

4.6. Латеральное взаимодействие адатомов

Физико-химические свойства адсорбционных систем зависят от концентрации адсорбированных частиц



■ $\phi = \phi(n)$,

■ $l = l(n)$,

■ Структура

$\phi(n)$

Малые θ



$\phi \sim n$

$\theta > 0.1 \dots 0.2$



Отступление от пропорциональности

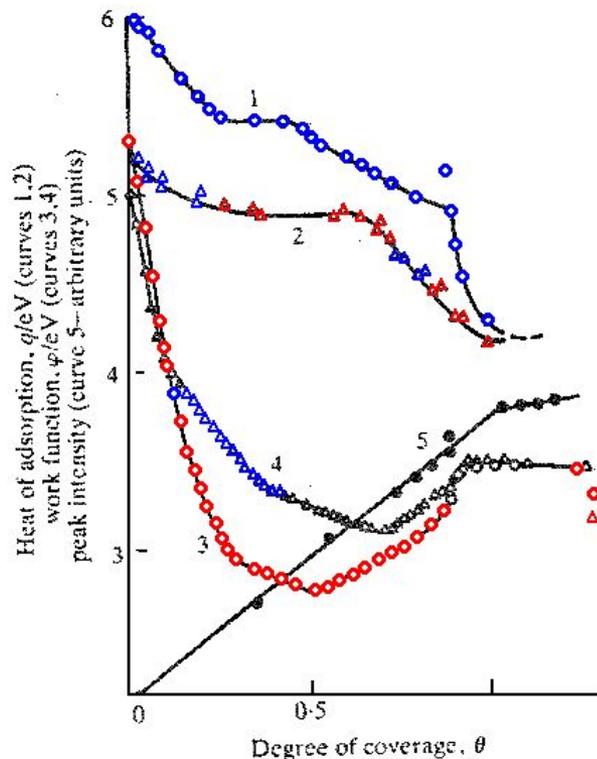
Изменение электронного состояния адчастиц вследствие их взаимодействия

Другая особенность



Стабилизация работы выхода на уровне ϕ массивного адсорбата при достижении монослойного покрытия

Один сплошной слой атомов полностью экранирует влияние подложки



Некоторое понижение l_0 при малых θ

$l_0(n)$

Некоторое понижение l_0 при малых θ



Относительная стабилизация



Уменьшение, часто быстрое, при приближении θ к единице

Стабилизация l_0 на уровне, соответствующем энергии сублимации адсорбата, при $\theta=1$.



Структура



Упорядоченное расположение



Явно указывает на взаимодействие

Механизмы латерального взаимодействия

Две группы:



- Прямое взаимодействие
- Непрямое или косвенное взаимодействие

Прямое взаимодействие



Имеет место даже при отсутствии поверхности (при условии сохранения электронного состояния адчастиц, например, μ и т.п.).

Энергия не велика, но могут играть заметную роль при физической адсорбции, когда поверхность имеет неглубокий потенциальный рельеф

Силы как физической, так и химической природы



Силы Ван-дер-Ваальса



Короткодействующие



$$\sim \frac{1}{R^6}$$

Энергия не велика, но могут играть заметную роль при физической адсорбции, когда поверхность имеет неглубокий потенциальный рельеф

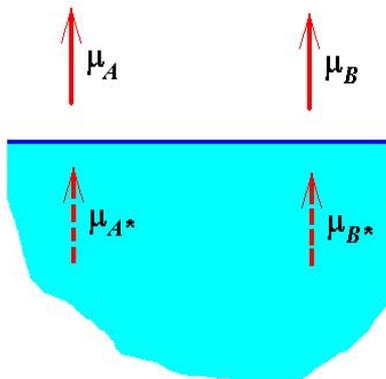


Диполь-дипольное взаимодействие

Энергии взаимодействия двух изолированных диполей



$$U_{AB} = \frac{3(\overset{\vee}{\mu}_A \overset{\vee}{R})(\overset{\vee}{\mu}_B \overset{\vee}{R})}{R^5} - \frac{(\overset{\vee}{\mu}_A \overset{\vee}{\mu}_B)}{R^3}$$



При произвольной ориентации диполей



$\overset{\vee}{R}$ – параллелен поверхности

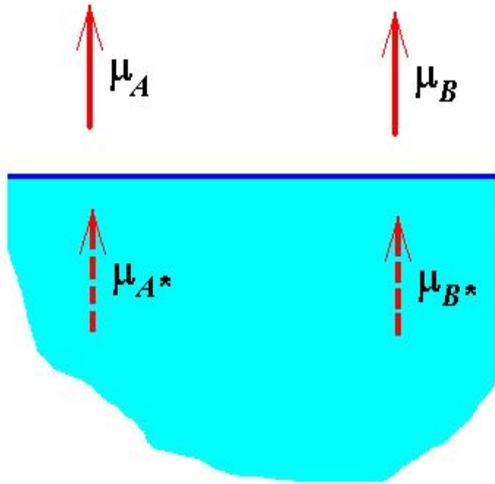
$$U_{AB} = \frac{2\mu_{A\parallel}\mu_{B\parallel} - \mu_{A\perp}\mu_{B\perp}}{R^3}$$

В случае адсорбции атомов в центрах высокой симметрии $\mu_{\parallel} = 0$



$$U_{AB} = -\frac{\mu_{A\perp}\mu_{B\perp}}{R^3}$$

Энергия взаимодействия двух диполей с учетом их зеркальных изображений



Энергия взаимодействия двух диполей с учетом их зеркальных изображений

$$U_{AB}^{(s)} = \frac{1}{2} \{ U_{AB} + U_{AB^*} + U_{A^*B} + U_{A^*B^*} \}$$

Если $R \gg$ расстояния между диполем и его зеркальным изображением

$$U_{AB}^{(s)} = -\frac{2\mu_{A\perp}\mu_{B\perp}}{R^3}$$

Полная энергия после суммирования по всем парам диполей

$$E_{\text{взаим}} (\text{квadr. реш.}) = 2\mu^2 \sum R_{AB}^{-3} = \frac{2\mu^2}{a^3} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} (m^2 + n^2)^{-3/2} = 2\mu^2 n^{3/2} * 9.033623$$

Взаимодействие - дальнедействующее



Сильное воздействие на адсорбционные системы.

μ - μ взаимодействием проще всего объяснить изменение свойств с концентрацией

❖ Силы химической природы

Электрическое поле
диполей



- Уменьшает дополнительный заряд или деформацию электронной оболочки
- Отталкивание, атомы стремятся расположиться на максимальном удалении друг от друга
- Уменьшение энергии десорбции с ростом концентрации

❖ Силы химической природы



Короткодействующие. Быстро затухают при увеличении расстояния между атомами
Существенны при контакте адчастиц

Величина и направленность химических связей могут драматически изменяться под воздействием поверхности.



Например - диссоциация молекул при адсорбции

Непрямое взаимодействие - взаимодействие через подложку

Непрямое взаимодействие - взаимодействие через подложку

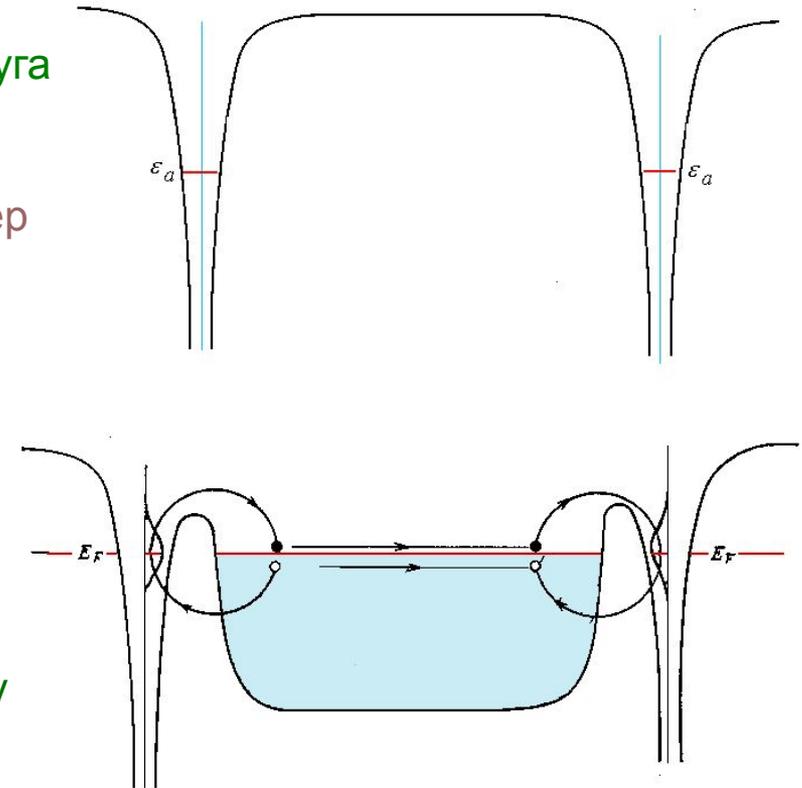
Модель Гримли \Rightarrow 2 атома на умеренном расстоянии друг от друга

Далеко от поверхности \Rightarrow быстро уменьшаются с удалением от своих ядер

На поверхности \Rightarrow Возможен обмен через металл

ψ - осциллирующие функции, распространяющиеся на большие расстояния от центров атомов

\hookrightarrow Перекрывание приводит к электронному взаимодействию адатомов



Изменение расщепления и смещения

Подложка - агент, с помощью которого осуществляется обмен электронами между адатомами

Другой вариант объяснения



Осцилляции электронной плотности (Фриделя), распространяющиеся на большие расстояния.



Изменение энергии взаимодействия соседнего атома с поверхностью

$$E_{\text{взаим}} \sim \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^m}$$

k_F - волновой вектор на уровне Ферми
 m зависит от электронной структуры металла.

Случай свободных электронов



Поверхность Ферми сферическая



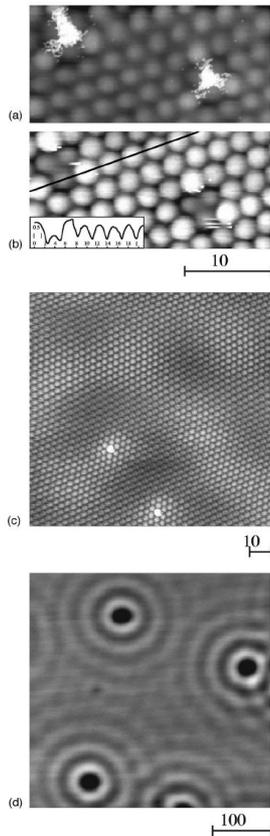
$m=3$

Взаимодействие электронных состояний адатомов вызывает



Изменение расщепления и смещения

Энергия непрямого взаимодействия невелика, ~ десятки мэВ.



PHOTOGRAPH BY COURTESY OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Энергия непрямого взаимодействия невелика, ~ десятки мэВ.

Методы



АИМ

СТМ

Осаждают несколько атомов, следят за их перемещением

Вероятность взаимного расположения адатомов определяется потенциальным рельефом поверхности и латеральным взаимодействием.

FIG. 1. (a), (b) Two C atoms chemisorbed on Al(111) imaged at different tip-sample distances [(a) $V_t = -70$ mV, (b) $V_t = -20$ mV, (a) $I_t = 41$ nA, $T = 300$ K]. (c) Two substitutional defects on Ag(111) ($V_t = -5$ mV, $I_t = 8$ nA, $T = 9$ K). (d) Large scale image of the same surface as in (c) showing the long-range oscillations with $\lambda = \pi/k_F = 38$ Å around four point defects on Ag(111) ($V_t = 24$ mV, $I_t = 0.5$ nA, $T = 9$ K).

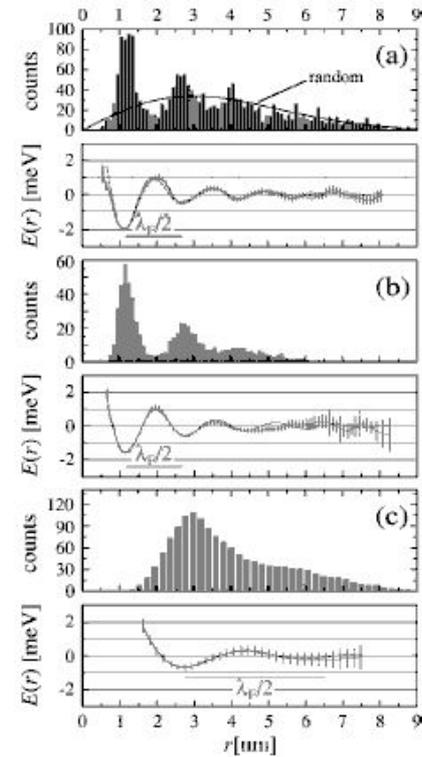
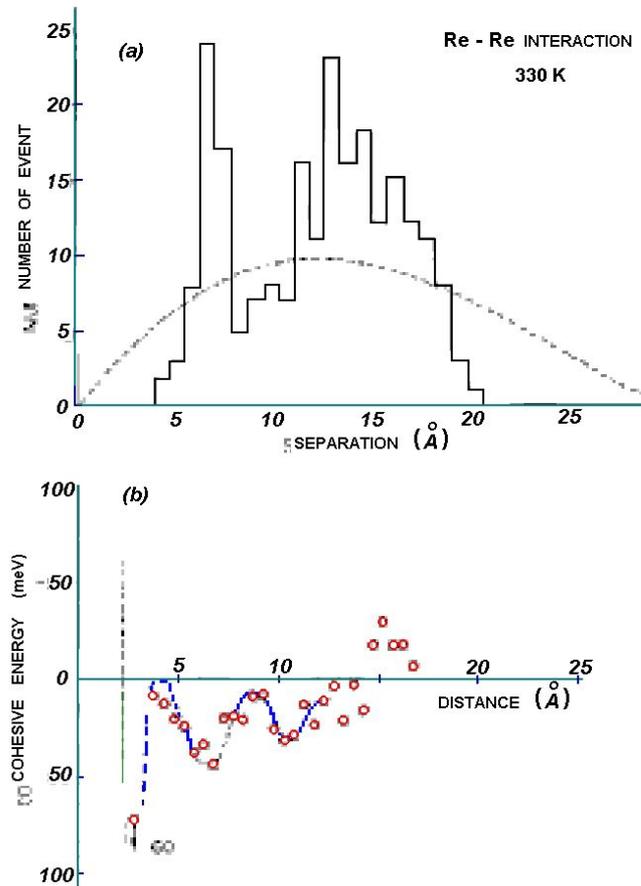


FIG. 3. Histogram of (a) Cu/Cu(111), (b) Co/Cu(111), and (c) Co/Ag(111) NN distances [(a) $\Theta = 1.4 \times 10^{-3}$ ML, $T = 15.6$ K; (b) $\Theta = 2 \times 10^{-3}$ ML, $T = 10.2$ K; (c) $\Theta = 4 \times 10^{-4}$ ML, $T = 18.5$ K]. Fits of our data with the nonperturbative result of Ref. 17 are shown as dashed lines. The fits have been performed with $c = 10$ Å in (a), 14 Å in (b), and 3 Å in (c).