0.50947	0.49743
3.00	0.73881	0.14348
3.16	0.74898	0.06123
3.50	0.75294	0.04608
4.00	0.75571	0.03986
4.47	0.75686	0.0385
4.50	0.75686	0.03841
5.00	0.75699	0.03810
5.50	0.75669	0.03810
6.00	0.75661	0.03812

وضديد التآصر (bonding and antibonding orbitals) لاننا لم نتعامل مع طيف طاقة جزيئي كذلك استخدمنا حزمة طاقة عريضة للسطح . لذا ومشياً على تسمية المستويات الذرية الخيالية $E_i^{\pm\sigma}$ سنسمي المستويات $E_{\pm}^{\pm\sigma}$ بمستويات الطاقة الجزيئية الخيالية

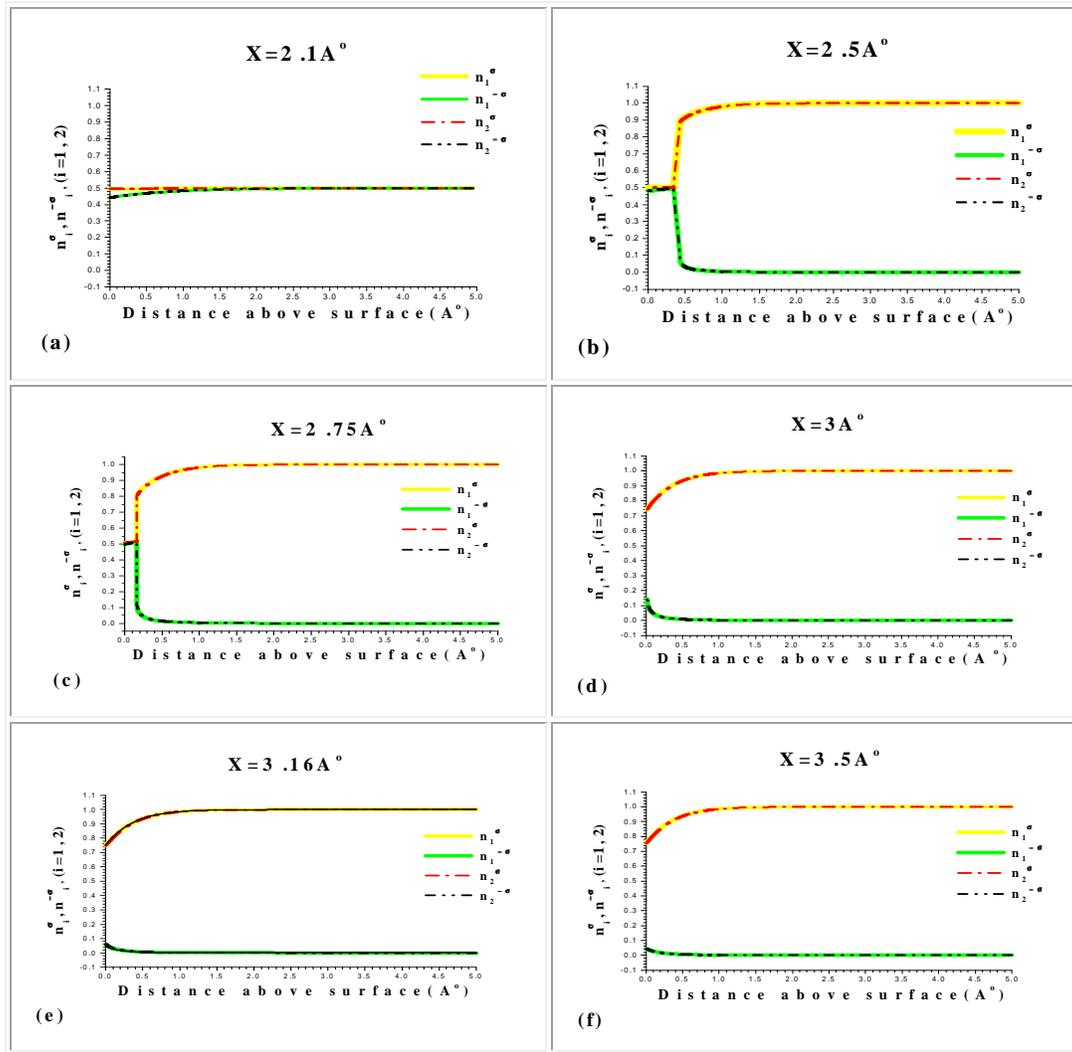
Virtual Molecular energy levels

واخيراً أن للصبغ التحليلية الخاصة بأعداد الاشغال التي تم تقديمها في دراستنا ميزة مهمة وهي وضوح هذه العلاقات فيما يخص اعتماد الدوال التي تضمنتها على بعضها بعض . لذا يصبح من السهل تطوير معالجة أي دالة من هذه الدوال الى الافضل او ادخال أي تأثير من التأثيرات الخارجية التي تخص عملية الالتصاق .

يوضح الشكل (3) مستويات الطاقة $E_i^{\pm\sigma}$ كدالة لـ Z ولقيم X المستخدمة والتي تؤكد المظاهر العامة المعروفة . وهي ان المستويات المملوءة بالشحنة الالكترونية تقع اسفل مستوي فيرمي في حين تقع المستويات الفارغة أعلى مستوي فيرمي .

اما مستويات الطاقة $E_{\pm}^{\pm\sigma}$ والتي تعتمد كل منها وفقاً للعلاقات (16) و (17) على اعداد الاشغال الاربعة $n_i^{\pm\sigma}$ من خلال $n^{\pm\sigma}$ و $V^{\pm\sigma}$ فهي موضحة بالشكل (4) , الذي يؤكد عدم تطابقها مع مستويات الطاقة $E_i^{\pm\sigma}$. وتقع المستويات $E_-^{\pm\sigma}$ و $E_+^{\pm\sigma}$ أسفل مستوي فيرمي في حين تقع $E_-^{\pm\sigma}$ و $E_+^{\pm\sigma}$ اعلى مستوي فيرمي .

ويمكن هنا ان نسجل ملاحظة مهمة تتعلق بتسمية المستويات $E_{\pm}^{\pm\sigma}$ إذ لايمكن ان نسميها اوربيتالات جزيئية (اوربيتالات تآصر

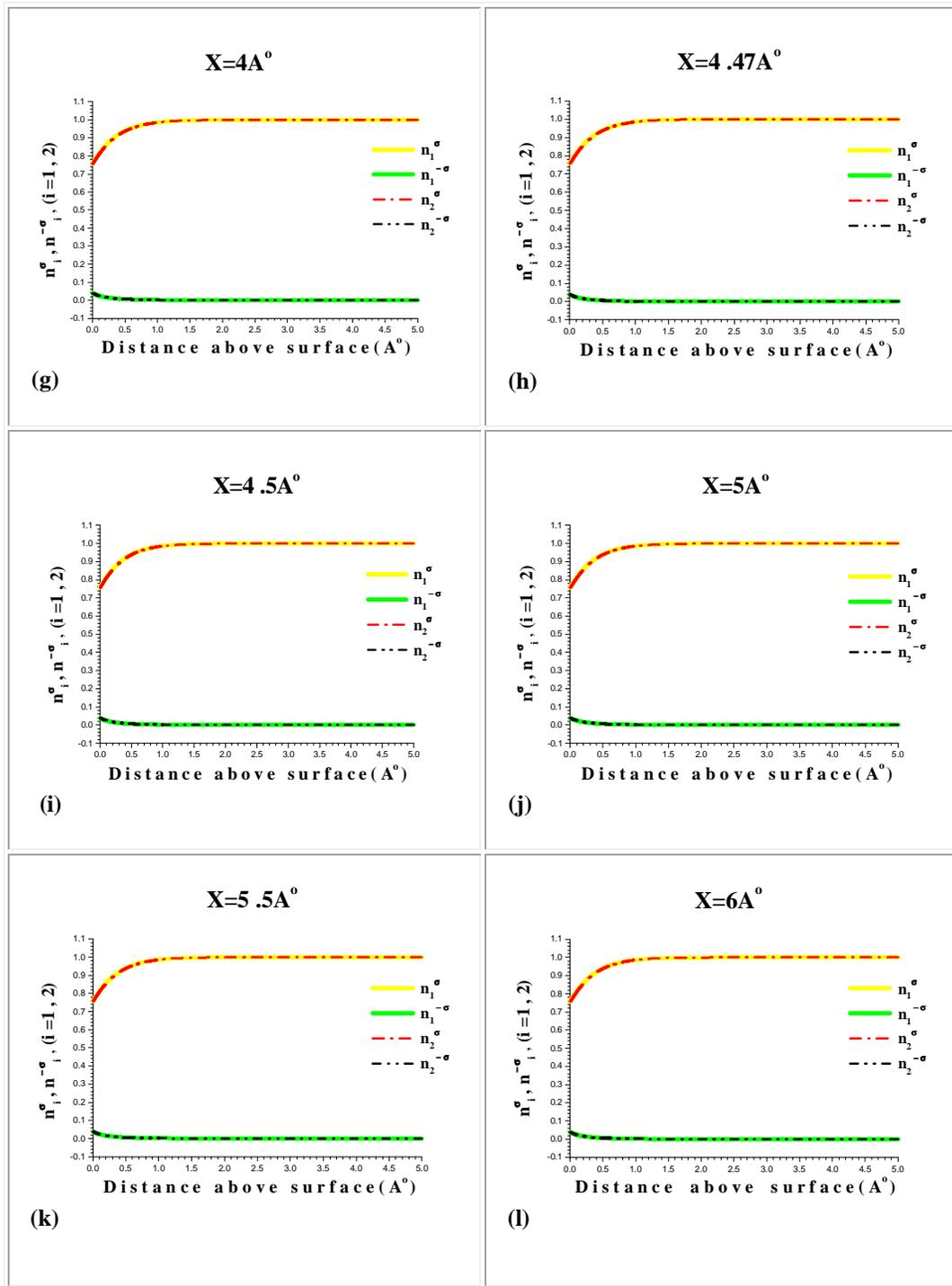


الشكل (2) يوضح اعداد الاشغال ($n_i^{\pm\sigma}$) كدالة للمسافة العمودية Z (Å) ولقيم X (Å) التالية :

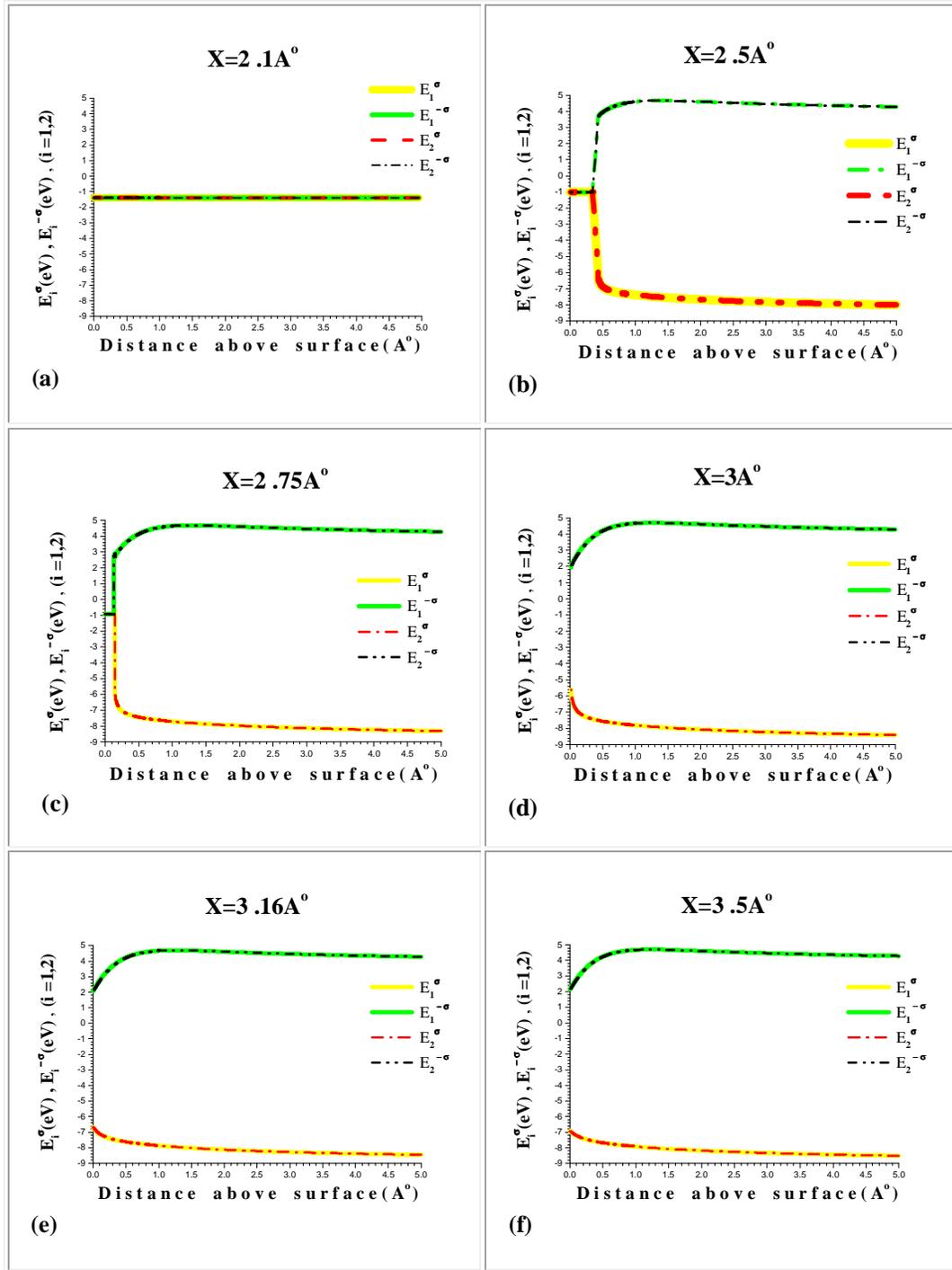
f: $X=3.5\text{Å}$, e: $X=3.16\text{Å}$, d: $X=3.0\text{Å}$, c: $X=2.75\text{Å}$, b: $X=2.5\text{Å}$, a: $X=2.1\text{Å}$

l: $X=6.0\text{Å}$, k: $X=5.5\text{Å}$, j: $X=5.0\text{Å}$, i: $X=4.5\text{Å}$, h: $X=4.47\text{Å}$, g: $X=4.0\text{Å}$

حيث $\Delta_{i0}^- = 0.3\text{eV}$, $\Delta_{i0}^+ = 3.0\text{eV}$, $T=300\text{K}$, $\phi = 4.58\text{eV}$



الشكل (2)

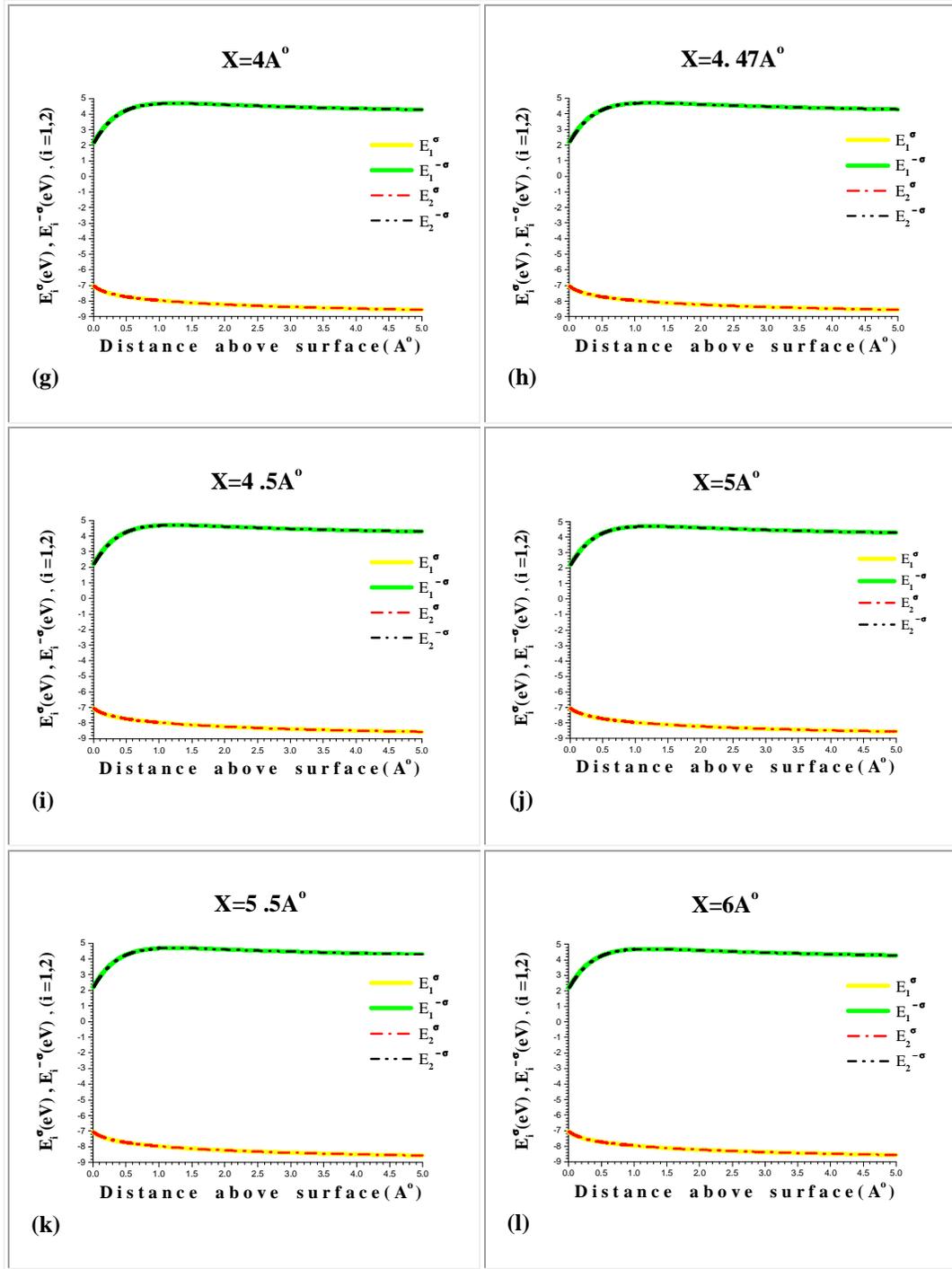


الشكل (3) يوضح طاقة المستويات الذرية الخيالية (E_i^{σ}) كدالة للمسافة العمودية $Z(A^{\circ})$ ولقيم $X(A^{\circ})$ التالية :

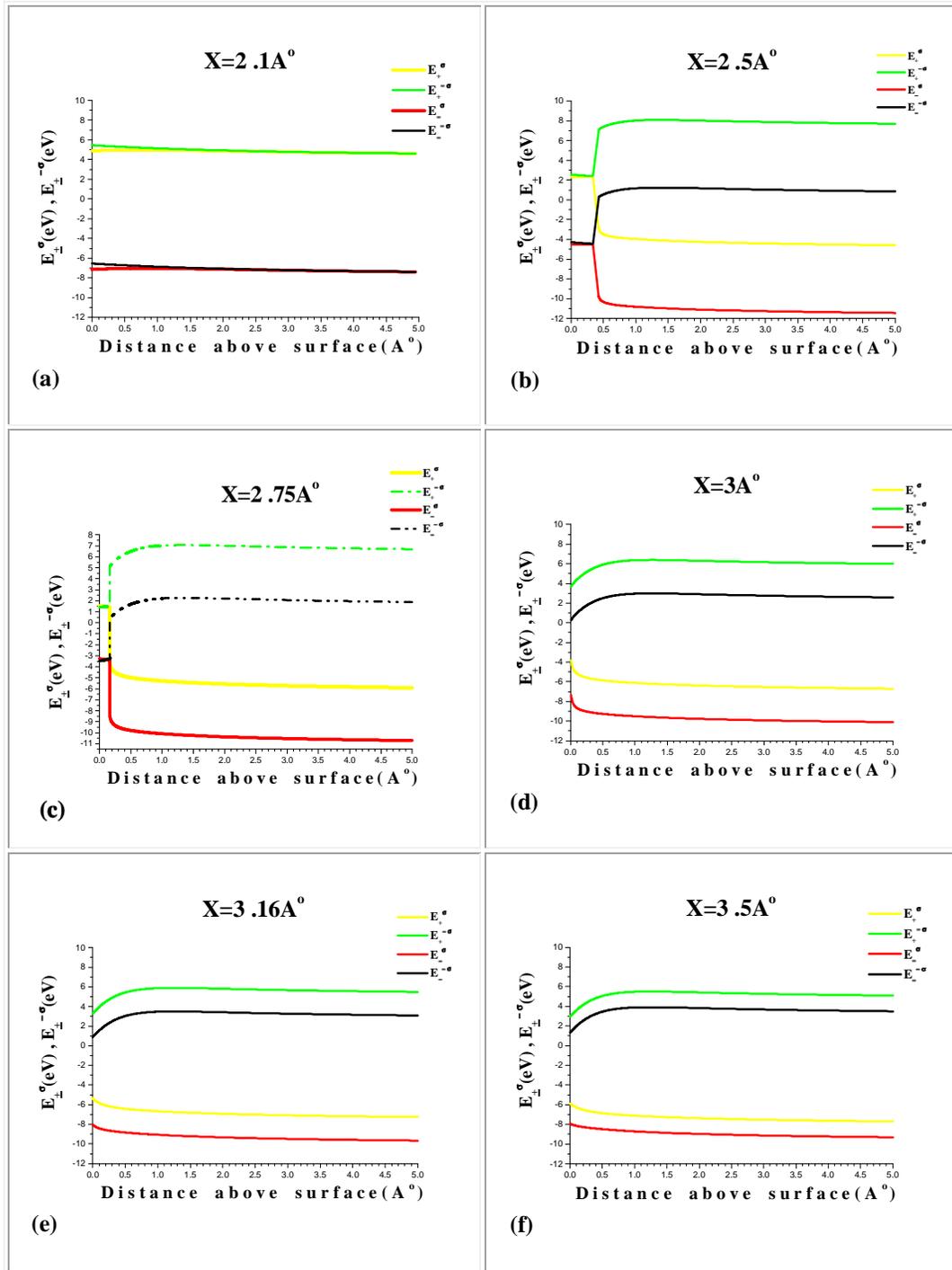
f: $X=3.5A^{\circ}$, e: $X=3.16A^{\circ}$, d: $X=3.0A^{\circ}$, c: $X=2.75A^{\circ}$, b: $X=2.5A^{\circ}$, a : $X=2.1A^{\circ}$

l: $X=6.0A^{\circ}$, k: $X=5.5 A^{\circ}$, j: $X=5.0A^{\circ}$, i: $X=4.5A^{\circ}$, h: $X=4.47A^{\circ}$, g: $X=4.0A^{\circ}$

حيث $\Delta_{i0}^{-\sigma}=0.3eV$, $\Delta_{i0}^{\sigma}=3.0eV$, $T=300K$, $\phi_0=4.58eV$



الشكل (3)

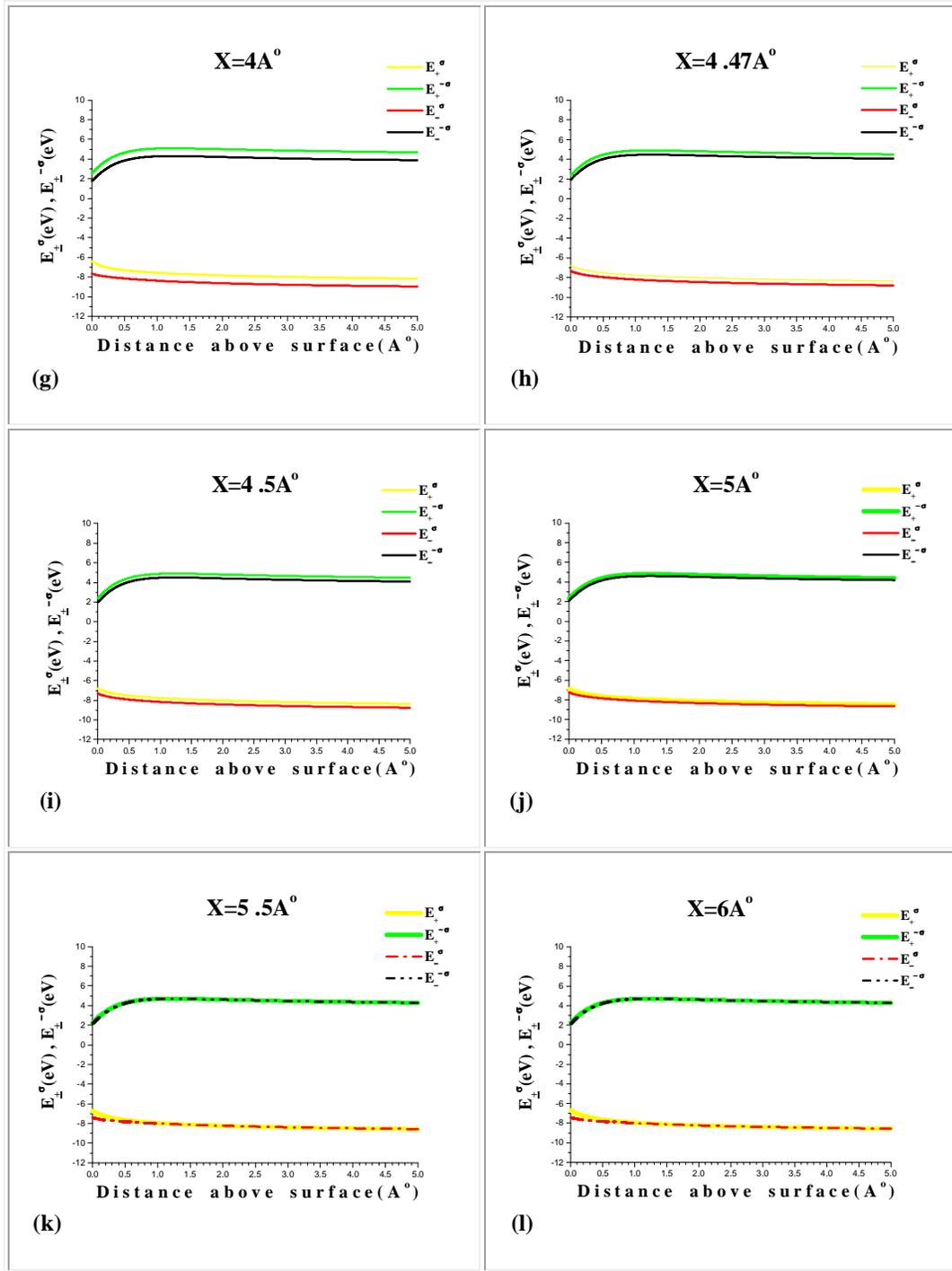


الشكل (4) يوضح طاقة المستويات الجزيئية الخيالية (E_{\pm}^{σ}) كدالة للمسافة العمودية $Z(A^{\circ})$ ولقيم $X(A^{\circ})$ التالية:

$$f:X=3.5A^{\circ}, e:X=3.16A^{\circ}, d:X=3.0A^{\circ}, c:X=2.75A^{\circ}, b:X=2.5A^{\circ}, a : X=2.1A^{\circ}$$

$$l:X=6.0A^{\circ}, k:X=5.5 A^{\circ}, j:X=5.0A^{\circ}, i:X=4.5A^{\circ}, h:X=4.47A^{\circ}, g: X=4.0A^{\circ}$$

$$\cdot \Delta_{i0}^{-\sigma} = 0.3eV , \Delta_{i0}^{\sigma} = 3.0eV , T=300K , \phi_0 = 4.58eV \text{ حيث}$$



الشكل (4)

References

- 1- M. K. Shamer, M.Sc. **Thesis**, University of Basrah, College of Education, Physics Department, Basrah, Iraq, 2006.
- 2- J.L. Whitten and H. Yang, **Surface Science Reports**, 24, 55-124, 1996.
- 3- J.M.AL-Mukh, Ph.D. **Thesis**, University of Basrah, College of Science, Physics Department, Basrah, Iraq, 1997.
- 4- Y. Muda, **Bull-Nara University of Education**, Vol.32, No. 2(Nat) 1983.
- 5- H.A.Jassem, Ph.D. **Thesis**, University of Basrah, College of Science, Physics Department, Basrah, Iraq, 2003.
- 6- W.A Dino, H.Kasai and A.Okiji, **Progress in surfaces Science**, 63, 63-134, 2000.
- 7- C.Kittel, "**Introduction to Solid State Physics**", Published by John Eiley Sons, 1986.
- 8- T.B.Grimkey, **Proceedings of Physical Society**, 90, 751-764, 1967.
- 9- B.Kjollerstorm, D.J.Scalapino and J.R.Shrieffer, **Physical Review**, 148(2), 665, 1966.
- 10- S.Alexander and P.W.Anderson, **Physical Review**. 133, 6, A1594, 1964.
- 11- P.W. Anderson, **Physical Review**, 124, 41, 1961.
- 12- T.B.Grimkey and V.Jyothibhasu, **Surface Science**, 124, 305, 1983.
- 13- J.C.Slater, **Quantum Theory of Molecules and Solid**, 1, MCG raw-Hill Book Company, INC, New York.
- 14- J.C.Slater, **Quantum Theory of Molecules and Solid**, 2, MCG raw- Hill Book Company, INC, New York.
- 15- J.W.Gadzuk, J.K.Hartman and T.N.Rhodin, **Physical Review B**, 4(2), 1971.
- 16- J.R.Schrieffer and D.C.Mattis, **Physical Review**, 140, A1412, 1965.
- 17- M.Remy, **The Journal of Chemical Phsics**, 53, 2487; J.W. Gadzuk, **Surface Science**, 6, 133, 1967; 6, 159, 1967 and E.W.Plummer, R.D.Young, **Physical Review B**, 12088, 1970.
- 18- H.Q.AL-Edany, M.Sc. **Thesis**, University of Basrah, College of Education, Physics Department, Basrah, Iraq, 2002.
- 19- J.M.AL-Mukh and H.Q.AL-Edany, **J.Basrah Researches**, 28, part 3, 136-145, 2002.
- 20- J.M.AL-Mukh and S.I.Easa, **Basrah J. Science**, C, 18, 2, 145-158, 2000.
- 21- J.M.AL-Mukh and S.I.Easa, **Basrah Journal of Science**, 2003.
- 22- A.Modinos, in "**Field Thermionic and Secondary Electron Emission Spectroscopy**", (Plenum Press, new York), 1985.
- 23- H.A.Jassem, J.M.AL-Mukh and S.I.Easa, **submitted to Basrah Journal of science**, 2003.

Theoretical Study in the Molecular Chemisorption on Solid Surfaces: I . Occupation Number Calculation.

J.M.Al-Mukh And Musa Kadhim Shamer

Department of Physics - College of Education – University of Basrah
Basrah – Iraq

Abstract

In this work, extended theoretical study for the molecular chemisorption for diatomic molecule on metals surfaces is presented. Our treatment is based on Anderson model for the atomic chemisorption, since the molecule is considered as two atoms interacted between each other and with the surface. And by getting use of incorporating the surface temperature effect, analytic expressions are derived for the occupation numbers of the virtual atomic energy states. The direct and indirect interactions and also the image, and correlation effects are all taken into account.

Our treatment is applied for the system H_2/W , since the occupation numbers and all the related chemisorption functions are calculated as a function of the normal distance between the surface and molecule as well as the distance between the atoms. The results explain the well known physical general features for the system.

Keywords: Anderson model, molecular chemisorption, adatom – adatom interaction, Anderson magnetic impurity.