



In this paper we numerically study some features of the charge transfer between ions and the metal surface, due to its atomic structure. Our simulation is based on a three-dimensional implementation of the wave packet propagation method. The simulated system consisted of an Al (110) metal surface and an excited hydrogen atom in the P-state, which does not have spherical symmetry. After solving the "static" problem, it was shown that electron exchange is more efficient when the P-orbital is oriented along the axis perpendicular to the surface, rather than parallel. Also, analysis of the obtained data showed that the atomic population function of time has an exponential decay. The solution of the "dynamic" problem shows that for an excited hydrogen atom moving along the metal surface, the electron exchange does not depend on the orientation of the P-orbital directed parallel or perpendicular to the velocity of the atom.

Постановка задачи

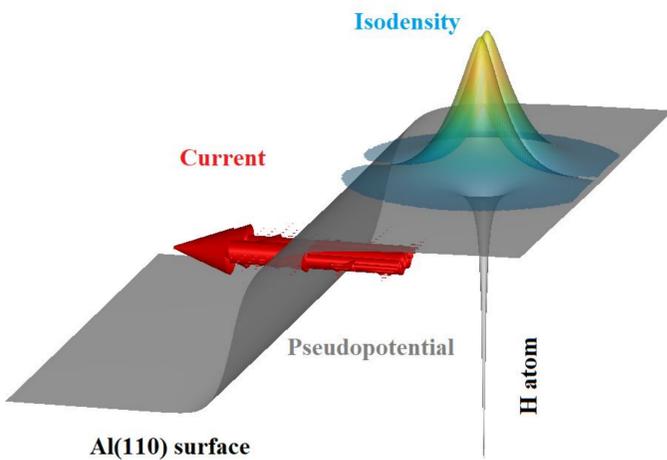


Figure 1: Illustration of the charge transfer between the metal surface and the atomic particle.

Модельная система представляет собой атом H в возбужденном P-состоянии и металлическую поверхность Al(110). На рисунке 1 представлена иллюстрация рассматриваемой системы. Координаты атома X и Y измеряются параллельно поверхности, а координата Z — это расстояние от частицы до металлической поверхности, измеренное вдоль ее нормали

Метод РВП

В данной работе используется трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов, который не опирается на адиабатическое приближение, что позволяет моделировать более сложные системы. Суть метода распространения волновых пакетов заключается в нахождении эволюции волнового пакета туннелирующего электрона $\psi(\mathbf{r}, t)$ путем численного решения нестационарного трехмерного уравнения Шредингера

$$i \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{atom}(\mathbf{r}, t) + V_{surface}(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

Движущаяся атомная частица и неподвижная металлическая поверхность описываются независимыми псевдопотенциалами (V_{atom} и $V_{surface}$ соответственно). Псевдопотенциал металлической поверхности находится с помощью аналитического псевдопотенциала (например, Дженнинга или Чулкова), который находится на основании теории функциональной плотности.

В данной работе для проведения вычислительного эксперимента решается задача Коши для трехмерного нестационарного уравнения Шредингера с нулевыми граничными условиями Дирихле. Дополнительно к граничным условиям был введен искусственный потенциал поглощения, сконцентрированный вблизи границ расчетной сетки. Этот потенциал подавляет небольшие волны, образующиеся при отражении волновой функции от границ расчетной сетки.

Начальная волновая функция задается как волновая функция возбужденного состояния электрона на атоме. Возбужденное состояние электрона, а также собственные состояния электрона определяются путем численного решения стационарного уравнения Шредингера с модельным псевдопотенциалом.

Для удобства была использована атомная система единиц:

$$m_e = \hbar = e = 1$$

Численное решение уравнения Шредингера дает зависимость волновой функции туннелирующего электрона от координат и времени. Проецируя волновую функцию на основное состояние электрона в атоме, получаем автокорреляционную функцию системы.

$$A(t) = \langle \psi_g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2)$$

Квадрат ее модуля дает вероятность нахождения на ионе/атома электрона в основном состоянии (заселенность иона/атома).

Кроме того, важными характеристиками электронного обмена является ширина уровня (Γ) иона или атома. Ширина уровня характеризует эффективность перехода электрона с иона или атома на поверхность, т. е. скорость распада основного состояния, и она обратно пропорциональна времени жизни электрона в основном состоянии.

Ширина уровня находится из приближения:

$$A(t) = \langle \psi_g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \approx \exp(-iEt) \exp(-\Gamma t) \quad (4)$$

Из данного выражения можно сделать вывод, что ширина уровня представляет собой показатель затухания автокорреляционной функции.

Статическая задача

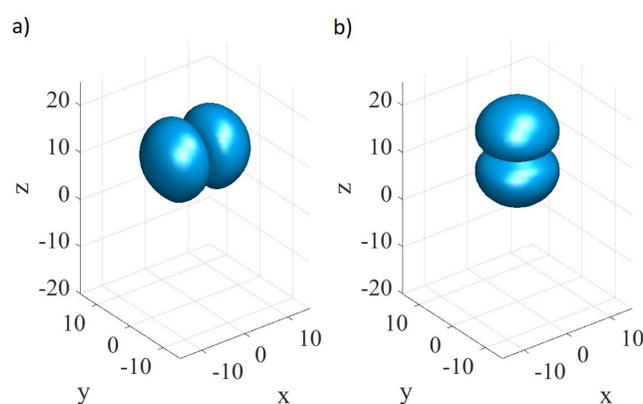


Figure 2: The isodensity pictures of RCT with p-orbital oriented along: a) X axis, b) Z axis.

На Рис.3 изображена зависимость заселенности атома от времени для разных расстояний между H и поверхностью. Мы видим, что электронный обмен более эффективен, если ось P-орбитали направлена перпендикулярно к поверхности (рис. 3b), нежели параллельно (рис. 3a). Это объясняется тем, что распределение электронной плотности локализовано ближе к поверхности при нормальной ориентации атомной орбитали, поэтому меньше потенциальный барьер и туннелирование происходит более эффективно.

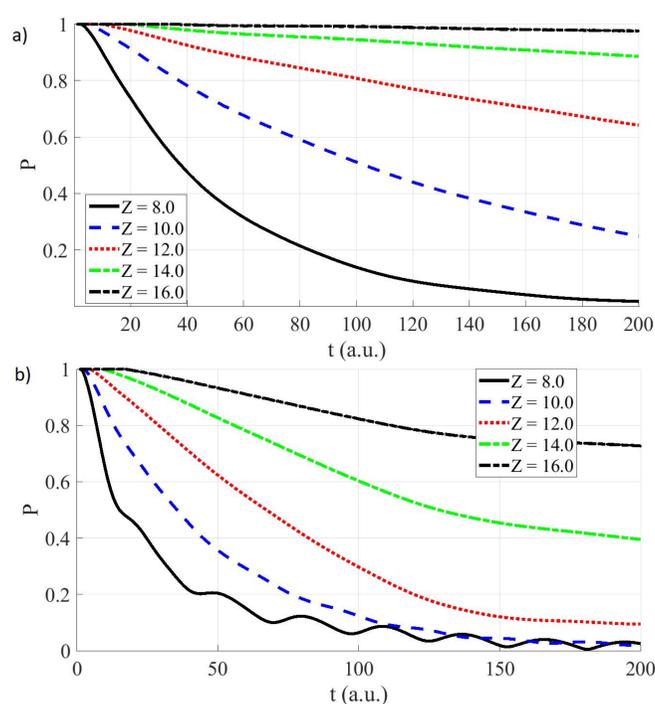


Figure 3: Atom survival probability as a function of time for: a) parallel P-orbital orientation, b) normal P-orbital orientation.

Видны несколько общих закономерностей, справедливых для обеих ориентаций P-орбитали. Во-первых, наблюдается экспоненциальное уменьшение заселенности атома со временем. Во-вторых, крутизна экспоненты увеличивается в зависимости от расстояния между поверхностью и H. Чем ближе атом к поверхности, тем круче график. Также при ориентации PZ (перпендикулярно поверхности) на малых расстояниях (менее 10 а.е.) наблюдаются осцилляции заселенности атома, которые происходят вследствие циклического перехода электрона с атома на поверхность и в обратном направлении.

На рис. 4 показана ширина атомного уровня, характеризующая эффективность электронного обмена, в зависимости от расстояния между атомом и поверхностью. Видно, что ширина атомного уровня уменьшается при увеличении расстояния между атомом и поверхностью, что свидетельствует об уменьшении эффективности обмена с увеличением расстояния. Также видно, что для PZ ориентации орбитали значение ширины атомного уровня выше, чем для PX орбитали, что характеризует более эффективный электронный обмен при нормальной ориентации к поверхности P орбитали, чем при параллельной.

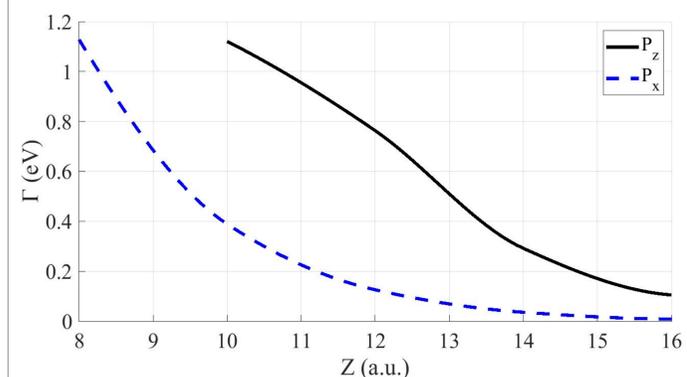


Figure 4: Atomic level width as function of atom-surface distance for different P-orbital orientation.

Динамическая задача

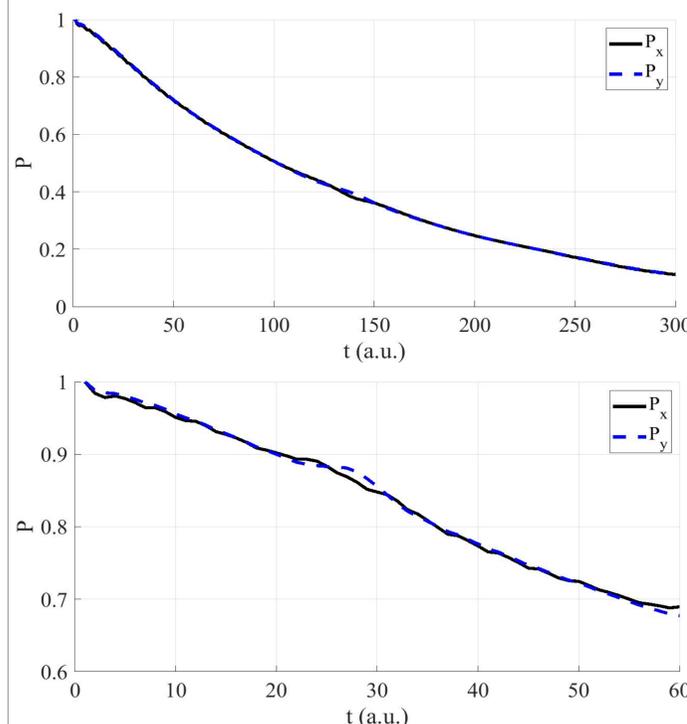


Figure 5: Atom survival probability as a function of time for moving H-. Upper panel: velocity is 0.2 a.u. Lower panel: velocity is 1.0 a.u.

Также мы проанализировали эффективность электронного обмена для атома водорода, движущегося параллельно плоскости поверхности. Из рис. 5 видно, что для движущегося атома нет разницы между направлением движения вдоль поверхности в двух перпендикулярных друг к другу направлениях X и Y. На рис. 6 изображены изоповерхности электронной плотности для движущегося атома водорода с P-орбиталью, ориентированной вдоль осей X и Y.

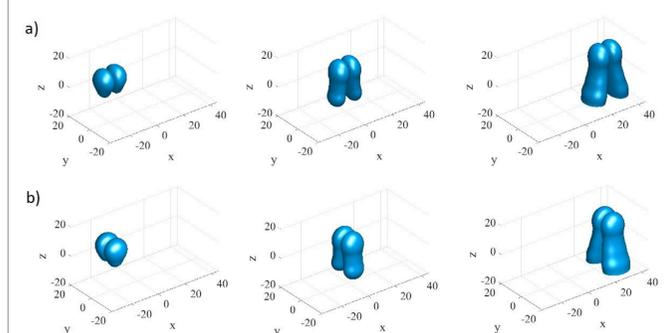


Figure 6: The isodensity pictures of RCT for moving hydrogen atom with p-orbital oriented along: a) X axis, b) Y axis.