

## ОСОБЕННОСТИ «НЕПРЯМОГО» ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ, АДсорБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

О. М. Браун

Для простых моделей в приближении сильной связи вычислена энергия  $\Delta E$  непрямого взаимодействия хемосорбированных атомов. Исследованы зависимость этой энергии от формы Ферми-поверхности металлической подложки, отличие асимптотик  $\Delta E$  в объеме и на поверхности, рассмотрена роль поверхностных состояний металла. Отмечено, что убывание  $\Delta E$  с расстоянием между адатомами в ближней зоне медленнее, чем в дальней, причем в реальных системах существенна именно ближняя зона. Показана слабая зависимость  $\Delta E$  от расположения адатомов относительно атомов подложки. Произведена оценка величины  $\Delta E$  для систем Li/W и Cs/W и сравнение с осциллирующей частью электростатического взаимодействия.

1. Современные экспериментальные методы позволяют получать важную информацию о взаимодействии атомов, адсорбированных на поверхности монокристаллов металлов [1-2].

Различные механизмы взаимодействия хемосорбированных атомов удобно классифицировать, рассматривая их как возникающие благодаря обмену различными квазичастицами между адатомами. Прямые перескоки электрона с одного адатома на другой приводят к «прямому» взаимодействию адатомов, а обмен электронами через зону проводимости подложки — к «непрямому» взаимодействию [3-13]. Обмен виртуальными поверхностными плазмонами совместно с кулоновским взаимодействием электронов и ядер адатомов (обменом фотонами) приводит к электростатическому взаимодействию, составной частью которого является диполь-дипольное отталкивание [14-18]. При этом взаимодействие через квазичастицы подложки всегда является анизотропным, непарным (т. е. не подчиняется закону аддитивности) и имеет осциллирующую (фриделевскую) составляющую, спадающую с расстоянием  $R$  между адатомами по степенному закону.

Асимптотика энергии  $\Delta E$  непрямого взаимодействия при  $R \rightarrow \infty$  рассматривалась в модели желе в работах [6-10], где показано, что  $\Delta E \sim R^{-1}$ ,  $R^{-2}$  и  $R^{-5}$  для плоской, цилиндрической и сферической поверхностей Ферми металлической подложки, а также в модели сильной связи для двумерной гексагональной решетки ( $\Delta E \sim R^{-2}$ ) [13] и для грани (100) простой кубической решетки ( $\Delta E \sim R^{-5}$ ) [11].

В данной работе на простых модельных примерах в приближении сильной связи будет показано, что зависимость энергии непрямого взаимодействия адатомов  $\Delta E(R)$  от расстояния  $R$  определяется в первую очередь электронной структурой подложки (формой поверхности Ферми и наличием поверхностных электронных состояний) и слабо зависит от расположения адатомов относительно атомов подложки. В дальней зоне ( $R \rightarrow \infty$ ) амплитуда осцилляций  $\Delta E(R)$  спадает быстрее, чем соответствующие фриделевские осцилляции в объеме металла; однако эта область в хемосорбционных системах обычно не существенна. В ближней же зоне энергия непрямого взаимодействия адатомов спадает с расстоянием значи-

тельно медленнее, чем в дальней, и конкурирует с диполь-дипольным отталкиванием.

2. Для исследования непрямого взаимодействия удобно использовать технику функций Грина. При этом поведение функции Грина подложки  $G(R)$  с расстоянием  $R$  определяет поведение энергии непрямого взаимодействия адатомов: если  $G(R) \sim R^{-\nu}$ , то  $\Delta E \sim R^{-2\nu-1}$  [3].

Рассмотрим в приближении сильной связи простую квадратную решетку (рис. 1). Обозначим через  $-\gamma$  интеграл перекрытия между соседними атомами. Выберем систему единиц, в которой постоянная решетки

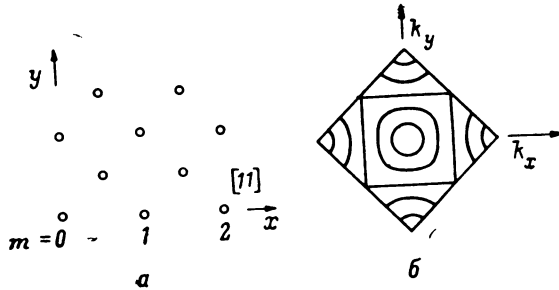


Рис. 1. Простая квадратная решетка (а), зона Бриллюэна и линии постоянной энергии (б).

$a=1$ ,  $\gamma=1/2$ ; центр зоны проводимости примем за нуль. Тогда дисперсия электронов определяется выражением

$$\epsilon(k) = -2 \cos(k_y) \cos(k_x/2); \quad -\pi < k_x, k_y \leq +\pi.$$

Поверхность (точнее, линия) Ферми в направлении [11] становится плоской при  $\epsilon_F=0$ . Опережающая функция Грина решетки в «точечном» базисе в направлении [11] равна [19]

$$G(m; \omega) = i(2\pi)^{-1} \int_{-\pi}^{+\pi} dk_x e^{imk_x} [4 \cos^2(k_x/2) - \omega^2]^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $m=0, \pm 1, \dots$  нумерует атомы в направлении [11]. Методика взятия интеграла (1) подробно описана в [13]. При  $m \geq 1$  получаем

$$G(m; \omega) \approx (4m_v \sin 2x_0)^{-1/2} \exp\left(i2mx_0 + i\frac{m}{m_v}\right) H_0^{(2)}\left(\frac{m}{m_v}\right) \approx \quad (2)$$

$$\left\{ \frac{\exp(i2mx_0)}{(4m_v \sin 2x_0)^{1/2}} \left[ 1 - i\frac{2C}{\pi} - i\frac{2}{\pi} \ln\left(\frac{m}{2m_v}\right) \right], \quad m \ll m_v; \quad (2a)$$

$$\approx \left\{ (2\pi m \sin 2x_0)^{-1/2} \exp\left(i2mx_0 + i\frac{\pi}{4}\right) \left(1 + i\frac{m_v}{8m}\right), \quad m \gg m_v; \quad (2б)$$

где  $\cos x_0 = \omega/2$ ,  $H_0^{(2)}$  — функция Ганкеля,  $C=0.577\dots$  — постоянная Эйлера—Маскерони,

$$m_v(\omega) = \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{4-\omega^2}}{\omega} - \frac{\omega}{\sqrt{4-\omega^2}} \right). \quad (3)$$

Из полученных формул видно, что асимптотика  $\Delta E \sim R^{-2}$  ( $\nu=1/2$ ) начинается лишь с расстояний  $m \gg m_v(\epsilon_F)$ ; в ближней зоне имеется предасимптотика  $\Delta E \sim R^{-1}$  ( $\nu=0$ ). При  $\epsilon_F \rightarrow 0$ , когда поверхность Ферми становится плоской, предасимптотика занимает все пространство ( $m_v \rightarrow \infty$ ).

3. На двумерной модели удобно продемонстрировать отличие асимптотик взаимодействия адатомов в объеме и на поверхности. Для этого, разрезав квадратную решетку вдоль оси  $OX$  на две половинки, получим

функцию Грина полубесконечной плоской решетки [19]. Для ряда атомов вдоль разреза «поверхностная» функция Грина в «точечном» базисе равна

$$G(m; \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} dk_x e^{imk_x} \frac{\omega + i\sqrt{4\cos^2(k_x/2) - \omega^2}}{2\cos^2(k_x/2)}. \quad (4)$$

При  $m \gg m_0 = \sqrt{4 - \omega^2}/\omega \approx 2m_0$  из (4) следует

$$G(m; \omega) \approx \left(\frac{\sin 2x_0}{\pi}\right)^{1/2} (2m)^{-3/2} \frac{4}{\omega^2} \exp\left(i2mx_0 - i\frac{\pi}{4}\right). \quad (5)$$

Таким образом, асимптотика осцилляций вдоль «поверхности» ( $\nu=3/2$ ,  $\Delta E \sim R^{-4}$ ) отличается от «объемной» ( $\Delta E \sim R^{-2}$ ), что связано с более плавным поведением функции плотности электронных состояний на поверхности по сравнению с объемом. Отметим, что описанная модель соответствует подложке с цилиндрической поверхностью Ферми, когда ось цилиндра параллельна поверхности, а взаимодействие происходит в направлении, перпендикулярном оси цилиндра (например, это направление  $[1\bar{2}10]$  для грани  $(10\bar{1}0)$  рения).

Аналогично на примере грани  $(110)$  трехмерного кристалла с ОЦК решеткой можно показать, что если поверхность Ферми не является плоской или цилиндрической, то асимптотика осцилляций энергии непрямого взаимодействия адатомов убывает как  $R^{-5}$  (в отличие от фриделевских осцилляций в объеме, где амплитуда  $\sim R^{-3}$ ), причем независимо от того, является ли данное направление «критическим» по определению Гримли [3].

4. Сечение простой квадратной решетки вдоль направления [11] было выбрано не случайно, так как оно позволяет показать роль поверхностных электронных состояний (ПЭС) в случае металлической подложки.

Поверхностная функция Грина (4) была получена в предположении бесконечно большого поверхностного барьера. Учесть качественно конечность барьера, а также релаксацию поверхностного слоя атомов можно, предположив, что на поверхности действует некоторое возмущение  $U$ ; пусть для определенности  $U > 0$ . Тогда выражение для поверхностной функции Грина примет вид [19]

$$G(m; \omega) = \pi^{-1} \int_{-\pi}^{+\pi} dk_x e^{imk_x} \frac{\omega - 2U - i\sqrt{4\cos^2(k_x/2) - \omega^2}}{\omega - 2U - i\sqrt{4\cos^2(k_x/2) - \omega^2}}. \quad (6)$$

Подынтегральное выражение в (6), кроме точек ветвления, имеет также и полюсы при  $\omega_s(k_x) = U + U^{-1}\cos^2(k_x/2)$ . При  $U \leq 1$  существует зона поверхностных электронных состояний, занимающая область  $U < \omega < 2U$  и расположенная в пределах зоны проводимости подложки. Если  $\omega$  находится в области ПЭС, то полюс при  $\omega = \omega_s$  даст дополнительный вклад в функцию Грина, равный

$$G^{(L)}(m; \omega) = 2i(2U - \omega)(\sin 2x_L)^{-1} \exp(i2mx_L), \quad (7)$$

где  $\cos^2 x_L = (\omega - U)U$ . Таким образом, если уровень Ферми пересекает зону ПЭС, то асимптотика непрямого взаимодействия адатомов будет определяться ПЭС ( $\Delta E \sim R^{-1}$ ).

Аналогично и для трехмерной полубесконечной кристаллической решетки, если в зоне проводимости есть поверхностные электронные состояния (а теоретические расчеты предсказывают их существование [20, 21]) и если уровень Ферми пересекает зону ПЭС, то амплитуда осцилляций  $\Delta E$  будет убывать не быстрее, чем  $R^{-2}$ , а период осцилляций будет определяться импульсом Ферми, соответствующим ПЭС.

5. Рассмотрим теперь подробнее связь между поведением функций  $G(R)$  и  $\Delta E(R)$ . Для упрощения выкладок ограничимся только одномер-

ным случаем (плоская поверхность Ферми,  $\nu=0$ ), когда подложка моделируется линейной цепочкой атомов,

$$G(m; \omega) = i(1 - \omega^2)^{-1/2} (-1)^m (\omega + i\sqrt{1 - \omega^2})^{|m|}. \quad (8)$$

Если на атоме, расположенном в начале координат, адсорбирован другой атом, то изменение плотности электронов на расстоянии  $R = ma$  от адатома определяется выражением [22]

$$\Delta N(m) = \pi^{-1} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega V^2 G^2(m; \omega) [(\omega - \epsilon_A) - V^2 G(0; \omega)]^{-1}, \quad (9)$$

где  $\epsilon_A$  — орбитальная энергия электрона на адатома,  $V$  — интеграл перекрытия орбиталей адатома и атома подложки. Для взятия интеграла

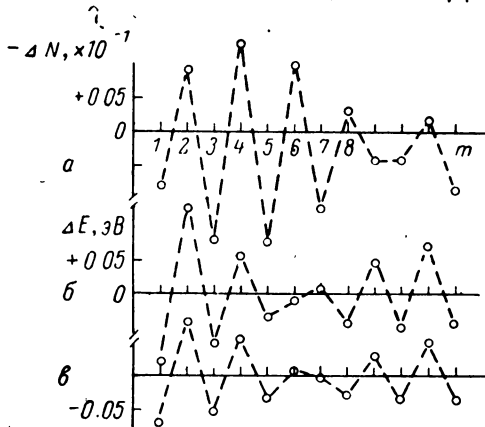


Рис. 2. Изменение плотности электронов  $\Delta N$  (а); энергия непрямого взаимодействия адатомами  $\Delta E$  при А-типе (б) и В-типе (в) адсорбции.

Параметры соответствуют системе Li/W ( $p = 1a$ , и.,  $E = 2.8$  эВ [22],  $\epsilon_A = \epsilon_F + 0.14$  эВ,  $V = 1.18$  эВ, подложка моделируется одномерной цепочкой атомов с  $\gamma = 2.6$  эВ;  $\epsilon_F - \epsilon_D = 6.2$  эВ,  $\epsilon_D$  — положение дна зоны проводимости).

(9) удобно перейти к переменной  $\psi = \arcs \cos(-\omega)$  и сместить контур интегрирования в нижнюю полуплоскость; в результате для  $m \geq 1$  получаем]

$$\Delta N(m) \approx -(V^2/\pi b) \text{Im} \exp(m/m_A) \text{Ei}(-m/m_A) \exp(-i2m\psi_F) \approx \begin{cases} -(V^2/\pi b) \text{Im} [C + \ln(m/m_A)] \exp(-i2m\psi_F), & m \ll |m_A|; \\ (V^2/\pi b m) \text{Im} m_A \exp(-i2m\psi_F), & m \gg |m_A|; \end{cases} \quad (10a)$$

$$\approx \begin{cases} -(V^2/\pi b) \text{Im} [C + \ln(m/m_A)] \exp(-i2m\psi_F), & m \ll |m_A|; \\ (V^2/\pi b m) \text{Im} m_A \exp(-i2m\psi_F), & m \gg |m_A|; \end{cases} \quad (10б)$$

где  $\cos \psi = -\epsilon_F$ ,  $b = 1 - 2\epsilon_F^2 + \epsilon_F \epsilon_A$ ,  $\text{Ei}$  — интегральная показательная функция,  $m_A = b [2V^2 + 2i(\epsilon_F - \epsilon_A) \sin \psi_F]^{-1}$ .

Из полученных выражений видно, что асимптотика  $\Delta N \sim R^{-2\nu-1}$  достижима лишь в случае сильно ионной хемосорбции, когда  $|\epsilon_F - \epsilon_A| \gg V^2$  и  $|m_A| \sim 1$ . Обычно же выполняется условие  $|\epsilon_F - \epsilon_A| \leq V^2$ , когда  $|m_A| \gg 1$  и справедлива формула (10а), т. е.  $\Delta N \sim R^{-2\nu}$ . Необходимо также отметить, что период осцилляций функции  $\Delta N(R)$  определяется только импульсом Ферми подложки в данном направлении и не зависит от параметров адатома  $\epsilon_A$  и  $V$  (в отличие от результата работ [3, 22]).

Если два адатома разделены расстоянием  $R = ma$ , то энергия их непрямого взаимодействия определяется выражением [5]

$$\Delta E = -(2/\pi) \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega \text{Im} \ln \{1 - V^4 G^2(m; \omega) [\omega - \epsilon_A - V^2 G(0; \omega)]^{-2}\}. \quad (11)$$

При  $|\epsilon_F - \epsilon_A| \gg V^2$  и  $m \gg |m_A|$  из (11) следует  $\Delta E(R) \sim N \Delta_A(R)$ . Как показывают численные расчеты, при  $m < |m_A|$  поведение функции  $\Delta E(R)$  также аналогично поведению функции  $\Delta N(R)$  (рис. 2).

Для оценки величины энергии  $\Delta E$  необходимо знать параметры  $\epsilon_A$  и  $V$ . Чтобы определить их, вычислим с учетом потенциала изображения дипольный момент адатома  $p$  и энергию хемосорбции  $E$  [5, 18], а затем приравняем их известным из эксперимента соответствующим величинам. Полученные таким образом параметры  $\epsilon_A$  и  $V$  используем для вычисления  $\Delta E(R)$  по формуле (11). Из результатов, представленных на рис. 2 и 3, видно, что  $\Delta E$  имеет в ближней зоне величину  $\sim 0.1 \div 0.01$  эВ и конкурирует с диполь-дипольным отталкиванием.

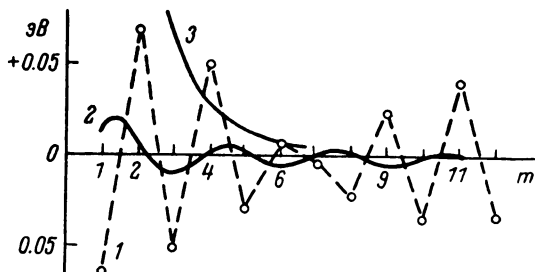


Рис. 3. Энергия непрямого взаимодействия адатомов (1), осциллирующая часть электростатического взаимодействия ([18, 17],  $k_F = 0.38 \text{ \AA}^{-1}$ ) (2) и энергия диполь-дипольного отталкивания (3).

Параметры соответствуют системе Cs/W ( $p = 2.2$  а. я.,  $E = 3.3$  эВ (1),  $\epsilon_A = \epsilon_F + 0.14$  эВ,  $V = 0.95$  эВ).

6. Выше предполагалось, что адатом адсорбирован непосредственно над поверхностным атомом подложки (A-тип адсорбции). Покажем, что полученные результаты слабо зависят от конкретного расположения адатома относительно атомов подложки. Действительно, пусть адатом расположен между двумя поверхностными атомами и связан с ними интегралами перекрытия  $V_1 = V \cos \theta$  и  $V_2 = V \sin \theta$ ; при  $\theta = 0$  имеем A-тип адсорбции, при  $\theta = \pi/4$  — B-тип. Тогда энергия непрямого взаимодействия определяется формулой (11), в которую вместо  $G(m)$  надо подставить функцию

$$\tilde{G}(m) = G(m) + \sin(2\theta) [G(m-1) + G(m+1)]/2.$$

В результате получим, что  $\Delta E$  будет зависеть от  $\theta$  в основном через параметр  $\epsilon_A = \epsilon_A + V^2 \sin(2\theta)$ . Однако этот же параметр  $\epsilon_A$  определяет в основном и энергию хемосорбции и дипольный момент адатома. Поэтому величины  $\Delta E$  при разных  $\theta$ , но при одинаковых значениях  $E$  и  $p$  практически одинаковы, что подтверждают и результаты численного расчета, приведенные на рис. 2. Полученный же в работе [5] вывод о зависимости  $\Delta E$  от расположения адатома относительно атомов подложки связан с тем, что в [5] предполагалась неизменность параметра  $\epsilon_A$  при различных положениях адатома, что заведомо не выполняется.

Выражаю благодарность А. И. Волокитину, В. К. Медведеву, А. Г. Наумову и Э. А. Пашицкому за интересные обсуждения работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Л. А. Большов, А. П. Напартович, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. УФН, 122, 125, 1977.
- [2] А. Г. Наумовец. УФЖ, 23, 1585, 1978.
- [3] T. B. Grimley. Proc. Phys. Soc., 90, 751, 1967.
- [4] T. B. Grimley, S. M. Walker. Surf. Sci., 14, 395, 1969.
- [5] T. L. Einstein, J. R. Schrieffer. Phys. Rev., B7, 3629, 1973.
- [6] I. D. Moore. J. Phys., F6, L71, 1976.
- [7] F. Flores, N. H. March, I. D. Moore. Surf. Sci., 69, 133, 1977.

- [8] P. Johansson. Sol. St. Commun., 25, 221, 1978.  
[9] P. Johansson, H. Hjelmberg. Surf. Sci., 80, 171, 1979.  
[10] K. H. Lau, W. Kohn. Surf. Sci., 75, 69, 1978.  
[11] T. L. Einstein. Surf. Sci., 75, 161L, 1978.  
[12] P. Johansson. Sol. St. Commun, 31, 591, 1979.  
[13] А. И. Волокитин. ФТП, 13, 1648, 1979.  
[14] W. Kohn, K. H. Lau. Sol. St. Commun., 18, 553, 1976.  
[15] А. М. Габович, Л. Г. Ильченко, Э. А. Пашицкий, Ю. А. Романов. ЖЭТФ, 75, 249, 1978.  
[16] В. Е. Кравцов. ФТТ, 21, 1560, 1979.  
[17] М. А. Воротынецев, А. А. Корнышев. ЖЭТФ, 78, 1008, 1980.  
[18] О. М. Браун, Л. Г. Ильченко, Э. А. Пашицкий. ФТТ, 22, 1649, 1980.  
[19] D. Kalkstein, P. Soven. Surf. Sci., 26, 85, 1974.  
[20] G. Allan, P. Lenglar. Surf. Sci., 30, 641, 1972.  
[21] M. Posternak, H. Krakauer, A. J. Freeman, D. D. Koelling. Phys. Rev., B21, 5601, 1980.  
[22] T. B. Grimley. Proc. Phys. Soc., 92, 776, 1967.  
[23] В. К. Медведев, Т. П. Смерека. ФТТ, 16, 1599, 1974.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
17 декабря 1980 г.  
В окончательной редакции  
27 апреля 1981 г.