

Лекция I

Молекулярное моделирование межфазных границ: различные подходы к описанию поверхности твёрдых тел

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Москва, МГУ, 15.04.2015

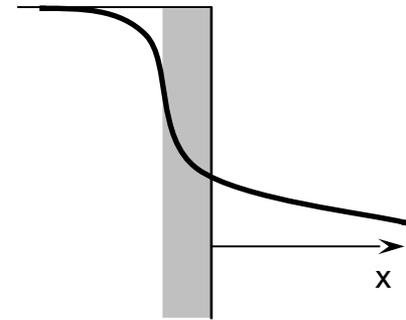
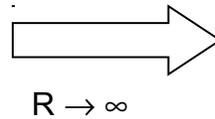
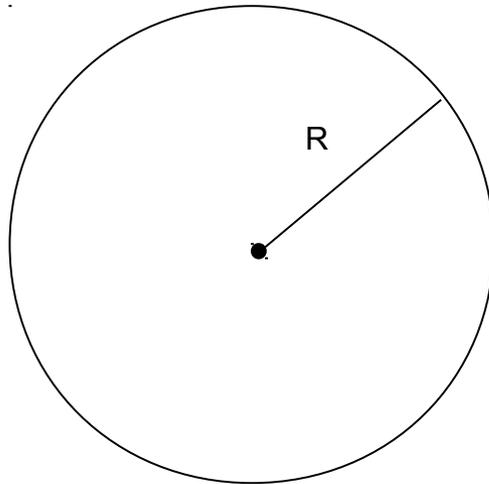
План

1. Модель свободного электронного газа.
2. Модель «желе».
3. Кластерный подход к описанию поверхности твёрдых тел.
4. «Периодические» расчёты.
5. Примеры моделирования различных межфазных границ.
6. Проблемы моделирования заряженной поверхности.

**“Свет этот – порожденье тьмы ночной,
Он отнял силы у нее самой.
Он с ней не сладит, как бы ни хотел,
Его удел – поверхность твердых тел...”**

Goethe «Faust»

Модель свободного электронного газа: сфера с потенциальной стенкой



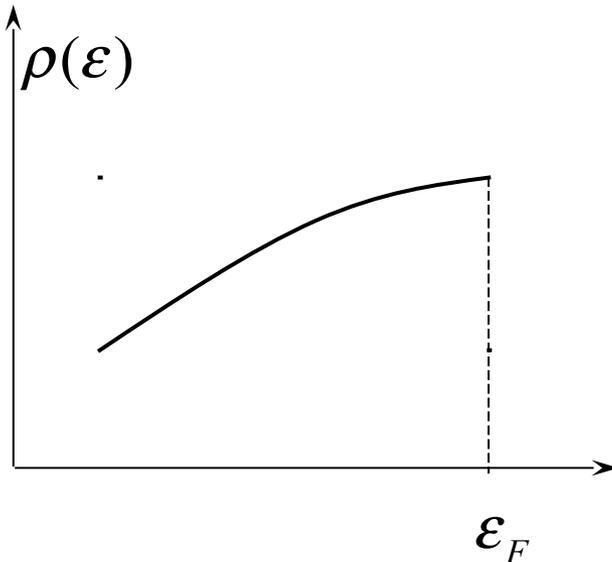
$$\Psi(x); \exp\left[-\frac{1}{h}\sqrt{2mW_e}x\right]$$

работа выхода электрона

Плотность электронных состояний

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon}$$

Модель свободного электронного газа



$$\rho(\varepsilon) = n_0 \frac{3}{2\varepsilon_F} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}}$$

концентрация свободных электронов

Уровень Ферми

Результаты «периодических» расчётов методом функционала плотности

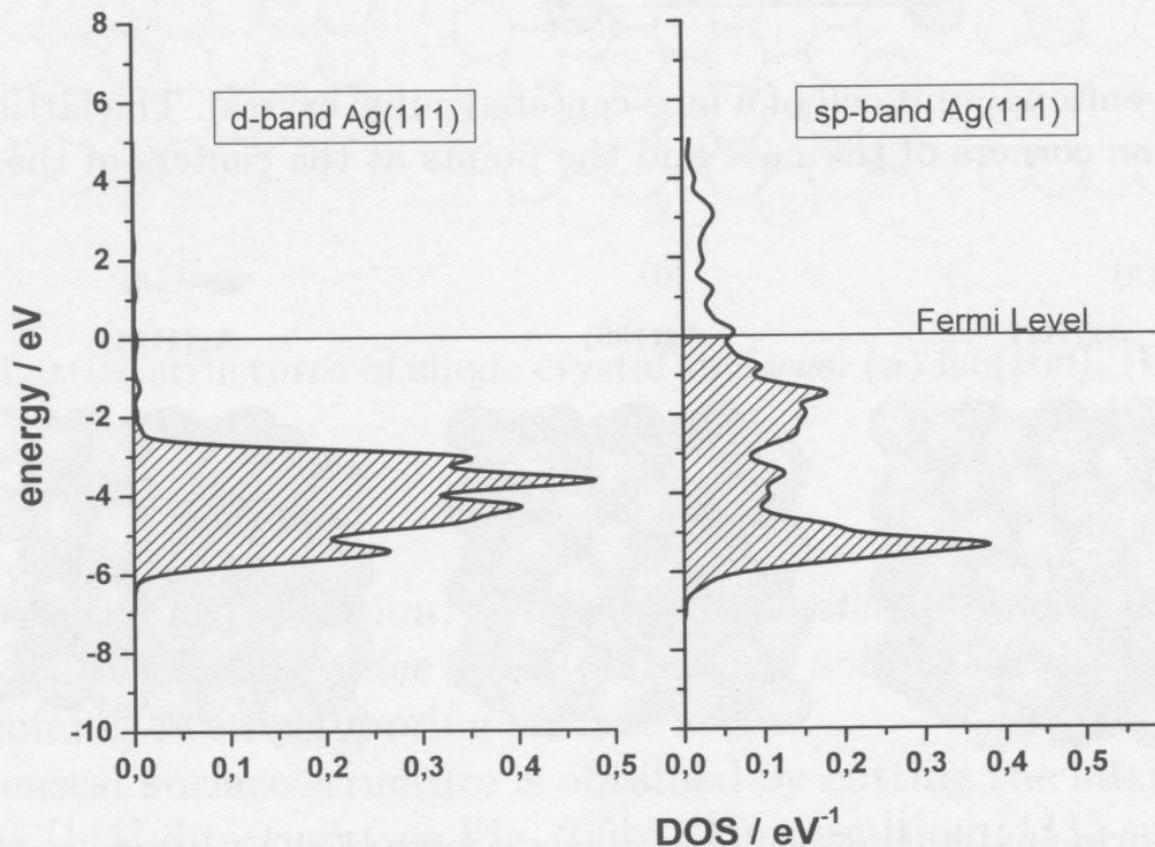
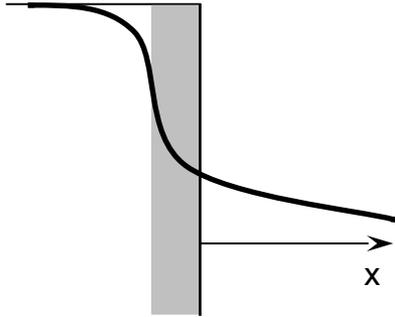


Fig. 2.2. Densities of state for the d band and the sp band at the Ag(111) surface. Their integrals has been normalized to unity, and the Fermi level has been taken as the energy zero.

Модель «желе»



Функции Смита:

$$n(x) = \frac{n_+}{2} \exp[-\beta x], \quad x > 0$$

$$n(x) = n_+ \exp\left(1 - \frac{1}{2} \exp[\beta x]\right), \quad x < 0$$

$$E_{el}(n(x)) \rightarrow \min$$

$$E_{кин} = A\beta - \frac{B}{\beta}$$

$$E_{кул} = -\frac{C}{\beta^3}$$

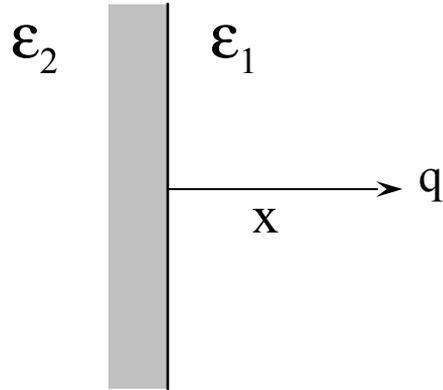
«Периодические» расчёты vs модель «желе»

Грани Ag	β (a.u. ⁻¹)
(111)	0.80 (1.111) [#]
(110)	0.67 (1.12)
(100)	0.65 (1.125)

[#] расчёты в рамках модели «желе»

Заряд-изображение:

статический эффект

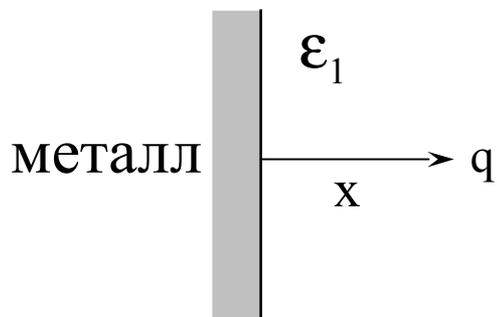


$$U_{im} = \frac{1}{\epsilon_1} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2) q^2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2) 4x}$$

$\epsilon_2 > \epsilon_1 \implies$ притяжение

$\epsilon_2 < \epsilon_1 \implies$ отталкивание

Заряд-изображение: динамический эффект (взаимодействие с поверхностными плазмонами)

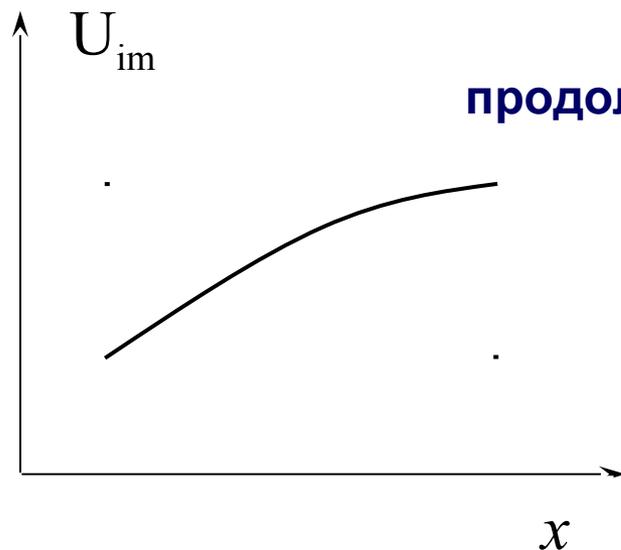


частота поверхностных плазмонов в металле

$$U_{im}(x) \approx -\frac{\sqrt{2}}{4} q^2 \frac{\omega_p}{v_P} \times K_0 \left[\frac{\sqrt{2} \omega_p x}{v_P} \right]$$

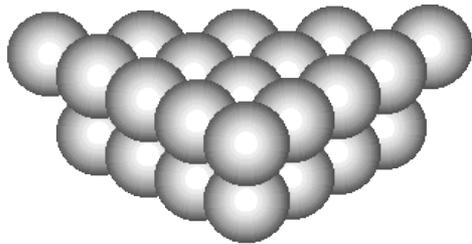
**продольная компонента скорости
движения заряда**

функция Макдональда

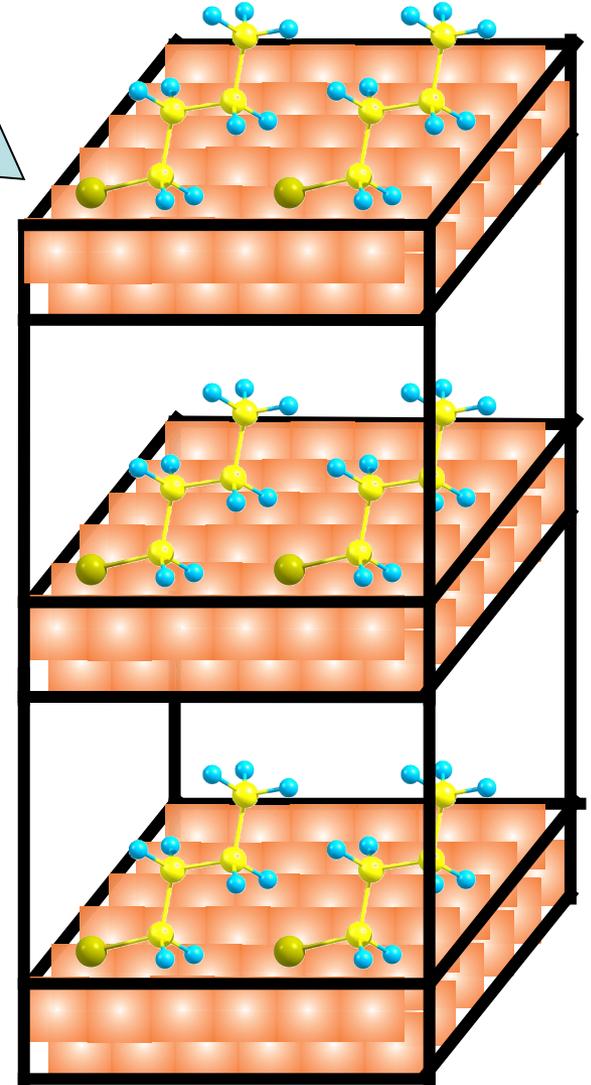


Два основных квантово-химических подхода к описанию поверхности твёрдых тел

Clusters



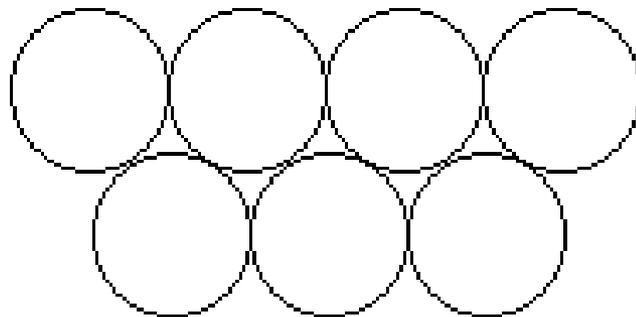
Slabs



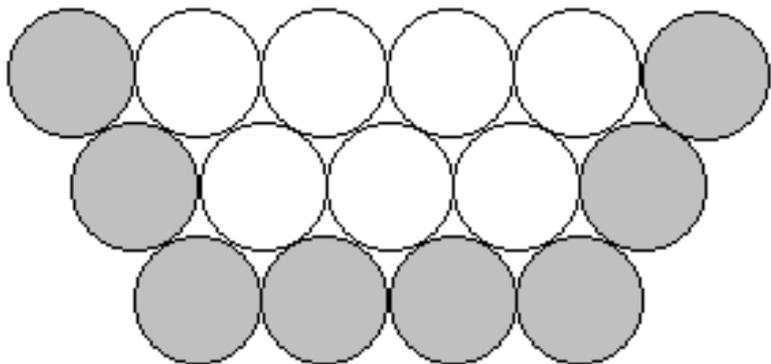
Преимущества кластерного подхода:

1. Гибкость.
2. Возможность использования широкого арсенала методов квантовой химии, созданного для расчётов электронной структуры молекул.
3. Прозрачная интерпретация результатов расчётов; молекулярно-орбитальный язык.
4. Возможность моделирования заряженных систем.

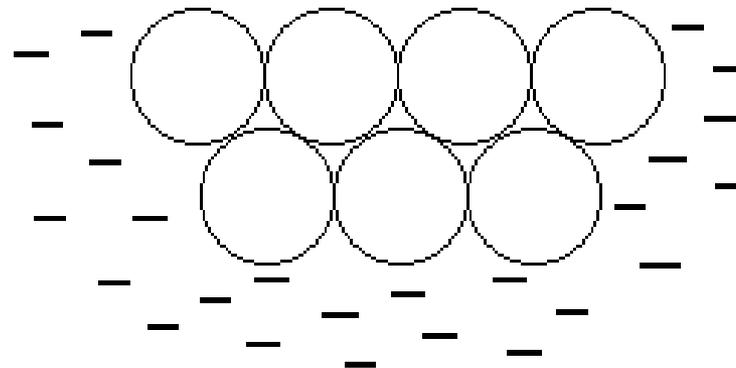
Основные модели поверхности металла в рамках кластерного подхода



модель молекулярного кластера



модель погруженного кластера
(embedded cluster)



модель «окунувшегося» кластера
(dipped cluster)

«Врождённые пороки» кластерной модели поверхности:

"...Surprisingly, however, cluster calculations remain very popular in the literature."

R. Masel.

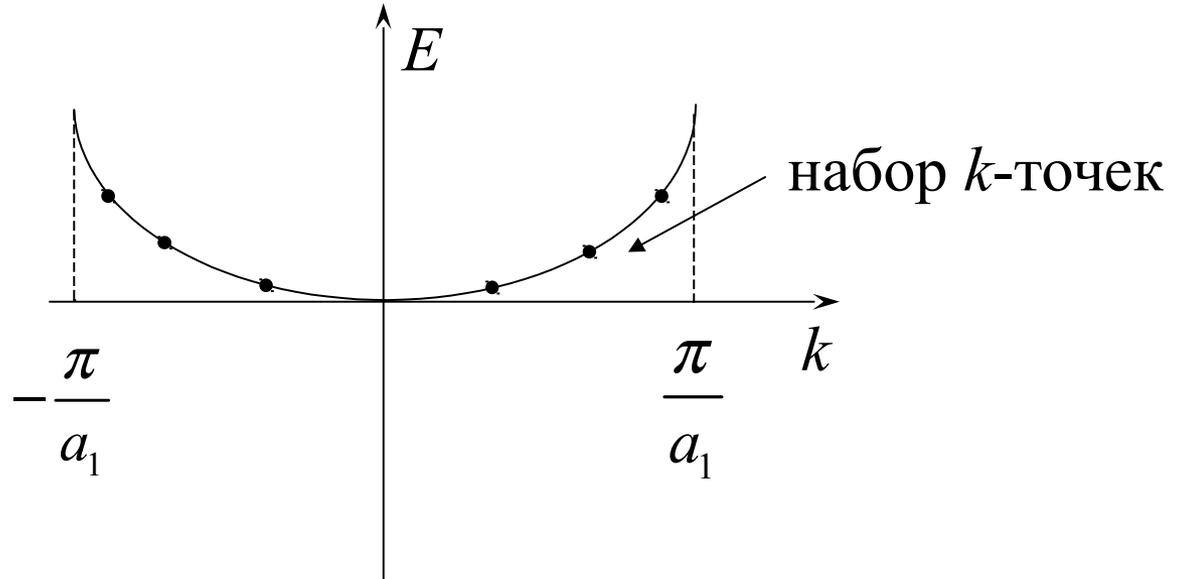
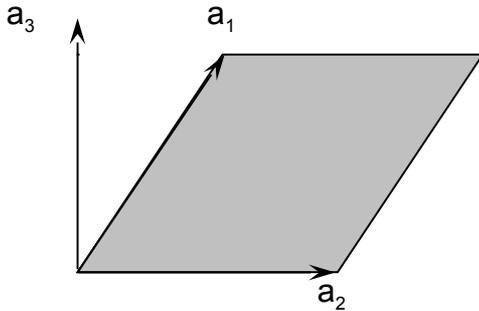
1. Проблема сходимости (зависимость результатов расчёта от размера кластера).
2. Невозможность моделирования «коллективных» эффектов (фриделевских осцилляций заряда и др.)
3. Наличие «щели» между валентной зоной и зоной проводимости в металлических кластерах.
4. Невозможность моделирования поверхностной релаксации.

Энергия адсорбционной связи атома водорода, рассчитанная для различных кластеров никеля.

Кластер	Ni ₄ (3+1)	Ni ₁₇ (3+7+7)	Ni ₄₀ (21+13+6)	эксп.
ΔE_{ads} /ккалмоль ⁻¹	8.3	22.5	-10.5	23.

Основы «периодических» расчётов

$$\Psi(r + a) = \Psi(r)$$



$$b_1 = 2\pi \times \frac{a_2 \times a_3}{V}$$

$$b_2 = 2\pi \times \frac{a_1 \times a_3}{V}$$

$$b_3 = 2\pi \times \frac{a_1 \times a_2}{V}$$

Первая зона Бриллюэна

$$\mathbf{r}$$
$$G = (n_1 b_1, n_2 b_2, n_3 b_3)$$

Базис – плоские волны:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr}$$

$$\varphi_k^{(i)} = \sum_G c_k(G) e^{i(k+G)r}$$

$$k = (k_1, k_2, k_3)$$

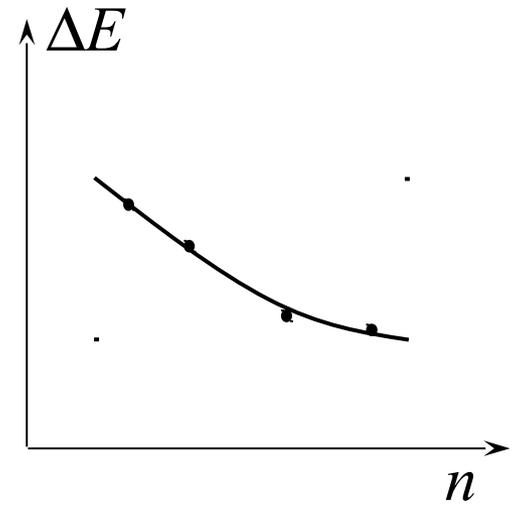
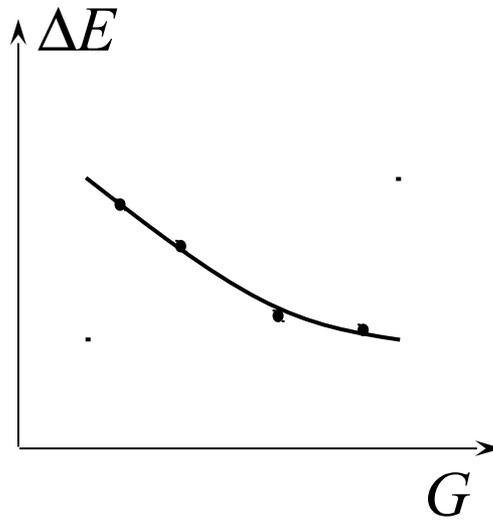
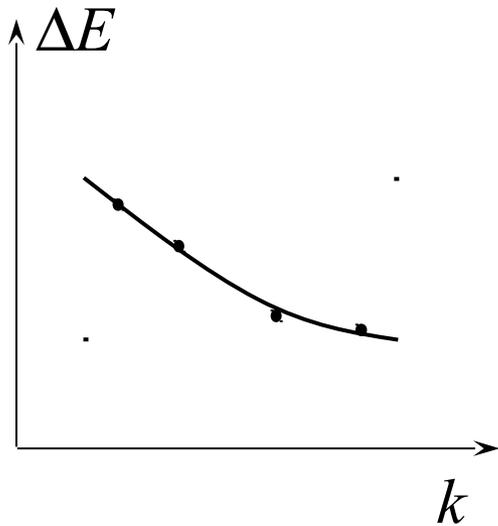
i – номер электронного состояния

Условие обрезания ряда:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \leq E_{\min}$$

$$\begin{aligned} |k_1| &\leq \frac{\pi}{a_1} \\ |k_2| &\leq \frac{\pi}{a_2} \\ |k_3| &\leq \frac{\pi}{a_3} \end{aligned}$$

Контроль за качеством расчётов



Представление псевдопотенциалов (ЕСР)

$$\hat{U}(r) = U_L(r) + \sum_{l=0}^L (U_l(r) - U_L(r)) \hat{P}_l$$

$$\hat{P}_l = |l\rangle\langle l|$$

$$U_l(r) \approx \sum_k d_k r^{n_k} \exp(-\xi_k r^2)$$

Характеристики: нелокальность, «мягкость», «жесткость»

Условие: сохранение нормы (norm conserving ЕСР)

OUTPUT:

1. Полная энергия системы => энергии связи
2. Распределение электронной плотности.
3. Оптимизированная геометрия.
4. Поверхностный скачок потенциала, работа выхода.
5. Плотности состояний.

Проекция плотности состояний на орбиталь адсорбата $\longrightarrow \rho_a(\varepsilon) = \sum_i \langle \varphi_i \varphi_a \rangle^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$

6. Коэффициент поверхностного натяжения.

$$\sigma = \frac{1}{2S} [E_{slab} - n E_{bulk}]$$

площадь поверхности суперячейки \longrightarrow $2S$

энергия суперячейки \longleftarrow E_{slab}

энергия объёмного кристалла \longleftarrow E_{bulk}

количество слоёв в суперячейке \longleftarrow n

Результаты, полученные в рамках «периодических» расчётов методом функционала плотности

Грани серебра	W_e /eV	σ /J m ²
(110)	4.48 (4.52)&	0.74
(100)	4.63 (4.64)	1.2
(111)	4.93 (4.74)	0.83

& ЭКСП.

Преимущества «периодических» расчётов:

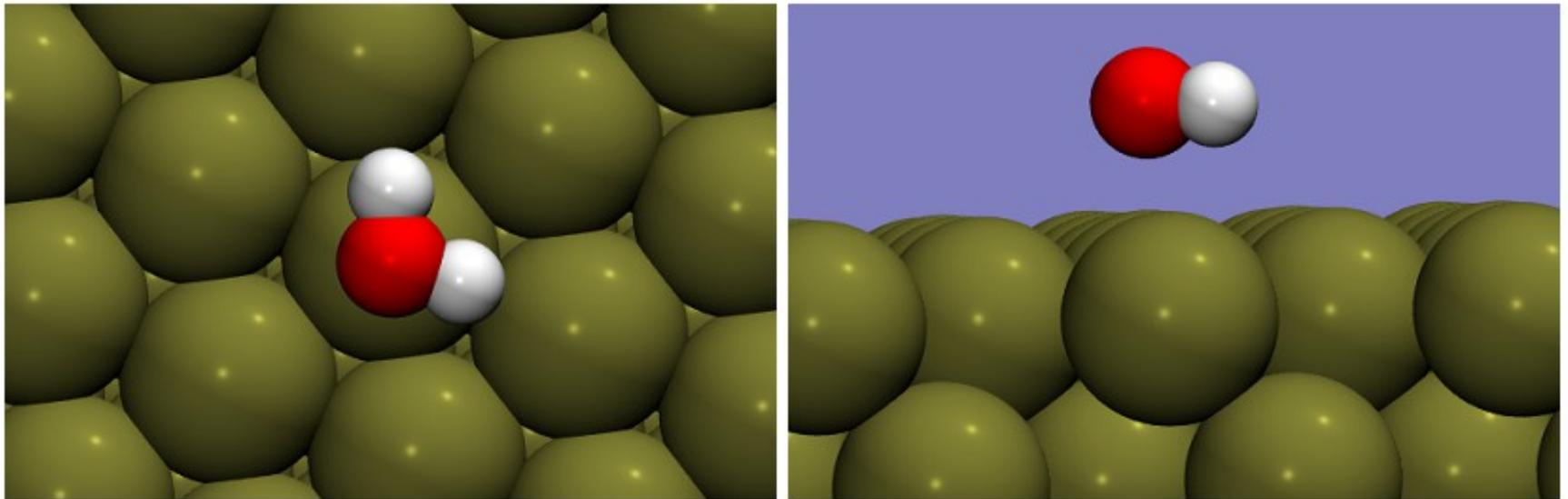
1. Корректное описание поверхности твёрдых тел, отсутствие «граничных» эффектов.
2. Возможность моделирования реконструкции поверхности и «коллективных» эффектов.
3. No BSSE.

Недостатки:

1. Невозможность «простого» расчёта заряженных систем.
2. Использование исключительно метода функционала плотности.
3. Теряется (или усложняется) молекулярно-орбитальный язык.

Adsorption of water monomers on electrode surfaces

A. Michelides, Appl. Phys. A **85**, 415 (2006)

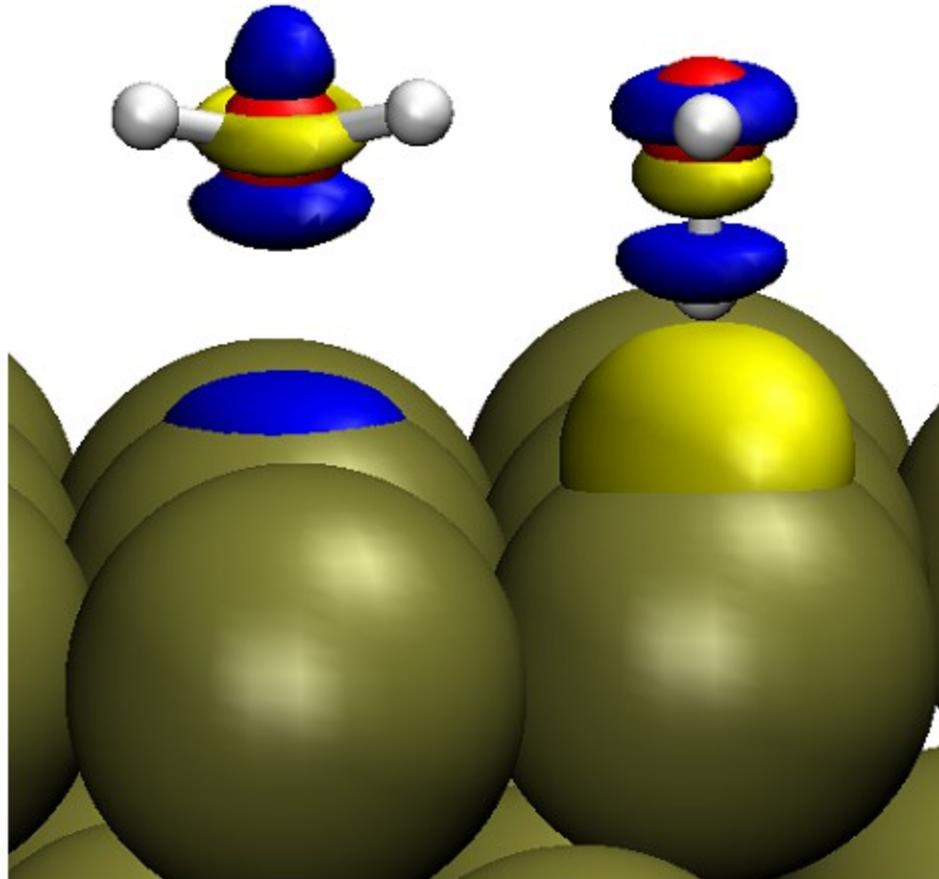


Adsorption energies: -0.1 eV to -0.4 eV

Interaction strength: $\text{Au} < \text{Ag} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ru} < \text{Rh}$

Isosurfaces of the charge density difference

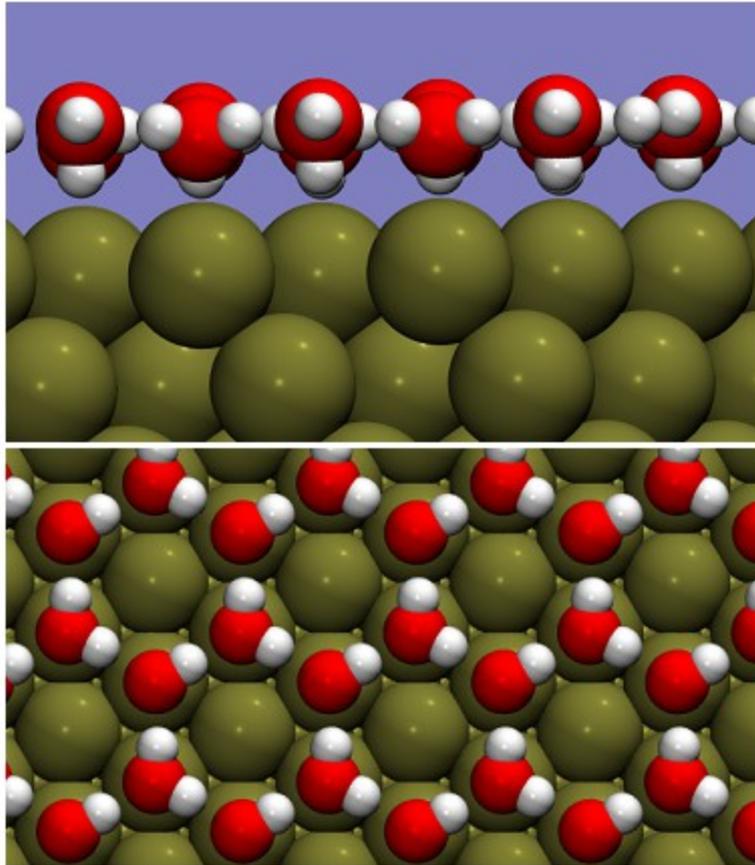
$$\Delta\rho = \rho(\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}(111)) - (\rho(\text{H}_2\text{O}) + \rho(\text{Pt}(111)))$$



Blue: electron depletion, yellow: electron accumulation

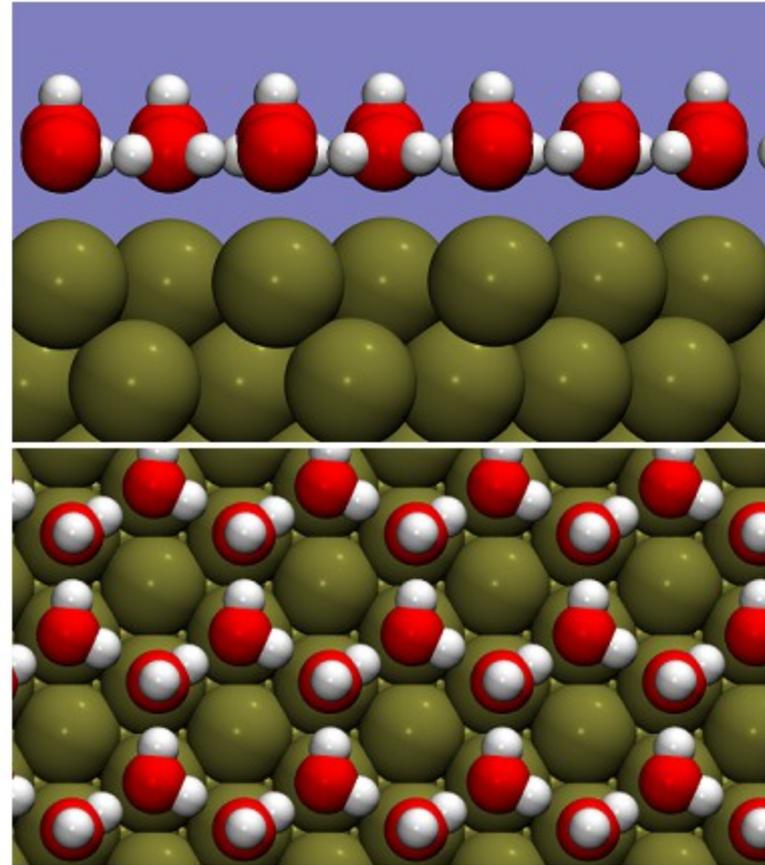
Water bilayer structures

H-down water bilayer on Pt(111)



$$E_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}} = -487 \text{ meV}$$

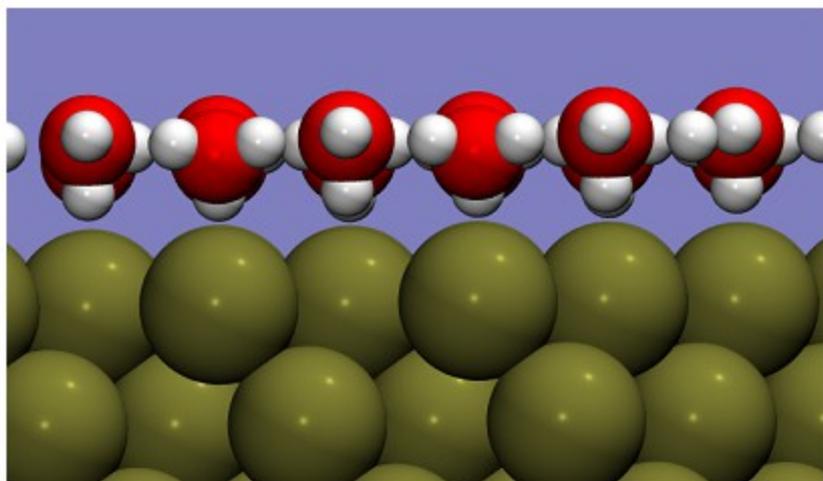
H-up water bilayer on Pt(111)



$$E_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}} = -450 \text{ meV}$$

Water-induced work function change

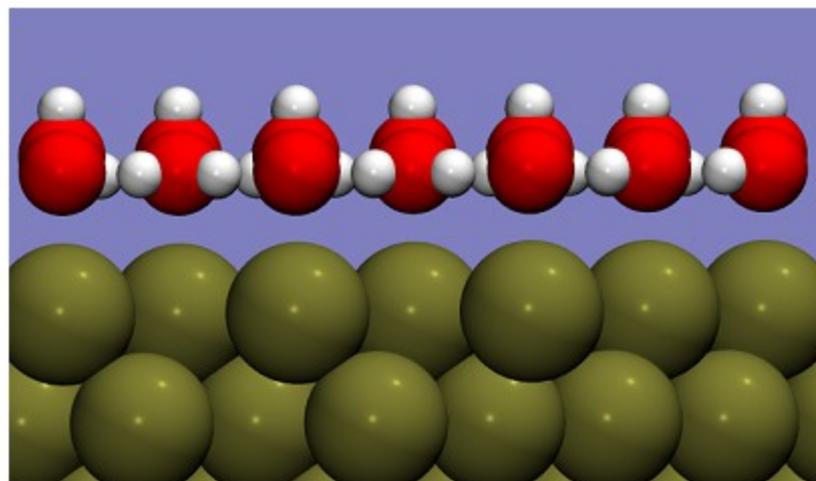
H-down water bilayer



$$E_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}} = -487 \text{ meV}$$

$$\Delta\Phi = -0.23 \text{ eV}$$

H-up water bilayer



$$E_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}} = -450 \text{ meV}$$

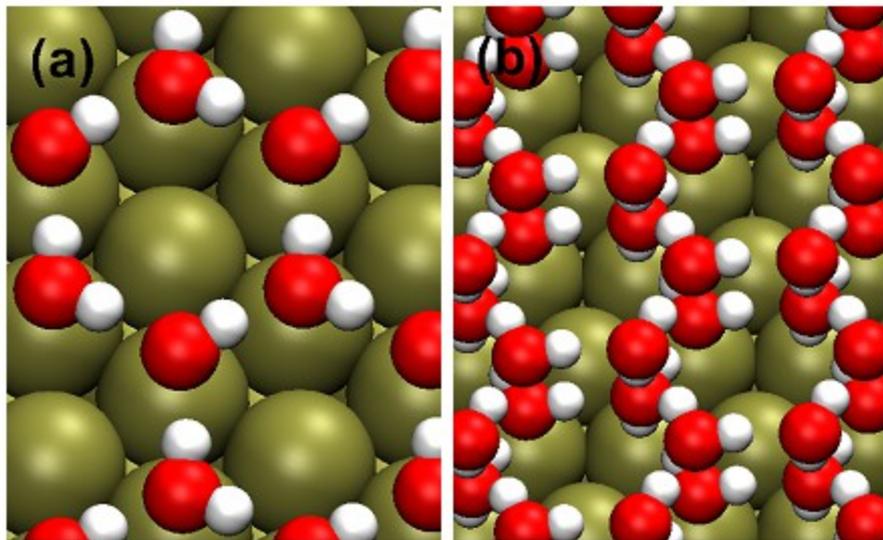
$$\Delta\Phi = -2.27 \text{ eV}$$

2 eV difference in work function change between H-down and H-up bilayers, but both bilayers lead to a reduction in the work function of Pt(111), although dipole moments of the two free bilayers have opposite signs

Pt(111) covered by water bilayers

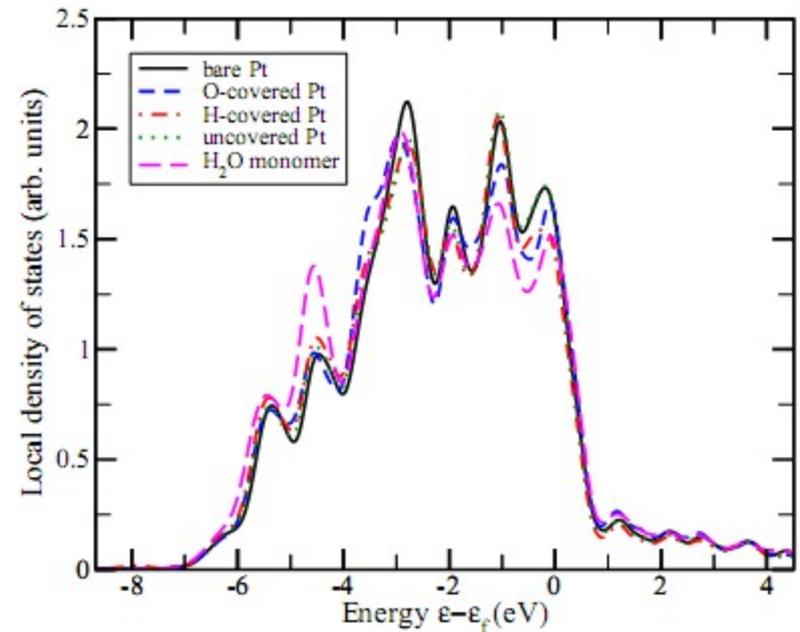
Yoshihiro Gohda, Sebastian Schnur, Axel Groß, Faraday Diss. 140, in press.

Geometric structure



Structure of a water bilayer and double bilayer on Pt(111)

Electronic structure

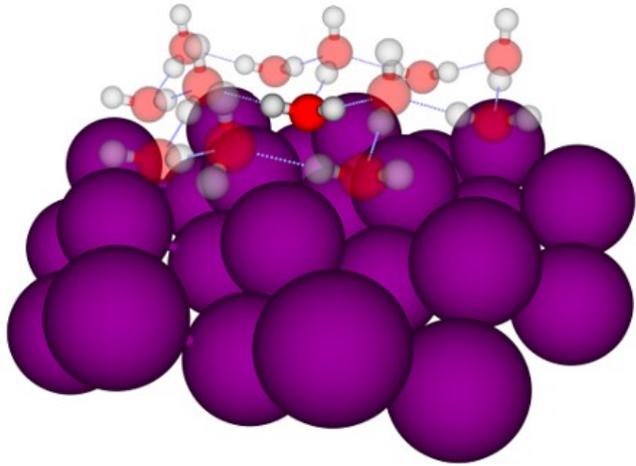


Pt(111) local *d*-band density of states

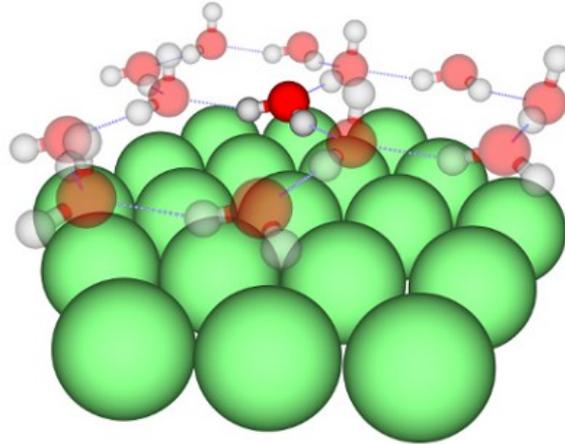
Electronic structure of Pt(111) hardly changed by the adsorption of water

Cluster model/DFT

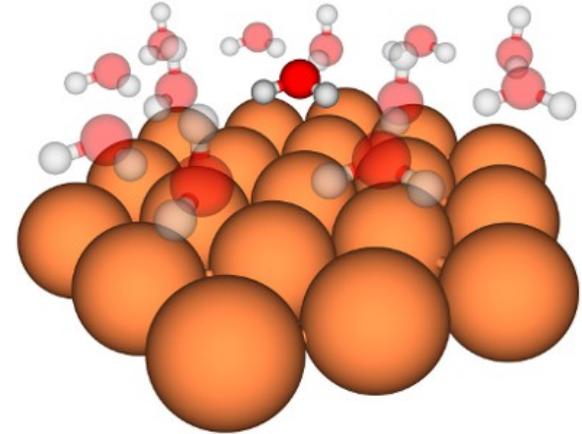
Hydrophilicity row: Ga > Hg ≥ Bi(111)



bismuth



gallium



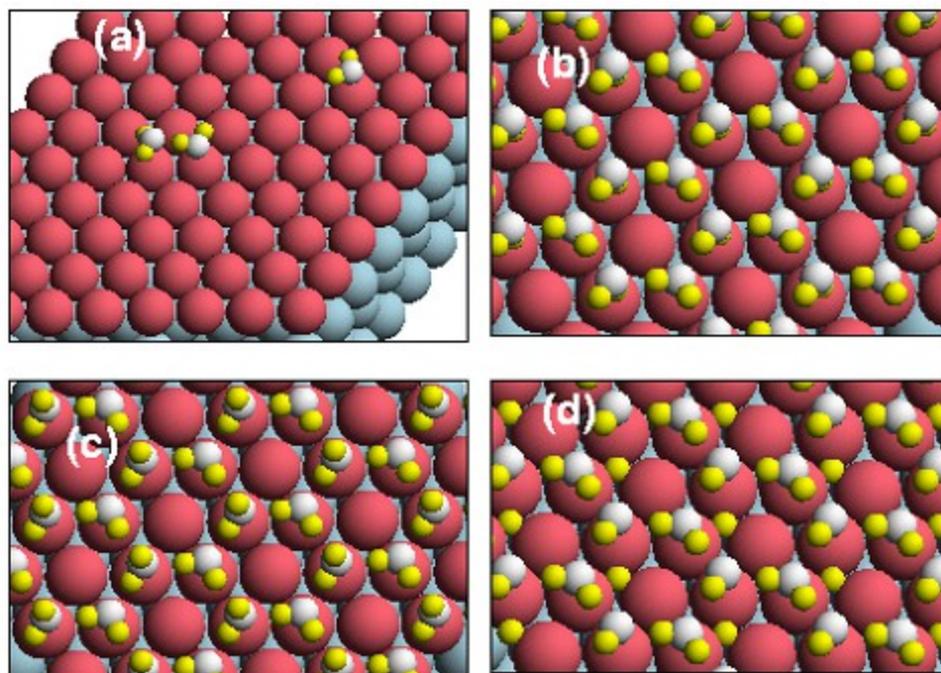
mercury

Эффект упрочнения водородных связей в слое адсорбированных молекул воды играет важную роль.

H adsorption in the presence of a water overlayer

A. Roudgar and A. Groß, Surf. Sci. **597**, 42 (2005)

Water structures on Pd/Au(111)



H₂O structure: a) monomer and dimer, b) H-down bilayer (ice lh),
c) H-up bilayer, d) half-dissociated bilayer

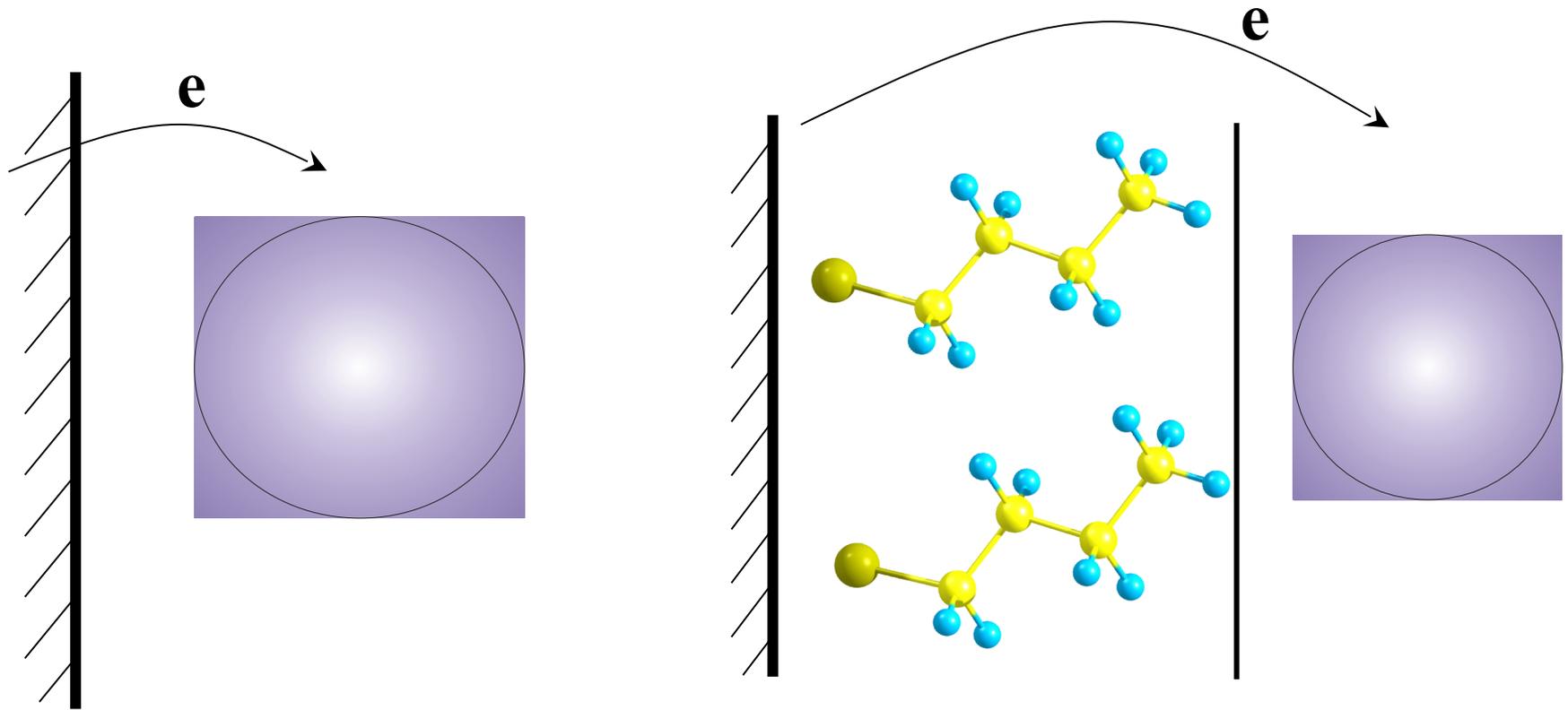
H adsorption energies

$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	$E_{ads}^{\text{H}_2\text{O}}$	$E_{ads}^{\text{H } fcc}$	$E_{ads}^{\text{H } hcp}$
1/4	-0.308	-0.634	-0.592
1/3	-0.295	-0.606	-0.610
1/2	-0.419	-0.582	-0.602
1	+3.135	–	–
3/4	-0.465	-0.561	–
2/3(b)	-0.528	-0.633	-0.596
2/3(c)	-0.499	–	–
2/3(d)	-0.327	–	–
0	–	-0.690	-0.655

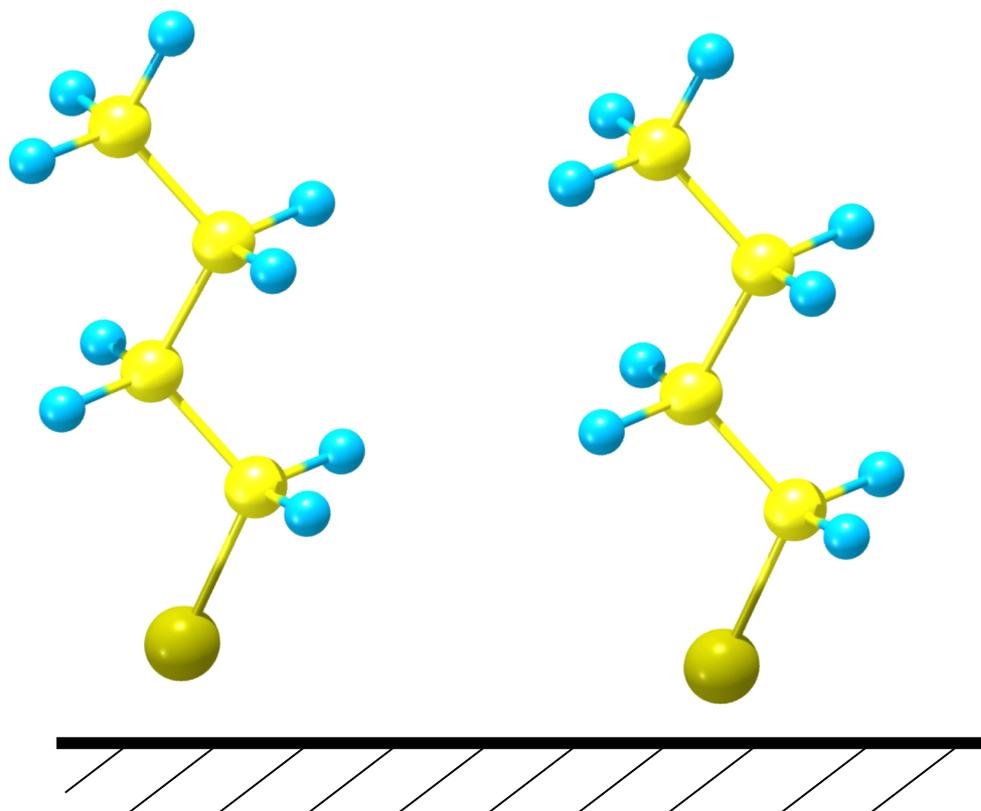
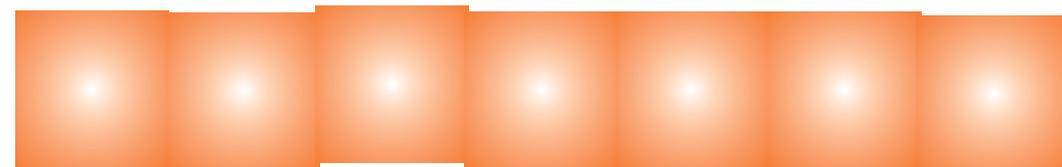
H₂O adsorption energies in eV/H₂O and H adsorption energies ($\theta_{\text{H}} = 1/3$) in eV/atom on Pd/Au(111)

H adsorption energies only slightly changed by the presence of water

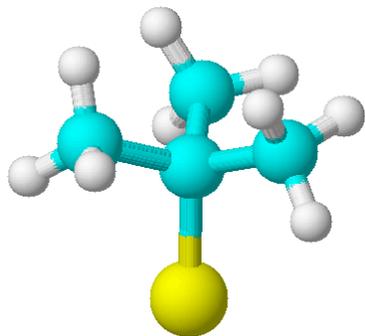
SAM



Варьируемая конфигурация реакционного слоя
в реакциях переноса электрона

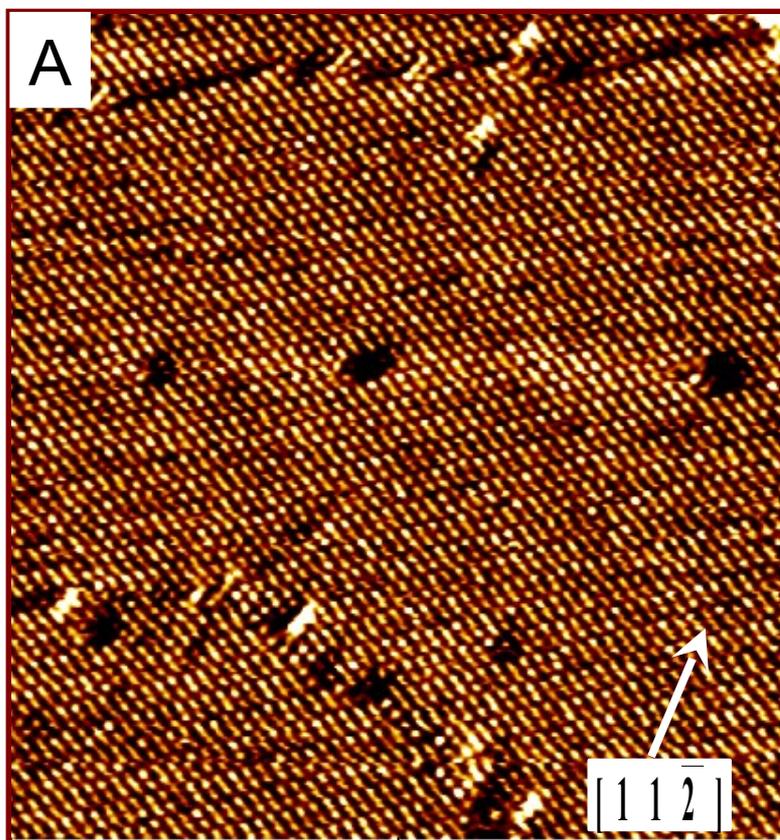


Осаждение монокатомных слоёв

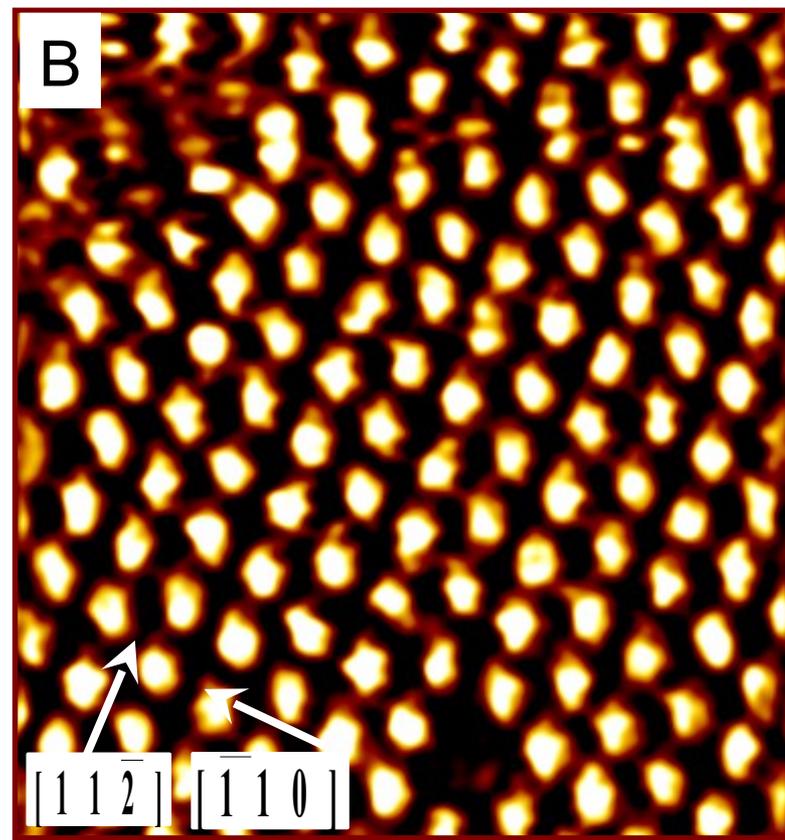


In situ STM data

tert-butanethiol / Au(111)

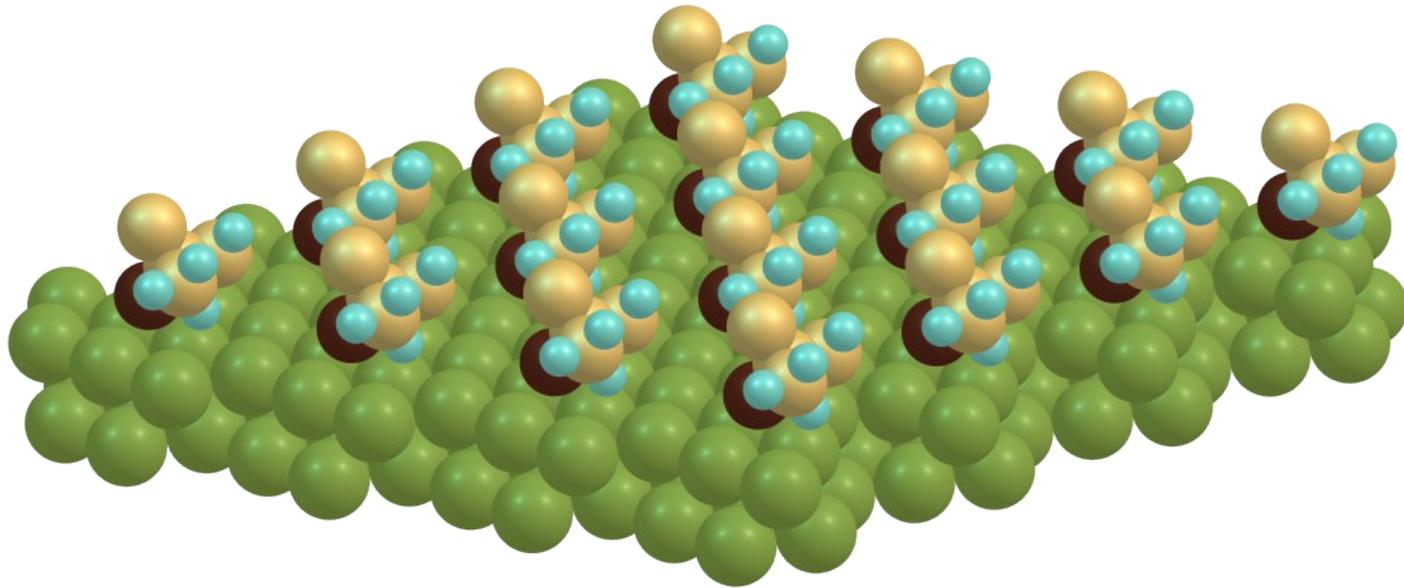


36 nm

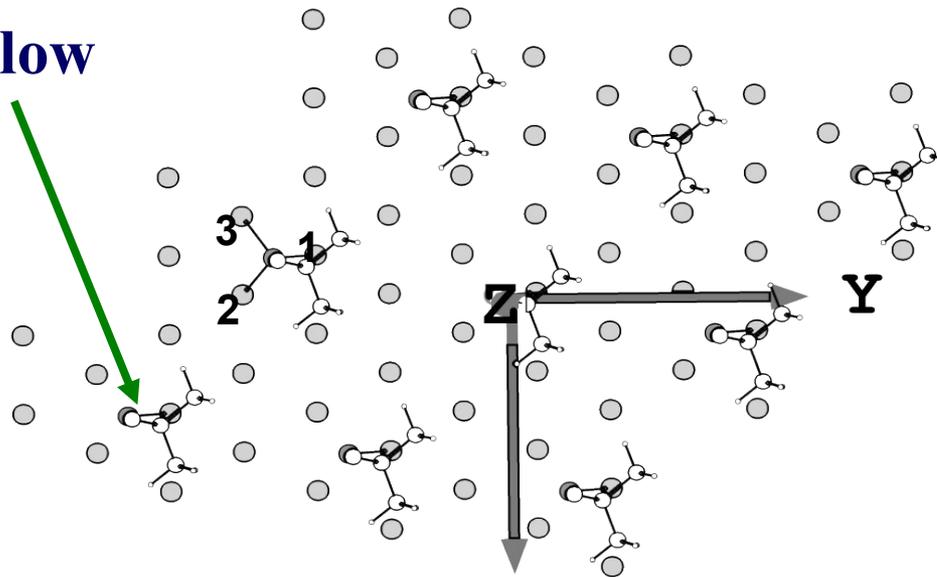


7.5 nm

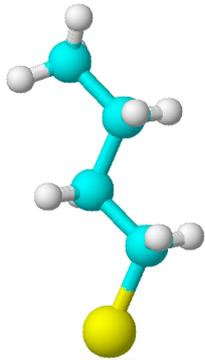
Results of model calculations



hollow

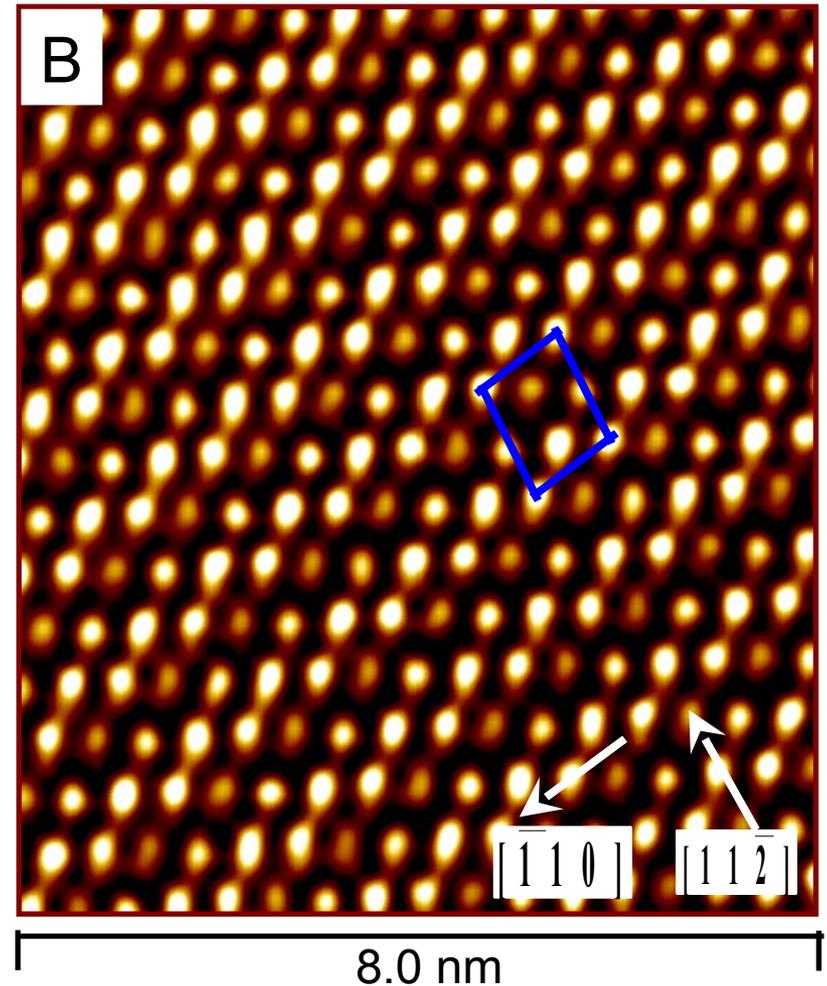
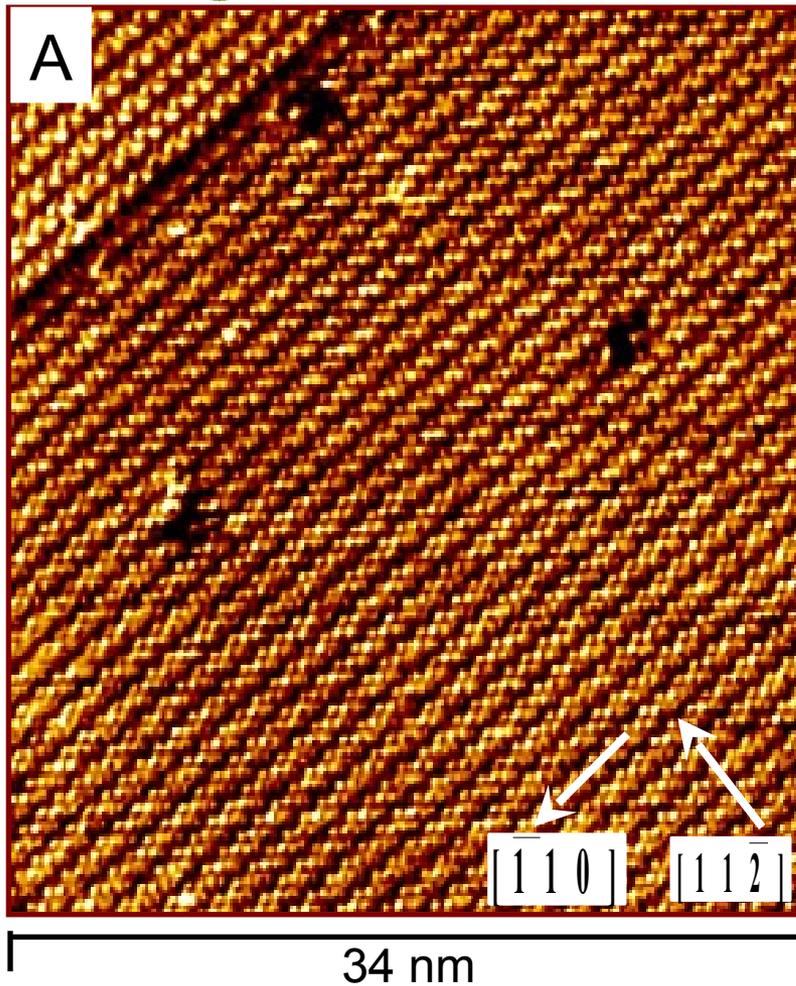


$$\Delta E_{ads} = -1.6 \text{ eV}$$

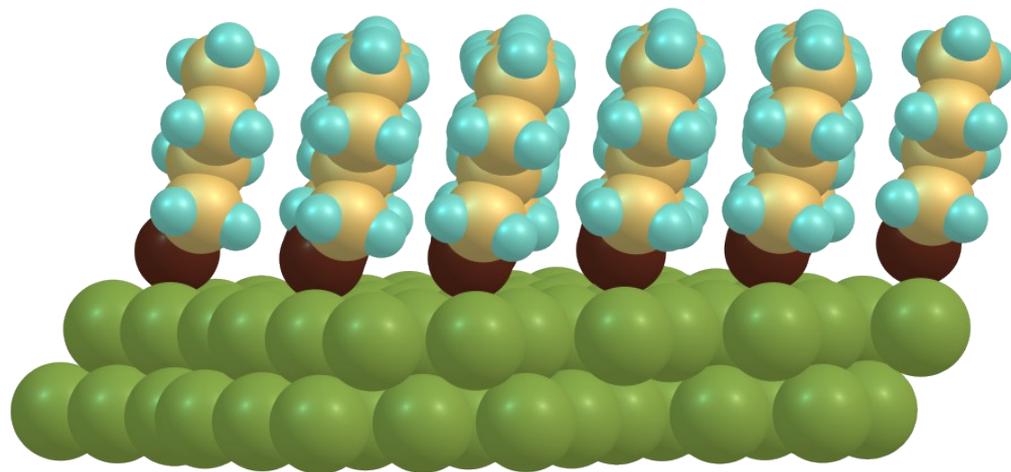
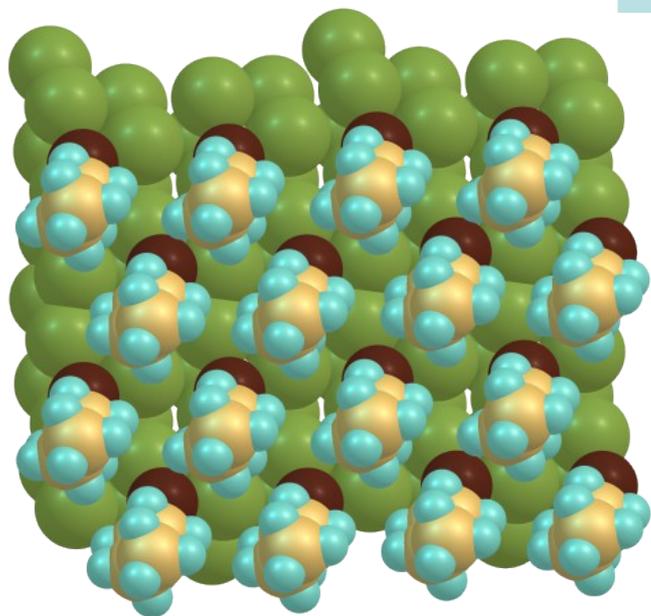


In situ STM data

1-butanethiol / Au(111)



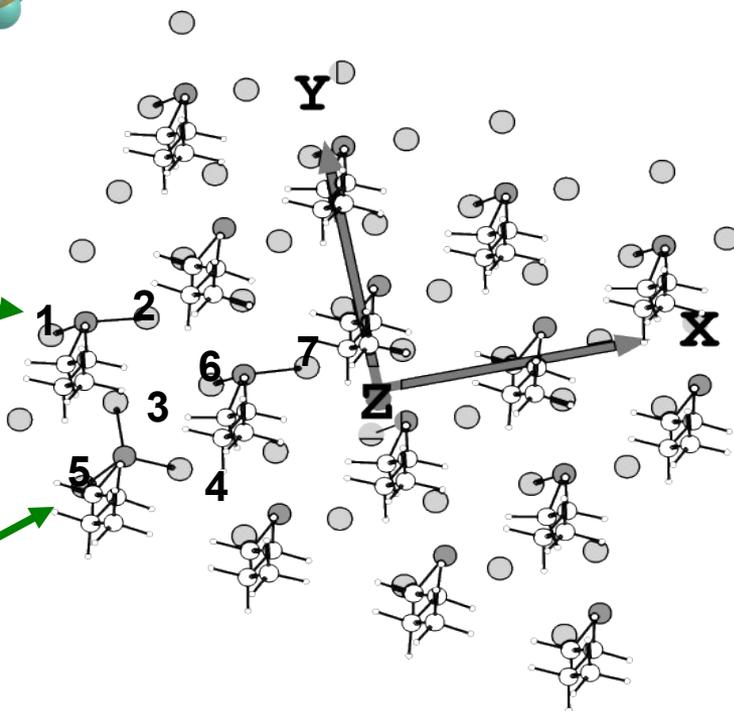
Results of model calculations



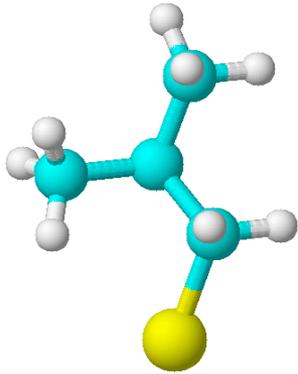
bridge



hollow

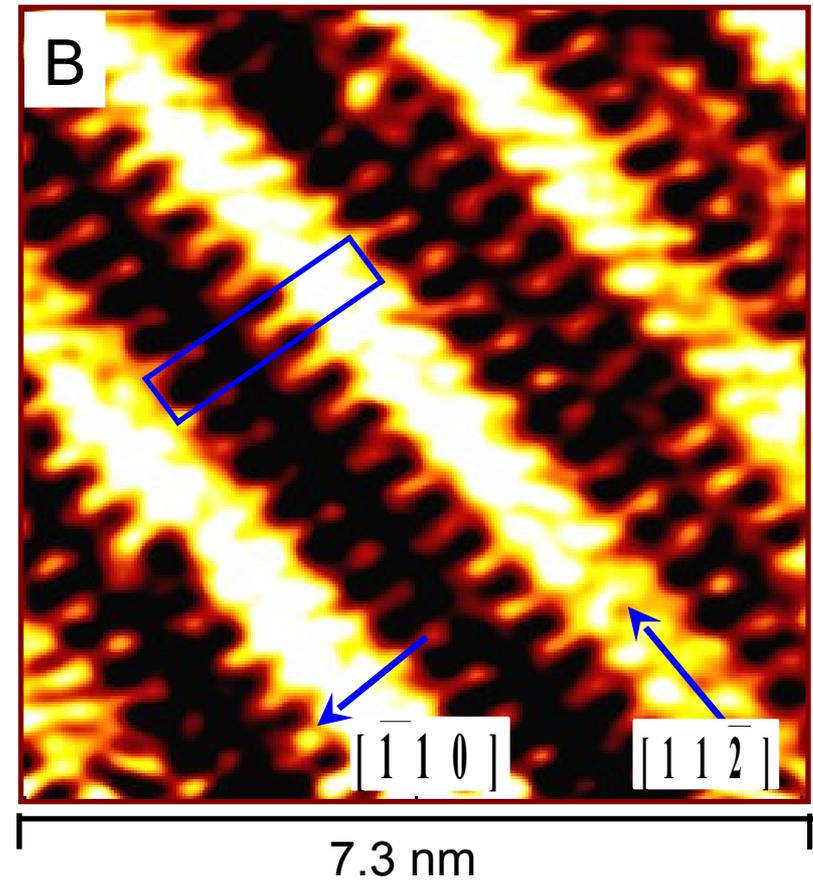
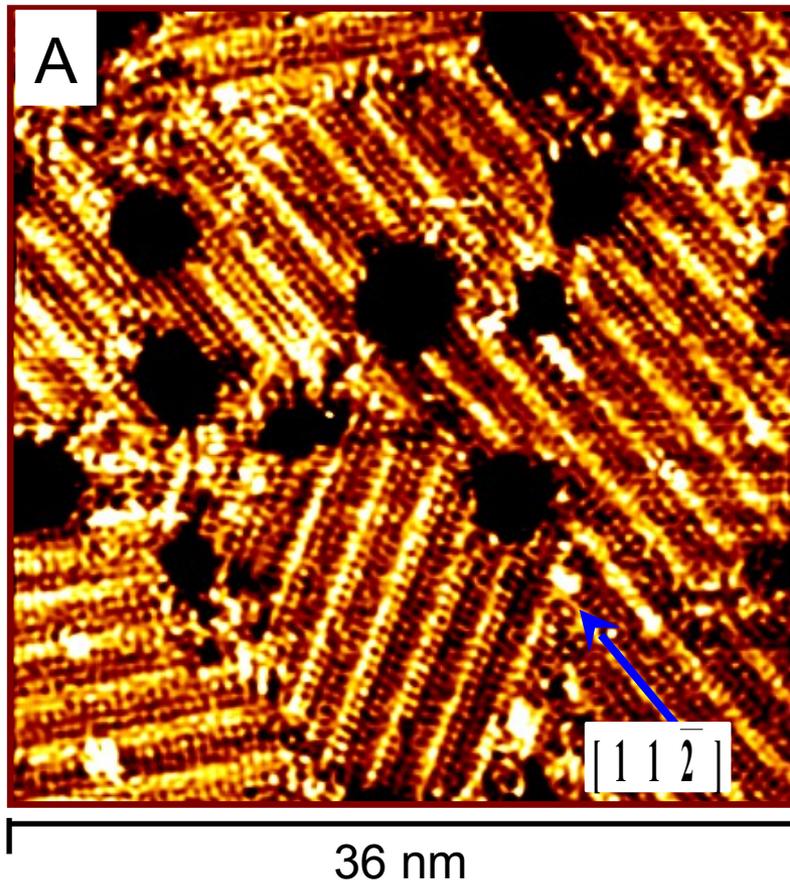


$$\Delta E_{ads} = -1.62 \text{ eV}$$

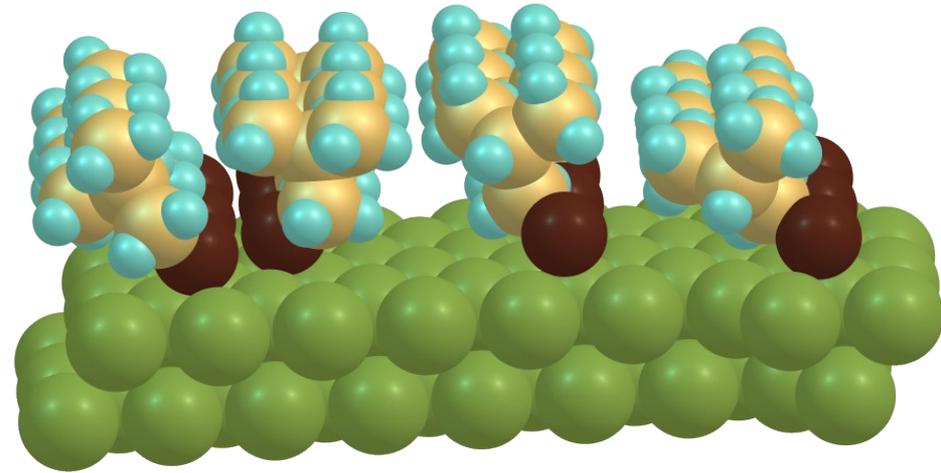
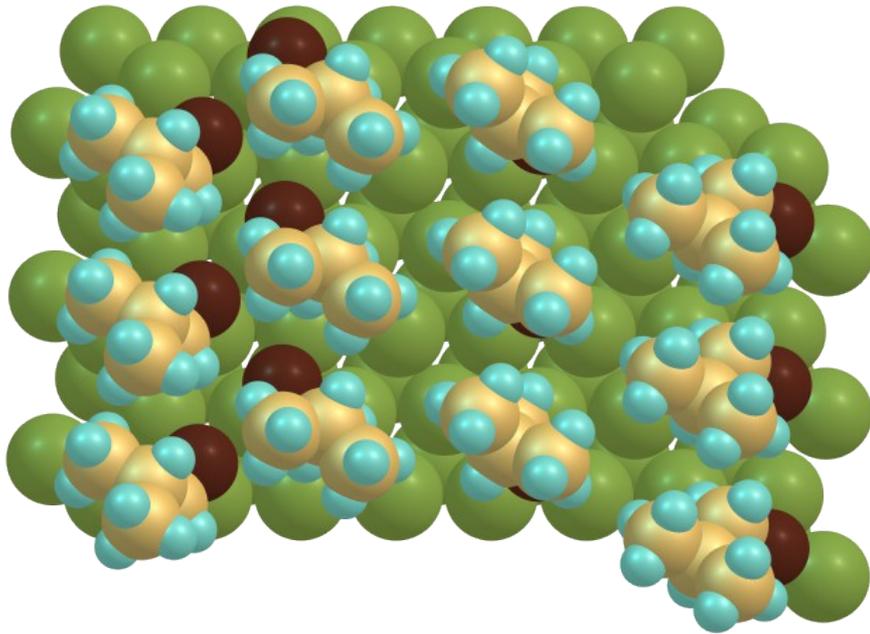


In situ STM data

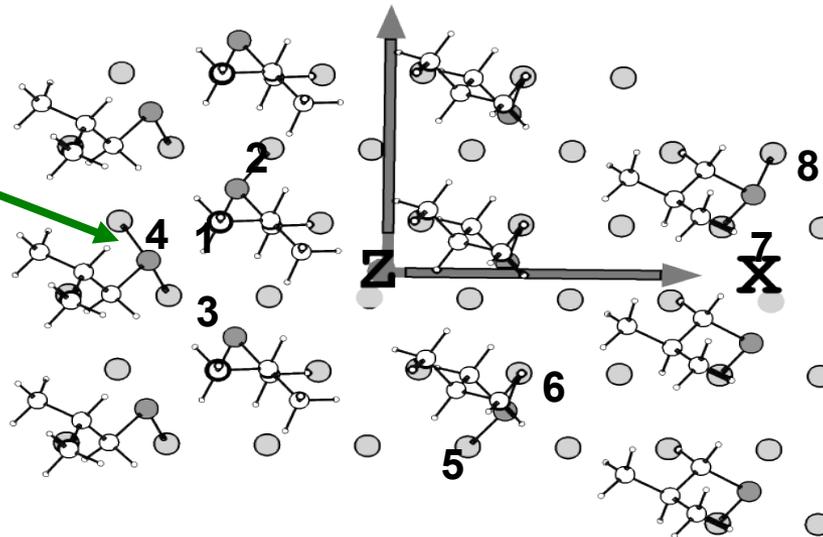
2-methyl-1-butanethiol / Au(111)



Results of model calculations



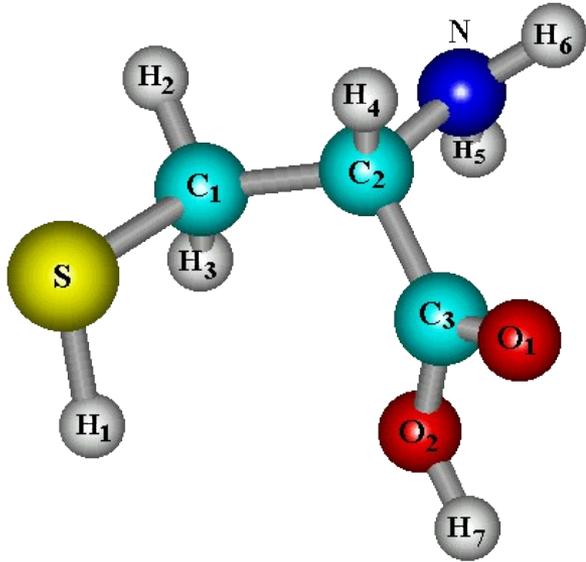
bridge



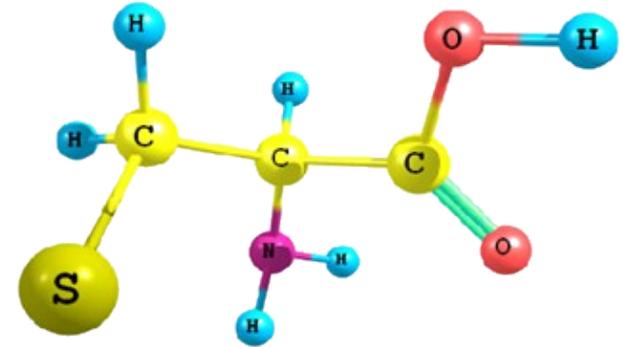
$$\Delta E_{ads} = -1.71 \text{ eV}$$

images

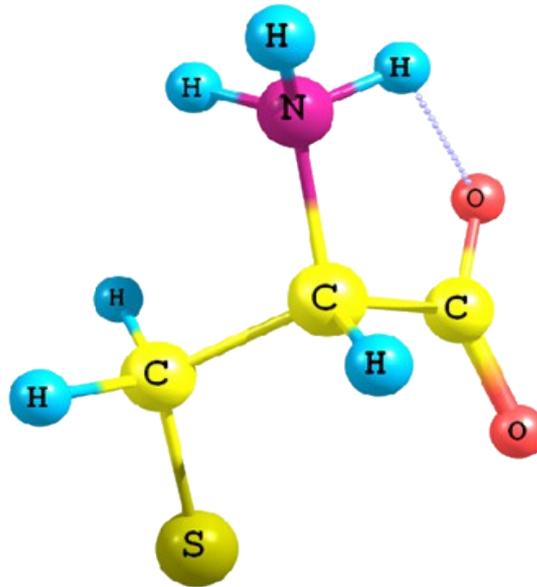
Three different forms of L-cysteine



Molecular form



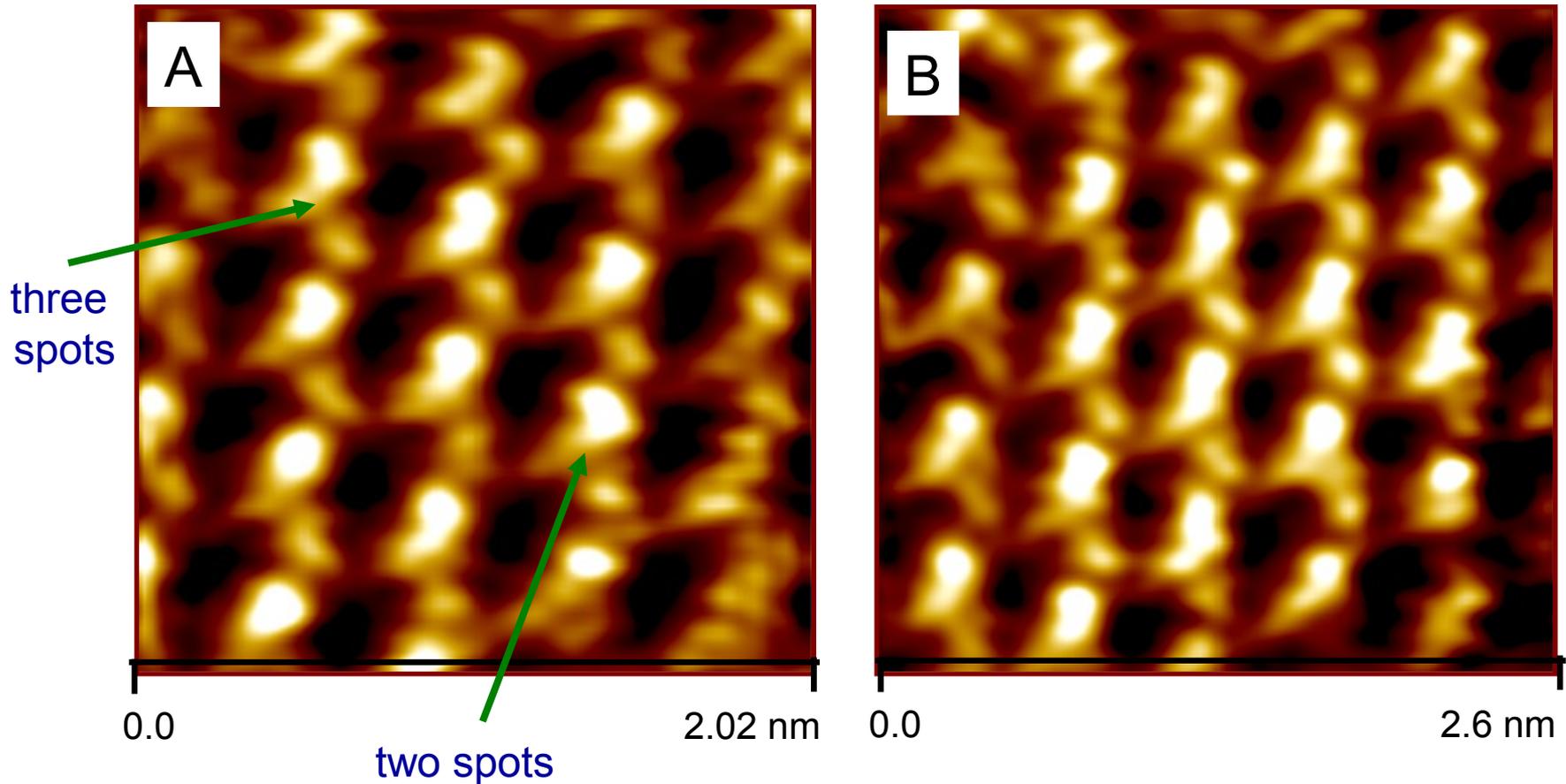
Radical



Zwitter ion

Experimental data:

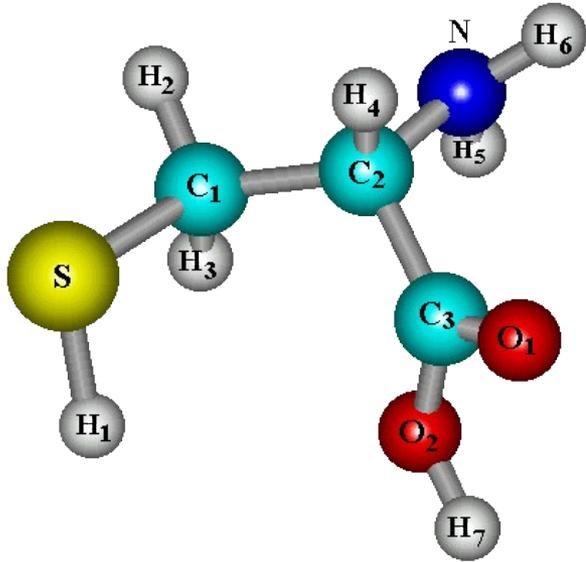
Cysteine adsorption on Au(110) electrode (in situ STM images)



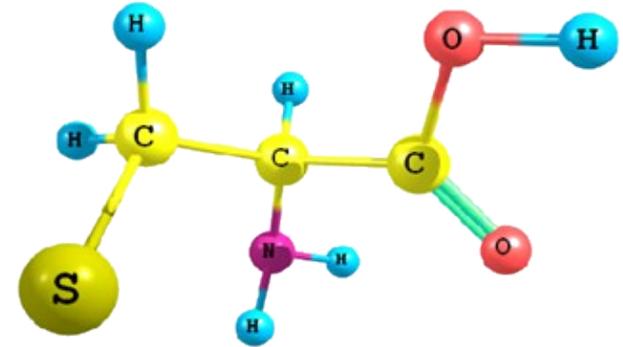
Main features:

- lattice structure
- sub-molecular resolution level

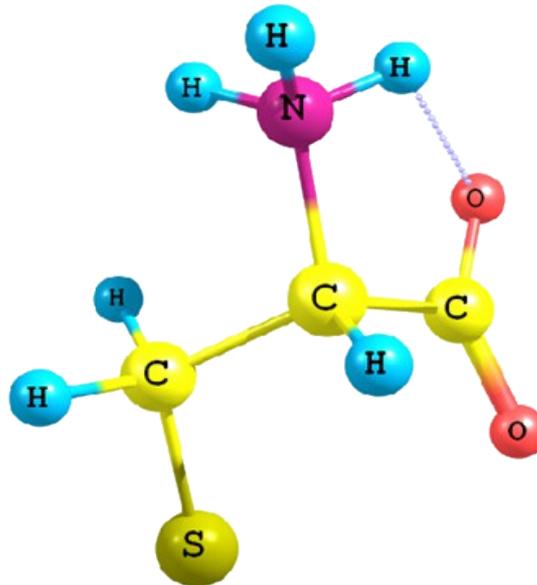
Three different forms of L-cysteine



Molecular form



Radical

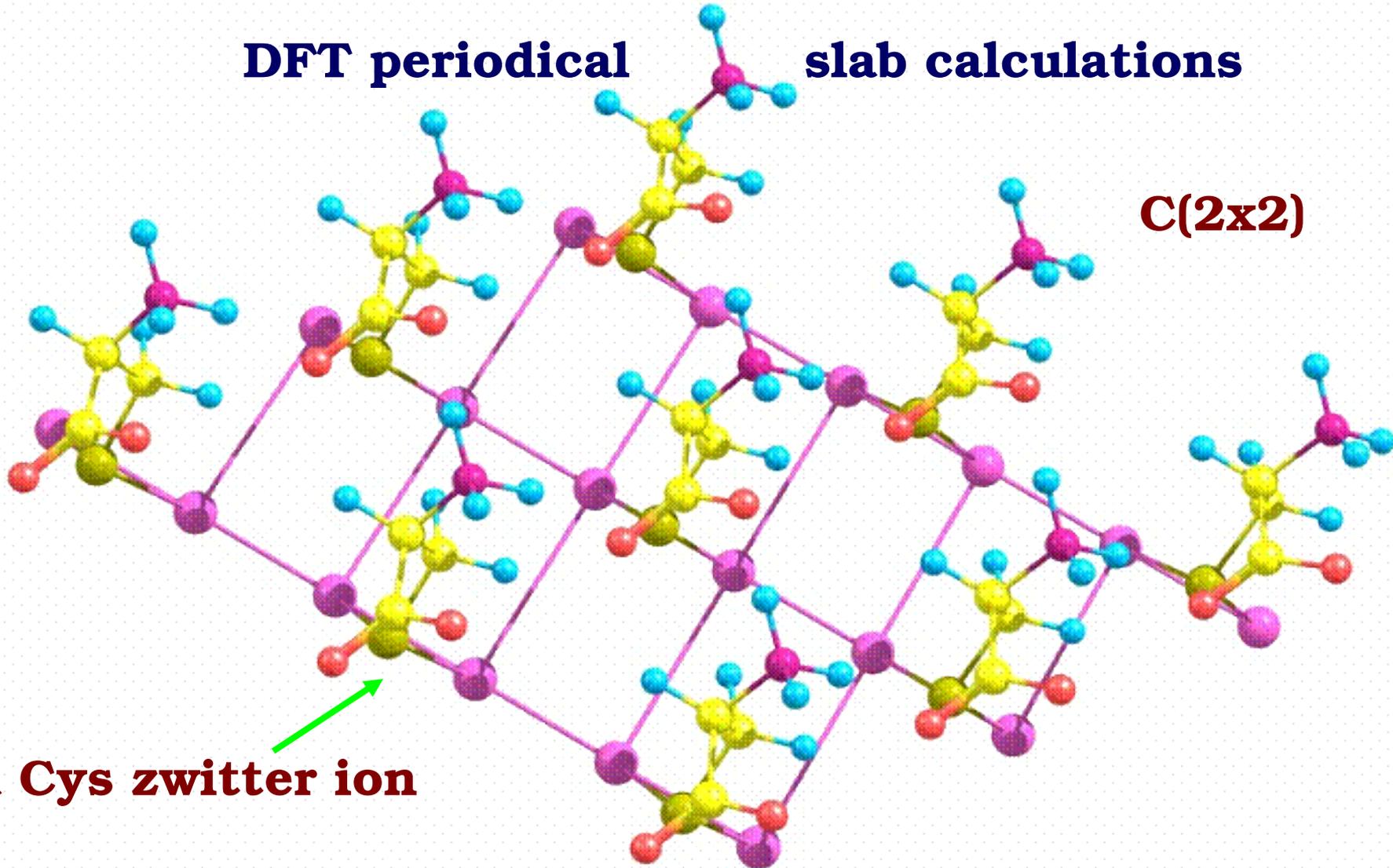


Zwitter ion

DFT periodical

slab calculations

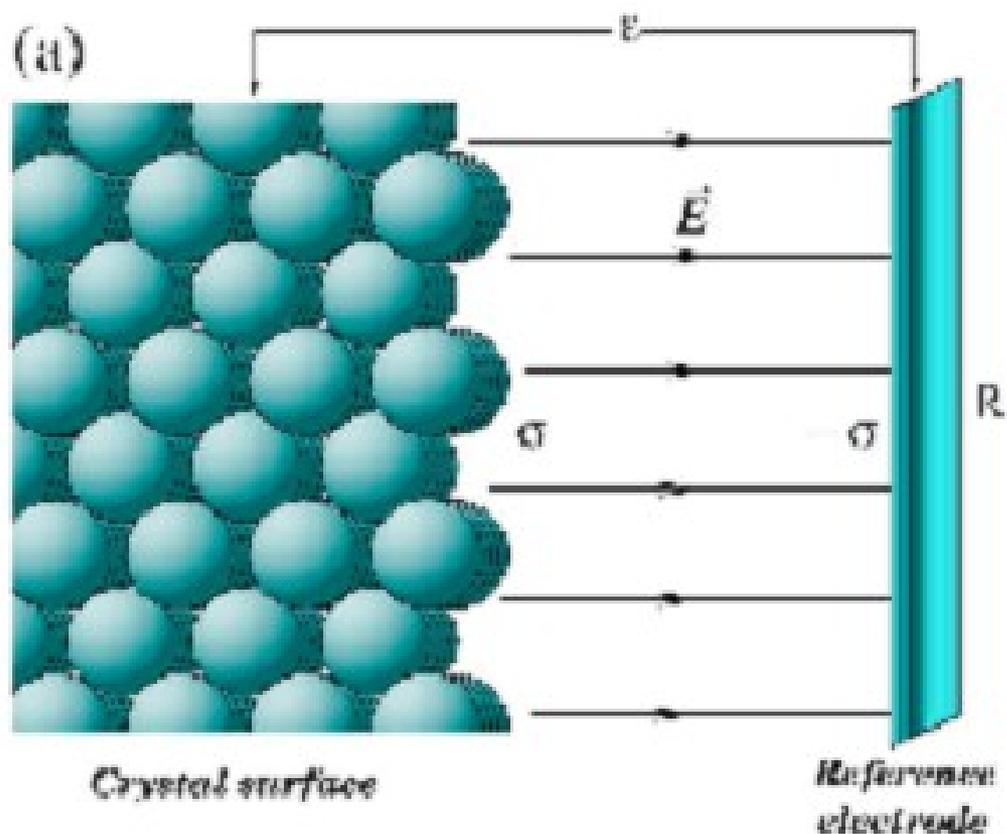
C(2x2)



a Cys zwitterion ion

**The most stable structure of a monolayer
of L-Cys molecules adsorbed on Au(110)**

Reconstruction of charged surfaces: Pt(110) and Au(110)

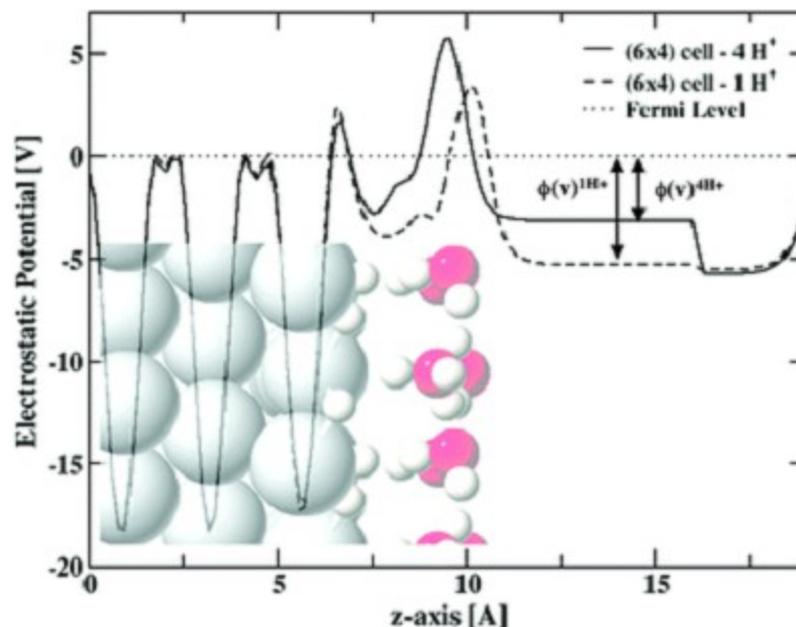
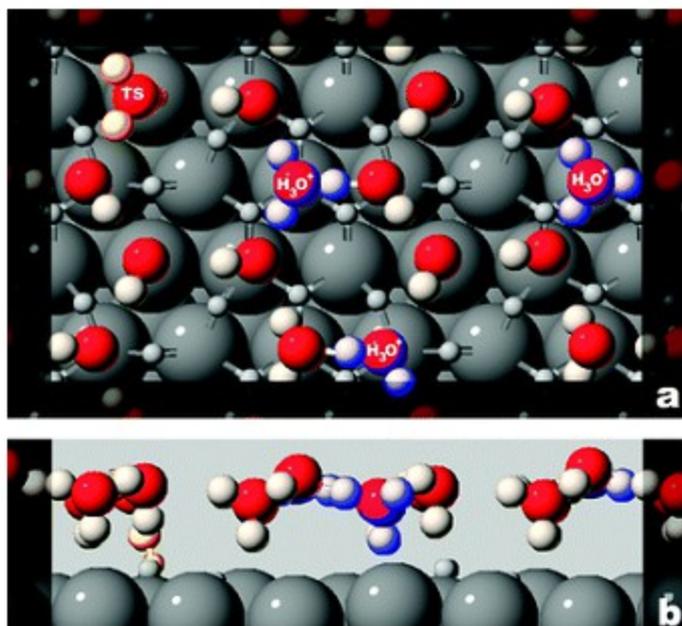


A.Y. Lozovoi and A. Alavi, Phys.Rev. B **245416**, (2003)

Explicit consideration of counter ions

E. Skúlason, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov *et al.*, PCCP **9**, 3241 (2007).

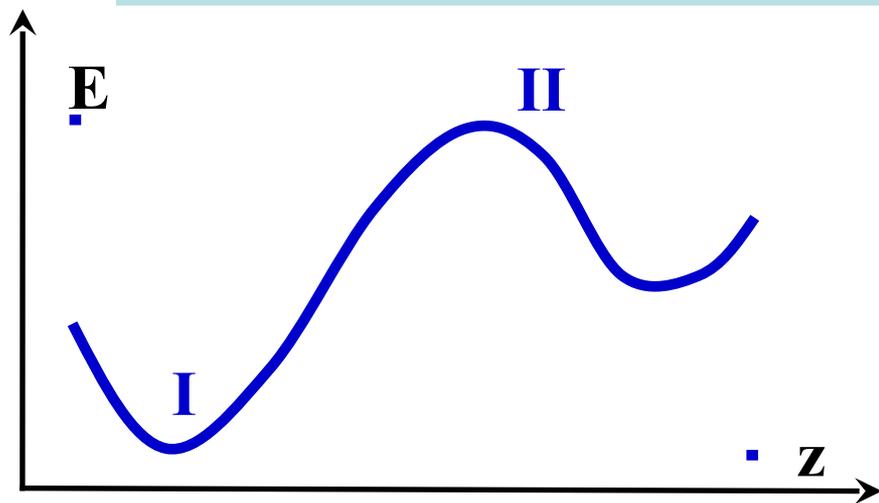
Change of electrode potential by varying the number of protons/electrons in the double layer



Excess H atoms are included in the water layer which results in the formation of solvated protons in the water layer and transfer of electrons to the metal

Problem: only one water bilayer, protons confined to the first water bilayer, electrode potential can vary along reaction paths

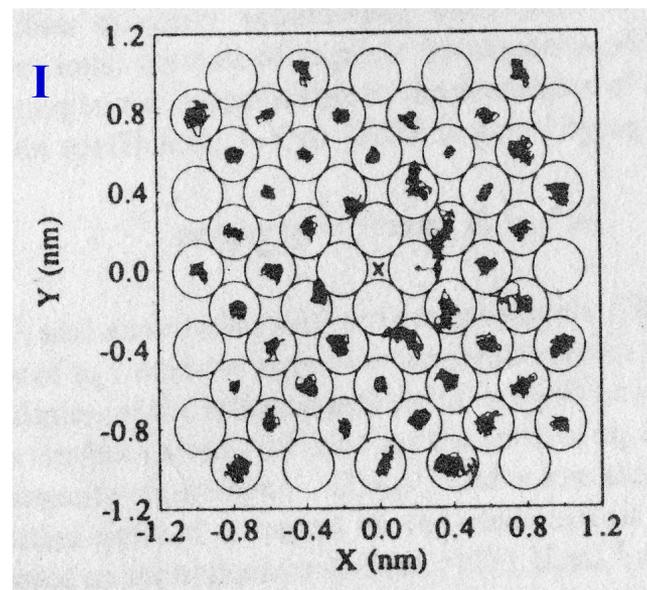
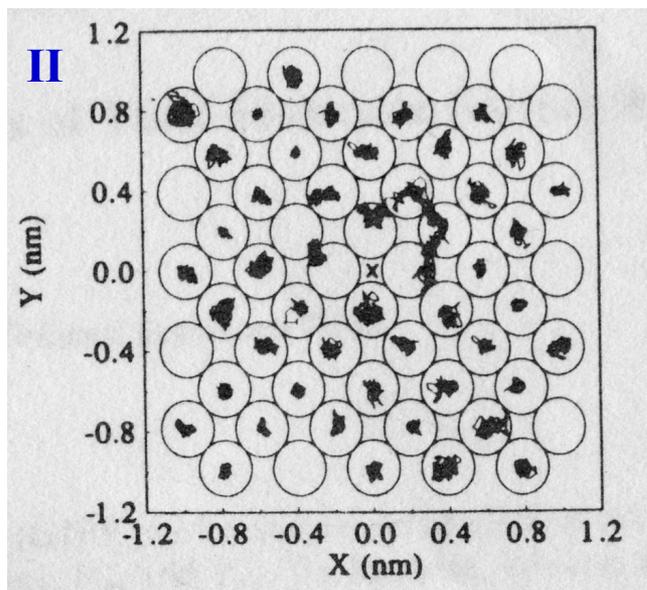
Specific adsorption of ions



Metal/gas



Metal/solvent:



Adsorption of I⁻ from aqueous solution at Pt(111)
(MD simulations; Perera and Berkowitz, 1994)

Рекомендуемая литература:

- 1. Axel Gross “Theoretical Surface Science. A Microscopic Perspective”, Second Edition. Springer, Berlin, 2009.**
- 2. Jorge Kohanoff “Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules. Theory and Computational Methods”. Cambridge University Press, UK, 2006.**