

## Теория каталитической диссоциации атомов водорода на поверхности металла

© О.В. Константинов<sup>†</sup>, В.Д. Дымников, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 февраля 2008 г. Принята к печати 11 февраля 2008 г.)

Обсуждается модель ионизации атома водорода вблизи поверхности металла, основанная на сравнении работы выхода металла и энергии ионизации атома. Путем теоретического расчета показано, что энергия ионизации атома водорода уменьшается, когда атом приближается к поверхности металла. Энергия ионизации обращается в нуль, когда расстояние между протоном и поверхностью металла оказывается несколько меньше боровского радиуса.

PACS: 73.20.-r, 73.90.+f

Существующие модели каталитического разложения водорода на металле по большей части опираются на сопоставление работы выхода электрона и потенциала ионизации атома водорода. В подобных моделях используется предположение о том, что передача электрона от атома к металлу легко идет тогда, когда энергия связи электрона в атоме (13.6 эВ) будет меньше, чем работа выхода электрона из металла. Однако если взглянуть на таблицу энергий связи электрона в различных металлах, то мы увидим, что даже у чемпиона таблицы — вольфрама работа выхода будет всего лишь 4.6 эВ, что намного меньше потенциала водорода. В этом случае приходится вводить новое предположение о том, что вблизи поверхности металла происходит заметное снижение потенциала ионизации атома водорода.

Данная работа посвящена развитию теории именно этой стороны механизма поверхностной ионизации. В данном случае нас интересует эффект экранирования взаимодействия электрона и протона за счет воздействия поля „антипротона“, которому аналогично поле зарядов электрического изображения протона в металле. Идея подобного эффекта была высказана в работе Переля и Константинова в 1961 г. [1]. Это был отчет, посвященный исследованию взаимодействия атомов водорода и антиводорода. В рассматриваемой здесь системе антипротон заменяется электростатической совокупностью зарядов изображения протона в металле.

В указанном выше приближении атом водорода будет описываться следующим уравнением Шредингера (УШ):

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} + (r^2 + 4h^2 - 4zh)^{-1/2} - \varepsilon \right] \psi = 0. \quad (1)$$

Здесь использованы атомные единицы длины (боровский радиус  $a_B$  в Å) и энергии  $E_0 = 27.2$  эВ. Энергия связи электрона в атоме водорода равна половине этой величины. В присутствии металлической поверхности на расстоянии  $h$  от протона в формуле (1) электростатический потенциал аппроксимирован путем введения фиктивного

отрицательного заряда, расположенного на расстоянии  $h$  под плоскостью поверхности металла. Эквивалентно этому будет обращение в нуль касательной составляющей поля. Что же касается граничных условий для волновой функции, то вполне достаточным было бы обращение ее в нуль на поверхности металла, как это принимают для бесконечно высокой стенки или для бесконечно глубокой ямы. Мы, однако, еще более упростим задачу, приняв волновую функцию равной нулю на расстоянии  $r = h$ , что отражено приведенным далее видом пробной волновой функции:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{C}} \exp(-\alpha r)(1 - r/h). \quad (2)$$

Здесь  $C$  — нормировочная постоянная,  $\alpha$  — варьируемый параметр, который находится из условия минимума энергии  $\varepsilon$ . Заметим, что исходная задача имеет лишь осевую симметрию, тогда как волновая функция (2) обладает сферической симметрией. Функционал энергии системы

$$\varepsilon(\alpha) = T + W \quad (3)$$

дается суммой функционалов кинетической  $T$  и потенциальной  $W$  энергий

$$T = \frac{1}{2} \int_0^\infty (\partial\psi/\partial r)^2 r^2 dr, \quad W = - \int_0^\infty \psi^2 r dr. \quad (4)$$

Обратим внимание на то, что верхний предел интегрирования было бы более обоснованно считать  $r = h$ , а не  $r = \infty$ , как это принято в (4). Такое закругление обусловлено лишь нашим желанием упростить расчеты, поскольку использование более точного предела интегрирования  $r = h$  на порядки увеличивает число слагаемых после интегрирования и требует применения компьютеров с программами символьной математики. Конкретное вычисление интеграла (4) с использованием волновой функции (2) приводит к результату

$$T = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1 - \gamma + \gamma^2}{1 - 3\gamma + 3\gamma^2}, \quad \gamma = \frac{1}{h\alpha}. \quad (5)$$

<sup>†</sup> E-mail: O.Konst@mail.ioffe.ru

Приведем выражения для функционалов потенциальной энергии  $W$  и полной энергии электрона  $\varepsilon$ :

$$W = -\frac{\alpha(1-\gamma+\gamma^2) + \frac{3}{2h^2}\gamma^2}{1-3\gamma+3\gamma^2},$$

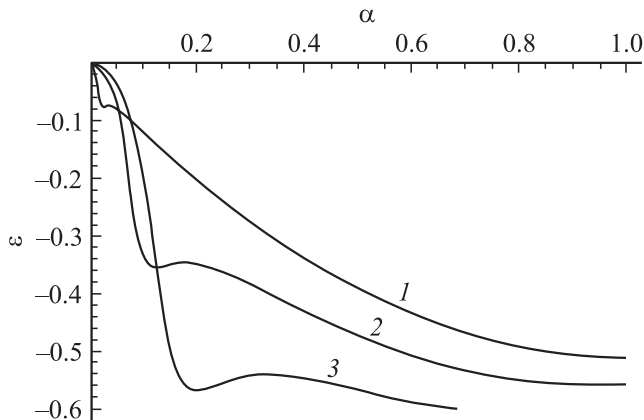
$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{\alpha^2}{2} - \alpha\right)(1-\gamma+\gamma^2) - \frac{1}{2\alpha h^2}}{1-3\gamma+3\gamma^3}, \quad (6)$$

Далее надлежит найти те значения  $\alpha$ , при которых энергия  $\varepsilon$  имеет производную по  $\alpha$ , равную нулю. Аналитически это приводит к уравнению 5-го порядка по  $\alpha$ . Поэтому будет более конструктивно строить семейство кривых  $\varepsilon(\alpha)$  при различных значениях параметра высоты  $h$ .

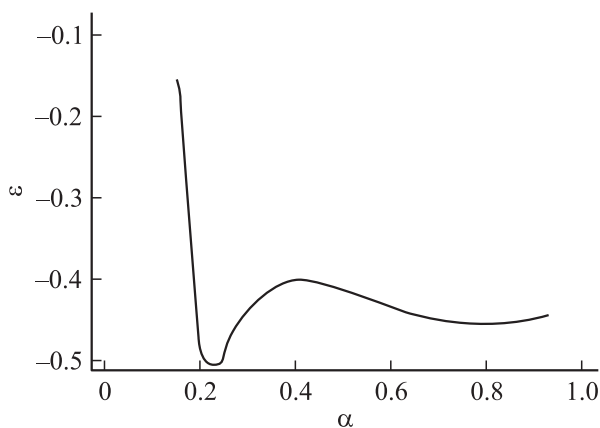
Наиболее простой случай — это энергия  $\varepsilon(\alpha)$  при  $h \rightarrow \infty$ . Энергетическая кривая представляет собой зависимость [2]

$$\varepsilon(\alpha) = -\alpha + \frac{\alpha^2}{2}. \quad (7)$$

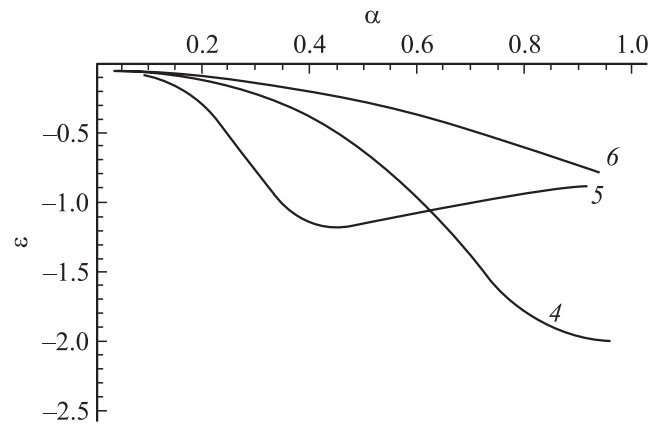
Эта кривая — парабола, лежащая в области отрицательных значений энергии при  $\alpha < 2$ . Она имеет минимум при  $\alpha = 1$ , причем минимальное значение энергии  $\varepsilon = -0.5$ . Это соответствует энергии ионизации свободного атома водорода 13.6 эВ. Ввиду очевидности



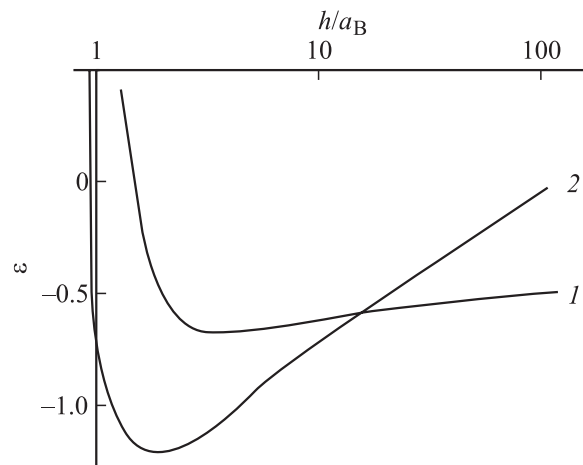
**Рис. 1.** Зависимости полной энергии электрона  $\varepsilon$  от параметра  $\alpha$  при расстояниях протона от поверхности металла  $h/a_B$ : 1 — 90, 2 — 30, 3 — 15.



**Рис. 2.** То же, что и на рис. 1 при  $h/a_B = 101$ .



**Рис. 3.** То же, что и на рис. 1 при  $h/a_B$ : 4 — 5, 5 — 2, 6 — 0.9.



**Рис. 4.** Зависимость энергий двух минимумов кривой полной энергии атома от расстояния до поверхности  $h$ . 1 — водородоподобный минимум, 2 — дополнительный минимум, который становится основным при  $h/a_B < 15$ .

данная кривая не представлена на рисунке. На рис. 1 представлено семейство кривых  $\varepsilon(\alpha)$ , когда протон находится на значительном расстоянии от поверхности,  $h = 90, 30, 15$  боровских радиусов. Видно, что даже при  $h = 90a_B$  отчетливо прописывается еще один минимум при малом значении энергии, который понижается с уменьшением  $h$ . Наконец, при  $h = 101a_B$  этот минимум оказывается ниже водородного, как видно из рис. 2.

При  $h < 2a_B$  водородный минимум исчезает (рис. 3), а при  $h < 0.8a_B$  исчезает и последний минимум.

Зависимости энергии двух минимумов кривой полной энергии атома от расстояния до поверхности представлены на рис. 4.

## Список литературы

- [1] О.В. Константинов, В.И. Перель. *О взаимодействии вещества с антивеществом*, отчет ФТК за 1961 г.
- [2] В. Цюликке. *Квантовая химия* (М., Мир, 1976) ч. 1.

Редактор Т.А. Полянская

## Theory of the catalytic dissociation theory of hydrogen atoms at the metal surface

*O.V. Konstantinov, V.D. Dymnikov, M.A. Mitzev*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The model of the ionization of hydrogen atom near the surface of metal is discussed in terms of comparison the metal work function and atom ionization energy. It was shown by the theoretical calculation that ionization energy of hydrogen atom decreased when the atom became more close to surface of metal and became zero when the distance between the proton and metal surface was some less Bohr radius.