

THEORETICAL STUDY
OF A
MODEL OF HYDROGEN CHEMISORPTION



Mr.Chai Hok Eab

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1979

Thesis Title Theoretical Study of a Model of Hydrogen Chemisorption
By Mr.Chai Hok Eab
Department Chemistry
Thesis Advisor Associate Professor Virulh Sa-yakanit

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
partial fulfilment of the requirement for the Master's degree.

S. Bunnag
..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thisis Committee

Sunt Techakumpuch
..... Chairman
(Associate Professor Sunt Techagumpuch, Ph.D.)

Virulh Sayit
..... Member
(Associate Professor Virulh Sa-yakanit, F.D.)

I. Ming Tang
..... Member
(I Ming Tang, Ph.D.)

Tuangthip Singhasuwich
..... Member
(Tuangthip Singhasuwich, M.Sc.)

Thesis Title Theoretical Study of a Model of Hydrogen Chemisorption.
 Name Mr. Chai Hok Eab
 Thesis Advisor Associate Professor Virulh Sa-yakanit
 Department Chemistry
 Academic Year 1978

ABSTRACT

The chemisorption theory is studied in detail using the Newns-Anderson model. The Hartree-Fock approximation of the model is discussed. The dispersion, Δ_0 , of the self-energy Σ_0 of this approximation is evaluated with the use of the three-dimensional crystal wave function and density of states. (The calculations are presented in detail for semi-infinite crystal, in particular the simple cubic lattice with (001) surface plane.) In one-dimensional limit, Δ_0 reduces exactly the same expression as that semi-elliptic form previously proposed for the one-dimensional linear chain crystal model by Newns (1969).

The correlation effect is also considered, beginning with the Hubbard approximation for the limit of $V_{lk} = 0$. The Hubbard-Hewson, Brenig-Schonhammer and Bell-Madhukar approximation are detailly discussed and compared. The Bell-Madhukar approximation is then generalized to include the case that the spin excess $n_\uparrow - n_\downarrow$ is far from zero and total number of electron n at adatom is far from one. The resulting two pole Green function is physically interpreted as the combination of two quasi-particle propagators.

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาทางทฤษฎีของแบบจำลองการดูดซับ เคมีของไฮโดรเจน
ชื่อนิสิต	นายจ่ายชก แซ่เอี้ยบ
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ วิจารณ์ สายคณิต
แผนกวิชา	เคมี
ปีการศึกษา	๒๕๒๑



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาทฤษฎีการดูดซับ เคมีโดยใช้แบบจำลองนิวส์-แอนเดอร์สันอย่างละเอียด นอกจากนี้ยังได้ศึกษาและวิจารณ์การประมาณแบบฮาทรี-ฟอคค์ของแบบจำลองนี้ จากนั้นจึงนำเอาภาคกระจาย Δ_0 ของอัตราพลังงาน Σ_0 ของการประมาณนี้ไปคำนวณ โดยอาศัยฟังก์ชันคลื่นและความหนาแน่นสถานะของผลึกใน ๓ มิติ (ในการนี้ได้แสดงอย่างละเอียดสำหรับผลึกกึ่งอนันต์โดยเฉพาะโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์อย่างง่าย ซึ่งมีวาระนาบเป็น (๐๐๑)) ในขีดจำกัด ๑ มิติ Δ_0 กลายสภาพไปเป็นรูปกึ่งวงรี ซึ่งเหมือนกับที่นิวส์ได้เสนอสำหรับแบบจำลองเชิงเส้นใน ๑ มิติ เมื่อปี ค.ศ. ๑๙๖๔

ในการศึกษาอิทธิพลของสหสัมพันธ์นั้น เราเริ่มจากการประมาณแบบฮับบาร์ดในขีดจำกัด $V_{jk} = 0$ แล้วจึงศึกษาและเปรียบเทียบการประมาณแบบ ฮับบาร์ด-ฮิวสัน-บริติก-ฌอนแฮมเมอร์ และ เบล-แมตชูการ์ อย่างละเอียด นอกจากนี้ยังได้ขยายขอบเขตของการประมาณแบบ เบล-แมตชูการ์ไปสู่กรณีที่มีสปินที่เกิน $n_\uparrow - n_\downarrow$ และปริมาณรวม n ของอิเล็กตรอนในอะตอมดูดซับมีค่าห่างจากศูนย์และหนึ่งตามลำดับ ผลที่ได้จากการศึกษาแสดงออกมาในรูปของกรีนฟังก์ชันแบบสองขั้ว ซึ่งอาจตีความในเชิงกายภาพว่าเป็นการร่วมกันของตัวแพร่กระจายของอนุภาคจำลองสองตัว



ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to express his deep gratitude to Dr.V. Sa-yakanit for his motivation and all much valuable suggestion and discussion throughout the course of this research.

He would like to thank Dr.I.M. Tang for much valuable discussion and expert guidance on Anderson model and Double-Time Green Function technique.

Sincere thanks are also given to Miss T. Singhasuwich for her various helps.

Finally, he would like to thank all colleagues at the department of Physics for their helps in various ways.

CONTENT

	page
ABSTRACT	iv
ACKNOWLEDGMENTS	vi
LIST OF ILLUSTRATIONS	ix
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Adsorption	2
1.2 Physisorption v.s. Chemisorption.....	3
1.3 The Scope of The Thesis	4
II CHEMISORPTION THEORY	7
2.1 The Semi-Empirical Approach	7
2.2 The Recent Chemisorption Theory	15
2.3 Newns-Anerson Model	17
III METAL SURFACE	19
3.1 Semi-Infinite Crystal (SIC) Model	20
3.2 SIC Model of SCC	25
3.3 Density of States	38
IV LOCALIZED STATES IN METALS THEORY	43
4.1 The Behavior of an Electron in Spherical Potential Field	44
4.2 Virtual Bound State	49
4.3 The Improved Model of Localized Magnetic Moment in Metals	51
4.4 Anderson Model	53



4.5	The Green Function Solution of Anderson Hamiltonian	56
4.6	The Density Distribution of l -State	68
4.7	Self-Consistent Condition for Localized Moment..	71
CHAPTER V THE CORRELATION EFFECT AND GENERALIZED OF BM APPROXIMATION		75
5.1	The Matrix Formalism for Solving Single-Particle Green Function	76
5.2	Hartree-Fock Approximation	81
5.3	BM Decoupling Scheme and Its Generalization on Anderson Hamiltonian	85
5.4	The Correlation Effect in H-Chemisorption	89
CHAPTER VI CONCLUSION		100
REFERENCES.....		103
APPENDIX A DOUBLE-TIME GREEN FUNCTION		113
B THE INTEGRAL PART OF THE SPIN s ELECTRON'S OCCUPATION NUMBER n_s		116
C THE SIMPLIFICATION OF $\text{Im}[\text{Tr}(G)]$		127
D MATRIX REPRESENTATION FOR IMPURITY PROBLEM		132
E BS DECOUPLING SCHEME		134
F THE SELF-ENERGY $\Sigma_0(\omega)$		143
G THE Σ_0 SIMPLE NUMERICAL CALCULATION SCHEME.....		149
VITA		150

LISTS OF ILLUSTRATIONS

Figure	Page
2.1.1 Heat of Chemisorption for the Transition Metals	12
3.1.1 The Semi-Infinite Crystal	21
3.2.1 The Numerical Plot of δ_1	31
3.2.2 Greation of SIC from Infinite Crystal	31
4.2.1 The Diagrammatic Representation of Virtual Bound State	50
4.2.2 The Density of State Change	50
4.6.1 The Density of State Function as Impurity Site	70
4.7.1 Regions of Magnetic and Non-Magnetic Behavior Curve...	72
5.2.1 Semi-Elliptical $\Delta_0(\omega)$ with Hilbert Transformation $\Lambda_0(\omega)$	83
5.4.1 The Qualitative Change of $\rho_{\ell\ell}^{\sigma}(\omega)$ with the Correlation Effect	97
C1 The Domain of Integral C1	129
F1 The Relative Configuration of Adatom	145