

Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
20-031 Lublin, pl. M Curie-Skłodowskiej 1

67 59

MAŁGORZATA WIERTEL

Adsorpcja metali alkalicznych na podłożach metalicznych

Adsorption of alkali atoms on metal surface

Adsorpcja metali alkalicznych na podłożach metalicznych badana jest już od dłuższego czasu. W niniejszym artykule dokonany został krótki przegląd niektórych teorii, w oparciu o które próbowano i próbuje się wyjaśnić to zjawisko.

Szczególną uwagę zwrócono na towarzyszące tej adsorpcji zmiany wartości pracy wyjścia.

1. TAYLORA I LANGMUIRA KLASYCZNY MODEL ADSORPCJI

Pierwsze znaczące prace dotyczące adsorpcji metali alkalicznych na podłożu metalicznym zawdzięczamy Taylorowi i Langmuirowi [1], którzy w latach 1932–1933 opublikowali wyniki swoich badań układu: cez zaadsorbowany na podłożu wolframowym. Celem ich pracy było między innymi zbadanie zależności pracy wyjścia od koncentracji atomów cezu, zaadsorbowanych na polikrystalicznej próbce wolframu [ściana (110)]. Taylor i Langmuir mierzyli pracę wyjścia za pomocą termoemisji elektronowej, koncentrację atomów wyznaczyli zaś stosując metody jonizacji powierzchniowej.

Stwierdzili, że do wartości stopnia pokrycia $\theta = 0,5$ ($\theta = N / N_0$, gdzie N — koncentracja powierzchniowa zaadsorbowanych atomów; N_0 — koncentracja monowarstwy; Taylor i Langmuir przyjęli $N_0 = 3,563 \cdot 10^{14}$ atomów/cm²) praca wyjścia maleje monotonicznie, w przypadku $\theta = 0,67$ osiąga minimum, a następnie rośnie wraz ze wzrostem stopnia pokrycia; przy czym wartość pracy wyjścia w minimum jest aż o 2,9 eV mniejsza od wartości pracy wyjścia czystego wolframu.

Taylor i Langmuir twierdzili, że atomy cezu zajmują zawsze ściśle określone miejsce na powierzchni wolframu (adsorpcja koherentna), a ponadto, że monowarstwa cezu ma strukturę taką samą, jak struktura wolframu, tyle tylko że stała sieci cezu jest dwukrotnie większa niż stała sieci podłoża.

Wprawdzie wiadomo już, że nie wszystkie wnioski wyciągnięte przez Taylora i Langmuira są słuszne, ale potwierdził się charakter zmian pracy wyjścia spowodowanych zmianą koncentracji zaadsorbowanych atomów (stopnia pokrycia podłoża). Co więcej, zaproponowany przez nich model, przynajmniej w przypadku małych stopni pokrycia, dobrze tłumaczył charakter zmian pracy wyjścia.

Według Taylora i Langmuira cez jest adsorbowany na powierzchni wolframu w postaci dodatnich jonów. Każdy jon indukuje w metalu powstanie „swojego elektrostatycznego obrazu” i pojawienie się momentu dipolowego:

$$p = \int x \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

gdzie $\delta n(\mathbf{r})$ jest zmianą gęstości ładunku wyindukowaną przez zaadsorbowany atom.

Na granicy podłoża–adsorbat powstaje warstwa dipoli. Wiąże się z tym zmiana pracy wyjścia, którą można opisać równaniem Helmholtza:

$$\Delta\varphi = -4\pi p N \quad (2)$$

gdzie N oznacza koncentrację powierzchniową adwarstwy, lub:

$$\Delta\varphi = -4\pi p N_0 \theta \quad (3)$$

To równanie (wynikające z koncepcji tworzenia się warstwy podwójnej) dobrze opisuje liniową część zależności między wartością pracy wyjścia i stopniem pokrycia.

Ze wzrostem liczby zaadsorbowanych na powierzchni atomów każdy dipol zaczyna być jednak depolaryzowany przez sąsiednie dipole i jego moment dipolowy ulega zmianie.

Jeśli warstwa adsorbatu jest uporządkowana i jednolita, to w oparciu o wzory Toppinga [2] możemy zapisać:

$$p = p_0 / (1 + 9 \alpha N^{3/2}) \quad (4)$$

gdzie p_0 — początkowy moment dipolowy; α — polaryzowalność dipola.

Korzystając z równania Helmholtza mamy teraz:

$$\Delta\varphi = -4\pi p_0 N / (1 + 9\alpha N^{3/2}) \quad (5)$$

Model depolaryzacyjny tłumaczy odchylenia od liniowego przebiegu $\phi(\theta)$ i pojawienie się minimum na tej krzywej. Może on być jednak stosowany jedynie w przypadku małych pokryć, to jest takich, przy których warstwę adsorpcyjną można traktować jako podwójną warstwę elektryczną. Ponadto polaryzowalność α przypisana dipolom: jon-jego obraz, ma przy dopasowywaniu modelu do danych doświadczalnych dużą wartość (dipole miękkie), podczas gdy inne eksperymenty wykazują, że dipole są sztywne (np. pomiary pracy wyjścia w słabych i bardzo silnych polach elektrycznych prowadzą do takich samych wyników).

W przypadku większych pokryć następuje metalizacja adwarstwy, która nabiera właściwości litego adsorbentu.

2. KWANTOWO-MECHANICZNA TEORIA ADSORPCJI

Już w 1935 roku G u r n e y [3] stwierdził, że procesy adsorpcji należy rozważać w ramach formalizmu mechaniki kwantowej.

Niech atom metalu alkalicznego zbliża się do powierzchni metalu i niech energia jego poziomu walencyjnego będzie bliska poziomowi Fermiego podłoża. W pobliżu powierzchni metalu funkcja falowa elektronu walencyjnego adatomu nakłada się na funkcje falowe elektronów substratu, w wyniku czego następuje poszerzenie poziomu atomowego (poziom rezonansowy). Wskutek oddziaływania elektronów z przeciwnymi spinami następuje ponadto przesunięcie średniej energii tego poziomu w stronę wyższych energii. Środek poziomu atomowego może być teraz położony powyżej poziomu Fermiego podłoża i walencyjne elektrony adatomu mogą przechodzić (tunelować) do metalu, pozostawiając przy powierzchni dodatni jon metalu alkalicznego. Stopień jonizacji jest określony obsadzeniem poszerzonego poziomu atomowego, a można go obliczyć znając szerokość rezonansu oraz jego średnią energię [4].

Dodatnie jony, powstałe wskutek tunelowania elektronów walencyjnych adatomów polaryzują gaz elektronowy metalu, przy powierzchni indukując się ujemny ładunek ekranujący, który hamuje transfer ładunku z adatomu do podłoża, co odpowiada depolaryzacji dipoli w klasycznym modelu Taylora i Langmuira.

Przedstawiony model umożliwia wyznaczenie stopnia obsadzenia rezonansu, a więc i stopnia jonizacji adatomów, jednak obliczenia, które należy w tym celu wykonać są skomplikowane.

Prace teoretyczne, które w oparciu o zasady mechaniki kwantowej wyjaśniają dzisiaj adsorpcję metali alkalicznych na podłożach metalicznych, są bardzo różnorodne.

Jedne opisują model, w którym pojedyncze adatomy oddziałują z płaską powierzchnią metalu, będącego doskonałym przewodnikiem, w innych adsorbat jest jednolitą warstwą dodatniego ładunku, a podłoże również dodatnim tłem o stałej gęstości ładunku, w jeszcze innych próbuje się opisać oddziaływanie dyskretnej adwarstwy atomowej z dyskretną siecią podłoża.

Najważniejszym wnioskiem płynącym z tych prac jest potwierdzenie uzyskanych wcześniej doświadczalnie wyników badań, według których w przypadku małych pokryć adsorpcja metali alkalicznych na podłożu metalicznym ma charakter jonowy. Na skutek oddziaływania adatomu z powierzchnią następuje transfer ładunku z adatomu do podłoża, a co więcej ładunek ten można obliczyć. Okazuje się, że wraz ze wzrostem pokrycia (w przypadku małych θ) efekt transferu ładunku maleje, maleje więc moment dipolowy i związana z nim wartość pracy wyjścia układu metal–adsorbat.

W teorii zjawisk powierzchniowych bardzo często stosuje się metodę funkcjonału gęstości, w której to metodzie substrat przedstawiany jest w postaci półmieszkowanej galarety metalicznej.

Formalizm funkcjonału gęstości, podany przez H o h e n b e r g a i K o h n a [5], rozwinięty przez K o h n a i S h a m a [6], zastosowano najpierw do wyliczenia wartości prac wyjścia elektronu z czystego metalu [7].

MODEL GALARETY METALICZNEJ NA GALARECIE METALICZNEJ (JELLIUM ON JELLIUM)

W 1971 roku L a n g zaproponował, rozszerzenie zastosowania wprowadzonego przez siebie modelu [7] w celu wyjaśnienia znanego z eksperymentu charakteru zmian pracy wyjścia, wywołanych adsorpcją metali alkalicznych na powierzchniach metalicznych i wprowadził model galarety metalicznej na galarecie metalicznej, tj. *jellium-on-jellium* [8].

W tym modelu sieć jonów podłoża zastąpiona została dodatnim tłem o stałej gęstości ładunku n , zaadsorbowane atomy — dodatkową warstwą dodatniego ładunku o gęstości n_a i stałej grubości d . Grubość warstwy jest równa stałej sieci litego adsorbatu i wynosi np. (w jednostkach atomowych, $a_0 \approx 0,529 \text{ \AA}$): $d_{Li} = 4,68$; $d_{Na} = 5,73$; $d_K = 7,13$; $d_{Rb} = 7,51$; $d_{Cs} = 8,08$.

Układ: podłoże–adsorbat jest więc opisany gęstością ładunku:

$$n_+(x) = \left\{ \begin{array}{ll} n, & x < 0 \\ n_a, & 0 < x \leq d \\ 0, & x > d \end{array} \right\} \quad (3)$$

Wraz ze wzrostem pokrycia wzrasta gęstość dodatniego ładunku w dodatkowej warstwie i zmienia się ona od wartości 0 do wartości gęstości ładunku litego adsorbentu.

Dzięki samouzgodnionym obliczeniom kwantowo-mechanicznym (rozwiązaniom równań Langa-Kohna) możemy wyznaczyć odpowiadający danemu układowi adsorpcyjnemu rozkład gęstości elektronów, na podstawie którego wyliczyć możemy związane z adsorpcją metali alkalicznych zmiany wartości pracy wyjścia.

Model Langa dobrze opisuje charakter krzywych $\varphi(\theta)$ w zakresie pokryć $0 < \theta < 1$, obliczenia teoretyczne są zgodne z danymi eksperymentalnymi. Wydaje się to zaskakujące w przypadku małych pokryć $0 < \theta < 0,5$; przy takich pokryciach mamy bowiem do czynienia z częściową jonizacją adatomów (adsorpcja typu jonowego) i trudno adsorbat traktować jako metal, a tak przecież zakłada się w modelu Langa. Dokładna analiza zjawisk ujemnego ładunku nadmiarowego, który pojawia się przy powierzchni substratu w związku z obecnością adsorbentu na podłożu, umożliwiła wyjaśnienie tej z pozoru nieoczekiwanej (w przypadku małych θ) zgodności teorii z doświadczeniem [9].

Model galarety metalicznej na galarecie metalicznej *jellium-on-jellium* zawodzi natomiast z całą pewnością w przypadku $\theta > 1$. Z eksperymentu wynika, że wartość pracy wyjścia zmienia się wraz z pokryciem jedynie podczas tworzenia się pierwszej adwarstwy, dodawanie następnych warstw nie zmienia φ , podczas gdy wyliczona na podstawie teorii Langa krzywa $\varphi(\theta)$ osiąga w punkcie $\theta = 1$ wyraźne maksimum, po czym maleje wraz ze wzrostem θ .

Należy podkreślić, że model Langa działa z różną dokładnością w różnych układach adsorpcyjnych. Jest szczególnie dobrym przybliżeniem w odniesieniu do adsorpcji metali alkalicznych na podłożach wykonanych na przykład z glinu czy magnezu [9], w przypadku takich substratów wyniki eksperymentu bardzo dobrze zgadzają się z obliczeniami teoretycznymi. Pewną ostrożność musimy zachować interpretując wyniki uzyskane w przypadku adsorpcji na podłożach z metali trudnotopliwych (np. wolframu, tantalu, renu), w odniesieniu do których model tzw. galarety nie działa tak dobrze, jak w przypadku Al czy Mg.

Formalizm funkcjonału gęstości stosuje się również w opisie pojedynczego atomu, zaadsorbowanego na powierzchni tzw. galarety [9, 10].

Samouzgodnione rachunki umożliwiają na obliczenie zarówno rozkładu gęstości elektronów w metalu, jak i rozkładu ładunku w pobliżu adatomu, dzięki

czemu możemy określić charakter adsorpcji oraz wyznaczyć na przykład pracę wyjścia układu.

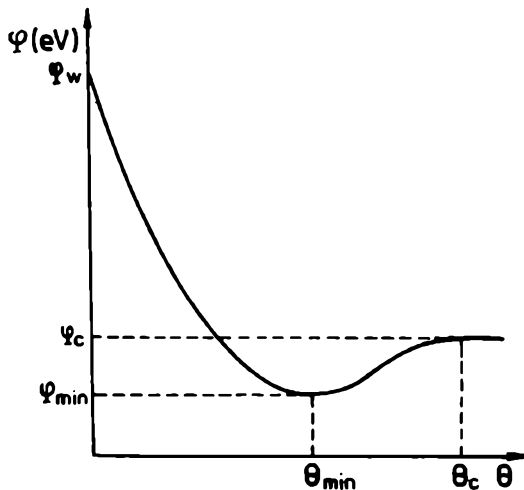
Do opisu adsorpcji stosuje się (coraz częściej) obok metody funkcjonału gęstości metodę hamiltonianów modelowych [11, 12], wśród których wyróżnić należy hamiltonian Andersona [13].

3. PODSUMOWANIE

Istniejące modele teoretyczne oraz uzyskane różnymi metodami dane doświadczalne umożliwiają stworzenie pewnego ogólnego obrazu adsorpcji metali alkalicznych na podłożach metalicznych.

Stwierdzono, że w przypadku pokryć mniejszych niż θ_{min} (odpowiadającemu minimum φ) adsorpcja ma zwykle charakter koherentny, decydującą rolę odgrywają więc oddziaływania atom–podłoże. Jest to adsorpcja jonowa, towarzyszy jej szybki spadek wartości pracy wyjścia. Wraz ze wzrostem stopnia pokrycia θ , coraz większą rolę odgrywają procesy depolaryzacyjne, które wyjaśniają kształt krzywej $\varphi(\theta)$ aż do osiągnięcia przez nią minimum.

Pokrycie θ_{min} , które odpowiada minimalnej wartości pracy wyjścia, jest pokryciem granicznym, przy którym dość zdecydowanie zmienia się charakter adwarstwy. Od tej chwili następuje jej metalizacja, połączona ze wzrostem gęstości elektronowej, czemu towarzyszy wzrost pracy wyjścia. W końcu warstwa ta nabiera cech litego adsorbentu (w przypadku θ_c) i praca wyjścia układu staje się pracą wyjścia adsorbowanego metalu alkalicznego (φ_c) (Ryc. 1).



Ryc. 1. Ogólny charakter zależności między wartością pracy wyjścia i stopniem pokrycia w przypadku metali alkalicznych zaadsorbowanych na podłożu metalicznym
General character of the work function dependence on the degree of surface coverage

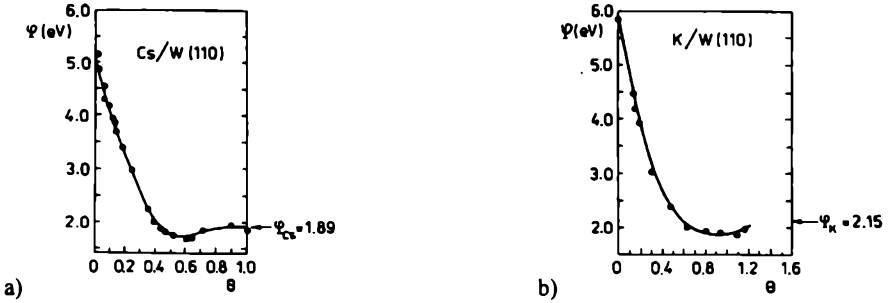
Należy podkreślić, że już przy małych pokryciach obserwuje się strukturę regularną warstwy, co świadczy o tym, że nawet dla niewielkich θ nie można pominąć oddziaływań: adatom–adatom [14].

Na różnych ścianach tego samego kryształu adsorpcja może zachodzić nieco inaczej, w odniesieniu do różnych ścian różna jest koncentracja i struktura monowarstwy, inaczej wyglądać mogą krzywe zmian $\varphi(\theta)$, różne są wartości θ_{min} i φ_{min} (Tab. 1).

Tab. 1. Wartości minimalnej pracy wyjścia i odpowiadającego jej stopnia pokrycia wybranych układów adsorpcyjnych
Values of the minimum work function and corresponding with its coverage degree for selected adsorbate systems

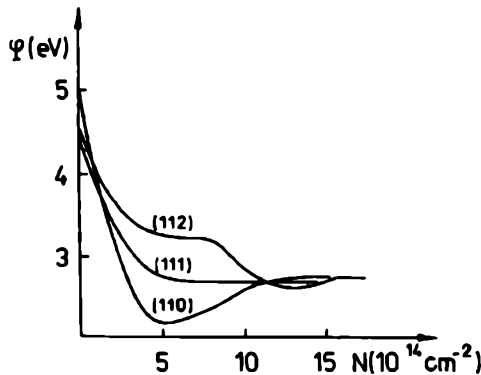
Układ adsorpcyjny	θ_{min}	φ_{min} (eV)	Literatura
Cs/W (100)	0,72	1,35	[15]
	0,80	1,60	[16]
	0,90	1,77	[17]
Cs/W (110)	0,67	1,70	[1]
	0,70	1,50	[15]
	0,64	1,47	[16]
Cs/W (111)	0,80	1,50	[17]
	0,80	1,70	[18]
Cs/W (211)	0,76	1,50	[15]
	–	1,60	[18]
K/W (110)	0,57	1,65	[19]
K/W (100)	0,67	1,75	[19]
	0,70	1,88	[17]
K/W (111)	0,66	1,76	[19]
K/W (211)	0,70	1,86	[19]
K/Al (111)	0,30	2,10	[20]
Cs/Al (111)	0,50	1,80	[20]

Zmiany pracy wyjścia w zależności od koncentracji adatomów (stopnia pokrycia) mają taki sam charakter (Rys.2a i 2b) w przypadku większości układów metale alkaliczne–metale.



Ryc. 2. Zmiana wartości pracy wyjścia w przypadku ściany (100) wolframu przy adsorpcji atomów: a) cezu; b) potasu; [21, 22]
 Changes of the work function values for the (100) face of tungsten covered with: a) cesium atoms [21]; b) potassium atoms [22]

Inna jest krzywa $\phi(\theta)$ w przypadku litu zaadsorbowanego na podłożu wolframowym (Rys.3). Mała wartość promienia atomowego (i jonowego) litu powoduje, że jedynie na gładkiej ścianie wolframu (110) krzywa zmian wartości pracy wyjścia wygląda podobnie jak na rycinie 1, na innych ścianach [np. (211)] małe atomy litu „czują” rzeźbę podłoża i charakter zmian wartości pracy wyjścia w zależności od stopnia pokrycia (lub koncentracji N zaadsorbowanych atomów) jest odmienny [14].



Ryc. 3. Zależność między wartością pracy wyjścia i rodzajem koncentracji powierzchniowej atomów litu w przypadku różnych ścian monokryształu wolframu [14]
 The work function dependence on the surface concentration of lithium atoms for different faces of the tungsten monocrystal [14]

Mimo znacznego postępu prac teoretycznych nad stworzeniem możliwie najlepszego modelu opisu adsorpcji metali alkalicznych na podłożu metalicznym, eksperyment nadal wyprzedza teorię. Stosowane metody w dalszym ciągu nie są doskonałe i dość skomplikowane rachunkowo.

LITERATURA

- [1] J. B. Taylor, I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 423.
- [2] J. Topping, *Proc. Roy. Soc. A*, **114** (1927), 67.
- [3] R. W. Gurney, *Phys. Rev.*, **47** (1935), 479.
- [4] J. W. Gadzuk, *Surf. Sci.*, **6** (1967), 138.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** (1964), B864.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140** (1965), A1133.
- [7] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1** (1970), 4455.
- [8] N. D. Lang, *Phys. Rev. B*, **4** (1971), 4234.
- [9] A. Kiejna, K. F. Wojciechowski, *Metal Surface Electron Physics*, Elsevier Science Ltd., Oxford (1996).
- [10] N. D. Lang, A. R. Williams, *Phys. Rev. B*, **18** (1978), 606.
- [11] D. M. Newns, *Phys. Rev. B*, **1** (1970), 3304.
- [12] J. P. Muscat, D. M. Newns, *Surf. Sci.*, **84** (1979), 262.
- [13] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **124** (1961), 41.
- [14] Z. Sidorski, *Acta Universitatis Wratislaviensis*, **254** (1974).
- [15] V. M. Gavriluk, A. G. Naumovets, A. G. Fedorus, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **51** (1966), 1332.
- [16] L. W. Swanson, R. W. Strayer, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 2421.
- [17] D. L. Fehrs, R. E. Stickney, *Surf. Sci.*, **24** (1971), 309.
- [18] Z. Sidorski, I. Pelly, R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969), 2382.
- [19] R. Błaszczyszyn, *Dissertation* (1972).
- [20] A. Hohlfeld, K. Horn, *Surf. Sci.*, **211/212** (1989), 844.
- [21] R. Gomer, *Chemisorption on Metals, Solid State Physics*, **30** (1975), 93.
- [22] L. Schmit, R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965), 3573.

SUMMARY

This paper contains a brief review of selected results of experimental and theoretical investigations dealing with alkali metals adsorption on metallic substrates. The general character of the adsorption has been discussed on the basis of different models and experimental data obtained by means of various methods. Special attention has been focused on changes of work function concomitant with the adsorption.