Publ. V Reunió Espanyola del Buit i les seves Aplicacions (Barcelona 1979)

INTERACCION DE ELECTRONES LENTOS CON PARTICULAS ADSORBIDAS EN UNA SUPERFICIE: DESORCION DE PARTICULAS NEUTRAS Y IONES

J. Rubio J.M. López Sancho

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".- C.S.I.C.- Madrid

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo teórico de desorción electrónica inducida por electrones lentos, mediante el cual pueden calcularse las energías umbrales de desorción de partículas neutras y iones, así como su relación con las transiciones electrónicas en el complejo adsorbido.

I INTRODUCCION

La primera teoría aparecida, y la más extensamente aceptada, para explicar el fenómeno de la desorción electrónica inducida, se debe a Redhead, y a Menzel y Gomer, que la propusieron de manera simultánea e independiente. (Véase ref. 1). En el modelo en que se basa la teoría se describe la interacción superficie-adsorbato por medio de curvas de potencial del tipo Born-Oppnhaimer en los casos de adsorción en estado fundamental (M+A), excitado, $(M+A)^*$ y iónico $(M+A)^+$. Su principal acierto consiste en que permite predecir, mediante hipótesis auxiliares, el efecto isotópico en las secciones eficaces de ionización, pero no indica como pueden calcularse la energía umbral de desorción de partículas neutras.

Posteriormente Brenig, Bell, Cohen, Gomer, Madhukar y Clinton, han discutido, sin llegar a un acuerdo, una teoría más sofisticada; sin

embargo, no permite cálculos directos sobre magnitudes medibles experimentalmente.

En este trabajo se presenta un modelo simplificado de desorción estimulada, apoyado en intentos recientes de cálculos de energías de quimisorción (2) presentándose una aplicación numérica al caso de la adsorción del estado α , del CO en volframio (100).

II DESCRIPCION DEL MODELO

La superficie del metal queda caracterizada por la banda de conducción, N (E) centrada, en el caso del W (100) en -5,5 eV y con una anchura de 10eV, con el nivel de Fermi, a -4,6 eV y con un estado localizado por átomo de la superficie, de acuerdo con Doyen (3), situado en el centro de la banda. El adsorbato, CO, queda descrito por sus niveles HOMO y LUMO, distintos en cada caso. El Hamiltoniano efectivo para el conjunto adsorbato superficie es

$$H = \sum_S \left(E_i\, n_{is} + E_a\, n_{as} + E_M\, n_{MS}\right) + U_{ii}\, n_{i\uparrow}\, n_{i\downarrow} + U_{aa}\, n_{a\uparrow}\, n_{a\downarrow} + \sum_{ss'} (U_{ia} - I_{ia}\, \delta_{ss'})\, n_{is} n_{as'} + \sum_s \left(V^s_{aM}\, a^+_{as}\, a_{Ms} + V^s_{iM} a_{is} a_{Ms}\right) + cc \qquad (1)$$

donde solo se han tenido en cuenta las energías electrónicas, siendo E_i la energía del orbital de ionización (-34eV), E_a la del orbital de afinidad (-24,7eV), U_{ii} (20.9eV) y U_{ia} (17eV) las repulsiones interelectrónicas y I_{ia} (2eV) la energía de atracción debida a las cargas de solape. Los valores se han obtenido a partir de resultados experimentales o, en su defecto, de cálculos numéricos (4).

a) Estado fundamental de adsorción: En este caso el nivel HOMO coincide con el nivel de ionización, y está ocupado por los electrones y situado a un nivel $E_i + U_{ii}$ =-14eV. El nivel LUMO se encuentra vacío

y se hall a $E_a + U_{ia} = +7eV$. Estos dos niveles interaccionan con el del átomo superficial del metal, localizado en la superficie y situadoa $E_M = -5,5eV$.

Como resultado de la interacción los niveles varían y las nuevas posiciones se calculan utilizando la función de Green correspondiente al sistema completo, y la base $\{|M\rangle + |H\rangle + |L\rangle + \sum_K |K\rangle\}$ Se supone, en primera aproximación, que la interacción adsorbato metal se puede tratar de forma separada en dos partes: el efecto de los niveles descritos M, H y L es el de modificar la posición de los mismos y el efecto de la banda el de producir un ensanchamiento de los citados niveles. Las primeras posiciones, calculadas en la forma indicada en otro lugar (5) son:

$$\Delta E_M = -0,41, \Delta E_H = 0,01, \Delta E_L = 0,40eV$$

Si se supone que los elementos no diagonales de H que mezclan los estado de la banda con los H y L del adsorbato son prácticamente constantes, e iguales a V_{kH} y V_{kL}, la anchura de un nivel puede expresarse en la forma

$$\Gamma(E) = \pi |V_{ki}|^2 N(E) \qquad (2)$$

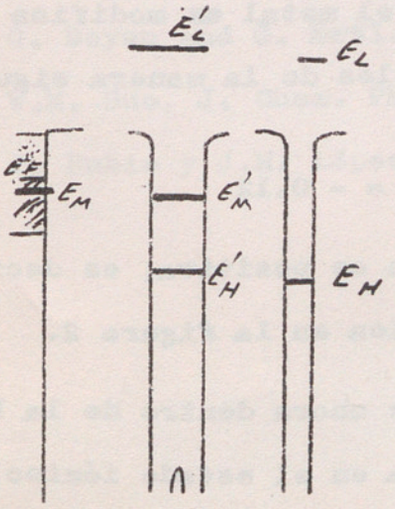

Figura 1

donde V se refiere a H o L. En el caso de adsorción en el estao fundamental, hemos visto que ninguno de los niveles cae dentro de la banda de conducción, por lo que no presentan anchura de línea.

La energía de quimisorción es $\sum_j E'_j n'_j - E_j n_j$ (0,8eV), donde E' y n' son las energías y números de ocupación de los nuevos estados y E y n de los antiguos. El valor obtenido corresponde a la energía de un es-

tado α -CO en una posición de adsorción perpendicular a la superficie y en interacción con un solo átomo de la red.

b) Estado excitado: Si en las condiciones en que se encuentra la molécula efectiva M+A, a distancia infinita, se promueve un electrón del orbital H al orbital L, puede ser necesario un aporte de energía de 6,3 eV (singlete) o de 4,3 eV (triplete). Considerando este último caso, los nuevos niveles serán E_H = -19 eV y E_H = -9 eV. Si se estudia en la forma indicada la interacción entre metal y molécula se obtiene unas variaciones de nivel de $\Delta E_M = 0,12$, $\Delta E_H = 0,02$ y $\Delta E_L = -0,10$ con una energía de adsorción positiva para todas las distancias, que corresponde a una curva repulsiva como la (M+A) indicada en la figura 2.

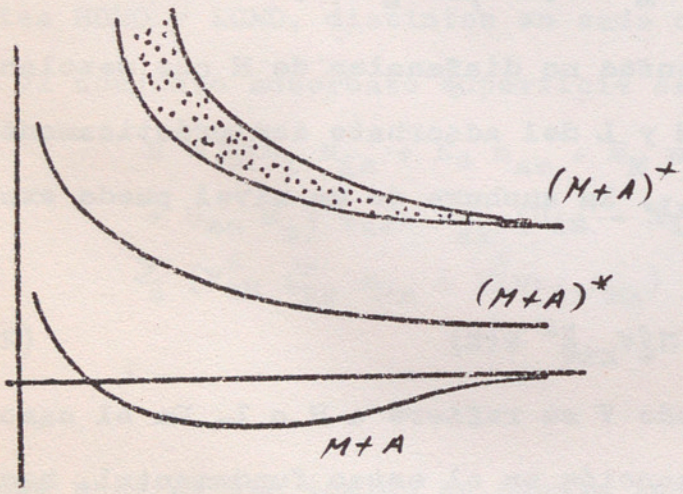

Figura 2

c) Estado iónico: Este estado de adsorción corresponde a la situación en que el orbital H (situado a -34eV) está ocupado por un solo electrón y el L (situado a -9eV) vacío. En esta situación la interacción con el metal modifica los niveles de la manera siguiente:

$$\Delta E_M = 0.11, \Delta E_H = 0.01, \Delta E_L = -0.12$$

lo que implica que la energía de quimisorción es positiva, es decir que la curva no presenta mínimo, como se indica en la figura 2.

El hecho de que el orbital se encuentre ahora dentro de la banda implica la existencia de una anchura de línea en el estado iónico. De acuerdo con la "regla de Oro", el tiempo medio de tunel, τ, de un electrón desde la banda del metal al orbital L es, de acuerdo con (2)

$$\tau = A\left[|V_{KL}|^2 N(E)\right]^{-1}$$

Si se supone que los V_{KL} son proporcionales al solape (3) se obtiene

$$\tau = B\left[S_{KL}^2 N(E)\right]^{-1}$$

siendo S_{ML} el solape entre el orbital M y el L. Suponiendo una distribución N(E) constante, la probabilidad de que se neutralice un ión - creado a una distancia r_0 de la superficie es

$$p = \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\tau}\frac{dx}{v} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\tau}\frac{dx}{\sqrt{V(r_0)-V(r)}}$$

siendo $V_{(r)}$ la energía potencial del ión referido al mínimo de la curva; si se toma $V_{(r)} = Ce^{-\alpha r}$ (forma Born - Mayer) y S_{ML} de la forma del solape entre orbitales del tipo de los Slater, $S_{ML} \sim e^{-\beta r}$ se obtiene para p la forma

$$p \simeq \sqrt{M}\; e^{-\delta r_0}$$

Siendo M la masa del ión, expresión que coincide con la obtenida por Redhead, Menzel y Gomer empleando unas hipótesis diferentes.

BIBLIOGRAFIA

(1) T.E. Madey and J.T. Yates Jr. J. Vac. Sci. Technol. 8, 525,(1971)

(2) G. Doyen and G. Ertl. Surface Sci. 69, 157 (1977)

(3) G. Doyen and G. Ertl. Surface Sci 43, 197 (1976)

(4) W.M. Huo, J. Chem. Phys. 45, 1554, (1966)

(5) J. Rubio y J.M. Lópes Sancho.- Para ser publicado.