

MOLEKYYYLI-KLUSTERI-LASKU- MENETELMÄ PINTAKEMIASSA †

TAPIO T. RANTALA

1. Johdanto

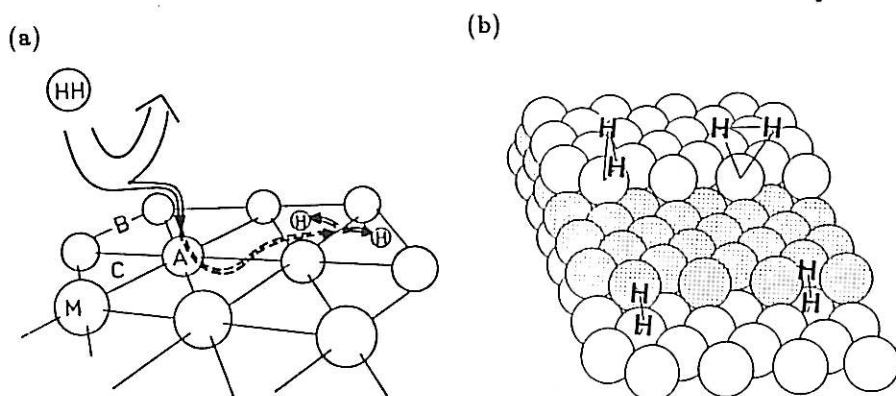
Merkittävä osa kemiallisista reaktioista tapahtuu kiinteiden aineiden pinnoilla tai pintojen läheisyydessä. Näin on erityisesti silloin, kun kiinteässä olomuodossa oleva aine osallistuu reaktioon tai toimii katalyyttinä siinä. Reaktioon osallistuvien atomien ja molekyylien vuorovaikutus pinnan kanssa on kuitenkin niin monitahoinen prosessi, että monet siihen liittyvistä perusasioistakin ovat vielä selittämättä. Sen vuoksi pintailmiöiden tutkimus onkin laajentunut kaiken aikaa sekä kokeellisten että teoreettisten menetelmien kehittyessä [1]. Kokeellisesti pintojen tutkiminen onkin luonnollista, sillä tapahtuvathan kappaleiden väliset vuorovaikutukset juuri pinnoilla. Teoreettiselta tutkimukselta taas pinnan läsnäolo estää usein niin tarpeellisten tutkimuskohteen homogeenisuus ja isotrooppisuus oletusten tekemisen. Toisaalta pinnan läsnäolo antaa tarkasteltavalle kohteelle uuden mielenkiintoisen vapausasteen.

Koska kemialliset reaktiot tapahtuvat atomien tai molekyylien välillä, ovat myös tarkasteltavat pinnat vain muutamien atomikerrosten paksuisia. Pinnasta puhutaan tässä yhteydessä *substraattina*, johon atomi tai molekyyli eli *adsorbaatti* usein ensin tarttuu *fysisorption* tai *kemisorption* avulla. Fysisorptiossa adsorbaatin ja substraatin välillä vaikuttaa heikko van der Waals-tyyppinen *attraktio* eli vetovoima, kun taas kemisorptiossa muodostuu adsorbaatin ja substraatin atomien välille lujempi kemiallinen sidos ja adsorbaatin etäisyys pinnasta on lyhyempi.

Pintareaktio koostuu useasta askeleesta, joista yhden tai useamman reaktioon osallistuvan molekyylin adsorptio pinnalle on niistä ensimmäinen. Molekyylin adsorptio voi olla *assosiatiivinen* eli molekyyläärinen, tai *dissosiatiivinen* eli molekyylin hajottava. Adsorbaatti voi myös liikkua eli diffundoitua pinnalla ennen dissosiaatiota tai toisen reaktioon osallistuvan komponentin kohtaamista. Viimeisenä askeleena pintareaktiossa mahdollisten uusien sidosten muodostumisen jälkeen on tavallisesti reaktiotuotteen *desorptio* eli irtoaminen pinnalta. Eräitä pintareaktioihin liittyviä käsitteitä on havainnollistettu kuvassa 1.

†perustuu Fysiikan päivillä 1988 pidettyyn kutsuttuun esitelämään

Tällaisiin pinnalla tapahtuviin reaktioihin liittyy monia kysymyksiä, joihin vastaaminen vaatii syvällistä tietoa kaikkien tapahtumaketjuun osallistuvien komponenttien välisistä vuorovaikutuksista. Tämä ”syvällinen” tieto sisältyy pohjimmiltaan systeemin elektronirakenteeseen eli siihen, millaisia voimia atomien välille sidoksia muodostavat elektronit aiheuttavat reaktion eri vaiheissa. Elektronirakenteen tunteminen onkin avain reaktiomekanismien ymmärtämiselle. Tässä mittakaavassa teoreettinen lähestymistapa nojautuu kvanttifysiikan menetelmiin ja vakiintunut nimitys tällaiselle atomitaso kemialle onkin *kvanttikemia*. Tämän kirjoituksen tarkoituksena on esitellä eräs tällainen kvanttikemian menetelmä ja sen sovellutuksia pintareaktioiden mekanismien tutkimuksessa. Ensin on kuitenkin syytä esitellä vielä muutamia käsitteitä, joiden avulla elektronirakenteeseen sisältyvä tieto tavallisesti kuvataan.



Kuva 1. Klusterimalleja vetymolekyylin mahdolliselle (a) dissosiaatiolle ja (b) molekulaariselle adsorptiolle.

Tarkasteltavan systeemin kokonaisenergia komponenttien koordinaattien eli geometrian funktiona muodostaa moniulotteisen nk. *potentiaalienergia(hyper)pinnan* (potential energy (hyper)surface, PES). Paikalliset minimiit tällaisella pinnalla kuvaavat (hetkellisiä) tasapainogeometrioita ja niitä yhdistävät solat ja laaksot reaktion etenemisteitä (reaction path). Vallit etenemistiellä kuvaavat taas aktivaatiopotentiaaleja ja tarvittavia aktivaatioenergioita. Käyttökelpoisia ovat myös sellaiset ”yksi-elektronikäsitteet” kuten miehittetyt ja miehittämättömät *orbitaalit*, ja sidokset eli sidosorbitaalit. Orbitaalien käyttäytymisellä reaktion edetessä voidaan konkreettisesti kuvata sidosten katkeamiset ja muodostumiset, sekä elektronisten viritysten osuus reaktion energetiikassa.

Erilaiset energiansiirto- ja vaihtoprosessit muodostavat käsitteet, joilla

energian vapausasteiden väliset vuorovaikutukset eli energetiikka kuvataan. Reaktion etenemiseen potentiaalienergiapinnalla vaikuttavat energian varastoitumiset ja siirtymiset erilaisten rotaatio-, vibraatio-, ja elektronisten vapausasteiden sekä substraatin virityksien välillä. Äärettömän (suuren) substraatin vastaanottaman energian voidaan joskus katsoa hävinneen (*dissipatio*) reaktion kannalta, mikä voi olla jopa oleellista esim. adsorptiossa. Toisaalta substraatti voi myös tuoda esim. termistä energiaa pinnalla tapahtuvaan reaktioon, mitä puolestaan tarvitaan usein desorptiossa.

Elektronirakenteiden ratkaisemiseksi yleensä ja pintailmiöihin liittyviin ongelmiin erityisesti on olemassa useita erityyppisiä menetelmiä. Yksinkertaisimmat lähestymistavat voivat perustua tarkasteltavan systeemin tunnettujen komponenttien, esim. vapaiden atomien, superpositioon ja häiriölaskuun, tai vaikkapa vain molekyyliграфияan. Perusteellinen lähestymistapa nojautuu kuitenkin elektronisysteemin Schrödingerin aaltoyhtälön ratkaisuun ja yhtälöön sisällytettyihin perusvuorovaikutuksiin. Tällöin puhutaan *ab initio* tai "first principles" menetelmästä. Johtuen pintarakenteiden alhaisesta symmetriasta ja elektronien suuresta lukumäärästä vain muutamankin atomin muodostamassa systeemissä joudutaan aaltoyhtälön ratkaisemiseksi kuitenkin tekemään useitakin approksimaatioita.

Pintarakenteiden *ab initio* elektronirakennelaskumenetelmiä voidaan luokitella monin eri perustein. Tavallisimpia ovat geometrinen rakenne, jossa kyseeseen tulevat äärellisen lukumäärän atomeja muodostama *klusteri* eli rypäs (myös rypäle, kertymä tai parvi) tai ääretön jaksollinen ohutkalvo tai kerros (slab, layer). Toinen jakoperuste on elektroni-elektronivuorovaikutuksen käsittelytapa, jossa tavallisin jako tehdään (Multikonfiguraatio-)Hartree-Fock- ja tiheysfunktionaalimenetelmän välillä. Lisäksi eroina eri lähestymistavoissa voivat olla vielä kantafunktiot ja erilaiset yksityiskohdat numeerisissa ratkaisumenetelmissä.

2. LCAO-klusterimenetelmä

Elektronirakenteen laskemiseksi tarkasteltava kohde, tai jos se on hyvin suuri, niin oleellinen osa sitä, voidaan rakentaa atomi atomilta niin realistiseksi kuin halutaan, kuten kuvassa 1 on esitetty. Realistisella tässä tarkoitetaan sitä, että tällä tavoin atomeista kootun klusterin geometrinen rakenne on sama kuin atomien keskinäinen sijainti tutkittavassa reaktiossa tai sen jossakin välitilassa. Toinen asia kokonaan on sitten se, tunnetaanko tutkittava reaktio niin hyvin, että sitä kuvaava klusteri voidaan varmuudella rakentaa. Klusteri nimitystä käytetään siis yleensä atomien muodostamasta ryppäästä, ja molekyylistä on kyse silloin kun

klusterin atomit ovat "hakeutuneet paikoilleen" esim. kokonaisenergian minimoiden.

Kun atomit (tai oikeastaan niiden ytimet) on sijoitettu kiinteästi paikoilleen, muodostavat ne ympäristön, jossa elektronit voivat "liikkua" orbitaaleillaan eli radoillaan. Elektronipilven, jossa on N elektronia, stationääristä tilaa k esittää aaltofunktio $\Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, joka voidaan ratkaista elektronien Schrödingerin aaltoyhtälöstä

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_k \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1)$$

missä E_k on tämän tilan kokonaisenergia ja Hamiltonin operaattori

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i,\nu}^{N,M} \frac{-Z_\nu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\nu|} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

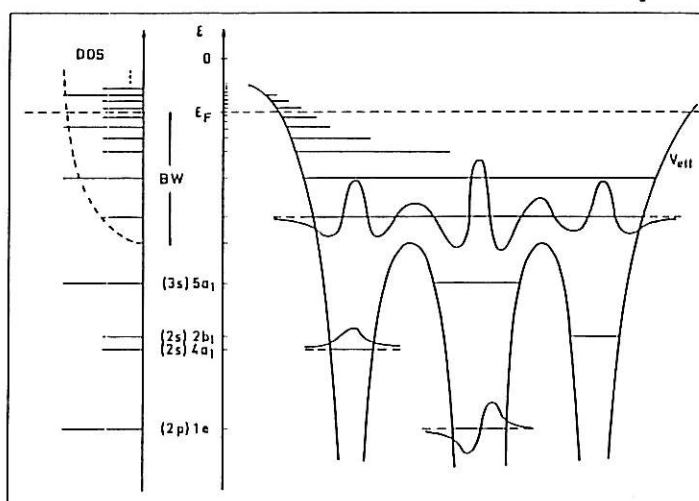
kun elektronien spiniä ei kirjoiteta eksplisiittisesti näkyviin. Tässä atomeja on M kappaletta, ja Z_ν ja $\mathbf{R}_\nu$ ovat niiden ytimien varaukset ja paikkakoordinaatit, ja $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ on elektronien i ja j välinen etäisyys. Operaattorissa (2) termit edustavat elektronien kineettistä energiaa, elektronien ja ytimien sähköstaattista vuorovaikutusta ja elektronien keskinäistä vuorovaikutusta, mainitussa järjestyksessä. Yksiköiksi on valittu nk. atomiyksiköt: alkeisvaraus, elektronin massa, normitettu Planckin vakio $\hbar$, Bohrin vetyatomin radan säde ja $4\pi\epsilon_0$.

Aaltoyhtälön ratkaisemista vaikeuttaa erityisesti Hamiltonin operaattorin kolmas termi $\sum_{i<j} 1/r_{ij}$ ja elektronien suuren lukumäärän vuoksi syntyvä monen kappaleen ongelma (many-body problem). Lisäksi elektronien fermioni-luonteen vuoksi tämä termi käsittää myös Paulin kielto-säännön ortogonaalisuusrepulsion. Suurten elektronijoukkojen tapauksessa näiden vuorovaikutusten luonnollisin tarkastelutapa perustuu tiheysfunktionaaliformalismiin, jossa elektronien keskinäiset vuorovaikutukset ilmaistaan elektronitiheyden funktionaalina [2]. Käyttökelpoinen menetelmä laskujen suorittamiseksi on paikallisen tiheyden approksimaatio (local-density approximation, LDA), jossa näitä vuorovaikutuksia arvioidaan kunkin elektronin kohdalla paikallisen elektronitiheyden mukaan. Tällöin jo myös monen kappaleen ongelma tulee osittain ratkaistuksi ja voidaan kirjoittaa yksittäisten elektronien i aaltoyhtälöt

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3)$$

missä $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ sisältää kaikki yksittäisen elektronin kokemat vuorovaikutukset potentiaalin muodossa ja ϵ_i on elektroniaallon $\psi_i(\mathbf{r})$ ominaisenergia.

Koko elektronijoukon aaltofunktio ja varaustiheys voidaan nyt kirjoittaa miehittyjen tilojen yksi-elektroniaaltofunktioiden avulla, ja myös kyseisen miehityksen eli tilan kokonaisenergia saadaan lasketuksi. On kuitenkin huomattava, että aaltoyhtälön ratkaisut yleensä sisältyvät implisiittisesti jo ratkaistavaan yhtälöön, kuten tässä esim. elektronit itse luovat osan potentiaalista v_{eff} , jossa ne "liikkuvat". Tämä on eräs heijastuma monen kappaleen ongelmasta ja se ratkaistaan yleensä *itseytyvällä* (self-consistent) *iteraatiomenetelmällä*. Yleisen aaltoyhtälön ratkaisu on siis likimääräisesti, mutta yleensä suhteellisen tarkasti löydettävissä ratkaisemalla yksi-elektroni yhtälöt (3) kaikille miehitytyille elektronitiloille. Aaltoyhtälön (3) ratkaiseminenkin voidaan tehdä usealla eri menetelmällä riippuen tarkasteltavan kohteen ominaisuuksista ja esim. käytettävissä olevasta numeerisesta laskentakapasiteetista. Kaavamainen esitys pienen molekyylin tai klusterin elektronirakenteesta on kuvassa 2.



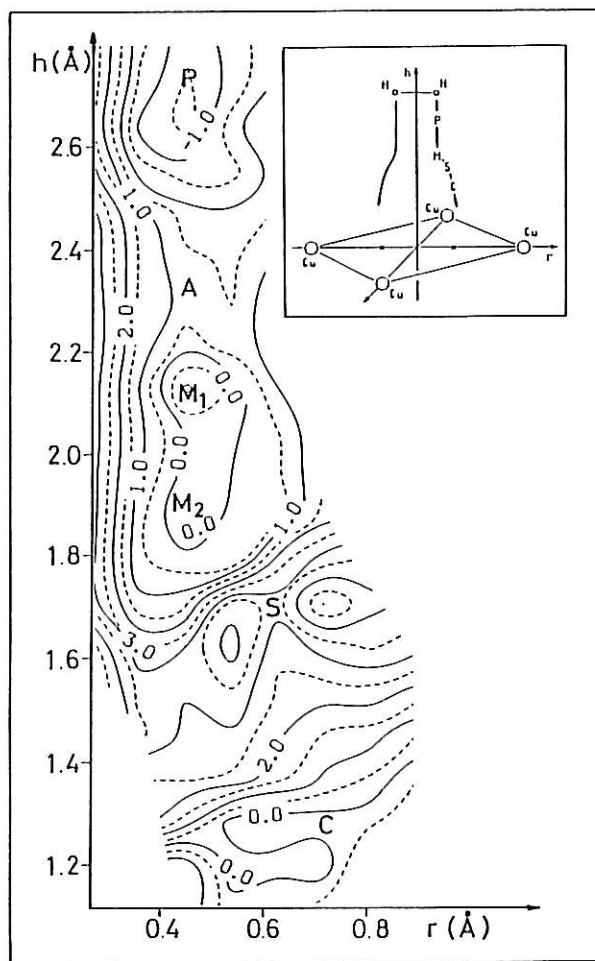
Kuva 2. Kaaviokuva klusterin elektronirakenteesta [3]. Merkittyinä ovat elektronien kokema potentiaali, yksi-elektronitasot ja fermienergia. Lisäksi merkittyinä ovat johtavuuskaistan leveys (BW) ja tilatiheys (DOS), joilla on merkitystä lähinnä silloin kun klusteri kuvaa metallia.

Molekyylin tai klusterin yksi-elektroniaaltofunktiot voidaan luonnollisella tavalla kirjoittaa lineaarisena kombinaationa atomaarisita orbitaaleista χ_j^a (linear combination of atomic orbitals, LCAO)

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \chi_j^a(\mathbf{r}), \quad (4)$$

jolloin koko ongelman ratkaiseminen palautuu kertoimien c_{ij} etsimiseen. Se taas on pelkästään numeerinen ongelma, jonka tarkasteluun tässä ei puututa. LCAO-menetelmän etuna ovat sen luonnolliset kantafunktiot

χ_j^a , jotka valintansa mukaisesti ovat sopivia kuvaamaan atomien, molekyylien ja klustereiden elektronitiloja. Sen vuoksi pienikin kantajoukko on usein riittävä ja lisäksi kertoimet c_{ij} antavat havainnollisen kuvan siitä kuinka atomien elektronitilat *hybridisoituvat* eli sekoittuvat koko systeemin elektronitiloiksi. LCAO-klusterimenetelmän tarkempi kuvaus löytyy mm. viitteestä 3.



Kuva 3. Potentiaalienergiapinta vetymolekyylin dissosiaatioreaktiolle kuparipinnalla ja sitä kuvaavan klusterin geometria [4].

3. Adiabaattinen potentiaalienergiapinta

Seuraavassa tarkastellaan potentiaalienergiapintaa (PES) ja sen antamaa informaatiota yksinkertaisen malliesimerkin avulla. Tarkasteltavana reaktiona (tai reaktioaskeleena) on vetymolekyylin H_2 dissosiaatio kuparipinnalla. Kyseisen tutkimuksen tarkoituksena laajemmin on etsiä syitä vedyn erilaiseen dissosioitumiskäyttäytymiseen eri metallipinnoilla

[4].

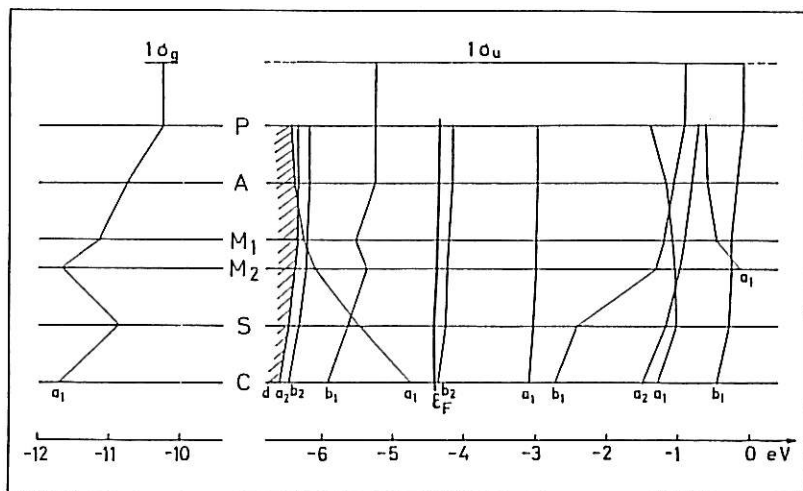
Kuvassa 3 on dissosiaatioreaktioon liittyvä PES ja lisäksi sitä vastaava klusterin geometrinen rakenne, jota laskuissa on käytetty. Tarkasteltavana on siis kuparin nk. (111)-pinta, jossa ylimmän kerroksen kupariatomit ovat pinnan muodostavien tasasivuisten kolmioiden kärjissä. Vetymolekyyli tulee pinnalle ja sen liikettä on rajoitettu siten, että se lähestyy pintaa vaakasuorassa asennossa ja symmetrisesti keskellä valitun koordinaatiston eräässä tasossa. Muuttuviksi parametreiksi jäävät siten molekyylin etäisyys pinnasta h ja sidospituus d tai sen puolikas r , joka kuvassa on vetyatomin etäisyys pystyakselistista. Kun muuttujia on vain kaksi, on PES tavallinen kaksiulotteinen pinta, joka on todellisen useampiulotteisen hyperpinnan eräs projektio. Vaikka muiden geometrysten parametrien, kaksi molekyylin asentoa kuvaavaa kulmaa ja kaksi horisontaalista koordinaattia, vaikutus jääkin ottamatta huomioon, on dissosiaation tarkastelu kuitenkin likimain oikea, koska kovin paljon muulla tavoin pinnan kohtaava vetymolekyyli tuskin dissosioituisi lainkaan.

Adiabaattisen potentiaalienergiapinnan konstruointi tapahtuu nyt muuttamalla klusterin geometriaa parametrien h ja r avulla pienin askelin ja ratkaisemalla aaltoyhtälö (1) elektronien perustilalle kullakin geometrialla. Ratkaisuna saatavat systeemin kokonaisenergiat $E_0(r, h)$ sijaitsevat nyt pinnalla, jossa E_0 on vertikaali- sekä r ja h horisontaalikoordinaatteja. Vetymolekyyliä ja kuparipintaa kuvaavan klusterin perustilan kokonaisenergia on laskettu yli sadalla eri geometrialla ja siten saadun pinnan korkeuskäyriä eli tasapotentiaalikäyriä kuva 3 itseasiassa esittää.

Adiabaattisen potentiaalienergiapinnan korkeuskäyrästä voidaan nyt lukea useita reaktioon liittyviä asioita, mm. reaktion kulkureitti (mikäli elektronisia virityksiä ei tapahdu). Molekyylin fysisorptiominimi (P) on 2.7 Å etäisyydellä pinnasta ja molekulaarinen kemisorptiominimi (M) noin 2 Å etäisyydellä. Fysi- ja kemisorption välillä on potentiaalivalli (A), jonka ylittämiseen molekyyli tarvitsee aktivaatioenergian, joka voi tulla mukana vaikkapa molekyylin kineettisen energian muodossa molekyylin törmätessä kuparipintaan. Edelleen molekulaarisesta kemisorptiosta voi dissosiaatio tapahtua atomaarista ja molekulaarista aluetta rajoittavan "sauman" ja vallin yli solaa (S) pitkin, jos tähän tarvittava aktivaatioenergia on käytettävissä. Dissosioituneen molekyylin adsorboitunutta atomia kuparipinnalla kuvaa alue (C), joka sijaitsee kolmen kupariatomin muodostaman kolmion yläpuolella. Kokonaisuutena nähdään, että vetymolekyylin dissosioituminen kuparipinnalla vaatii energiaa eli reaktio on endoterminen.

4. Elektronitasot ja sidokset

Molekyylin tai klusterin *yksi-elektronikuva* tarkoittaa koko systeemin tilaa kuvattuna yksittäisten elektronien tai tilojen miehitysluvuilla, orbitaalienergioilla, aaltofunktioilla ja näistä johdetuilla käsitteillä, viritystiloilla, sidoksilla, jne. Perustilassa systeemin yksi-elektronitilat on miehitetty alimmasta ylöspäin energia-asteikolla niin korkealle kuin elektroneja riittää. Ylimmästä miehitetystä orbitaalista käytetään lyhennettä HOMO (highest occupied molecular orbital) ja alimmasta miehittämättömästä taas vastaavasti LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), joka sijaitsee seuraavana ylöspäin energia-asteikolla. Niiden välissä energia-asteikolla on siis paikka joka jakaa miehitetyn ja miehittämättömän alueen. Tätä energiaa kutsutaan fermienergiaksi ja paikkaa energia-asteikolla fermitasoksi, jota merkitään ϵ_F .



Kuva 4. Yksi-elektronitasojen kehitys kuvan 3 esittämässä vetymolekyylin dissosiaatiossa kuparipinnalla [4].

Sitova (bonding) orbitaali pyrkii muodostamaan atomien välille sidoksen varausjakautumallaan atomien välissä. *Ei-sitova* (non-bonding) ei osallistu atomien väliseen vuorovaikutukseen ja *hajottava* (antibonding) orbitaali miehitettyinä saa aikaan repulsion atomien välille. Sidoksen syntyessä tai sidospituuden lyhentyessä sitovan orbitaalin energia pienenee, eli se tavallaan stabiloituu. Sidospituuden kasvaessa taas sitovan orbitaalin energia kasvaa, kunnes se lopulta tulee miehittämättömäksi ja sidos katkeaa. Hajottavat orbitaalit käyttäytyvät likimain päinvastoin.

Palataan nyt tarkastelemaan edellisessä kappaleessa esillä ollutta vetymolekyylin dissosiaatiota kuparipinnalla. Kyseisen systeemin yksi-elektronienergiat ja niiden kehitys dissosiaation tapahtuessa on esitetty kuvassa 4. Yksi-elektronitasoille sopii kaksi elektronia kullekin. Taso $1\sigma_g$ on vetymolekyylin miehitetty sitova orbitaali, symmetria a_1 , ja $1\sigma_u$ on taas hajottava ja alunperin miehittämätön molekyylin orbitaali. Taso $1\sigma_u$ hybridisoituu sellaisten metallipinnan elektronitasojen kanssa, joilla on sama symmetria b_1 , ja alkaa siirtyä alas päin energiassa saaden miehitystä molekyylin ja metallipinnan vuorovaikutuksen vuoksi. Hajottavan orbitaalin miehittyminen ja stabiloituminen rikkoo sitten lopulta molekyylin sidoksen, mistä seurauksena on dissosiaatio.

Syy dissosiaation suureen aktivaatioenergiaan eli korkeaan valliin (S) on löydettävissä kuvasta 4. Eräs a_1 -taso nousee voimakkaasti kohti fermitasoa luovuttaen sen vuoksi pois miehitystään. Tämän tason muodostavat sellaiset kuparin s -elektronit, jotka joutuvat väistymään vetymolekyylin $1\sigma_g$ -tason tieltä Paulin ortogonaalisuusrepulsion vuoksi, koska näillä tasoilla on keskenään sama symmetria. Kyseisen a_1 -tason siirtymisen vaatima energia aiheuttaa siten vallin (S).

Vetymolekyylin sitova $1\sigma_g$ -taso näyttäisi stabiloituvan välillä (S) $\rightarrow$ (C). Tästä ei kuitenkaan ole kyse, vaan vähitellen sauman (S) jälkeen $1\sigma_g$ lakkaa olemasta ja vetyatomien alkuperäiset $1s$ -tasot hybridisoituvat uudella tavalla, nyt metallin s elektronien kanssa, muodostaen atomaarisen kemisorptiosidoksen ja siten stabiloituen.

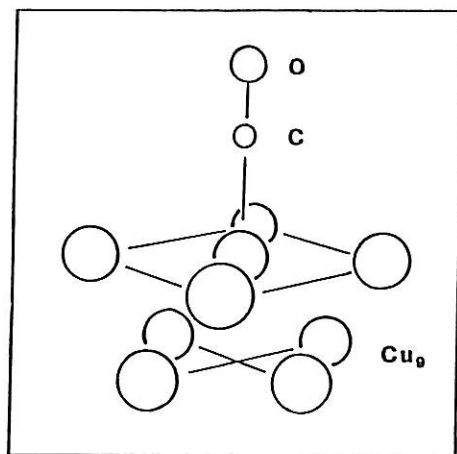
On mielenkiintoista verrata edellä kuvattua vetymolekyylin dissosiaatiota kuparipinnalla vastaavaan dissosiaatioreaktioon nikkelipinnalla. Tiedetään, että nikkeli toimii katalyyttinä vedyn dissosiaatiossa kun taas kupari ei. Kuparin pinnallahan aktivaatioenergiat olivat suuria kuten edellä todettiin. Nikkelimetalli eroaa kuparista siinä, että kun kuparin d elektronitasot ovat täyteen miehitetty, niin transitiometallina nikkelillä on tyhjiä d -tasoja. Tämä tarkoittaa sitä, että fermitaso on sellaisessa kohdassa, jossa tasojen tiheys, nk. *tilatiheys*, on suuri ja elektronien uudelleen järjestäytyminen on helppoa ulkoisen häiriön, esim. adsorbaatin, vuoksi.

Vetymolekyylin dissosiaatiossa erityisesti se a_1 taso, joka Paulin ortogonaalisuusrepulsion vuoksi nousi energia-asteikolla fermitasolle tyhjentyäkseen siellä, ja joka siten aiheutti korkean vallin (S) ja suuren dissosiaation aktivaatioenergian kuparipinnalla, käyttäytyy toisin nikkelin tapauksessa. Kyseinen a_1 -taso, tai sitä vastaava metallin s -elektroni, muttuukin d -elektroniksi ja miehittää nikkelin tyhjän d -tason aiheuttamatta samalla tavalla suurta aktivaatioenergiaa dissosiaatiolle nikkelipinnalla.

5. Dissipatiivisista ilmiöistä

Lopuksi tarkastellaan vielä adsorbaatin liikkeessa sen liike-energian ”kulumista” kitkan tavoin substraatin virityksiksi. On ehkä syytä huomata, että energian siirtoa voi tapahtua myös adsorbaatin sisäisten vapausasteiden välillä, sekä substraatin *fononien* eli pinnan atomien lämpövirähtelyjen avulla adsorbaatin ja substraatin välillä molempiin suuntiin. Tässä tarkastellaan kuitenkin erään malliesimerkin avulla tilannetta, jossa adsorbaatin liike virittää substraattiin nk. *elektroni-aukkopareja* (electron-hole pairs), mikä onkin fononeja tärkeämpi energiansiirtoprosessi reaktiivisen adsorbaatin tapauksessa.

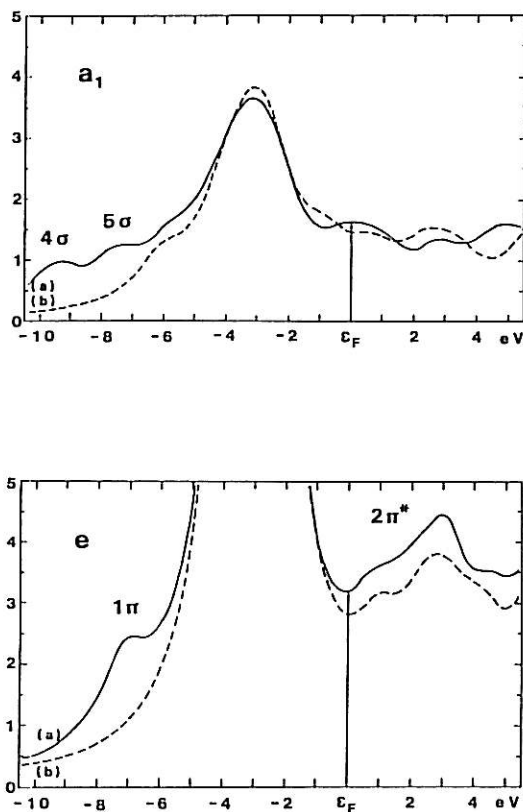
Tarkastellaan kuparin (100)-pinnalle adsorboitunutta hiilimonoksidimolekyyliä CO (eli ”häkämolekyyliä”) ja sen vibraatioliikkeen vaimenemista elektroni-aukkoparien virittymisten vuoksi. Kokeellisesti tiedetään, että vapaan CO molekyylin vibraatiovirityksen elinaika on suuruusluokkaa 0.03 s, kun taas kuparipinnalle adsorboituneen CO molekyylin vastaava vibraatiovirityksen elinaika on vain $1.3 \cdot 10^{-12}$ s. Vaimennus eli vibraatioenergian dissipaatio on siis todella tehokas. Klusterimalli CO molekyylin adsorptiogeomeriasta on esitetty kuvassa 5, josta nähdään, että molekyyli ”istuu” kohtisuorassa asennossa pintaa vastaan siten, että se on tarttunut hiiliatomistaan yhteen kupariatomiin (top site).



Kuva 5. Hiilimonoksidimolekyyli (CO) kuparipinnalla, klusterimalli CO/Cu₉(100) [5].

Kuvan 5 klusterille lasketusta yksi-elektronirakenteesta vibraatioliikkeen kannalta oleelliset osat, tasot joiden symmetria on a_1 tai e , on esitetty kuvassa 6. Yksittäiset tasot on ”levennetty” sopivasti, jolloin saa-

daan jatkuva tilatiheysprofili. Tämä vastaa kokeellista tilannetta, jossa klusteria paljon suuremmissa systeemeissä elektronien energiatasoja on vierivieressä, hyvin tiheässä, vain tiheyden vaihdellessa tilatiheyskäyrän mukaisesti. Kuvaan on piirretty sekä adsorbaatti-substraattiklusterin että pelkän substraattiklusterin tilatiheydet, jolloin adsorbaatin indusoima ja sen itsensä aiheuttama rakenne erottuvat selvästi.



Kuva 6. Symmetrioiden a_1 ja e tilatiheysprofiilit kuvan 5 klusterille CO/Cu₉ ((a) yhtenäinen viiva) ja klusterille Cu₉ ilman adsorbaattia ((b) katkoviiva). Molekyyliorbitaaleista hybridisoituneet rakenteet on merkitty kuvaan [3].

Molekyylin sisäisen sidoksen muodostavat sen atomien $2p$ -tasoista johdetut lähinnä 5σ - ja 1π -tasot, jotka ovat miehitettyt. Lisäksi $2p$ -tasoista syntyvät miehittämättömät hajottavat $2\pi^*$ - ja $6\sigma^*$ -tasot. Adsorptiossa CO molekyylin tasoista lähinnä 5σ ja $2\pi^*$ muodostavat sidoksen kuparipintaan voimakkaasti hybridisoituen, jolloin myös $2\pi^*$ -taso saa miehitystä heikentäen sen vuoksi molekyylin sisäistä sidosta. Molekyylin tasoista johdetut ja metallin elektronitasojen kanssa hybridisoituneet rakenteet on merkitty kuvaan 6, josta nähdään nyt myös $2\pi^*$ -rakenteen osittainen

miehitys.

Molekyylin sidoksen venyessä hajottava $2\pi^*$ -taso siirtyy alas päin energia-asteikolla ja saa siten lisää miehitystä, ja sidospituuden lyhentyessä käy päinvastoin. Siten CO molekyylin vibraatiossa voidaan ajatella $2\pi^*$ -tason miehityksen vaihtelevan värähtelyn tahdissa. Koska elektronit eivät kuitenkaan ehdi seurata vibraatioliikettä adiabaattisesti eli perustilassaan, virittää värähtelevä $2\pi^*$ -taso elektroneja fermitason yläpuolelle synnyttäen aukkoja fermitason alapuolelle tai päinvastoin. Nämä viritykset ovat juuri elektroni-aukkopareja. Adsorboituneen CO molekyylin vibraatioviritysten elinaika laskettuna kvanttimekaaniikkaa käyttäen tällaisen mallin mukaan antaa samaa suuruusluokkaa olevan tuloksen kuin edellä annettu kokeellinen arvo.

Tässä esimerkissä elektroni-aukkopari-dissipaatiota tarkasteltiin vibraatioliikkeen tapauksessa, mutta samalla tavoin voidaan tarkastella reaktiivisen adsorbaatin minkä tahansa liikkeen vaimenemista. Esim. pintaan törmäävän molekyylin adsorptiolle on välttämätöntä, että sen translaatioliike-energia muuttuu johonkin toiseen muotoon, tai muutoin molekyyli törmäyksen jälkeen vain kimpoaa takaisin pois pinnalta. Tällä tavoin voitaisiin tarkastella elektroni-aukkoparien osuutta esim. kappaleissa 3 ja 4 esillä olleen vetymolekyylin nk. tarttumistodennäköisyyteen sen osuessa kuparipintaan.

6. Klusteri-menetelmän arviointia

Molekyyli-klusteri-lähestymistapa on osoittautunut antoisaksi menetelmäksi etsittäessä vastauksia pintareaktioiden ymmärtämisen kannalta oleellisiin peruskysymyksiin. Klusteri-menetelmän etuna on sen antama mahdollisuus kuvata tarkasteltava kohde atomin tarkkuudella riippumatta alhaisen symmetrian tai jaksollisuuden asettamista rajoituksista. Tämä mahdollistaa lokaalisten ilmiöiden tarkan kuvaamisen sekä joustavuuden rakenteen muutoksia ja dynamiikkaa tarkasteltaessa. Lisäksi numeeriset laskut LDA- ja LCAO-lähestymistapoihin tukeutuen ovat kohtuulliset suoritettaviksi, vaikka haluttaisiinkin ratkaista itsestyvästi systeemin kaikki elektronitasot.

Klusteri-menetelmän vakavinpana puutteena on delokalisoituneiden elektronitasojen kuvaaminen äärellisessä ja usein kuitenkin suhteellisen pienessä systeemissä. Tämä ongelma ratkaistaan tavallisesti tekemällä jonkinlainen klusterin "istutus" (embedding) suureen tai äärettömään "pintaan", mikä käytännössä onkin osoittautunut hyvin toimivaksi ratkaisuksi. Tarjolla olevan tietokonekapasiteetin lisääntyminen mahdollistaa yhä suurempien klusterien tarkastelun, mikä myös osaltaan pienentää em. ongelmaa.

Reaktioiden tutkimiseen ja kuvaamiseen voidaan käyttää myös molekyyli-dynamiikan tietokonesimulaatioita, jotka antavat klassilliseen mekaniikkaan ja statistiseen fysiikkaan tukeutuen hyvin konkreettisen kuvan reaktiomekanismeista. Tarkasteltaessa reaktioiden dynamiikkaa simulaatioiden avulla ovat elektronirakennelaskujen antamat potentiaalit keskeisenä lähtökohtana, ja klusterimallit luonnollisena pohjana usean kappaleen potentiaaleja etsittäessä. Lisäksi menetelmät, joissa elektronirakenteiden ratkaiseminen voidaan tehdä samanaikaisesti molekyyli-dynamiikan simulaatioiden kanssa, ovat juuri nyt yleistymässä. Siten lähitulevaisuudessa on odotettavissa edelleen nopeaa kehitystä atomi- ja molekyyli-tason ilmiöiden tutkimuksessa ja mielenkiintoista työtä sen parissa työskenteleville.

Viitteet

- [1] *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, toimittaneet D. A. KING ja D. P. WOODRUFF (Elsevier, Amsterdam 1983). Suomenkielistä kirjallisuutta: A. FONTELL, J. MAULA, R. NIEMINEN, C. SÖDERLUND, K. VALLI, A. VEHANEN, M. VULLI ja M. YLLIAMMI, *Tyhjiötekniikka* (Insinööri-tieto Oy 1986); ja RISTO NIEMINEN, *Katalyyttiset pintareak-tiot*, *Arkhimedes* **36** (1984) 221
- [2] *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, toimittaneet S. LUND-QVIST ja N. H. MARCH (Plenum, New York 1983)
- [3] TAPIO T. RANTALA, *Local-density electronic structure calculations on the spectra and reactivity of metals*, *Acta Univ. Oul. A* **184**, Phys. 29 (Oulun yliopisto, Oulu 1987)
- [4] TAPIO T. RANTALA and RISTO M. NIEMINEN, *Cluster calculations for H_2 dissociation on Cu and Ni*, *Physica Scripta* **37** (1988) 141
- [5] TAPIO T. RANTALA and ARNE ROSÉN, *Electronic damping of adsorbate motion: CO vibration on the Cu(100) surface*, *Physical Review B* **34** (1986) 837

Kirjoittaja on Oulun yliopistosta.

Summary

Molecular Cluster Calculations for Surface Chemistry

The molecular cluster method based on the linear combination of atomic orbitals and local-density approximation is briefly reviewed. Applications to surface chemistry are presented with evaluated adiabatic potential energy (hyper)surfaces, one-electron structures and non-adiabatic phenomena. The validity of the cluster model is also discussed.