

**АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

На правах рукописи

БРАУН Олег Михайлович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ,
ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА**

**(01.04.04 – физическая электроника,
в том числе квантовая)**

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев -- 1982

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени
Институте физики АН УССР.

Научные руководители: доктор физико-математических наук
Наумовец А.Г.

доктор физико-математических наук
Пашницкий Э.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Томчук П.М.

доктор физико-математических наук
Большов Л.А.

Ведущая организация — Институт электрохимии АН СССР.

Защита состоится "17" февраля 1983 г. в 15.00 час.
на заседании специализированного Совета Д 016.04.01 при Институ-
те физики АН УССР (г.Киев, проспект Науки, 144).

Отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью,
просим направлять по адресу: 252650, Киев-28, ГСП, проспект
Науки, 144, Институт физики АН УССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
физики АН УССР.

Автореферат разослан "7" декабря 1982 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
канд.физ.-мат.наук

Ищук

/В.А.Ищук/

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Выяснение механизма взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердого тела является одной из наиболее важных задач физической электроники и физики поверхности. Важным частным случаем взаимодействия атомов с поверхностью является хемосорбция на поверхности металла. Знание природы хемосорбционной связи и взаимодействия адсорбированных частиц друг с другом необходимо также при решении многих вопросов эмиссионной электроники, микроэлектроники, вакуумной технологии, прямого преобразования энергии и катализа.

В последнее время использование тонких экспериментальных методик (дифракции медленных электронов, оже- и фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов с высоким разрешением и др.) позволило выяснить многие аспекты явлений, происходящих на поверхности металла. Вместе с тем полная картина хемосорбционных процессов еще далека от завершения. Как экспериментально, так и теоретически активно исследуются в последнее время вопросы, связанные со взаимодействием адсорбированных атомов (адатомов) между собой. Это взаимодействие приводит, в частности, к образованию большого числа двумерных решеток адатомов на поверхности подложки. Однако существующий уровень понимания факторов, определяющих симметрию этих решеток, далеко не удовлетворителен. Не выяснен до конца с теоретической точки зрения вопрос об относительном вкладе ионной и металлической составляющих в энергию хемосорбции. Мало исследован, особенно с теоретической точки зрения, широкий спектр кинетических явлений, происходящих в адсорбиро-

ванном слое. Как правило, в исследованных до сих пор теоретических моделях не уделялось должное внимание корректному описанию металлической подложки (то есть одновременному учету электронной, плазменной и фононной подсистем металла, правильному моделированию подложки со сложной электронной структурой).

Цель настоящей работы - исследование простых микроскопических моделей (обобщенной модели Андерсона-Ньюнса, модели сильной связи, обобщенной плазменной модели металла) для описания хемсорбции атомов щелочных металлов и водорода на поверхности переходных металлов, вычисления энергии хемсорбции и дипольного момента адатома, частоты его колебаний относительно положения равновесия и времени жизни колебательного возбуждения, изучение различных механизмов взаимодействия адатомов и влияния этого взаимодействия на характеристики адсорбированного слоя атомов.

Научная новизна:

1. Предложен новый метод аналитического решения локальной полярионной модели, с помощью которого впервые точно вычислена энергия основного состояния для этой модели и проведено сравнение с решением, полученным вариационным методом.

2. Сформулированы критерии применимости адиабатического и обратного адиабатического приближений для обобщенной модели Андерсона. В рамках этой модели проведен самосогласованный расчет зависимостей теплоты адсорбции и работы выхода от степени покрытия разных граней вольфрама адатомами цезия.

3. В рамках модели сильной связи выяснены следующие характеристики непрямого взаимодействия (НВ) адатомов:

а) различные зависимости энергии ΔE непрямого взаимодействия

от расстояния R между атомами на поверхности и в объеме металла ;

- б) различие поведения функции $\Delta E(R)$ в ближней и дальней зонах ;
- в) поведение энергии $\Delta E(R)$ при наличии упорядоченных участков на поверхности ферми (ПФ) подложки и при наличии поверхностных электронных состояний (ПЭС) на металле .

4. Впервые вычислена энергия НВ атомов водорода на грани (ПГ) вольфрама с учетом электронной структуры подложки .

5. Впервые в рамках обобщенной модели Андерсона-Ньюнса вычислены времена жизни различных типов локализованных колебаний атомов щелочных металлов и водорода на вольфраме относительно разных каналов распада колебаний (на фононы и электрон-дырочные пары в подложке) .

Заключительные положения:

1. В рамках обобщенной модели Андерсона показано, что для расчета ионной составляющей энергии адсорбции необходим корректный учет флуктуаций заряда на атоме. Показано также, что в локальной поляронной модели не происходит стабилизации состояния с промежуточной валентностью.

2. Показано, что при адсорбции атомов щелочных металлов и водорода на поверхности переходных металлов не прямое взаимодействие между атомами всегда играет важную роль, а для систем с малым дипольным моментом оно является основным. При этом определяющим в зависимости энергии ΔE от R является электронная структура подложки, а не структура электронной оболочки атома или взаимное расположение атомов относительно атомов подложки. Из-за более плавного поведения функции плотности электронных со-

стояний на поверхности по сравнению с объемом энергия ΔE убывает с расстоянием R на поверхности быстрее, чем в объеме. Однако наличие особенностей в электронной структуре металла, таких, как уплощенные участки на ПУ или ПЭО (а эти особенности присущи переходным металлам) приводит к значительно более медленному спаду энергии ΔE с R . Кроме того, в ближней зоне ΔE убывает с R медленней, чем в дальней.

3. Показано, что в ближней зоне в непрямом взаимодействии между атомами играют роль все дельты ПУ; при этом разные ее части могут вносить в ΔE противоположные по знаку вклады.

4. Показано, что для поперечных (перпендикулярных поверхности) локальных колебаний легких атомов, адсорбированных на вольфраме, основным каналом распада колебаний является рождение электрон-дырочной пары в подложке за время $\tau_{el} \sim (10^{-10} + 10^{-11})$ с. Для продольных локальных колебаний основным каналом распада является рождение объемных фононов за время $\tau_{ph} \gg \tau_{el}$.

5. Показано, что пайерловский структурный переход на поверхности металла с квазидвумерным электронным спектром должен происходить при более высокой температуре, чем в объеме.

Практическая ценность работы. Рассмотренные в диссертации адсорбционные системы представляют научный и практический интерес в связи с проблемами эмиссионной электроники, микроэлектроники, термоэмиссионного метода преобразования энергии, катализа и др. В частности, полученные результаты могут быть использованы как при объяснении экспериментальных данных о структуре двумерных решеток адатомов на поверхности металла, так и при постановке новых экспериментов, например, в диссипации колебательной энергии адатомов. Результаты диссертации позволяют так-

ка лучше понять факторы, определяющие характеристики практических важных зависящих-активных металлоупругих систем; механизмы роста кристаллов и других поперечностных явлений.

Аннотация работы. Описаны результаты работы докладывавшихся на XVI Всесоюзной конференции по твердотельной электронике, Москва, 1981 г.

Цитирование. Основное содержание диссертации опубликовано в пяти научных работах.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа изложена на 161 странице машинописного текста и содержит 4 таблицы, 23 рисунка и список литературы, который включает 265 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные научные положения, защищаемые автором.

В первой главе проведен обзор теоретических моделей хемосорбции на поверхности металла. Основное внимание уделено тем моделям, которые позволяют объяснить механизм хемосорбции на качественном уровне и которые дополняются потом в последующих главах работы. Рассмотрены модель сильной связи, теория неоднородного электронного газа и модель Андерсона-Ишии.

Отмечено, что при расчете хемосорбционных систем необходимо учитывать взаимодействие между электронами, которое приводит, в частности, к экранировке заряда атома. Для объяснения роли эффектов экранировки удобно использовать обобщенную модель Андерсона, в которой одновременно рассматриваются как электронная,

так и плазменная подсистема металлической подложки. Гамильтониан этой модели имеет вид:

$$H = \varepsilon_A n_A + U n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{Ak} c_{A\sigma}^* c_{k\sigma} + \text{з.с.}) + \omega_p a^* a + \sqrt{\psi \omega_p} (n_A - 1)(a + a^*), \quad (I)$$

где $\varepsilon_A, \varepsilon_k$ - положение электронных уровней на адатоме и в металле, U - энергия кулоновского отталкивания двух электронов на адатоме, V_{Ak} - матричный элемент андерсоновской гибридизации, ω_p - частота поверхностных плазмонов подложки, ψ - потенциал изображения единичного заряда вблизи поверхности металла; $c_{A\sigma}^*$ и $c_{k\sigma}^*$ - операторы рождения электрона со спином σ на адатоме и в металле; $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^* c_{i\sigma}$, $i = A, k$; $n_A = n_{A\sigma} + n_{A-\sigma}$; a^* - оператор рождения поверхностного плазмона.

Проведен обзор работ, использующих обобщенную модель Андерсона. Отмечено, что в этих работах исследуется в основном спектр гамильтониана (I), причем отсутствуют критерии применимости различных приближенных методов.

Моделное представление подложки в виде совокупности квазичастиц (электронов, плазмонов, фононов) удобно не только для определения ионного и металлического вкладов в энергию хемосорбции, но и для классификации различных механизмов взаимодействия адатомов. Например, непосредственный обмен электронами между адатомами приводит к прямому механизму взаимодействия адатомов, а обмен электронами через зону проводимости подложки - к непрямо-му механизму; обмен поверхностными плазмонами (совместно с обменом фотонами) между заряженными адатомами приводит к электростатическому взаимодействию. При этом любое взаимодействие адатомов, обусловленное обменом квазичастицами в подложке, всегда будет иметь осциллирующую с периодом π/k_F (k_F - импульс Ферми)

Фриделевскую составляющую, амплитуда которой спадает с расстоянием R между адатомами по степенному закону. В последнем параграфе первой главы проведен обзор работ по исследованию различных механизмов взаимодействия между адатомами, выполненных к 1981 году. Рассмотрено также влияние этого взаимодействия на концентрационные зависимости работы выхода подложки, покрытой субмонослойной пленкой адатомов. Отмечено, что при расчетах энергии непрямого взаимодействия адатомов до сих пор, как правило, игнорировали электронную структуру подложки, так как использовали для нее либо модель желе, либо модель с простой кубической решеткой.

Во второй главе подробно исследована обобщенная модель Андерсона-Ньюнса. Сначала было найдено точное решение уравнения Шредингера (у.Ш.) для более простой локальной поляронной модели, в которой вся зона проводимости подложки заменяется одним уровнем:

$$H = \epsilon_A n_A + \epsilon_B n_B + (V c_A^* c_B + \text{з.с.}) + \omega_p a^* a + \sqrt{\psi_A} n_A (a + a^*). \quad (2)$$

Волновая функция записывалась в виде:

$$|\psi\rangle = [c_A^* f_A(a^*) + c_B^* f_B(a^*)] |0\rangle, \quad (3)$$

где $|0\rangle$ - вакуумное состояние. Подстановка (3) в (2) в у.Ш. с использованием коммутационного соотношения $[a, a^*] = 1$ приводит к дифференциальному уравнению для операторной функции f_A (или f_B). Тем самым задача сводится к нахождению аналитического во всей комплексной области решения дифференциального уравнения второго порядка с переменными коэффициентами с двумя регулярными и одной иррегулярной особыми точками. Сравнение полученного точного решения с вариационным показало применимость вариационного метода при расчете хемосорбционных систем, для которых вы-

полняется условие $\omega_f \leq \omega_p$. В случае $\omega_f > \omega_p$, вычисленная вариационным методом зависимость числа заполнения $\langle n_p \rangle$, которое является мерой валентности, от положения уровня ϵ_p является неоднозначной, что использовалось Хомским (P.I. Khetshtskii, Sol. St. Comm., 27, 775, 1976) для объяснения стабилизации состояния с промежуточной валентностью. Однако точное решение показывает отсутствие такой стабилизации.

В § 3 было найдено вариационное решение у.ш. с гамильтонианом (I). Волновая функция выразилась в виде

$$|\psi\rangle = [|\downarrow\rangle P_0 + |\downarrow\rangle P_1 + |\downarrow\rangle P_2] |\psi_{el}\rangle, \quad (4)$$

где $|\psi_{el}\rangle$ - многоэлектронная волновая функция; P_0 , P_1 и P_2 - операторы проекции на состояния с нулем, одним и двумя электронами на адатоме соответственно; $|\downarrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$ - когерентные состояния плазменной подсистемы, χ и η - вариационные параметры. Усреднение гамильтониана (I) с помощью (4) по плазменной подсистеме приводит к эффективному электронному гамильтониану. Решение у.ш. с этим гамильтонианом позволяет определить частоту флуктуаций заряда на адатоме ω_f при произвольных параметрах модели (I). Поскольку отклик плазменной подсистемы на изменение заряда адатома определяется временем ω_p^{-1} , то при $\omega_f \ll \omega_p$ применимо адиабатическое приближение, при $\omega_f \gg \omega_p$ - обратное адиабатическое, а при $\omega_f \sim \omega_p$ для расчета энергии хемосорбции необходим вариационный метод. В случае хемосорбции малочисленных атомов на поверхности переходных металлов выполняется условие $\omega_p \gg \omega_f$; при этом важная составляющая энергии адсорбции отлична от нуля, даже если средний заряд адатома $\langle Q \rangle = 0$.

Поскольку заряды адатомов флуктуируют независимо, энергия электростатического взаимодействия между адатомами совпадает с

энергии взаимодействия статических зарядов $\langle Q \rangle$ вблизи поверхности металла. В § 4 в рамках обобщенной модели Андерсона с учетом электростатического взаимодействия были вычислены зависимости теплоты адсорбции q и работы выхода ϕ от степени покрытия θ атомами Cs граней (II0) и (III) вольфрама. Два неопределенных параметра модели — начальное положение виртуального уровня атома ε_0 и его полуширина Δ — определялись путем согласования теоретической и экспериментальной зависимостей $\phi_{[110]}(\theta)$. Затем определенные таким образом параметры использовались для расчета зависимостей $\phi_{[111]}(\theta)$, $q_{[110]}(\theta)$ и $q_{[111]}(\theta)$. Отметим, что ранее (J.P. Museat and D.M. Nawaz, J. Phys. 27, 2630, 1974) для согласования теоретической и экспериментальной зависимостей $\phi(\theta)$ только для одной грани использовалось четыре подгоночных параметра, а зависимости $q(\theta)$ не вычислялись. Вычисленные зависимости $\phi(\theta)$ и $q(\theta)$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными вплоть до покрытий $\theta \leq 0,5$. Вместе с тем даже для этой системы с весьма большим дипольным моментом учета одного электростатического механизма взаимодействия недостаточно для вычисления зависимостей $q(\theta)$ и $\phi(\theta)$ при $\theta \rightarrow 1$.

В третьей главе подробно исследована роль электронной структуры подложки в непрямом механизме взаимодействия между хемосорбированными атомами. Поскольку энергия этого взаимодействия определяется выражением

$$\Delta E(R) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\varepsilon_F} d\omega \operatorname{Im} \ln \left\{ 1 - \left[\frac{V^2 G_s(\omega; R)}{\omega - \varepsilon_0 - V^2 G_s(\omega; 0)} \right]^2 \right\}, \quad (5)$$

то задача сводится к определению функции Грина подложки $G_s(\omega; R)$, что делалось в работе методом сильной связи (D. Kalkstein and P. Soven, Surf. Sci., 26, 85, 1971), и к вычислению интеграла

(5).

Известно, что энергия ΔE при большом расстоянии R между атомами спадает с R по степенному закону. В направлении, перпендикулярном плоскому участку ПФ подложки, $\Delta E \sim R^{-1}$, а при цилиндрической ПФ (если ось цилиндра перпендикулярна поверхности) в перпендикулярном оси цилиндра направлении $\Delta E \sim R^{-2}$. В § I на примере направления /II/ простой квадратной решетки рассмотрен промежуточный случай между плоской ПФ и цилиндрической ПФ. Показано, что в ближней зоне ($R < R^*$) $\Delta E \sim R^{-1}$, а в дальней ($R > R^*$) $\Delta E \sim R^{-2}$. Расстояние R^* , разделяющее ближнюю и дальнюю зоны, пропорционально радиусу кривизны уплощенного участка ПФ в данном направлении.

В случае, когда ось цилиндрической поверхности ферми параллельна поверхности, в перпендикулярном оси направлении $\Delta E \sim R^{-4}$, что показано на примере двумерной квадратной решетки, разрезанной на две половины. Если же ПФ не имеет плоских или цилиндрических участков, то $\Delta E \sim R^{-5}$ (это показано на примере грани (110) металла с ОЦК-решеткой). Таким образом, зависимости $\Delta E(R)$ на поверхности отличаются от соответствующих Фриделевских осцилляций в объеме металла, где энергия взаимодействия Рудермана-Киттеля $\sim R^{-2}$ и $\sim R^{-3}$ для цилиндрической ПФ и сферической ПФ соответственно. В диссертационной работе показано, что это связано с более плавным поведением функции плотности электронных состояний на поверхности металла по сравнению с его объемом и не зависит от того, является ли данное направление "критическим" по определению Гримли (T.B. Grimley, Proc. Phys. Soc., 90, 751, 1967).

На примере разрезанной вдоль направления /II/ простой квадратной решетки рассмотрена также роль поверхностных электронных

состояний. Показано, что если на поверхности металла есть ПЭС и уровень Ферми пересекает зону поверхностных состояний, то они вносят основной вклад в асимптотику энергии НВ. При этом энергия ΔE убывает с R не быстрее, чем R^{-2} , а период осцилляций определяется импульсом Ферми, соответствующим ПЭС. Можно предполагать, что именно поверхностные состояния обуславливают структурную перестройку чистой поверхности (100) вольфрама, так как при напылении монослоя водорода исчезают как ПЭС, так и перестройка.

Кроме асимптотик, в § 1 рассмотрена также энергия НВ в ближней зоне, где функция $\Delta E(R)$ убывает с R медленней, чем в дальней. При этом размеры ближней зоны велики, если адатом сильно возмущает электронный спектр подложки, то есть если виртуальный уровень адатома расположен вблизи уровня Ферми подложки. Оценки, проведенные для систем Li/W и Cs/W в случае плоской ПФ подложки, показали, что в ближней зоне ($R \leq 10$ постоянных решетки) энергия НВ составляет порядка 0,1 эВ и конкурирует с диполь-дипольным отталкиванием. Поэтому именно непосредственное взаимодействие является определяющим в формировании большого числа двумерных решеток адатомов на поверхности металла. В § 1 показано также, что величина энергии НВ слабо зависит от взаимного расположения адатомов относительно атомов подложки.

В § 2 проведен расчет энергии НВ в ближней зоне, где необходимо учитывать все листы ПФ подложки, для конкретной системы — H/W (110). Показано, что электронный валет ПФ приводит к притяжению адатомов водорода в направлении $[111]$ и отталкиванию в направлениях $[110]$ и $[100]$, а вклад дырочных карманов противоположен — они приводят к притяжению в направлениях $[110]$ и $[100]$ и отталкиванию в направлении $[111]$. Результаты расчета

объясняют экспериментально наблюдаемый островковый рост структуры $p(2 \times 1)$ ($\theta = 0,5$) в системе H/W (110). В § 2 показано также, что при больших покрытиях ($\theta \rightarrow 1$) начинает сказываться эффект непарности $H\bar{W}$.

~~Взаимодействие~~ ~~взаимодействие~~ ~~последствия~~ колебаний атомов H, H^2 и Li на W , адсорбированных на поверхности молибдена. Вычисления выполнены в рамках обобщенной модели Андерсона-Хенкса с помощью техники функций Грина, развитой М.М. Яфимцем. Показано, что для системы H/W частота колебаний адатома ω_a попадает в зону разрешенных колебаний подложки (то есть $\omega_a < \omega_p$, ω_p — дебаевская частота). В этом случае колебания адатомов гибриднуются с фоновым спектром подложки и быстро затухают за время $\tau_a \sim 10^{-13}$ с.

При адсорбции H, H^2 и Li на W колебания адатомов локальные ($\omega_a > \omega_p$). В этом случае время жизни колебаний определяется распадом по одному из трех каналов:

- а) радиационным распадом с излучением фотона, характеризующимся временем $\tau_{rad} \sim 1$ с;
- б) распадом с возбуждением электронно-дырочной пары в подложке, происходящим за время $\tau_{ed} \sim (10^{-10} + 10^{-11})$ с. Этот канал является основным для поперечных колебаний адатома. Для продольных колебаний этот канал распада закрыт, поскольку при симметричном положении адатома относительно атомов подложки производная от параметров ϵ_a, χ и V гамильтониана (1) по координате вдоль любой оси, параллельной поверхности, равна нулю;
- в) распадом на несколько объемных фононов подложки, обусловленный ангармонизмом потенциала взаимодействия адатома с подложкой и характеризующегося временами $\tau_{ph} \gg \tau_{ed}$. Особенно ма-

на вероятность этого распада для системы H/W ($\omega_0 = 130$ мэВ, $\omega_D = 35$ мэВ, $T_{ph} > 1$ о), так как в этом случае распад колебания должен сопровождаться одновременным излучением четырех объемных фононов. Отметим, что большое время жизни доковых колебаний легких атомов, адсорбированных на поверхности переходных металлов, может играть важную роль в процессах поверхностной диффузии, разупорядочения двумерных структур адатомов и др.

Если между колеблющимися атомами имеется сильное взаимодействие (например, при наличии плоских участков на ПФ подложки), то оно приводит к структурным перестройкам как на чистой поверхности металла, так и в адсорбированном слое атомов. Один из возможных механизмов перестройки, обусловленный неустойчивостью Пайерлса, рассмотрен в § 4 в рамках обобщенной плазменной модели металла. Показано, что на поверхности металла с квазиодномерным электронным спектром структурный пайерлсовский переход второго рода, обусловленный размытением частот продольных поверхностных фононов, происходит при более высокой температуре, чем в объеме, так как частоты поверхностных фононов меньше объемных. В § 5 показано также, что сплошное эпитаксиальное покрытие, состоящее из заряженных адатомов с оптическим спектром колебаний ($\omega_0 > \omega_D$), еще более понижает частоту поверхностных фононов, тем самым повышая температуру пайерлсовского перехода.

В заключении приведены основные результаты диссертации:

1. Показана необходимость корректного учета флуктуаций заряда на адатоме при вычислении энергии хемосорбции с учетом ее ионной составляющей. Найдено вариационное решение у.Ш. для обобщенной модели Андерсона, определена частота флуктуаций заряда адатома, сформулированы критерии применимости адиабатического и обратного адиабатического приближений.

2. Для проверки справедливости применения вариационного метода при вычислении энергии основного состояния обобщенной модели Андерсона было найдено точное решение более простой локальной поляронной модели. Сравнение точного решения с вариационным подтвердило справедливость применения вариационного метода при $\chi < \omega$ (это условие выполняется при адсорбции щелочных атомов на переходных металлах). В случае $\chi > \omega$ вариационный метод предсказывает возможность стабилизации состояния с промежуточной валентностью. Однако точное решение в рамках локальной поляронной модели показало, что поляронные эффекты не приводят к такой стабилизации.

3. В рамках обобщенной модели Андерсона с учетом электростатического взаимодействия между адатомами вычислены зависимости теплоты адсорбции q и работы выхода ϕ от степени покрытия θ атомами цезия граней (110) и (111) вольфрама. Теоретические зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными вплоть до покрытий $\theta \leq 0,5$. При больших покрытиях ($\theta \rightarrow 1$) учета одного электростатического взаимодействия для вычисления зависимостей $q(\theta)$ и $\phi(\theta)$ недостаточно.

4. Показано, что для адатомов с малым дипольным моментом основным является не прямое взаимодействие между адатомами. Определяющим в зависимости энергии ΔE от расстояния R между адатомами является электронная структура подложки. Из-за более плавного поведения функции плотности электронных состояний на поверхности по сравнению с объемом энергия ΔE убывает с R на поверхности быстрее, чем в объеме. Однако наличие особенностей в электронной структуре подложки, таких, как наличие ПЭС или уплощенных участков на ПУ, приводит к значительно более медленному спаду энергии ΔE с R . Кроме того, если виртуальный

уровень адатома расположен рядом с уровнем Ферми (что имеет место при адсорбции щелочных атомов на переходных металлах), то во всей доступной на эксперименте области зависимость $\Delta E(R)$ определяется ближней зоной, в которой убывание ΔE с R происходит медленней, чем в дальней зоне.

5. Показано, что в ближней зоне при сложной форме поверхности Ферми подложки необходимо учитывать все листы P_F ; при этом разные части P_F могут вносить противоположный вклад в энергию взаимодействия. Учет как электронного вала, так и дырочных карманов у P_F вольфрама позволил объяснить экспериментально наблюдаемый островковый рост структуры $p(2 \times 1)$ в системе H/W (110).

6. Показано, что при адсорбции легких атомов (H, H^2, Li) на поверхности металла (W) основным каналом распада поперечных локальных колебаний с частотой $\omega_0 > \omega_D$ является возбуждение электронно-дырочных пар с характерным временем $\tau \sim (10^{-10} + 10^{-11})$ с. Колебания более тяжелых адатомов (Na) с частотой $\omega_0 < \omega_D$ гибридизуются с фононным спектром подложки и быстро затухают за время $\tau \sim 10^{-13}$ с. Время жизни продольных колебаний легких адатомов значительно больше и определяется, по-видимому, распадом на объемные фононы подложки.

7. В рамках обобщенной плазменной модели металла показано, что на поверхности металла с квазиодномерным электронным спектром структурный пайерсовский переход, обусловленный размягчением частоты продольных поверхностных фононов, происходит при более высокой температуре, чем в объеме. Показано также, что сплошное эпитаксиальное покрытие, состоящее из заряженных адатомов с оптическим спектром колебаний, еще более повышает температуру пайерсовского перехода.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Браун О.М. Теоретические модели хемосорбции на металлах. - УФЖ, 1978, 23, № 8, с.1233-1255.
2. Браун О.М., Ильченко Л.Г., Пашицкий Э.А. Адсорбция щелочных атомов на поверхности переходных металлов с учетом потенциала изображения. - ФТТ, 1980, 22, в.6, с.1649-1655.
3. Браун О.М. "Непрямое" взаимодействие атомов водорода, адсорбированных на грани (110) вольфрама. - ФТТ, 1980, 22, в.7, с.2079-2083.
4. Браун О.М. Особенности непрямого взаимодействия атомов, адсорбированных на поверхности металла. - ФТТ, 1981, 23, в.9, с.2779-2784.
5. Браун О.М., Волокитин А.И. Вклад потенциала изображения в энергию хемосорбции. - ФТТ, 1981, 23, в.12, с.3530-3534.

БРАУН Олег Михайлович

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ,
ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

ОНТИ ИФ АН УССР Зак.249 БФ 25182 Тир.100 11.XI.82 г.