

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ЗАРЯДА ПОДЛОЖКИ НА СПЕКТРЫ ОРИЕНТАЦИОННО-УПОРЯДОЧЕННЫХ МОНОСЛОЕВ АДСОРБАТОВ

А.В. Снигур, В.М. Розенбаум

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

В статье анализируется влияние поляризационного заряда подложки на спектры ориентационно-упорядоченных монослоев адсорбатов. Выведено выражение для мощности, поглощаемой поляризационным зарядом подложки. Получен фактор, который необходимо вводить в формулы для интегральных интенсивностей спектральных линий. В известных нам статьях подобный учет производился непоследовательно, что не позволяло адекватно принять во внимание указанное влияние. Задача работы – восполнить данный пробел.

This article takes a due regard of influence caused by polarization charge of the substrate on the spectroscopic characteristics of the orientationally ordered adsorbed monolayers. The expression for the power of IR radiation, absorbed by polarization charge of the substrate, was inferred. As a result the factor was obtained to be included in the known formulae for integral intensities of spectral lines. In the papers, we know, the alike consideration was not quite consequent, which hindered the adequate regard of this influence. The main aim of the current paper is to fill in this gap.

Системы ориентационно-структурированных адсорбатов представляют довольно интересный объект как теоретического, так и прикладного значения. С одной стороны, адсорбция и катализ широко используются в микроэлектронике, полупроводниковом проектировании, химической промышленности, а также биотехнологиях, требующих более глубокого понимания состояний адсорбата. С другой стороны, система адсорбированных молекул сама по себе представляет многогранный объект для изучения. Она может рассматриваться как примесная подсистема по отношению к поверхности твердого тела, либо как квазидвумерный объект, со всеми вытекающими из низкой размерности коллективными свойствами.

В настоящее время накоплено огромное количество экспериментальных данных об адсорбированных монослойных системах, разработан ряд теоретических методик и подходов к их изучению [1 – 5]. В виду разнообразия структурообразующих факторов, адсорбированные монослои описываются, как правило, для конкретных комбинаций адсорбат – подложка. Существующие подходы, основанные на применении численных методов, также ориентированы на моделирование конкретных систем с заданными значениями параметров пространственного строения и силовых постоянных, что ограничивает круг изучаемых систем материалами, удовлетворяющими определенным требованиям прикладного характера.

Именно поэтому особый интерес представляют работы, результатом которых является получение аналитических формул, позволяющих рассматривать более широкий

класс объектов, а также анализировать общие закономерности поведения таких систем. Основным объектом рассмотрения в данной работе послужило влияние, оказываемое на спектры адсорбированных монослоев поляризационным зарядом, динамически индуцируемым в подложке близлежащими молекулами адсорбата,

Под действием сканирующего ИК-излучения молекулы адсорбата, представляя собой систему динамических диполей, осуществляют вынужденные колебания. Будучи в каждый момент времени ориентированными некоторым образом, они индуцируют в подложке поверхностный заряд с определенным распределением его плотности. Сканирующее излучение может поглощаться этим зарядом наряду с поглощением излучения молекулами адсорбированного слоя. Впоследствии отраженное от подложки излучение воздействует на молекулы адсорбата.

Как правило, при рассмотрении влияния подложки на спектры адсорбированных молекул учитывают отражение излучения от поверхности подложки в соответствии с формулами Френеля, упуская из виду, что излучение может частично поглощаться поверхностным зарядом. В результате рассчитываемое значение продольной компоненты оказывается большим реально действующего. Поэтому для адекватного описания наблюдаемых спектров необходимо учитывать поглощение излучения поляризационным зарядом подложки.

Для расчета мощности, поглощаемой поляризационным зарядом подложки, найдем плотность распределения этого заряда по поверхности подложки. Потенциал поля, созданного диполем $\bar{\mu}$, расположенным возле поверхности, имеет вид:

$$\varphi_1(\bar{\rho}, z) = \frac{\bar{\mu}r}{\varepsilon_1 r^3} + \frac{1}{\varepsilon_1} \int \frac{\sigma(\bar{\rho}') d\bar{\rho}'}{\sqrt{z^2 + (\bar{\rho} - \bar{\rho}')^2}}, \quad (1)$$

где ε_1 – диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится диполь, $\bar{r} = \bar{\rho} + z\bar{e}_z$ – радиус-вектор точки наблюдения, $\sigma(\bar{\rho})$ – искомая плотность поверхностного заряда, индуцированная диполем в подложке. Перейдем в выражении (1) к Фурье-образам с волновым вектором \bar{k}_\parallel в плоскости подложки:

$$\varphi_1(\bar{k}_\parallel, z) = \int d\bar{\rho} \varphi_1(\bar{\rho}, z) e^{-i\bar{k}_\parallel \bar{\rho}}, \quad (2)$$

$$\sigma(\bar{k}_\parallel) = \int d\bar{\rho} \sigma(\bar{\rho}) e^{-i\bar{k}_\parallel \bar{\rho}}. \quad (3)$$

В результате получаем следующее выражение для потенциала электрического поля над подложкой:

$$\varphi_1(\bar{k}_\parallel, z) = \frac{2\pi\mu_z \text{sign}(z - z_0)}{\varepsilon_1} e^{-\bar{k}_\parallel |z - z_0|} - \frac{2\pi i \bar{\mu}_\parallel \bar{k}_\parallel}{\varepsilon_1} e^{-\bar{k}_\parallel |z - z_0|} + \frac{2\pi\sigma(\bar{k}_\parallel)}{\varepsilon_1 k_\parallel} e^{-\bar{k}_\parallel z}, \quad (4)$$

где z_0 – аппликата точки, в которой расположен диполь, а $\bar{\mu}_\parallel$ и μ_z – продольная и поперечная компоненты дипольного момента молекулы соответственно. Потенциал поля в среде подложки будем искать в виде:

$$\varphi_2(\bar{k}_\parallel, z) = a(\bar{k}_\parallel) e^{\bar{k}_\parallel z}, z < 0. \quad (5)$$

Применив граничные условия для потенциалов:

$$\varepsilon_1 \left. \frac{d\varphi_1}{dz} \right|_{z=0} = \varepsilon_2 \left. \frac{d\varphi_2}{dz} \right|_{z=0},$$

$$\varphi_1(\bar{k}_\parallel, 0) = \varphi_2(\bar{k}_\parallel, 0), \quad (6)$$

(ε_2 – диэлектрическая проницаемость подложки), получим, как следствие первого условия, выражение для неизвестного функционального коэффициента $a(\bar{k}_\parallel)$:

$$-\frac{2\pi}{\varepsilon_1} \left(\mu_z + i \frac{\bar{\mu}_\parallel \bar{k}_\parallel}{k_\parallel} \right) e^{-k_\parallel z_0} + \frac{2\pi\sigma(\bar{k}_\parallel)}{\varepsilon_1 k_\parallel} = a(\bar{k}_\parallel). \quad (7)$$

Подстановка выражения (7) во второе уравнение системы (6) позволяет получить формулу для Фурье-компоненты искомой плотности заряда $\sigma(\bar{k}_\parallel)$:

$$\sigma(\bar{k}_\parallel) = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (\mu_z k_\parallel + i \bar{\mu}_\parallel \bar{k}_\parallel) e^{-k_\parallel z_0}. \quad (8)$$

Возвращаясь в координатное представление, согласно формуле

$$\sigma(\bar{\rho}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\bar{k}_\parallel \sigma(\bar{k}_\parallel) e^{\bar{k}_\parallel \bar{\rho}} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \int d\bar{k}_\parallel (\mu_z k_\parallel + i \bar{\mu}_\parallel \bar{k}_\parallel) e^{-k_\parallel z_0 + i \bar{k}_\parallel \bar{\rho}}, \quad (9)$$

после несложных, но несколько громоздких выкладок имеем окончательно:

$$\sigma(\bar{\rho}) = \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \frac{(2z_0^2 - \rho^2) \mu_z - 3z_0 \bar{\mu}_\parallel \bar{\rho}}{(z_0^2 + \rho^2)^{5/2}}. \quad (10)$$

Для проверки полученного результата найдем с его помощью известное выражение для энергии взаимодействия диполя со своим изображением. Для этого воспользуемся известным соотношением

$$W = -\frac{1}{2} \bar{\mu} \bar{E}(0, z), \quad (11)$$

с подстановкой в него выражения для электрического поля

$$\begin{aligned} \bar{E}(\bar{\rho}, z) &= -\nabla \varphi_1^{(\sigma)}(\bar{\rho}, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\bar{k}_\parallel \nabla \left[\varphi_1^{(\sigma)}(\bar{k}_\parallel, z) e^{i \bar{k}_\parallel \bar{\rho}} \right], \\ \varphi_1^{(\sigma)}(\bar{k}_\parallel, z) &= \frac{2\pi\sigma(\bar{k}_\parallel)}{\varepsilon_1 k_\parallel} e^{-\bar{k}_\parallel z}, \end{aligned} \quad (12)$$

и получим следующие явные выражения для энергии взаимодействия продольных и поперечных компонент диполя с зарядом-изображением в подложке:

$$W_z = -\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \frac{\mu_z^2}{8z^3}, \quad (13)$$

$$W_{\parallel} = -\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)\varepsilon_1} \frac{\mu_{\parallel}^2}{8z^3}. \quad (14)$$

Полная энергия взаимодействия в общем случае представляет собой сумму величин для этих частных случаев:

$$W_{\parallel} = -\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)\varepsilon_1} \frac{2\mu_z^2 + \mu_{\parallel}^2}{16z^3} = -\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)\varepsilon_1} \frac{\mu^2(1 + \cos^2 \theta)}{16z^3}. \quad (15)$$

Формула (15) совпадает с известным из классической электродинамики результатом, но получена без введения фиктивного диполя-изображения.

Найденное выражение (10) для поверхностной плотности заряда, наведенного динамическим дипольным моментом расположенной у поверхности молекулы, позволяет вычислить мощность, поглощаемую этим поверхностным зарядом при сканировании рассматриваемой системы ИК-излучением. Энергия взаимодействия внешнего однородного электрического поля с поверхностным зарядом, как известно, имеет следующий вид:

$$\tilde{W}_E = \int d\bar{\rho} \varphi(\bar{\rho}, 0) \sigma(\bar{\rho}) = -\int d\bar{\rho} \bar{E} \bar{\rho} \sigma(\bar{\rho}). \quad (16)$$

После подстановки вычисленной ранее плотности заряда (10) в формулу (16) и необходимых преобразований, выражение для \tilde{W}_E можно записать как

$$\tilde{W}_E = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \bar{E} \bar{\mu}_{\parallel}. \quad (17)$$

Формула (17) описывает энергию, поглощаемую поверхностным зарядом, динамически индуцируемым в подложке близлежащей молекулой адсорбата, при сканировании рассматриваемой системы ИК-излучением. Полная поглощаемая мощность является результатом поглощения излучения, как динамическим диполем, так и индуцированным им зарядом подложки:

$$W = -\bar{E} \bar{\mu} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \bar{E} \bar{\mu}_{\parallel} = -E_z \mu_z - \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \bar{E} \bar{\mu}_{\parallel}. \quad (18)$$

Выражение (18) показывает, что учет поглощения излучения поверхностным зарядом приводит к уменьшению влияния продольных компонент поля, не влияя на поперечные. В частности, из правой части формулы (18) следует, что в выражениях для интегральных интенсивностей спектральных линий в слагаемых, соответствующих продольным компонентам дипольного момента следует учесть множитель $\frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}$. При этом

на поперечные компоненты поляризации заряд влияния не оказывает. Полученный результат важен для адекватного описания колебательных спектров адсорбированных молекул и оценки количественной информации о состояниях этих систем из наблюдаемых спектров.

Литература

1. Rozenbaum V.M., Lin S.H. Spectroscopy and dynamics of orientationally structured adsorbates. – Singapore: World Scientific Publ., 2002. – 200 p.
2. Steele W. Molecular interactions for physical adsorption // Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – P. 2355 – 2364.
3. Marx D., Wiechert H. Ordering and phase transitions in adsorbed monolayers of diatomic molecules // Adv. Chem. Phys. – 1996. – V. 95. – P. 213 – 221.
4. Ueba H. Vibrational relaxation and pump-probe spectroscopies of adsorbates on solid surfaces // Progress in Surf. Sci. – 1997. – V. 55. – P. 115 – 123.
5. Patrykiewicz A., Sokolowski S., Binder K. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice // Surf. Sci. Reports. – 2000. – V. 37. – P. 207 – 214.