

УДК 539.21 : 541.183  
 © 1990

## РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВОДОРОДА, АДсорБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ (100) АЛЮМИНИЯ, МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

*К. С. Смирнов, Е. П. Смирнов*

С использованием парного потенциала Леннарда—Джонса проведено молекулярно-динамическое моделирование адсорбционной системы H/Al (100). Параметры потенциала подогнаны по данным квантово-химического расчета поверхности потенциальной энергии для адсорбции атомарного водорода на алюминии. Рассчитаны парная функция радиального распределения и полный колебательный спектр адсорбированных атомов. Исследование зависимости спектра от температуры, покрытия и дейтерозамещения позволило приписать наиболее интенсивные линии параллельным и перпендикулярным относительно поверхности колебаниям двух форм адсорбированного водорода и обнаружить изменения в спектре, вызванные латеральными взаимодействиями атомов адсорбата.

Исследование взаимодействия водорода с металлами является одной из наиболее важных проблем современной физики как в теоретическом, так и в практическом отношении [1]. Природа адсорбции атомарного водорода на простых металлах, в частности на алюминии, достаточно хорошо изучена теоретически [2, 3]. Однако методы, применявшиеся до сих пор, дают информацию в основном о микроскопических статических характеристиках адсорбированных атомов, которую сложно непосредственно сопоставить с экспериментальными данными. В то же время полученные характеристики адсорбционного взаимодействия могут быть использованы в молекулярно-динамическом моделировании, широко применяемом для расчетов термодинамических и других макроскопических величин конденсированных систем [4], наблюдаемых на опыте. Настоящая работа посвящена моделированию колебательного спектра атомарного водорода, адсорбированного на поверхности Al (100).

### В ы ч и с л и т е л ь н а я п р о ц е д у р а

Взаимодействие между частицами системы описывалось потенциалом Леннарда—Джонса (12—6)

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right],$$

где  $r$  — расстояние между атомами,  $\epsilon$  — глубина потенциальной кривой,  $\sigma$  — расстояние, при котором  $U(r) = 0$ .

Параметры потенциала взаимодействия атомов Al—Al и H—H взяты из литературы [5, 6], а для взаимодействия Al—H они были вычислены методом наименьших квадратов на основании результатов квантово-химического расчета поверхности потенциальной энергии водорода, адсорбированного на грани (100) Al [3] (табл. 1). При этом предполагалось, что параметры потенциала взаимодействия водорода с поверхностными и объемными атомами Al разные.

Поверхность (100) алюминия моделировалась кластером из 108 атомов (6 слоев по 18 атомов), расположенных в узлах кубической границев-

трированной решетки. В двух направлениях параллельно поверхности (по осям  $X$  и  $Y$ ) на систему были наложены периодические граничные условия. Расстояние между атомами Al соответствовало плотности  $2.7 \text{ г/см}^3$ . Во время моделирования 36 нижних атомов (2 слоя) оставались неподвижными, а остальным в начальный момент времени придавались скорости в соответствии с распределением Максвелла для заданной температуры. Начальные значения координат атомов адсорбата задавались случайным образом на расстоянии  $0.3\text{--}0.4 \text{ нм}$  от поверхности. Нормальная составляющая скорости была направлена к поверхности. Потенциал взаимодействия Al—Al и H—H обрезался на расстоянии  $2.0 \sigma$ , а Al—H — на расстоянии  $3.0 \sigma$ .

Для интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле [7]. Эволюция системы рассчитывалась на 14 192 шагах по времени,

Таблица 1

Параметры потенциала Леннарда—Джонса ( $\text{Al}_S$  и  $\text{Al}_B$  — поверхностный и объемный атомы алюминия соответственно)

Атомы	$\sigma$ , нм	$\epsilon$ , К	Литературный источник
H—H	0.275	13.4	[5]
Al—Al	0.262	4551	[6]
H—Al <sub>S</sub>	0.199	7273	
H—Al <sub>B</sub>	0.158	7273	

причем один шаг соответствовал  $0.001 \text{ пс}$ . На первых 2000 шагах скорости всех частиц системы приводились к заданной температуре, после чего выполнялось еще 12 192 шага, из которых на последних 8192 шагах происходило накопление данных.

Были рассчитаны парная функция радиального распределения (ПФР), автокорреляционная функция скорости (АКФ) и АКФ скорости перпендикулярно поверхности.

Парная функция радиального распределения вычислялась по формуле

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N} \frac{N(r)}{V(r)},$$

где  $V$  — объем, занимаемый системой из  $N$  частиц,  $N(r)$  — число частиц в шаровом слое объемом  $V(r)$  на расстоянии от  $r$  до  $r + \Delta r$  от выбранной частицы. Для расчета ПФР данные выбирались через 5 шагов по времени и усреднялись по 1600 конфигурациям системы.

Автокорреляционная функция скорости и АКФ скорости перпендикулярно поверхности вычислялись соответственно по формулам

$$C(t) = \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle, \quad C_x(t) = \langle v_x(0) v_x(t) \rangle.$$

Угловые скобки означают усреднение по ансамблю и начальным временам.  $C(t)$  и  $C_x(t)$  были вычислены на 2048 шагах и усреднены по 6145 начальным временам. С помощью фурье-преобразования  $C(t)$  был рассчитан полный частотный спектр [8], а фурье-преобразование  $C_x(t)$  давало спектр колебаний, перпендикулярных поверхности. В рассчитанных спектрах шаг по частоте  $\Delta\nu = 16.3 \text{ см}^{-1}$ . Для уменьшения искажения спектров, связанного с конечным интервалом расчета АКФ, производилось умножение АКФ на гауссовскую аподизационную функцию. Параметр в экспоненте аподизационной функции выбирался из условия, чтобы в частотной области ширина на полувысоте гауссовской функции была равна шагу по частоте.

С целью более полной интерпретации колебательного спектра адсорбированного водорода было проведено моделирование в условиях, когда

все атомы твердого тела неподвижны, а также рассчитана матрица силовых коэффициентов для атома водорода в статическом силовом поле кластера  $Al_5$ , моделирующего адсорбционный центр.

Расчеты проведены на ЭВМ ЕС-1046. Один шаг по времени занимал около 1 с процессорного времени. Отдельные блоки программы взяты из [4].

### Результаты и обсуждение

Рассмотрим сначала случай адсорбции 1 атома водорода на площади из 9 элементарных ячеек поверхности (100), что соответствует покрытию  $\theta \approx 0.05$  монослоя (если считать, что при монослойном покрытии на 1 атом первого слоя приходится 1 атом адсорбата). Геометрию адсорбционного положения легко определить из рассчитанной парной функции радиального распределения, представленной на рис. 1. Первый пик находится на

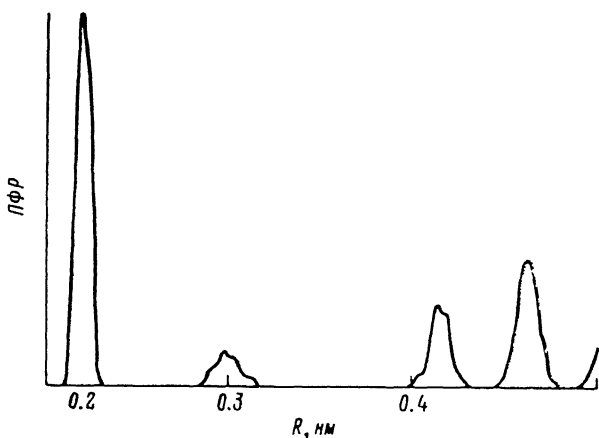


Рис. 1. Парная функция радиального распределения для 1 атома водорода, адсорбированного на грани (100) Al.

расстоянии 0.223 нм, что близко к значению межъядерного расстояния Al—H (0.213 нм), полученного в квантово-химическом расчете кластерной системы  $H/Al_9$  [9] для четырехцентрового положения адсорбции, а значение координационного числа, определенное из площади первого пика ПФР, равно 4. Таким образом, при динамическом моделировании атом водорода занимает четырехцентровое положение адсорбции. Этот результат свидетельствует об адекватной подгонке рассчитанной квантово-химически поверхности потенциальной энергии адсорбции водорода суммой парных потенциалов.

Отметим, что без предположения о различии парного потенциала взаимодействия H с поверхностными и объемными атомами Al никаким разумным варьированием значений параметров добиться «адсорбции» водорода в четырехцентровом положении нам не удалось. По-видимому, в этом проявляется необходимость учета трехчастичных взаимодействий, которые в данном случае компенсируются различием параметров потенциала объемных и поверхностных атомов.

Полный колебательный спектр атома водорода на поверхности Al (100) при температуре 160 К представлен на рис. 2 сплошной линией. Как и следовало ожидать, в спектре присутствуют две интенсивные линии (частоты см. в табл. 2), относящиеся к колебаниям, перпендикулярным и параллельным поверхности, причем последнее колебание должно быть дважды вырожденным.

Отнесение частот не вызывает в данном случае затруднений. Действительно, в спектре, полученном из АКФ скорости перпендикулярно поверхности, отсутствует высокочастотная линия, а расчет статической модели  $H/Al_5$  с используемым парным потенциалом в гармоническом приближе-

нии дает значения частот  $1196 \text{ см}^{-1}$  для перпендикулярного колебания и  $1903 \text{ см}^{-1}$  для параллельных. Таким образом, линию при  $2101 \text{ см}^{-1}$  можно приписать параллельным колебаниям, а при  $1336 \text{ см}^{-1}$  — перпендикулярным.

Интересной особенностью рассчитанного спектра является возникновение четырех спутных линий вблизи полосы параллельных колебаний. Три соображения позволяют интерпретировать их как составные колебания с участием поверхностных атомов алюминия: а) эквидистантность частот между основной линией и спутниками; б) исчезновение са-

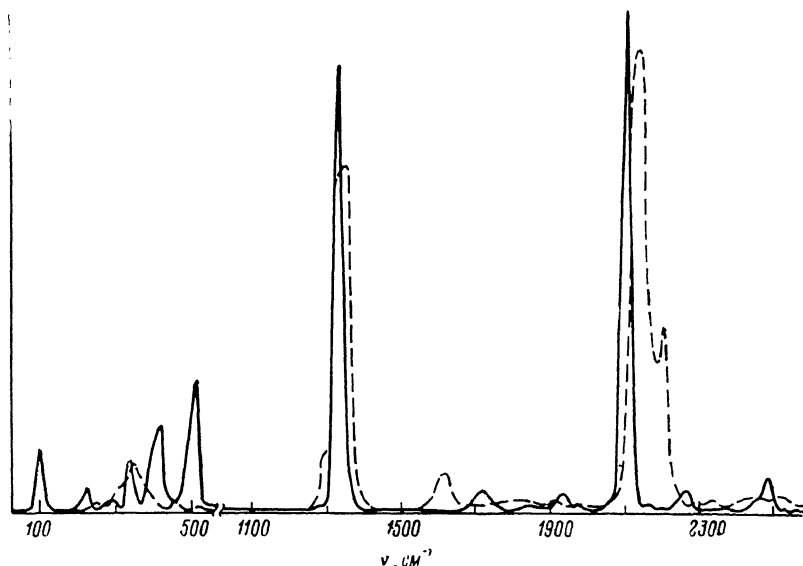


Рис. 2. Полный колебательный спектр атомарного водорода, адсорбированного на грани (100) Al при 160 К.

Сплошная линия — для одного атома, штриховая — для монослойного покрытия.

теллитов при «замораживании» движения всех атомов алюминия; в) неизменность разностной частоты  $\Omega$  при замещении водорода дейтерием (табл. 2). Частоты фундаментальных колебаний при изотопозамещении становятся равными  $\nu_{\perp} = 994$  и  $\nu_{\parallel} = 1515 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что «замешивание» перпендикулярных поверхности колебаний атома с колебаниями подложки приводит к появлению структуры только в низкочастотной области спектра (рис. 2).

При увеличении степени покрытия до монослоя колебательный спектр адсорбированного водорода претерпевает существенные изменения (рис. 2, штриховая линия). Во-первых, появляются две новые линии с частотами

Таблица 2

Зависимость частот (в  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний атома водорода от температуры

Т, К	$\nu_{\perp}$	$\nu_{\parallel}$	$\nu_{\parallel} + \Omega$	$\Omega$	$\nu_{\parallel} - \Omega$	$\Omega$
80	1336	2134	2297	163	1955	179
160	1336	2101	2264	163	1922	179
320	1336	2069	2232	163	1890	179

$350$  и  $1637 \text{ см}^{-1}$ , во-вторых, происходят сдвиг и расщепление линий  $\nu_{\perp}$  и  $\nu_{\parallel}$ , в-третьих, подавляется структура составных колебаний. Для интерпретации этого спектра мы проводили анализ координат адсорбированных атомов в процессе динамического моделирования. Выяснилось, что

при  $\theta=1$  один из атомов водорода адсорбируется в одноцентровом положении, т. е. над атомом первого слоя. Перейти из этого положения в более энергетически выгодное четырехцентровое ему мешают 4 окружающих его адатома, «сидящих» в четырехцентровых положениях. В рассчитанном колебательном спектре атома, адсорбированного в одноцентровом положении, присутствуют две линии при  $350$  и  $1637$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующие деформационному и валентному колебаниям. Полученное значение валентной частоты близко к значениям  $1683$  (колебания двухатомной молекулы  $\text{AlH}$  [<sup>10</sup>]) и  $1750$   $\text{см}^{-1}$  (экспериментальная частота, приписанная валентным колебаниям  $\text{H}-\text{Al}$  в одноцентровом положении адсорбции [<sup>11</sup>]).

Сдвиг линии  $\nu_{\parallel}$  в высокочастотную сторону на  $50$   $\text{см}^{-1}$  при возрастании  $\theta$  до 1 можно объяснить отталкивательным латеральным взаимодействием между атомами водорода при их плотном расположении в монослое. Латеральное взаимодействие адатомов приводит, кроме того, еще и к эффекту неоднородного уширения линий. Действительно, 4 атома водорода, окружающих адатом в одноцентровом положении, испытывают гораздо большее расталкивание, чем остальные атомы водорода. Это проявляется в расщеплении высокочастотной линии параллельных колебаний (спутник при  $2200$   $\text{см}^{-1}$ ) и в появлении плеча у линии перпендикулярных колебаний со стороны низких частот.

Известные нам экспериментальные данные по колебательному спектру адсорбированного на алюминии водорода весьма немногочисленны [<sup>11</sup>, <sup>12</sup>]. Наиболее подробно и в чистых условиях колебательный спектр системы  $\text{H}/\text{Al}$  (100) исследован в [<sup>11</sup>] методом спектроскопии энергетических потерь электронов. При низкой температуре и малом покрытии авторы обнаружили полосу при  $1125$   $\text{см}^{-1}$ , приписанную колебаниям  $\text{H}$  перпендикулярно поверхности в мостиковом положении адсорбции (напомним, что в спектре энергетических потерь электронов, как правило, наблюдаются только перпендикулярные поверхности колебания). При повышении температуры вырастает полоса при  $1750$   $\text{см}^{-1}$  колебаний  $\text{H}$  в одноцентровом положении адсорбции, а дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению полос, упомянутых выше, и появлению новой полосы при  $1825$   $\text{см}^{-1}$ , приписанной колебаниям водорода в островках со структурой  $p$  ( $1 \times 1$ ).

Относительно интерпретации данных [<sup>11</sup>] заметим, что рост полосы  $1750$   $\text{см}^{-1}$  водорода в одноцентровом положении происходит с одновременным ростом полосы в области  $600$   $\text{см}^{-1}$ , приписанной авторами колебаниям кислорода на поверхности. По нашему мнению, в данном случае наблюдалось замещение атомов водорода кислородом в наиболее выгодных многоцентровых положениях адсорбции, в результате чего должно происходить вытеснение водорода в одноцентровые позиции. Действительно, согласно квантово-химическим расчетам кластерных моделей [<sup>3</sup>, <sup>13</sup>], энергия адсорбции на алюминии в многоцентровых положениях для кислорода больше, чем для водорода. Этот механизм формирования полосы колебания водорода, адсорбированного в одноцентровых положениях, подтверждается МД моделированием при монослойном покрытии.

Результаты настоящей работы показывают, что молекулярно-динамическое моделирование адсорбционных систем позволяет не только предсказать качественный вид колебательного спектра, но и различить достаточно тонкие эффекты спектрального проявления взаимодействия адсорбированных частиц. Существенной особенностью подобного численного эксперимента является детальность информации об исследуемой системе, что делает МД моделирование удобным инструментом для анализа и интерпретации экспериментально наблюдаемых закономерностей в колебательных спектрах.

#### Список литературы

- [1] Водород в металлах. Т. 1, 2 / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М., 1981. 905 с.
- [2] Christmann K. // Surf. Sci. Rep. 1988. V. 9. N 1. P. 1—163.
- [3] Жуковский Ю. Ф., Смирнов Е. П. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 5. С. 1228—1232.

- [4] Dynamical processes in condensed matter / Ed. by M. W. Evans. N. Y.—London, 1985. 830 p.
- [5] Halicioğlu T., Pound G. M. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 30. N 2. P. 610—615.
- [6] Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961. 387 с.
- [7] Verlet L. // Phys. Rev. 1967. V. 159. N 1. P. 98—103.
- [8] Evans M. W., Evans G. J., Coffey W. T., Grigolini P. Molecular dynamics and theory of broad band spectroscopy. N. Y., 1982. 613 p.
- [9] Смирнов Е. П. // ТЭХ. 1983. Т. 19. № 3. С. 629—631.
- [10] Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М., 1984. 408 с.
- [11] Paul J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 11. P. 6164—6174.
- [12] Корсакс У. А., Филимонов В. Н., Локенбах А. К., Лепинь Л. К. // ДАН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 874—876.
- [13] Batra I. P., Kleinman L. // J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 1984. V. 33. N 3. P. 175—241.

Ленинградский государственный университет  
НИИФ  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
4 июля 1989 г.