Доклады Академии наук СССР
1974. Том 219, № 2

УДК 539.27 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

А. Е. МОЗОЛЬКОВ, В. К. ФЕДЯНИН

ФРАУНГОФЕРОВА ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 5 VII 1974)

Обсуждается упругое рассеяние электронов регулярной одномерной и двумерной структурой при наличии адсорбированных частиц. В ряде аспектов данной проблемы определяющую роль играют корреляционные эффекты. Они учитываются в данной работе в рамках модели Изинга. Общие формулы могут быть применены в первую очередь для обсуждения экспериментов по дифракции медленных электронов полимерами и поверхностью металлов, адсорбция на которых моделируется взаимодействием между атомами, занимающими ближайшие соседние узлы структуры.

1. Рассеяние электронов поверхностью твердых тел обсуждается экспериментально и теоретически уже около пятидесяти лет. Однако, если до шестидесятых годов данный процесс изучался не систематически и развиваемая здесь методика являлась скорее дополнением оптических и нейтронографических методик, то в середине шестидесятых годов число экспериментальных работ по различным аспектам проблематики рассеяния электронов твердым телом резко возрастает. Это прекрасно иллюстрируется библиографической подборкой [1], в которой собраны фактически все работы по рассеянию электронов за 1927—1970 годы. Обусловлено это, конечно, в первую очередь прогрессом в области вакуумной технологии и в методах получения чистой поверхности. Упругое и неупругое рассеяние электронов становится в этой связи ценным методом спектроскопии твердого тела; если же обратиться специально к явлениям адсорбции, то дифракция медленных электронов (д.м.э.) уже позволила установить ряд существенных фактов, касающихся свойств адсорбата. Связано это с тем, что медленные электроны ($E_e \sim 10 - n \cdot 10^2$ эв $n \simeq 1-5$), обладая длиной волны, сравнимой с постоянными решетки, проникают при этом в глубь твердого тела всего на несколько слоев, что делает их уникальным инструментом изучения поверхностных явлений. Детали дифракционной картины при упругом рассеянии в основном определяются геометрическими факторами (видом элементарной ячейки, упаковкой первых внешних атомных плоскостей),— причем, границы зерен, дефекты приводят к увеличению интенсивности фона,— что и дает основание рассматривать д.м.э. определенным эквивалентом рентгеновской спектроскопии в вопросах определения особенностей поверхностной структуры металлов, окислов и полупроводников. Поскольку $E_e \geqslant 10$ эв., то влияние колебаний решетки несущественно, хотя их можно учесть обычным образом, добавляя к гамильтониану фононную часть и проводя те или иные аппроксимации при усреднении. Для простоты мы этого делать здесь не будем, полагая, что рассеиватели фиксированы в равновесных положениях. Существеннее учет влияния поверхностных плазмонов, чему посвящено к настоящему времени довольно много работ (см. [2], где даны ссылки). При детальном обсуждении дифракции электронов чистой поверхностью учет вклада плазмонов необходим. Однако в данной работе мы сосредоточим свои усилия на д.м.э. при учете адсорбции, полагая, что ее можно рассматривать в модели решеточного газа с взаимодействием адатомов, адсорбированных на ближайших соседних узлах регулярной структуры [3]. По этой проблеме, несмотря на ее безус-

ловную значимость, по существу нет теоретических исследований,— единственная публикация ([4]) касается одномерных систем, что объясняется отсутствием сколько-нибудь удовлетворительной квантово-механической теории адсорбции. Если учесть, однако, вышеупомянутые особенности д.м.э., то можно попытаться обсудить данную проблему в рамках квантовостатистической модели адсорбции, предложенной и развитой в ([3]). Единственный феноменологический параметр в данной модели, константа эффективного взаимодействия адатомов, находящихся на ближайших соседних центрах, ε ($\varepsilon>0$ притяжение, $\varepsilon<0$ отталкивание), определяемый из экспериментальных данных по теплотам адсорбции, позволяет вполне удовлетворительно описать всю совокупность данных для некоторых систем адсорбат — адсорбент.

2. Амплитуда рассеяния (T-матрица) системы рассеивателей, потенциал которой можно представить как суперпозицию отдельных потенциалов:

$$V(r)=\sum_f v(r-R_f), \tag{1}$$

f — номер узла, R_f — координата f-го рассеивателя, дается выражением ([5]):

$$T(k',k)=\sum_f t_f+\sum_{f\neq f'}(t_fG_0t_{f'})+\ldots,\qquad G_0=(\varepsilon_k-\varepsilon_p+i\delta)^{-1}, \tag{2}$$

$$t_f\equiv t(k',k)\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_f),\qquad \mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k},\qquad \varepsilon_p=p^2/2m,$$

— во всех членах суммы (2), начиная со второго, по одному из импульсов функции Грина электрона и одному из импульсов «обкладок» $t_f(\mathbf{k}',\mathbf{p})$ и $t_{f'}(\mathbf{p},\mathbf{k})$ выполняется интегрирование (что отмечено скобками):

$$(t_fG_0t_{f'})\equiv\int t(k',p)(\varepsilon_k-\varepsilon_p+i\delta)^{-1}t(p,k)e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{p})\mathbf{R}_f-i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\mathbf{R}_{f'}}=$$
$$=\exp(-i[\mathbf{k}'\mathbf{R}_f-\mathbf{k}\mathbf{R}_{f'}])\int t(\mathbf{k}',\mathbf{p})G_0(\mathbf{k},\mathbf{p})t(\mathbf{p},\mathbf{k})e^{i\bar{p}(\mathbf{R}_f-\mathbf{R}_{f'})}\,d\mathbf{p}. \tag{3}$$

Амплитуда рассеяния на отдельном рассеивателе $t(\bar{p}',\bar{p})$ дается решением соответствующего «уравнения рассеяния» ([6])

$$t(\bar{p}',\bar{p})=v(\bar{p}',\bar{p}')+\int v(\bar{p}',\bar{p}'')G_0(\bar{p},\bar{p}'')t(\bar{p}'',\bar{p})\,d\mathbf{p}, \tag{4}$$

т. е. всецело определяется видом Фурье-компоненты потенциала рассеивателя $v(\bar{p}',\bar{p})$. Используемая здесь T-матрица связана с используемой в «фазовом анализе» амплитудой $A(\bar{n}',\bar{n})$, $\bar{n}'=\bar{p}'/p$, $\mathbf{n}=p/p$ формулой

$$t(\bar{p}',\bar{p})=-(2\pi)^{-2}m^{-1}A(\bar{n}'\bar{n})=-\frac{1}{2ipm(2\pi)^2}\sum_l(2l+1)(e^{2i\delta_l}-1)P_l(\bar{n},\bar{n}') \tag{5}$$

— мы привели выражение для бесспиновых рассеивателей. При теоретическом обсуждении д.м.э. на чистых поверхностях широко эксплуатируется приближение изотропного рассеяния $\delta_l(p)=\delta(p)\delta_{l0}$. В этом случае

$$t(\bar{p}',\bar{p})=-(2\pi)^{-2}(2ipm)^{-1}(\exp 2i\delta-1)=-(2\pi)^{-2}(mp)^{-1}\sin\delta e^{i\delta}. \tag{6}$$

Ряд экспериментальных фактов по д.м.э. при адсорбции удается удовлетворительно объяснить, если воспользоваться результатами, полученными ниже и (6). Дифференциальное сечение рассеяния в пренебрежении многократным рассеянием дается выражением

$$\sigma_1(\bar{n}'\bar{n})=\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_1=\left\langle\sum_{f,f'}t_ft_{f'}^*\right\rangle(2\pi)^4m^2\exp[-i\mathbf{q}(\bar{R}_f-\bar{R}_{f'})], \tag{7}$$

здесь $\langle\ldots\rangle$ означают статистическое усреднение по состоянию, характеризуемому «гамильтонианом адсорбции» (см. ниже). В приближении (6) возможно рассмотреть и вклады многократного рассеяния. Так, в частности учет второго члена в $T(k', \mathbf{k})$ и использование (3), (6) позволяет получить

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \sum_{f,f'} \langle C_f C_{f'}^* \rangle \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_f - \mathbf{R}_{f'})] + \sum_{f,f' \neq f''} \langle C_f C_{f'}^* C_{f''}^* \rangle \cdot$$

$$\cdot \frac{\exp(-i\bar{k}|R_{f'} - R_{f''}|)}{|R_{f'} - R_{f''}|} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_f + i\bar{k}' R_{f'} - i\mathbf{k}\mathbf{R}_f) + \sum_{f', f'' \neq f} \langle C_f C_{f'} C_{f''}^* \rangle \cdot$$

$$\frac{\exp(+ik|R_f - R_{f'}|)}{|R_f - R_{f'}|} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_{f''} - i\mathbf{k}'\mathbf{R}_f + i\mathbf{k}\mathbf{R}_f), \tag{8}$$

вклад новых двух членов может быть проанализирован.

3. Обсудим детально приближение (7). Будем считать, что д.м.э. происходит на регулярной структуре, N_a узлов которой заняты адатомами, а $(N - N_a)$ узлов обладают свойствами чистой поверхности. В таком случае

$$t_f = \alpha n_f + \beta(1 - n_f), \quad n_f = 0, 1, \tag{9}$$

α, β суть функции k, $\mathbf{n}'\bar{n}$ вида (5) и являются t-матрицами занятого и свободного узла, соответственно. Гамильтониан адсорбции дается выражением ([3])

$$H = -\nu \sum_f n_f - \frac{\varepsilon}{2} \sum_{f_1 \neq f_2} n_{f_1} n_{f_2}, \tag{10}$$

ν есть функция температуры, давления и «внутренних свойств» адатомов (см. ([3])), ε — эффективное взаимодействие; суммирование в (10) ведется по узлам решетки в первом слагаемом и по всем парам ближайших соседей во втором слагаемом. Каждый узел имеет z ближайших соседей. Подставляя (9) в (7) и учитывая трансляционную инвариантность, получаем

$$\sigma_1(\bar{n}'\bar{n}) = A \sum_f \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_f) + B \sum_f \langle n_0 n_f \rangle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_f),$$

$$A = (2\pi)^4 m^2 N[|\beta|^2 + (\alpha\beta^* + \alpha^*\beta)\Theta], \tag{11}$$

$$B = (2\pi)^4 m^2 N[|\alpha|^2 - \alpha^*\beta - \alpha\beta^* + |\beta^2|], \quad \Theta = \langle n_f \rangle.$$

Первый член, если учесть, что $\sum_f \exp(-i\bar{q}\bar{R}_f) = N\Delta_{\mathbf{g}_\parallel, \mathbf{g}}$, $\mathbf{g}$ — вектор обратной решетки, $\mathbf{g}_\parallel$ — проекция $\mathbf{q}$ на линию и плоскость, соответственно, описывает обычную фраунгоферову дифракцию; второй член всецело определяется изменением дифракционной картины, обусловленным адсорбцией. Чтобы проанализировать его вклад, необходимо располагать выражением для парного коррелятора $\langle n_0 n_f \rangle$. Сразу же подчеркнем, что пренебрежение корреляционными эффектами $(\langle n_0 n_f \rangle \to \langle n_0 \rangle \langle n_f \rangle = \theta^2)$ автоматически приводит к выводу, что адсорбция не влияет на геометрический вид дифракционной картины, а влияет лишь на интенсивность пятен. Это находится в резком противоречии с экспериментом. Для одномерной системы $(z=2)$ использование точных формул для $\langle n_0 n_k \rangle$, $k = 0, 1, \ldots$ ([9]), дает

$$\sigma_1(\bar{n}'\bar{n}) = 2\pi(A + Bx_1^2) N^2 \Delta_{\mathbf{q}_\parallel \mathbf{g}} + BNx_1(1 - x_1) + 2BN[(1-\lambda)x_1 +$$

$$+ \lambda x_2 - x_3] \frac{\cos\Phi}{\lambda} + 2BN(x_3 - x_1^2) \frac{(\cos\Phi - \lambda)}{\lambda(1 - 2\lambda\cos\Phi + \lambda^2)}, \quad \Phi = \mathbf{q}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k-1}), \tag{12}$$

x_i, $i = 1, 2, 3$, первые корреляторы, формулы для которых приведены в ([7]), λ функция ν, ε, T также приведена в ([7]). Результат ([7]) можно использовать в задачах о д.м.э. квазиодномерными системами (полиенами).

Обращаясь к случаю двумерной квадратной решетки удобно ввести $\Phi = \mathbf{q}_\parallel \mathbf{j} d$, $\Phi' = \mathbf{q}_\parallel \mathbf{j}' d$, где d — постоянная решетки, $\mathbf{j}$, $\mathbf{j}'$ орты декартовой прямоугольной системы координат, и воспользоваться для $\langle n_0 n_f \rangle$ одной из аппроксимаций, в которой учитываются корреляционные эффекты ([7, 8]). В «полиномиальном расщеплении» ([7, 8]) имеем

$$\sigma_1(\bar{n}'\bar{n})=4\pi^2(A+B\Theta^2)N^2\Delta_{\mathbf{q}_\parallel \mathbf{g}}+BN\Theta(1-\Theta)-2BN(\Theta^2-f_2)(\cos\Phi+\cos\Phi'), \tag{13}$$

$$f_2=\langle n_f n_g\rangle=\frac{1}{4}\sum_0^4 kC_4^k\frac{\Theta^k(1-\Theta)^{z-k}}{1+\exp(-\beta\nu-\beta\varepsilon k)}.$$

В «суперпозиционном расщеплении» ([7, 8]) получаем

$$\sigma_1(\bar{n}'\bar{n})=4\pi^2(A+B\Theta^2)N^2\Delta_{\mathbf{q}_\parallel \mathbf{g}}+ \\ +BN\Theta(1-\Theta)\frac{(1-\lambda^2)^2}{(1-2\lambda\cos\Phi+\lambda^2)(1-2\lambda\cos\Phi'+\lambda^2)}. \tag{14}$$

При малых покрытиях ($\Theta\leqslant{}^1/_2$) (13), (14) приводят к результату:

$$\sigma_1(\bar{n}'\bar{n})\simeq4\pi^2(A+B\Theta^2)N^2\Delta_{\mathbf{g}_\parallel \mathbf{g}}+BN\Theta(1-\Theta)-2BN\Theta^2(1-e^{\beta\varepsilon})\cdot \\ \cdot(\cos\Phi+\cos\Phi'). \tag{15}$$

Для двумерной треугольной решетки ($z=6$) с точностью до Θ^3 выражение для σ_1 можно получить, если воспользоваться результатами ([8])

$$\sigma_1(\bar{n}'\bar{n})\simeq4\pi^2(A+B\Theta^2)N^2\Delta_{\mathbf{q}_\parallel \mathbf{g}}+BN\Theta(1-\Theta)-2BN\Theta^2(1-\exp\beta\varepsilon)\cdot \\ \cdot[\cos\Phi+\cos\Phi'+\cos(\Phi-\Phi')], \tag{16}$$

где $\Phi=\mathbf{q}_\parallel\mathbf{j}d$, $\Phi'=\mathbf{q}_\parallel\mathbf{j}'d$, но $\mathbf{j}$ и $\mathbf{j}'$ орты косоугольной системы координат с углом между осями, равным $\pi/3$. Основной особенностью выражений (13) — (16) является наличие дополнительных членов, связанных с адсорбцией и обусловленных корреляционными эффектами. Если первые слагаемые описывают обычные брэгговские максимумы, имеющие в координатах $[(\Phi/2\pi), (\Phi'/2\pi)]$ индексы (m, n), то при адсорбции возможно возникновение дополнительных пятен с координатами $(m+{}^1/_2, n+{}^1/_2)$ для (13), (15) и двух дополнительных пятен с координатами $(m+{}^1/_3, n+{}^2/_3)$, $(m+{}^2/_3, n+{}^1/_3)$ для (16). Существование подобной дифракционной картины, устойчивой в определенном интервале температур и давлений, хорошо установленный экспериментальный факт (см., например, обзор ([9]), а также ([1])). Полученные здесь формулы позволяют вполне удовлетворительно количественно описать это обстоятельство для целого класса систем адсорбат — адсорбент, сделать выводы о типах структур, возникающих при адсорбции, оценить из д.м.э. параметр ε.

Недостаток места не позволяет нам привести здесь результаты расчета вклада двукратного рассеяния в s-приближении. Отметим лишь, что это позволяет объяснить возникновение дополнительных максимумов интенсивности отдельных пятен при изменении энергии падающих электронов («максимумы полуцелого порядка»).

Авторы глубоко благодарны академику Я. М. Колотыркину за обсуждение результатов и ценные замечания.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
5 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Progress in Surface Science, Ed. S. G. Davisson, v. 1, 1972. [2] *C. B. Duke, G. E. Laramore*, Phys. Rev. B, v. 3, № 10 (1971). [3] *В. К. Федянин*, ЖФХ, т. 44, 495 (1970); т. 45, 2867 (1971); т. 46, 119 (1972); Тр. I Всесоюзн. конфер. по поверхностным явлениям, ЛГУ, 1972, стр. 27. [4] *C. E. Carroll*, Surf. Sci., v. 32 (1972). [5] *Р. Ньютон*, Теория рассеяния волн и частиц, М., 1969. [6] *С. Фудзита*, Введение в неравновесную квантовую статистическую механику, М., 1969. [7] *С. В. Тябликов, В. К. Федянин*, Физ. мет. и металловед., т. 23, 2 (1967); *В. К. Федянин*, В сб.: Статистическая физика и квантовая теория поля, под ред. Н. Н. Боголюбова, «Наука», 1973. [8] *В. К. Федянин*, Международн. конгресс по магнетизму, II, М., 1974, стр. 148. [9] *P. I. Estrup, E. G. McRae*, Surf. Sci., v. 25, 1 (1971).