

〔美〕 R. 戈默 编



属表面上的相互作用

科学出版社

金属表面上的相互作用

〔美〕R. 戈 默 编

张维诚 等 译

杨孔章 校

科 学 出 版 社

1 9 8 5

内 容 简 介

本书主要阐述表面电子性质, 化学吸附理论和化学吸附研究中采用的主要技术, 脱附技术和脱附理论, 电子能谱理论, 低能电子衍射和俄歇现象, 以及催化问题。本书可使读者了解有关表面科学的理论基础和目前研究金属表面和化学吸附的最重要技术, 同时还给出了这些领域内的一些现代研究成果。

本书可供从事有关表面科学和化学吸附等工作的广大科技人员、教师和大学高年级学生参考。

本书翻译分工如下: 第一章刘宜华; 第二章张维诚; 第三章丁学厚; 第四章王志刚; 第五章王琳译, 吴全德校; 第六章夏日源; 第七章毕相云。

R. Gomer(ed.)

INTERACTIONS ON METAL SURFACES

Springer, 1975

金属表面上的相互作用

[美] R. 戈默 编

张维诚 等 译

杨孔章 校

责任编辑 董芳明 李义发

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年3月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1985年3月第一次印刷 印张: 11 1/8

印数: 0001—5,100 字数: 253,000

统一书号: 13031·2844

本社书号: 3894·13-3

定价: 2.60元

前 言

表面现象涉及一个重要而极为广泛的领域，要想在一本这样大小篇幅的书中讨论其全部内容，或者即使是其中的主要内容，那显然是不可能的。我选择了金属表面及表面上的相互作用，主要是化学吸附，作为本书的主要论题，原因是它们几乎对表面科学的各个方面都具有十分重要的意义，而且目前这一领域无论在理论上还是在实验上，进展都甚为迅速。尽管催化作用显然超出了本书其余部分的范围，但本书第七章还是对此进行了讨论。这是由于催化本身的重要性，以及它与这里所讨论的其他课题的紧密联系，同时也为了说明，表面相互作用比钨（100）面上氢的吸附作用有更多的工作可做。

为了使内容不超出本专著丛书的范围，即使在这些限定范围内，也要进行选材。本书的目的是使读者了解有关的理论基础和目前用于研究金属表面和化学吸附的最重要技术，最后介绍这个领域内的一些现代研究成果。一些重要课题，例如场发射和场离子显微学，必须略去。这一方面是鉴于目前这类参考书和评论性文章已有不少，另一方面是由于编者感到，对这一类专著来说，内容应有所侧重。

第一章讨论表面的电子性质，重点讨论清洁表面，主要是根据 W. Kohn 及其学派的观点，该章还指出如何把线性响应法推广到处理化学吸附问题。第二章专门讨论化学吸附理论，重点是 LCAO-MO 法，但也讨论一些其他处理方法。第三章扼要概述化学吸附研究工作中所使用的主要技术，主

要讨论那些为大家所知道的实际系统。第四章论述各种脱附技术和脱附过程的理论。第五章讨论电子能谱理论，特别是场致发射和光电发射，它们可以使人们深入了解表面的电子结构和吸附络合物，该章还介绍了用这些技术获得的一些新的研究成果。第六章专门讨论低能电子衍射和俄歇现象，它们是表征清洁的和被吸附物覆盖的金属和半导体表面的几何特征和在原子尺度上测定表面化学组分的最重要的两种技术。如上面指出的，第七章专门讨论催化问题。

对具体的吸附系统的讨论，不仅出现在第三章中，而且在第四和第五章中也占了相当篇幅。在某些情况下，题材有所重复，但一般说来，在论点上不重复。这是因为有关化学吸附的许多问题迄今尚未弄清。事实上只是在最近，对给定系统，在实验事实上才有了相当普遍的吻合。我们希望本书在解释事实方面偶而出现的不一致之处，不会使读者感到混乱，而原原本本地写出，反而将有助于把这个领域中目前研究的真实状况提供给读者。

R. 戈默

1975年1月于芝加哥

目 录

第一章 表面电子性质理论..... J. R. 史密斯	
1.1 简单例子: 表面态、连续态和局域轨函数..... 2	2
1.2 电子功函数..... 6	6
1.3 杂质屏蔽——静态介电响应..... 17	17
1.4 表面态和表面等离子体激元..... 26	26
1.4.1 表面态..... 26	26
1.4.2 表面等离子体激元..... 32	32
1.5 局域态密度..... 36	36
1.6 动态评论..... 39	39
第二章 化学吸附理论..... S. K. 莱昂和 R. 戈默	
2.1 定性的讨论..... 41	41
2.2 纽恩斯-安德森模型..... 44	44
2.3 用完全的基矢集合重建理论公式..... 53	53
2.4 吸附物-吸附物间的相互作用..... 60	60
2.5 价-键 (Schrieffer-Paulson-Gomer) 算法..... 61	61
2.6 线性响应 (Kohn-Smith-Ying) 方法..... 63	63
2.7 结束语..... 64	64
第三章 化学吸附: 实验方面的情况..... L. D. 施米特	
3.1 清洁表面的结构..... 67	67
3.1.1 体心立方过渡金属..... 69	69
3.1.2 面心立方金属..... 70	70
3.1.3 半导体..... 71	71
3.1.4 绝缘体..... 72	72
3.2 吸附物的表征方法..... 72	72

3.2.1	衍射	73
3.2.2	动力学	74
3.2.3	俄歇电子能谱学 (AES)	75
3.2.4	其他技术	76
3.3	结晶各向异性	77
3.3.1	阶梯形表面	80
3.4	结合态	82
3.4.1	在钨上的氢	83
3.4.2	在钨上的一氧化碳	92
3.5	吸附物与吸附物间的相互作用	97
3.5.1	相互排斥作用	97
3.5.2	相互吸引作用和有序结构	100
3.5.3	二维相变	102
3.6	相似金属上的吸附	105
3.6.1	在 W、Mo 和 Ta 上的 H_2 、 N_2 和 CO	105
3.6.2	在 Ni、Pd 和 Cu 上的 CO	108
3.6.3	面心立方和体心立方结构的衬底之间的比较	108
3.7	小结	109
第四章	脱附现象	D. 南泽尔
4.1	热脱附	111
4.1.1	脱附机理和速率参数	111
4.1.2	热脱附的实验方法	114
4.1.3	热脱附测量的一些结果	127
4.1.4	热脱附理论	133
4.2	电子碰撞脱附	137
4.2.1	电子碰撞脱附的实验方法和数据的整理	138
4.2.2	实验结果	142
4.2.3	电子碰撞脱附理论	145
4.2.4	电子碰撞脱附在实用上的重要性	149
4.3	光致脱附	150

4.4	离子碰撞脱附	151
4.5	场致脱附	151
4.6	结论	153
第五章	光电发射和场致发射能谱学	E. W. 普卢默
5.1	场致发射和光电发射的初步讨论	155
5.1.1	场致发射	156
5.1.2	光电发射	159
5.2	测量方法	162
5.2.1	场致发射	162
5.2.2	清洁表面	163
5.3	吸附物覆盖的表面	170
5.3.1	隧道共振	170
5.3.2	非弹性隧道效应	174
5.3.3	多体效应和光助场致发射	176
5.4	光电发射	177
5.4.1	光电激发, 主要涉及原子和分子	177
5.4.2	光电发射的截面	180
5.4.3	发射与角度的关系	186
5.4.4	松弛效应	189
5.4.5	体发射与表面发射	198
5.4.6	角分辨的表面发射	205
5.5	实验结果	210
5.5.1	清洁表面	210
5.5.2	对吸附的研究	218
第六章	低能电子衍射法和俄歇法	E. 鲍尔
6.1	慢电子与凝聚态物质的相互作用	245
6.1.1	弹性散射	245
6.1.2	非弹性散射	249
6.1.3	准弹性散射	252
6.1.4	散射过程产生的结果	254

6.2	低能电子衍射	255
6.2.1	实验方法	255
6.2.2	理论方法	257
6.2.3	结果	267
6.2.4	特殊的研究课题	275
6.3	俄歇电子方法	277
6.3.1	物理原理	277
6.3.2	实验方法	284
6.3.3	结果	287
6.3.4	特别的研究课题	290
6.4	低能电子衍射结构术语和上层超结构	296
6.5	附录: 关于低能电子衍射和俄歇现象的一些 新近评述	299
第七章	多相催化中的概念	M. 布达特
7.1	定义	300
7.2	亲合力、反应活性和催化活性	303
7.3	非理想催化表面: 氨的合成	305
7.4	非理想催化面: 水煤气变换反应	309
7.5	结构因素或几何因素	311
7.6	电子因素或配位体因素	315
7.7	助剂和毒物	318
7.8	活性中心	320
参考文献		325
附加参考文献		345

第一章 表面电子性质理论

J. R. 史密斯

在许多技术领域, 诸如固态和气态电子学、催化作用、附着力和腐蚀作用等, 表面和界面电子的结构通常认为是极其重要的。尽管表面电子性质实际上是很重要的, 但研究体内性质所取得的进展, 却大大掩盖了对表面电子性质的基本了解。

这种情况的出现是有其重要原因的。在实验上, 很难获得微观清洁的表面。在理论上, 表面法线方向上对称性破坏, 使计算大大复杂化。

然而, 新近我们对表面的了解却有了迅速的进展。可达 10^{-10} 托的真空系统以及分析工具的大量出现(见三至六章), 可使实验工作者能够获得可靠的清洁表面。发展完善的体理论研究方法, 正应用于许多表面电子性质的计算, 并获得了令人鼓舞的成功。

在本章中, 我们希望读者对表面电子性质所涉及的基本物理原理能够得到某些感性知识, 然而, 这并不意味着是一种评述。由于篇幅所限, 我们不能讨论表面能的测定, 不过幸好新近 Lang^[1.1] 有一篇评述性文章对此问题有所论述(也可参见参考文献[1.2])。对附着力这一密切相关的领域有兴趣的读者, 可参考 Krupp^[1.3] 的评论以及 Ferrante 和 Smith^[1.4] 的新近的理论工作。小粒子的性质与固体表面的性质有关, 要了解前者, 我们建议读者参考 Johnson 等人^[1.5] 最近所做的

成功的工作。表面声子间接地与表面电子性质相关，对此有兴趣的读者可参考 Wallis 的评论^[1.6]。

在 § 1.1 中，通过一个简单例子引入了表面区域中的表面态、连续态和局域轨函数等课题。§ 1.2 中专门讨论电子功函数，并给出了许多金属的结果，其中包括结晶效应和少于一个单层的被吸附气体的效应。§ 1.3 中讨论了介电响应，其中包括杂质屏蔽，并用于化学吸附氢中。此外，还研究了共振能级、电子散射截面、结合能、振动模和电子电荷分布等。§ 1.4.1 中论述了表面态，其中包括对硅的 (111) 面的近期理论结果。§ 1.4.2 讨论了表面等离子体激发元。作为实例，给出了铝的实验和理论结果，并研究了与表面等离子体激发元相联系的电荷起伏的本性。§ 1.5 中讨论了表面区域中局域态密度，给出了镍 *d* 带的结果。最后，§ 1.6 中专门对表面计算的目前发展状况作了简要描述。

1.1 简单例子：表面态、连续态和局域轨函数

作为对表面电子结构的初步介绍，我们考察图 1.1 中一维势所定义的简单表面模型。在整个体内，势是周期性重复的，而后上升到真空中的值，形成了一个表面势垒。这个表面势垒可以认为是容纳固体内电子的盒壁。在这个表面势垒内有一个势阱，它的深度小于体内势阱的深度。这使人联想到，有一个化学吸附层，即化学键合到表面上的外来粒子的原子层。

有两个一看就能得出的观察事实。表面势垒的存在消除了表面法线方向的周期性；此外，它是一个十分强的局域性微扰。

最低能带的体内带宽和第一个能带隙也示于图 1.1 中，

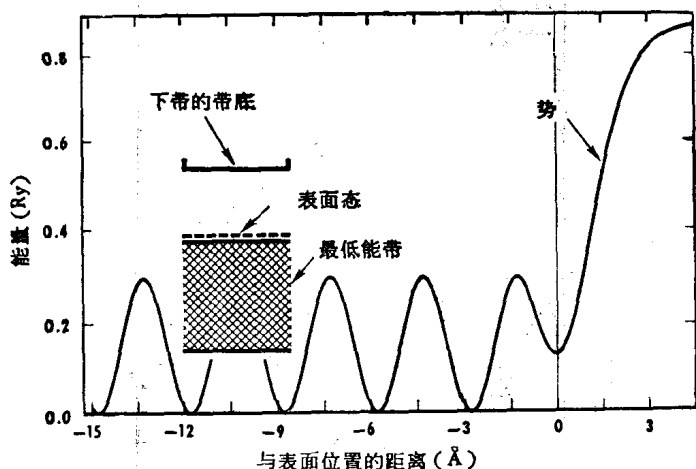


图1.1 表面势图。插图表示有关部分的势能谱^[1.7]

在能带隙中有一个表面态。表面态是一个束缚于表面区域的电子态，由表面势垒产生的局部缺陷，在一定条件下可以束缚电子。

我们感兴趣的某些波函数绘于图 1.2 中。我们来考察波函数的某些定性特性。表面态波函数的特点是它在体内和真空两个方向上都是衰减的。§ 1.4.1 中将进一步讨论表面态。带内的态，即连续态，只在真空方向衰减，可以说，它们是体内波函数的尾部。波函数的这种衰减引起了电荷的不对称性，或者说，它会在表面处产生对电子功函数有贡献的静电势垒 (§ 1.2)。

这个尾端效应和表面状态的出现，意味着从体内穿过表面区的过程中，局域态密度^[1.7]，即局域波函数平方加权的态密度，将有显著变化。在形成表面的过程中，化学键的破裂一般将导致局域能带变窄。但是，在能带隙中束缚态或表面

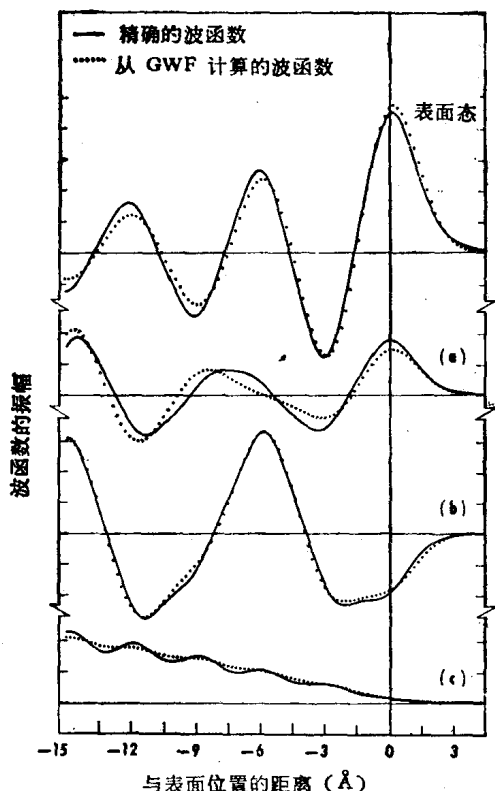


图1.2(a)–(c) 上部曲线是表面态波函数的曲线，下面三条是最低能带的顶部(a)、中部(b)和底部(c)附近连续态波函数的曲线^[1.7]

态的出现趋向于使局域态密度扩大。例如在离子中和、场致发射和光电发射光谱学中，从实验上观察到了这些效应。有关这方面的讨论可参见第五章及参考文献^[1.8]。化学吸附对局域态密度的作用将在§1.3中讨论，对于镍 d 带的局域态密度的计算见§1.5。

图1.5中画出了最低能带^[1.7]的某些广义Wannier函

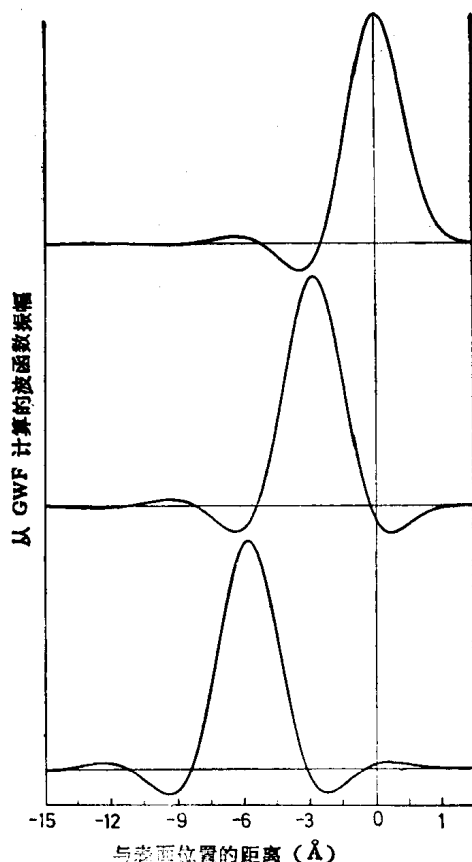


图1.3 前三个点阵位置的广义Wannier函数^[1.7]。广义Wannier函数的最大值非常靠近图1.1中所示的相应势阱的最小值,在离开真空向里的第三个点阵位置附近,局域函数本质上已是体Wannier函数

数 (GWF)。非周期系统的广义 Wannier 函数的概念是新近由 Kohn 及 Onffroy^[1.8] 引进的。每一点阵位置一般有一个这样的函数, 这些函数是局域的, 正交的, 利用这些函数可以写出总带能、电荷密度和局域态密度^[1.7, 8]。只要利

用四参量变分计算，便可全部决定出广义 Wannier 函数，图 1.2 中虚线是用图 1.3 的局域函数得出的，它显示了相当高的精度。

应当注意的是，在表面势阱中（图 1.3 中的上图），局域函数有明显的不对称性。在离开表面向里的第一个平面中，函数有一些对称性。到第二个平面时，局域函数基本上是体内 Wannier 函数。于是，这些“局域轨函数”同它们的体内轨函数的差别仅在离开真空向里的头两个或头三个平面中。这正是由于许多特性我们所要研究的表面区域的典型厚度，即 $3-12\text{ \AA}$ （也见图 1.2）。

1.2 电子功函数

电子的功函数正如在金属^[1.10-12]和半导体^[1.13-14]中通常所定义的那样，在绝对零度其值 ϕ 。示于图 1.4 中。在半导体和金属的情况中，功函数是费密能级和刚刚离开表面的真空能级之间的能量差。于是，如果知道了一个参考固体表面的功函数，则用接触势差就能求出另外一个固体表面的功函数。对于金属，光电阈值等于功函数；而对半导体一般并非如此^[1.14]。对于半导体，如果在整个发射电子的逸出深度范围内，直至表面能带都是平展的，而且表面态的发射可以忽略不计，则光电阈值等于真空能级和价带的带顶之间的能量差（有时称为电离电位）。测量功函数还有许多其他方法，对此感兴趣的读者可参考 Riviere 的关于实验方法及其结果的论述^[1.15]。

本节我们重点进行功函数的理论计算，而且我们只考察金属。在 § 1.4.1 中我们将转回来讨论半导体硅的电离电位。

对 0K 下的金属：

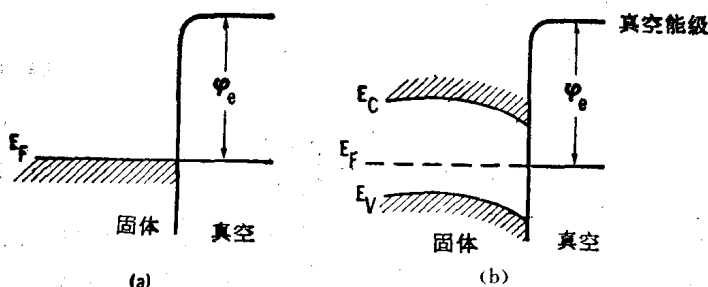


图1.4 描述电子功函数 ϕ_e 的简图，(a) 对于金属表面，(b) 对于半导体表面。 E_F 是费密能，而 E_C 和 E_V 分别表示导带的带底和价带的带顶的能量

$$\phi_e = -V(\infty) + E_{N-1} - E_N = -V(\infty) - \mu, \quad (1.1)$$

式中 $V(\infty)$ 是刚离开表面处的总静电势， E_N 是具有 N 个电子的金属的基态能， μ 是化学势。为了计算 μ ，我们必须引入一个公式，该公式在本章后面几节中将广泛应用。

Hohenberg 和 Kohn(HK)^(1,10)已证明，受约束的相互作用的电子气，其基态能 E_V 可以写成电子数密度 $n(r)$ 的函数。他们还进一步指出，如果可采用的密度函数保持电子总数不变，则对正确的 $n(r)$ ， $E_V[n]$ 是一个最小值。于是 $n(r)$ 可由下式求出^(1,12)：

$$(\delta/\delta n)\{E_V[n] - \mu N\} = 0, \quad (1.2)$$

式中 $N = \int n(r)dr$ 。HK 将 $E_V[n]$ 写成

$$E_V[n] = - \int V^{ex}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r) n(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[n]. \quad (1.3)$$

除另有说明外，各量全部采用原子单位。式中第一项中的 $V^{ex}(r)$ 是静态外势（在清洁表面功函数计算中，即金属离子实的势）；第二项是通常的电子-电子相互作用能； $G[n]$ 是

电子系统的动能、交换能和相关能之和。

将式 (1.3) 和 (1.2) 合并, 我们得到

$$-V(r) + \delta G[n]/\delta n(r) = \mu, \quad (1.4)$$

式中静电势由下式给出

$$V(r) = V^{\text{ex}}(r) - \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr', \quad (1.5)$$

式 (1.4) 中的左式的计算, 可在任意点上进行。最好取式 (1.4) 的体平均值, 将此式与式 (1.1) 结合起来得出^[1.10]

$$\phi_s = -[V(\infty) - \langle V \rangle] - \langle \delta G[n]/\delta n(r) \rangle. \quad (1.6)$$

式 (1.6) 就是要求的结果。因为它表明如下事实, 即功函数分为两部分: $-[V(\infty) - \langle V \rangle]$ 是在 § 1.1 中所提到的表面上的静电势垒; $\langle \delta G[n]/\delta n(r) \rangle$ 是一个体项, 即与平均内部静电势有关的体化学势。由于有表面项, 所以 ϕ_s 与暴露的晶面和表面处的杂质效应有关, 这两个效应将在本节后面讨论。

因为我们可以用式 (1.6) 的体平均值写出 ϕ_s , 因此有指望用均匀正本底或图 1.5 中所描述的凝胶模型 (jellium

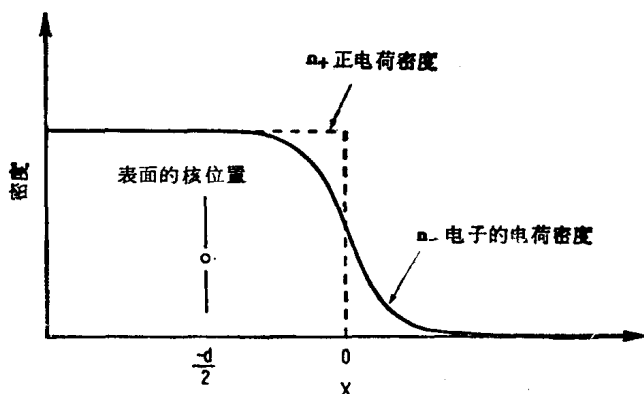


图1.5 凝胶模型(d 是平行于表面的面间距)