الفصل الثاني

التقنيات المطيافية لاستكشاف سطوح المواد الصلبة

كما تم التطرق إليه في الفصل الأول، يمكن أن تقدم الطرق الثيرموديناميكية معلومات مفيدة عن السطح، ولكن من مثل هذه المعطيات لا يمكن الحصول إلا على "متوسط" لخصائص هذا النظام بدلا عن النوعية الذرية / الجزيئية. إن معرفة ظواهر السطوح على المستوى المجهري حقاً، تستلزم استكشاف خواص السطوح تجريبياً على المستوى الجزيئي. وسيتم في هذا الفصل وصف مجموعة من المطيافيات لدراسة الحساسية السطحية، القادرة على تقديم معلومات تفصيلية تخص البنية الهندسية، التركيب الكيميائي والخواص الإلكترونية لسطح صلب. إن استكشاف سطح باستخدام المطيافية يستلزم إثارة ذلك السطح للحصول على اشارة يمكن قياسها. إن مختلف الاتحادات تنشيط / استجابة المستخدمة في دراسات علم السطوح ملخصة في (الشكل رقم٢,١) (مخطط Propst).

مبدئياً، يمكن لأي إتحاد أن يكون أساساً لمطيافية، مثلاً في حالة **مطيافية الإلكترون الضوئي** (انظر إلى الجزء ٢,١) سيكون للإشعاع بالفوتونات مناسباً (للإثارة) المؤدية إلى انبعاث الإلكترون (الاستجابة).

الشكل رقم(١,٢). مخطط بروبست .

لنتمكن من الوصف التام لسطح، يجب علينا الإجابة على مجموعة من الأسئلة.

أ) ما هي أنواع الذرات الموجودة على السطح، وما هو تركيزها الذري ؟

ب) أين هو موضع هذه الذرات/الجزيئات على السطح، و ما هي أطوال وزوايا روابط هذه الجزيئات ؟

جـ) ما مدى قوة ارتباط الذرات الممتزة مع السطح، وكيف تؤثر طبيعة رابطة السطح على فعالية السطح ؟

ليس هناك مطيافية قادرة بمفردها على الإجابة بصفة ملائمة على هذه الأسئلة، ولذلك أصبح التحليل الحديث للسطوح يعتمد أكثر فأكثر على الاستخدام الترادفي لتقنيات عديدة تستخدم فيها عدة مسابير للحساسية السطحية لكي يتم الحصول على معلومات متكاملة. إنه لا يمكن التطرق إلى كل التقنيات المتوفرة

للتحاليل المطيافية للسطوح في كتاب من مثل هذا الحجم. ومع ذلك، توجد نواة صغيرة من التقنيات تعتبر عند الكثير آلات هامة ومفيدة في هذا المجال. بالرغم من أنها انتقائية بسبب التركيز على عدد محدود من مسابير استكشاف السطوح، إلا أنه من الممكن إقامة دراسة أساسية لمبادئ الطرق الفيزيو- كيميائية المستخدمة والمعلومات التي تقدمها.

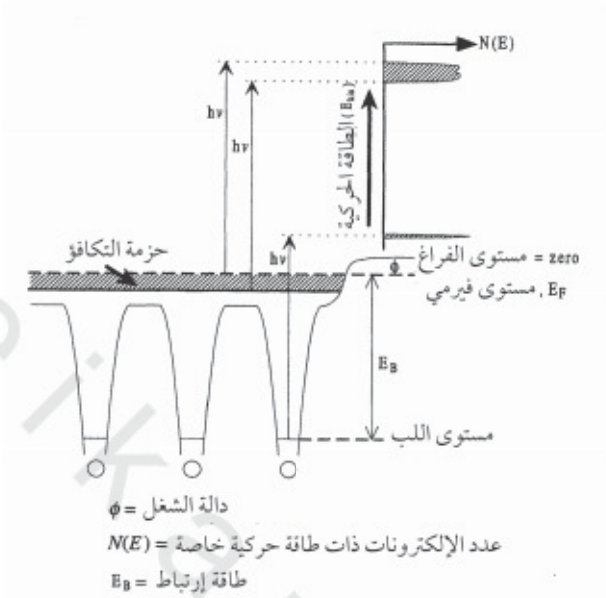
سيبدأ هذا الفصل بدراسة التقنيتين الأساسيتين (مطيافية الإلكترون الضوئي للأشعة السينية ومطيافية إلكترون الأوجيه) المستخدمة للحصول على معلومات حول التركيب الكيميائي للسطح ثم يتبع ذلك دراسة الطرق الملائمة لتوضيح بنيوية السطح، تتضمن طريقة تعتمد على مفهوم الحيود (حيود إلكترون الطاقة الواطئة)، وكذلك مسابير أخرى مباشرة تعتمد على التمرير النفقي للإلكترون (مجاهريات الفحص المساحة).

وأخيراً، لدراسة تكوين وفعالية الرابطة الكيميائية السطحية، سيتم التطرق إلى مطيافيات مثل الانبعاث الضوئي فوق البنفسجي، المطيافيات الاهتزازية (انعكاس-امتصاص الأشعة تحت الحمراء والدقة العالية لفقدان طاقة الإلكترون)، قوة الارتباط السطحي (مطيافية المج الحراري) وسرعة التفاعلات السطحية (مطيافيات الحزم الجزيئية).

(٢,١) مطيافية الإلكترون الضوئي للشعاع السيني (XPS)

تعتبر تقنية XPS إحدى التقنيات المتعددة الاستعمال الأكثر استخداماً للتحليل الكيميائي للسطوح. و يتركز أساس هذه التقنية على تفسير أينشتاين للتأثير الضوئي الكهربائي، حيث يمكن للفوتونات أن تحث انبعاثاً إلكتروني من الصلب شريطة أن

طاقة الفوتون ($h\nu$) تكون أكبر من دالة الشغل (تعرف دالة الشغل لصلب بأنها الطاقة الأدنى اللازمة لتنقل إلكترون من أعلى مستوى طاقي مشغول إلى "مستوى الفراغ "، ويعطى لها عادة الرمز ϕ ؛ انظر إلى الجزء ٢,٥). إن مستوى الفراغ هو طاقة إلكترون في الحالة الساكنة (الطاقة الحركية تساوي صفر) عندما يكون في الفراغ بعيداً عن الدقائق المجاورة، بحيث أنّه لا يوجد تعاملا بينيا بينه وبينهم (الطاقة الكامنة تساوي صفر). يمكن اعتبار مستوى الفراغ على أنها "الطاقة الصفر". في تقنية XPS ، تكون الحزمة الأحادية طول الموجي للأشعة ساقطة على سطح الصلب. وينتج عن ذلك انبعاث ضوئي ينطلق من كل من مستويات اللب والتكافؤ إلى داخل الفراغ. وتعرف مستويات اللب بأنها أغلفة الكم الداخلية، التي لا تساهم في الارتباط الكيميائي، بينما تعرف مستويات التكافؤ بأنها أغلفة الكم الخارجية المشغولة جزئياً بالإلكترونات المربوطة بشكل ضعيف. يعطي (الشكل رقم ٢,٢) رسماً تخطيطياً لطاقيات الانبعاث الضوئي المتحصل عليها تجريبيا. يتم التعيين الكيميائي إذا اعتبرنا أن إلكترونات اللب الموجودة في عمق الذرة هي عديمة الحساسية تجاه من حولها لما تكون مكثفة داخل طور الصلب حيث تحتفظ بطاقات الارتباط E_B التي تمثل نوع الذرة، أي عدد البروتونات داخل النواة. أما الإلكترونات الخارجية، التي تساهم في الارتباط الكيميائي في الصلب، فإنها تعَرض لتكون على شكل "حزمة تكافؤ". ويمكن فحص الانبعاث الناتج عن حزمة التكافؤ بصفة فعالة بواسطة الانبعاث الضوئي للأشعة فوق البنفسجية التي سيتم وصفها في (الجزء ٢,٦).



الشكل رقم (٢,٢). المخططات الطاقية المحصل عليها بواسطة تجربة انبعاث الضوء للأشعة السينية.

إذا طبقنا مبدأ حفظ الطاقة (المعادلة الكهربائية الضوئية لأينشتاين)، فإنه يمكن تقدير الطاقة الحركية للإلكترونات الضوئية المنبعثة (photoelectrons (E_{KIN})) :

$$E_{KIN} = \boxed{h\nu} - \boxed{E_B + \phi} \quad \text{.....} \quad (2.1)$$

طاقة الفوتون

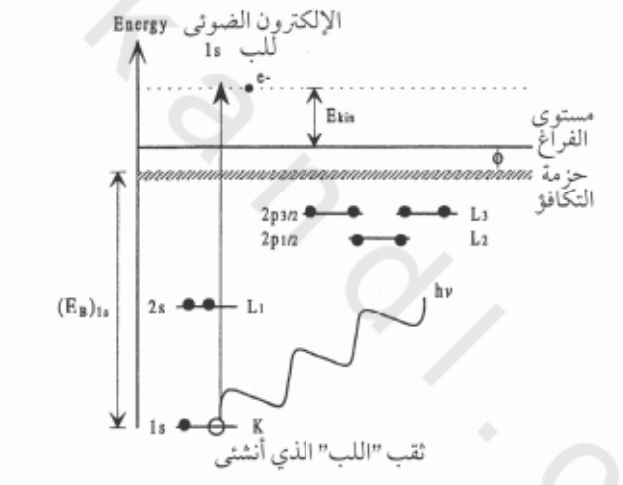
طاقة الارتباط لإلكترون في الصلب

من المتفق عليه أن قياس طاقة الارتباط لمستوى في اللب (E_B) يكون بالنسبة لأعلى مستوى مشغول في الصلب والذي يدعى مستوى فرمي* **(Fermi level)**.

* (لأكثر دقة، مستوى فرمي لجهاز الطيف الكتلي الذي تم به التوصيل الكهربائي للعينة).

obeikandi.com

(الشكل رقم٢,٣) يلخص عملية XPS. يبدو واضحاً أن الطاقة الكلية المتاحة لإثارة إلكترون اللب، هي مساوية لطاقة الفوتون ($h\nu$). ولكن جزء من طاقة الفوتون، تستهلك للتغلب على حاجز الطاقة الكامنة المرافقة لجذب الإلكترون من طرف النواة، ($E_B + \phi$). أما الطاقة المتبقية فستَتحول إلى طاقة حركية للانبعاث الضوئي للإلكترونات. حيث أنه من الواضح أنه بالنسبة لطاقة معينة للفوتون، سيؤدي الانبعاث الضوئي الناتج من مستويات داخلية محددة لذرة ما (ذات ارتباط خاص) إلى إنتاج إلكترونات ضوئية لها طاقات حركية معينة تختلف من عنصر إلى عنصر.



الشكل رقم (٢,٣). إثارة المدار 1s لمستوى اللب بواسطة X-ray.

إذا افترضنا أن طاقة الإلكترون وتوزيعه في الفضاء بعد الانبعاث الضوئي هي نفسها التي كانت في الحالة الابتدائية، يمكن ببساطة أن يساوي طاقة الارتباط E_B بطاقة المدار السالبة للإلكترون المنبعث :

$$E_B = -\varepsilon \quad (\varepsilon = \text{طاقة المدار}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2.1a)$$

يسمى هذا التقريب **نظرية كوبمان** (Koopman"s theorem). ولكن في الحقيقة تتضاءل طاقة الإلكترونات بعد الانبعاث الضوئي إلى حالة أخرى، وبالتالي فإن الثقب الداخلي يؤثر على الحالة النهائية للإلكترونات المنبعثة ضوئياً أما نظرية كوبمان فقلما تطبق. ولكن هذا الانزياح للحالة النهائية عادة لا يكون أكثر من بعض القيم من الإلكترون فولت حيث يمكن مواصلة تعيين المدار.

كلما كانت شحنة النواة لذرة ممتزة عالية، كلما كانت طاقة الارتبط لمستوى معين في اللب عالية (مثلاً . يكون E_B للمستوى 1s لذرة الأكسجين أكبر من المستوى 1s لذرة الكربون). ويعطى في (الجدول رقم ١,٢) تلخيصاً لطاقات الارتباط لعناصر ذات عدد ذري منخفض.

الجدول رقم (٢,١). طاقات الارتباط لعناصر لها أعداد ذرية (بالإلكترون فولت) منحصرة في المجال 38-1 [1].

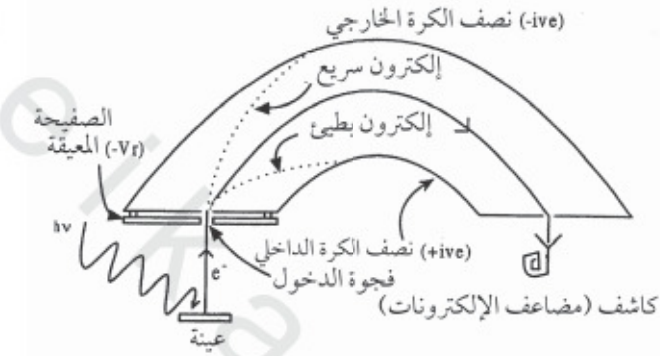
		$1s_{\frac{1}{2}}$ K	$2s_{\frac{1}{2}}$ L_I	$2p_{\frac{1}{2}}$ L_{II}	$2p_{\frac{3}{2}}$ L_{III}	$3s_{\frac{1}{2}}$ M_I	$3p_{\frac{1}{2}}$ M_{II}	$3p_{\frac{3}{2}}$ M_{III}	$3d_{\frac{3}{2}}$ M_{IV}	$3d_{\frac{5}{2}}$ M_V	$4s_{\frac{1}{2}}$ N_I	$4p_{\frac{1}{2}}$ N_{II}	$4p_{\frac{3}{2}}$ N_{III}
1	H	14											
2	He	25											
3	Li	55											
4	Be	111	†										
5	B	188	†		5*								
6	C	284	†		7*								
7	N	399	†		9*								
8	O	532	24		7*								
9	F	686	31		9*								
10	Ne	867	45		18*								
11	Na	1072	63		31*	1							
12	Mg	1305	89		52*	2							
13	Al	1560	118	74	73	1							
14	Si	1839	149	100	99	8	3						
15	P	2149	189	136	135	16	10						
16	S	2472	229	165	164	16	8						
17	Cl	2823	270	202	200	18	7						
18	Ar	3203	320	247	245	25	12						
19	K	3608	377	297	294	34	18*						
20	Ca	4038	438	350	347	44	26*			5*			
21	Sc	4493	500	407	402	54	32*			7*			
22	Ti	4965	564	461	455	59	34*			5*			
23	V	5465	628	520	513	66	38*			2*			
24	Cr	5989	695	584	575	74	43*			2*			
25	Mn	6539	769	652	641	84	49*			4*			
26	Fe	7114	846	723	710	95	56*			6*			
27	Co	7769	926	794	779	101	60*			3*			
28	Ni	8333	1008	872	855	112	68*			4*			
29	Cu	8979	1096	951	931	120	74*			2*			
30	Zn	9659	1194	1044	1021	137	87*			9*			
31	Ga	10 367	1298	1143	1116	158	107	103		18*			1
32	Ge	11 104	1413	1249	1217	181	129	122		29*			3
33	As	11 867	1527	1359	1323	204	147	141		41*			3
34	Se	12 658	1654	1476	1436	232	168	162		57*			6
35	Br	13 474	1782	1596	1550	257	189	182	70	69	27		5
36	Kr	14 326	1921	1727	1675	289	223	214	89*		24		11
37	Rb	15 200	2065	1864	1805	322	248	239	112	111	30	15	14
38	Sr	16 105	2216	2007	1940	358	280	269	135	133	38		20

* معدل قيمتين (يصعب التحديد difficult to resolve)

■ تؤخذ كمزدوجة eV (حزمة التكافؤ)

obeikandl.com

يمكن قياس توزيع طاقة الإلكترون [عدد الإلكترونات المقاسة "*N(E)*" بدلالة طاقاتها الحركية] باستخدام محلل كهروساكن للطاقة والذي يتمثل في نصف كرتين متحدتا المركز معزولتان كهربائياً مع وجود فارق جهد بينهما كما هو موضح في (الشكل رقم ٢,٤).



الشكل رقم(٢,٤). محلل كهروساكن للطاقة يستخدم لتحليل مطياف الإلكترون/أيون للسطوح .

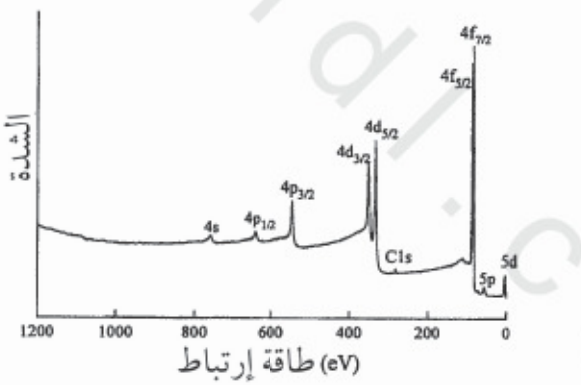
إن الحقل الكهروساكن يفصل الإلكترونات بسماح فقط للإلكترونات التي لها طاقة حركية معينة ("طاقة المرور") بالوصول إلى الكاشف (الخط المتواصل). فالإلكترونات التي لها طاقة حركية أقل من طاقة المرور سيتم جذبها من طرف نصف الكرة الداخلي الموجب ليتم بعد ذلك تعديلها. أما الإلكترونات التي لها طاقة عالية، فإنّها تصطدم بنصف الكرة الخارجي لتختفي بعد ذلك. لكي يتم إنتاج طيف الإلكترون الضوئي، تخفض "بإعاقة" الطاقة الحركية للإلكترونات إلى طاقة المرور بواسطة قطب كهربائي سالب (الصفيحة المعيقة retard plate). ويمكن بتغير الجهد الكهربائي السماح للإلكترونات التي لها طاقات حركية مختلفة أن تصل إلى الكاشف. وبما أن الطاقة الحركية للإلكترونات الخارجة هي التي تقاس، فعادة يعطى طيف بواسطة طاقة الارتباط لتسهيل تعيين العناصر. ويتحقق ذلك باستخدام المعادلة رقم (2.2):

$$E_B = h\nu - E_{KIN} - \phi \quad \text{.....(2.2)}$$

إذا كانت قيمة $h\nu$ و ϕ معروفتان، فإن تحويل الطاقة الحركية المقاسة إلى طاقة ارتباط يصبح بسيط. يبين (الشكل رقم ٢,٥) طيف XP لعنصر الذهب المثار بواسطة إشعاع $Al\text{-}K_\alpha$، حيث تظهر القمم ذات طاقات الارتباط المنخفضة المناسبة للانبعاث الناتج عن حزمة التكافؤ (إلكترونات 6s/5d) متبوع بسلسلة من قمم XPS ذات طاقة الارتباط المتزايدة. ويلاحظ أن :

أ) كل مستويات اللب (الداخلية) ذات العدد الكمي للعزم الزاوي ≥ 1 (... ,p,d,f) مقسومة إلى ثنائيات، وذلك بتزاوج مغزل- مدار، مع حالة عزم زاوي عالي عند طاقة حركية عالية (طاقة ارتباط منخفضة) .

ب) خلفية الشدة عند طاقات الارتباط العالية ترتفع بسبب التشتت غير المرن للإلكترونات الناتجة عن قمم XPS الأصلية (انظر الجزء١,١١ المتعلقة ب "الإلكترونات الثانوية").



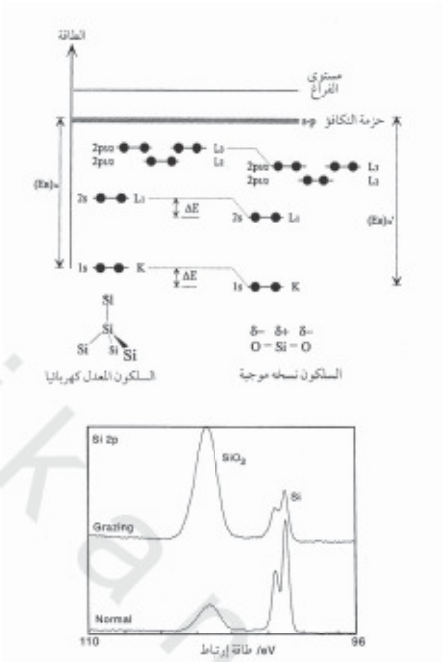
الشكل رقم(٢,٥). طيف XP للسطح عنصر الذهب.

يدل الطيف كذلك على وجود الكربون على السطح Au ، حيث تظهر القمة المميزة عند 284 eV لطاقة ارتباط المستوى 1s لذرة الكربون. إن حدود كشف شوائب السطح بواسطة XPS، يمكن أن تصل في أحسن الحالات إلى أقل من ١٪ من الطبقة الأحادية.

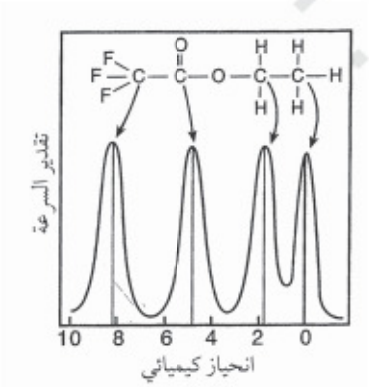
لقد بين Siegbahn ومعاونوه [2] (الممهد لتقنية XPS) أن XPS تعتبر كذلك طريقة لاستكشاف المحيط الكيميائي أو حالة الأكسدة لدقائق السطحية. لذلك يشار عادة لطريقة XPS باسم "مطيافية الإلكترون للتحليل لكيميائي" أو ESCA.

إن طاقة الارتباط الدقيقة لمستويات اللب (الداخلية) لذرة أو جزيء تعتمد كثيراً على نوع الدقيقة التي تكون مرتبطة بها. إن نقل الشحنة يمكن أن يؤدي إلى شحنة جزئية موجبة (أو سالبة) على ذرة ، مما يؤدي إلى إزاحة مستويات اللب إلى طاقات ارتباط عالية (أو منخفضة) مصحوبة بارتفاع (أو انخفاض) للتجاذب الكولومي بين إلكترونات اللب والنواة. إذن الذرات ذات حالة أكسدة شكلية عالية ستؤدي إلى ظهور قمم في XPS لها طاقة ارتباط عالية بالنسبة لنفس الذرة في حالة أكسدة منخفضة. إن قيمة هذا الذي يدعى " انزياح كيميائي " تعتمد على المحيط المحلي الذي يحيط بالذرة المعنية ، ففي بعض الحالات تصل قيمتها إلى 10 eV. ويبين (الشكل رقم ٢,٦) إزاحة طاقة الارتباط لمستويات اللب للأكسجين المحث في حالة السليكون، حيث يعطى طيف XP لمنطقة 2p للسليكون في عينة سليكون مؤكسدة جزئياً [2]. إن الفرق في قيمة الإزاحة الكيميائية بين القمة عند طاقة ارتباط خفيفة (Si^0) والقمة عند طاقة ارتباط عالية (Si^{IV}) تساوي تقريبا 4 eV. بالإضافة يلاحظ أن الشدة أنواع Si^{IV} تزداد عند زوايا الانبعاث الحالق للسطح نظراً إلى أن SiO_2 يوجد في الطبقة السطحية (انظر المعادلة رقم1.55).

من حيث المبدأ يجب أن تكون قمم الذرات المختلفة مفصولة في طيف XP (كما هو موضح في (الشكل رقم٢,٧) طيف XPS للمستوى 1s لذرة C الغازية لمركب خلات الإثيل ثلاثي الفلورو (ethyltrifluoroacetate) حيث يمكن ملاحظة الفصل الجيد لمستويات اللب في ذرة الكربون بوضوح)، ولكن في الواقع ليس هو الحال غالباً ؛ وذلك لأن "الطاقة المنتشرة" للإشعاع الساقط تكون في الغالب أكبر بكثير من الإزاحة الكيميائية. إذن تبقى القمم المفصولة بإزاحات صغيرة (في حدود العشرات من الإلكترون فولت) غير دقيقة.



الشكل رقم(٢,٦).صورة للإزاحة الكيميائية لمستويات اللب في السليكون : طيف XP للإنبعاث الحالق للسطح وانبعاث عادي الناتج من طبقة رقيقة لمادة SiO2 على Si. مستخرجة من المرجع [2]. يلاحظ الحساسية الكبيرة تجاه SiO2 السطحية عند انبعاث حالق للسطح.



الشكل رقم (٢,٧). طيف XP للمستوى 1s لذرة C الغازية لمركب خلات الإثيل ثلاثي الفلورو (ethyltrifluoroacetate) موضحاً أربعة قمم مفصولة مناسبة لأربعة محيطات كيميائية مختلفة لذرة الكربون في الجزيء. معتمدة من المرجع [3].

إن الشدة النسبية لمختلف قمم طيف XPS تعتمد على عدد من العوامل، تتضمن تركيز ذرات عنصر موجود على الحافة، مع احتمال حدوث انبعاث ضوئي لمستوى في اللب (داخلي) معين (يسمى انبعاث ضوئي للمقطع العرضي)، متوسط المسار الحر غير المرن (IMFP) (انظر الشكل رقم١,٢٤) للانبعاث الضوئي للإلكترون نفسه، وكذلك فعالية جهاز قياس الطيف لكشف الإلكترونات بدلالة الطاقة الحركية (استجابة الجهاز). في حالة ما تكون طاقة ارتباط قمم طيف XP متشابهة، فإنه يمكن إهمال قيمة IMFP وعوامل جهاز المستخدم، وعندما يكون مثلا عنصران A وB متجانساً التوزيع طوال عمق العينة، فإنه يمكن الحصول على التراكيز النسبية باستخدام العلاقة :

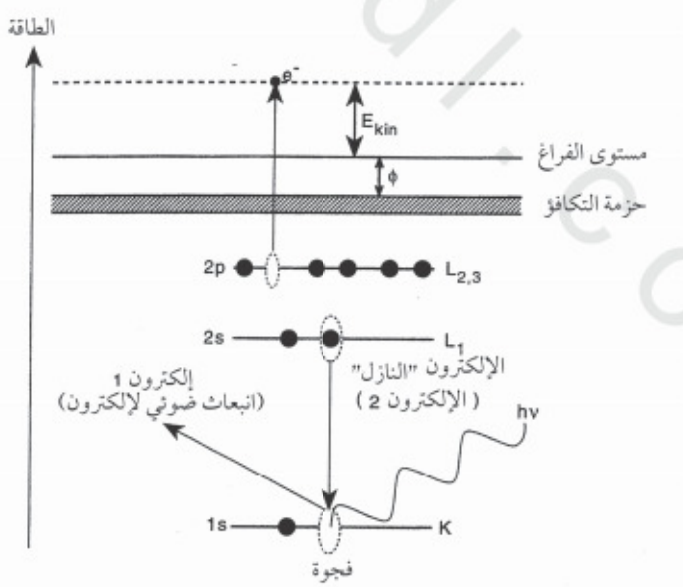
$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \bullet \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad \text{.....} (2.3)$$

حيث C_A = التركيز الذري للعنصر A ؛ C_B = التركيز الذري للعنصر B ؛ I_A = مساحة القمة للمستوى الداخلي للعنصرA في طيف XPS ؛ I_B = مساحة القمة للمستوى الداخلي للعنصرB في طيف XPS ؛ σ_A = للانبعاث الضوئي للمقطع العرضي للمستوى الداخلي للعنصرA ؛ σ_B = للانبعاث الضوئي للمقطع العرضي للمستوى الداخلي للعنصرB .

ولقد تمت جدولة التأين الضوئي للمقاطع العرضية للمستويات الداخلية بالنسبة لكل العناصر التي تمّت إثارتها بكل من أشعاع Al و Mg-K_α [1]. الحالة الوحيدة التي يمكن فيها إجراء تحاليل نسبة العناصر بصفة بسيطة ومباشرة هي حالة الطبقة الأحادية في البعدين (انظر السؤال السادس في الفصل الثالث).

(٢,٢) مطيافية إلكترون ، أوجيه (AES) (Auger electron spectroscopy):

ظهرت تسمية إلكترونات أوجيه بعد اكتشافها من طرف الباحث بيار أوجيه (Pierre Auger). تنشأ هذه الإلكترونات بعملية "التأين الذاتي في ذرة مثارة". يوضح (الشكل رقم٢,٨) تأثير أوجيه، في هذه العملية فيحدث انبعاث ضوئي لإلكترون اللب (إلكترون 1) بسبب الفوتون (أو إلكترون) الساقط ، . إن "الثقب" (أو الفراغ الإلكتروني) الناتج في مستوى اللب عن هذا الانبعاث الضوئي يمكن أن يعدل بانتقال إلكترون من مستوى إلكتروني ذو طاقة ارتباط منخفضة. ويشار إلى هذا بالإلكترون "النازل"(down electron) (الإلكترون 2). وتصبح الآن كمية الطاقة ΔE (التي تساوي الفرق في طاقة الارتباط بين الثقب الداخلي والإلكترون النازل) متوفرة، ويمكن إزالتها من الذرة على شكل فوتون (تألق الأشعة السينية) أو تحول إلى إلكترون *ثالث*، الذي يفلت داخل الفراغ بطاقة حركية K_{KIN}. إن هذا الإلكترون *الثالث* هو الذي يعبر عنه بإلكترون أوجيه.



الشكل رقم(٢,٨). تغيرات الطاقة في عملية أوجيه.

وتعطى طاقته الحركية بالعلاقة :

$$E_{KIN} = \boxed{E_K - E_{L_1}} - \boxed{E_{L_{23}} - \phi} \quad \text{..... (2.4)}$$

طاقة المتوفرة لإلكترون أوجر من الإلكترون النازل

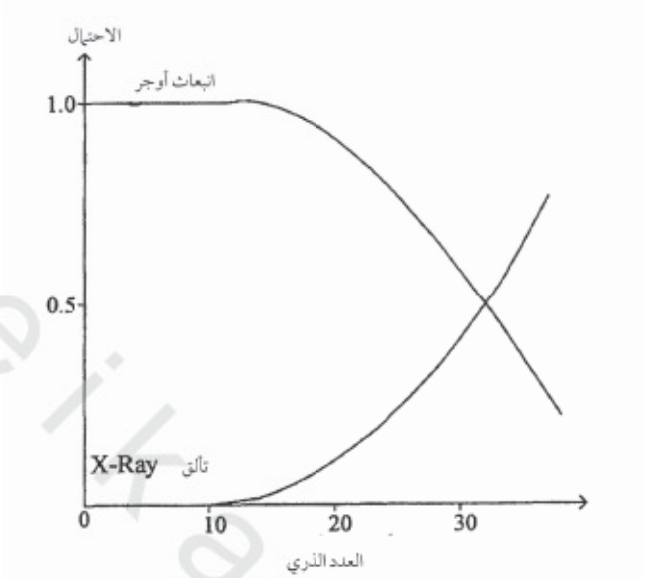
الطاقة اللازمة للتغلب على الحاجز للانبعاث في الذرة

تُحدَد قمم أوجيه غالباً بثلاثة حروف التي تعين (في رموز X-ray) مستويات مصدر الثقب الداخلية، الإلكترون "النازل" وإلكترون أوجيه. في المثال الموضح في (الشكل رقم ٢,٨) ، تعيين انتقالية أوجيه هو $KL_1L_{2,3}$. على عكس الانبعاث الضوئي، يلاحظ أن الطاقة الحركية لإلكترون أوجيه مستقلة عن طاقة الإشعاع الساقط الذي يؤدي إلى ثقب اللب الابتدائي.

وبما أن الطاقة الحركية لإلكترونات أوجيه تعتبر مميزة لطاقات الارتباط في الذرة، فإنه يمكن استخدام إلكترونات أوجيه للتعيين العنصري.

كل العناصر التي تحتوي على ثلاث إلكترونات أو أكثر (أي كل العناصر ماعدا H وHe) يمكن تمييزها بطيف أوجيه الذي يزداد تعقيده كلما ارتفع العدد الذري بسبب العدد الكبير للانتقاليات الممكنة. يوضح (الشكل رقم ٢,٩) الاحتمال النسبي لتألق X-ray وانبعاث أوجيه للمستوى الداخلي 1s بدلالة العدد الذري. ويبدو واضحاً من هذا الشكل أن عمليات أوجيه تكون هي المهيمنة **للعناصر ذات الأعداد الذرية المنخفضة.**

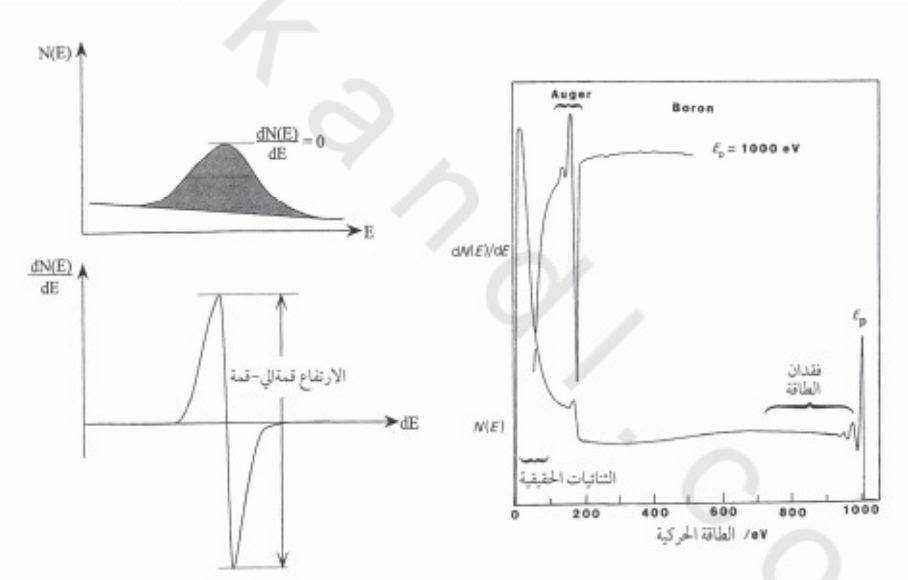
obeikandl.com



الشكل رقم (٢,٩). احتمال انبعاث أوجيه مقابل تألق X-ray بدلالة العدد الذري.

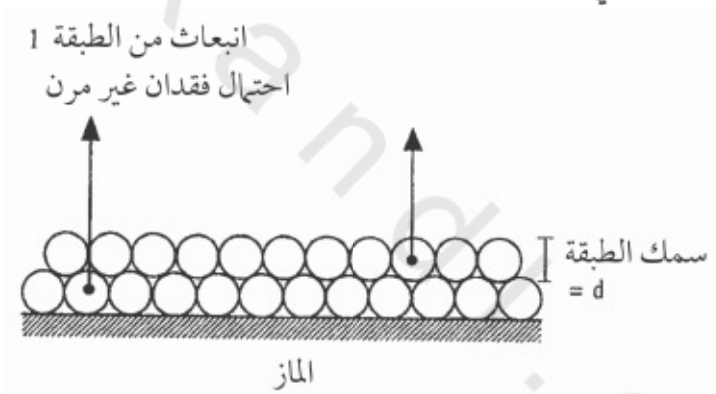
في معظم الأحيان تتحقق الإثارة الأولية للمستوى الأول بواسطة حزمة إلكترونية. ويعطى في (الشكل رقم ١,٢٢) توزيع نموذجي للإلكترونات المنبعثة [على شكل عدد إلكترونات لها طاقة حركية معينة $N(E)$ مقابل الطاقة الحركية]. معظم الإلكترونات المنبعثة هي "ثنائية" أي الإلكترونات التي خضعت إلى فقدان متعدد للطاقة بواسطة إثارة البلازمونات و/أو انتقاليات ما بين الحزم. بصفة عامة تكون قمم أوجيه صغيرة ومتداخلة مع خلفية الإلكترونات الثانوية، مما يجعل تعيينها صعب. وقد تم التغلب على هذا المشكل بعملية التفاضل لتوزيع طاقة الإلكترون، وهذه العملية التي تتم إلكترونيا تؤدي إلى الحصول على منحنى في شكل $dN(E)/dE$. مظهر لمبدأ طيف أوجيه بهذا النمط "المشتق" موضح في (الشكل رقم ٢,١٠). بقياس التغير في انحدار توزيع طاقة الإلكترون، يمكن للقمم الصغيرة المتداخلة مع الخلفية العريضة أن تعين بسهولة. كما في حالة XPS، مساحة قمة أوجيه تتناسب طردياً مع تركيز السطح. ويمكن إثبات

أن الطول من الرأس إلى الرأس للإشارة التي تم الحصول عليها بعملية التفاضل، تتناسب طردياً مع المساحة الناتجة عن عملية التكامل (المظللة) لمنحنى $N(E)$، شريطة أن لا يحدث تغير ملحوظ لشكل أي قمة من قمم أوجيه لما تتغير التغطية، ولذلك يمكن كذلك استخدامها كمسار لتركيز العنصر السطحي. إذن شريطة توفر نقطة مرجعية أي قمة لها تغطية سطح معروفة، فإنه يمكن استخدام AES للحصول على تغطيات مطلقة، أو على الأقل الكمية المناسبة للطبقة وتحت الطبقة الأحادية للممتز.



الشكل رقم (٢,١٠). قمة أوجيه {N(E)} وقمة أوجيه{dN(E)/dE}. طيف أوجيه للبرون في كل من النمطين N(E) و dN(E)/dE. لاحظ الحساسية الأكبر لقمم في الإشارة المتحصل عليها بالتفاضل. الطاقة الحركية الساقطة للحزمة الإلكترونية الأولية = (Ep). 1000eV

لتحليل سطح الطبقات التي يكون سمكها أكبر من طبقة ذرية واحدة ، يجب على إلكترونات أوجيه الناتجة من ذرات الطبقة الأولى أن تعبر الطبقة الثانية للمادة ؛ لتصل إلى الكاشف (الشكل رقم ٢,١١). ويمكن أن يحدث فقدان الطاقات غير المرنة أثناء الطريق إلى الكاشف ، وبالتالي يؤدي هذا إلى مساهمة صغيرة من الطبقة الأحادية الأولى مقارنة بالطبقة الخارجية. بالنسبة للطبقات التي يتكون سمكها من 3، 4، 5، 6... الخ ذرات ، تصبح بعد ذلك مساهمة الطبقة الأولى أقل فأقل. وإن تأثير هذه الإشارة التي تتضاءل مع ارتفاع التغطية نتج عنها استخدامات واسعة في دراسة المراحل الأولى في نمو البلورة (النمو الطبقي) .



الشكل رقم (٢,١١). الفرق في احتمال فقدان الطاقة غير المرنة لذرات الطبقة السطحية والثانية الممتزة.

أصبح تشكل الرقائق مهم أكثر فأكثر بالنسبة لصنف من التكنولوجيات ، تتضمن تكوين نقاط الاتصال معدن — شبه موصل في العناصر الإلكترونية ، وكذلك لإنتاج المتعددة الطبقات المغناطيسية المعدنية لتخزين البيانات. وتعتمد خصائص هذه الرقائق المعدنية كثيرا على آلية نمو الطبقة الرقيقة. نظراً إلى أنّه يمكن ضبط انبعاث إلكترون أوجيه بشكل دقيق بواسطة سمك الطبقة الممتزة ، وذلك بمراقبة شدة قمة أوجيه للممتز بدلالة زمن الترسب عند تدفق ثابت ، فإنه يمكن توصيف آلية نمو الفيلم الممتز .

باستخدام (الجدول رقم ٢,١) والمعادلة رقم (2.4) احسب القيمة النظرية للطاقة الحركية لانتقالية أوجيه KLL للبرون. هل هذه القيمة تتوافق مع قيمة (الشكل رقم ٢,١٠)؟

يبين (الشكل رقم ٢,١٢) منحنيات الأنواع الثلاثة الأساسية لآلية النمو و إشارات أوجيه المرافقة لها مقابل زمن الترسب (AS-t). في الآلية الأولى ينمو الفيلم طبقة بطبقة (نمو فرنك– فان دير ميروي Frank-van der Merwe growth)، بحيث لا يبدأ نمو طبقة إلا بعد ما تستكمل الطبقة التي تسبقها.

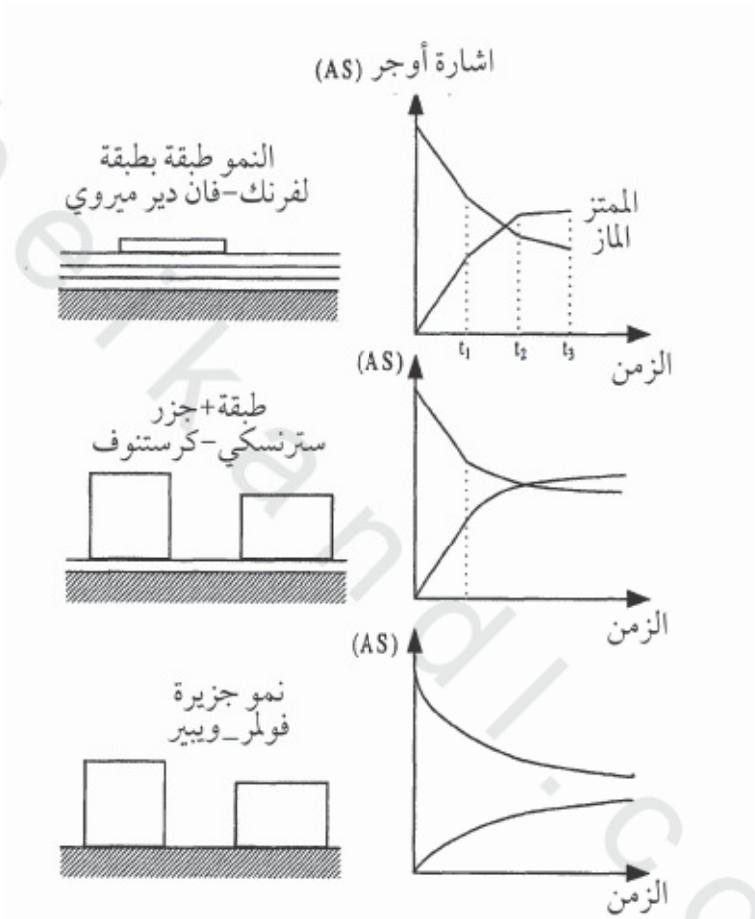
في الآلية الثانية يحدث النمو على شكل بلورات صغيرة ثلاثية الأبعاد (فولمر– ويبير Volmer-Weber) ، ومعنى ذلك أنه بالرغم من توفر رقع مكشوفة من الماز، فإن الممتز يفضل تكوين طبقات ذرية متعددة .

أخيراً، إن الآلية الثالثة تعتبر وضعية وسيطة بين الآلية الأولى والثانية حيث أن في الأولى، واحدة (أو بعض) الطبقات الذرية تنمو بطريقة طبقة بطبقة. لما تصل الرقيقة إلى سمك حرج يحدث بعد ذلك تكوين البلورات الصغيرة الثلاثية الأبعاد (آلية سترنسكي– كرستنوف Stranski-Krastanov).

إن شكل منحنى إشارة أوجيه مقابل الزمن يختلف عن كل من هذه الحالات الثلاثة. يتم توصيف نموذج الطبقة بالطبقة بواسطة سلسلة من الخطوط المستقيمة ذات منحدرات مختلفة. "نقاط الانكسار" (التي يتقاطع فيها كل خط مستقيم) تناسب إنهاء كل طبقة أحادية.

إن تضاؤل إشارة إلكترون أوجيه الناتج عن الماز عند انبعاث عمودي (I_s^n) ، في حالة n طبقة الذرية ممتزة ذات السمك d_a ومتوسط المسار الحر غير المرن (IMFP) λ_a ، يعطى بالعلاقة :

$$I_s^n = I_s^0 \exp(-n\, d_a/\lambda_a) \quad \text{..... (2.5)}$$



الشكل رقم(٢,١٢). استخدام التغير في شدة قمم أوجيه بدلالة سماكة الطبقة لتوضيح نموا الفيلم الرقيق. تمثل t1، t2 و t3 قيم زمن استكمال الطبقة الأولى، الثانية والثالثة للممتز على التوالي.

obeikandl.com

حيث تمثل I_s^0 شدة أوجيه في حالة الماز النقي. وبطريقة مماثلة فإن ارتفاع شدة قمة أوجيه (I_a^n) المرافقة لـ n طبقة ذرية ممتزة سمك الواحدة d_a ومتوسط المسارالحرغيرالمرن (IMFP) λ_a يعطى بالعلاقة :

$$I_s^n = I_s^\infty [1- \exp(-n\, d_a/ \lambda_a) \quad \text{.....} \quad (2.6)$$

في حالة آلية نمو فولمر- وبير ، سيكون منحنى AS-*t* عبارة عن انحلال طفيف لإشارة أوجيه الخاصة بالماز مصحوبة بارتفاع طفيف في شدة قمة أوجيه للطبقة العلوية. و ستعتمد السرعة الدقيقة لانحلال قمة الماز (ارتفاع إشارة الطبقة العلوية) على شكل العناقيد المكونة على السطح ، ولكنها تبقى دائما أبطأ من التي تناسب آلية طبقة بطبقة. إن نموذج سترنسكي- كرستنوف يؤدي إلى منحنى ذو شكل وسط مكون من خط مستقيم واحد أو أكثر (نقاط الكسر) عند بداية إمتزاز المترسب ، ثم يكون متبوعاً بتغير متزايد للتوتر الأحادي الناتج من النمو اللاحق للبلورات.

هناك تطبيق ثاني لمطيافية أوجيه وهو ما يسمى بمجهر أوجيه المساح (SAM) الذي يعتمد على إمكانية تركيز الحزمة الإلكترونية ذات الطاقة العالية بحيث يتم مشاهدة مقاسات في حدود بعض المئات من الأنجشترومات فقط (أقل من أجزاء الألف من الملميتر!) ؛ هذا يعني أنه يمكن الحصول على طيف أوجيه إذا تم تعيين منطقة مجهرية على سطح العينة. يمكن بعملية مسح السطح بالحزمة الإلكترونية والقيام في نفس الوقت بمتابعة قمة أوجيه معينة ، تركيب "صورة" عن التغير الجانبي للتركيز العنصري عبرالسطح. يمكن كذلك الحصول على التكوين العنصري بدلالة العمق داخل عينة باستخدام إتحاد بين القصف بأيونات الأرجون (انظر الجزء ١,٩) مع مطيافية إلكترون أوجيه (AES). تعرف هذه العملية بالتقنية "مظهرية العمق" (depth profiling). في عملية مظهرية العمق ، تحفر أيونات Ar طبقات المادة لتزيلها بسرعة تساوي على العموم حوالي عدة طبقات أحادية لكل دقيقة ، حيث يؤدي ذلك إلى

تركيز الحزمة الإلكترونية الساقطة على المساحة المقصوفة من العينة بأيونات Ar^+ لانبعاث أوجيه بدلالة الزمن، وبالتالي بدلالة العمق (بافتراض سرعة إزالة الطبقات ثابتة) يمكن الحصول على منحنى لإشارة أوجيه (الطول من رأس القمة إلى رأس القمة) بدلالة العمق، شريطة إمكانية معايرة سرعة الفرقعة (sputter) بواسطة رقائق معلومة السمك (قياسية). ويشار إلى هذا بمصطلح "مظهر العمق" (depth profile). بالرّغم من أن المشاكل لا تزال قائمة بسبب امتزاج Ar^+-المحثة عند السطوح البينية الحادة ذريا، تبقى مظهرية العمق إحدى بعض الطرق لمتابعة التراكيز العنصرية في أعماق تتراوح بين المئات والألف من الإنجشترومات. يعتبر هذا مهما جدا في تحليل الرقائق الرقيقة وفي عمليات الطلاء.

(٢,٣) انحراف الإلكترونات ذات الطاقة المنخفضة (LEED)

في تقنية LEED، يتم تحليل الإلكترونات الساقطة، التي يحدث لها إعادة التشتت من السطح (بدون فقدان للطاقة) في المجال 20-1000eV. كما تم توضيح ذلك في (الشكل رقم ١,٢٤)، فإن قيم متوسط المسار الحر غير المرن للإلكترونات في هذا المجال من الطاقة، تكون محصورة ما بين ~5 و 20 Å، وبالتالي فإن هذه الإلكترونات لاتصل إلاّ لبعض الطبقات الذرية داخل السطح. تعتبر الإلكترونات في هذا المجال من الطاقة مسابير ممتازة لبنيويات السطوح؛ لأنها تحتوي على أطوال موجات دي بروجلي ذات قيم بنفس مرتبة قيم المسافات بين الذرية بين الذرات/الجزيئات على السطح التي يمكن أن ينتج عنها انحراف إذا كانت الذرات على السطح ذات انتظام دوري.

يمكن تقدير طول موجة الإلكترونات من معادلة دي بروجلي:

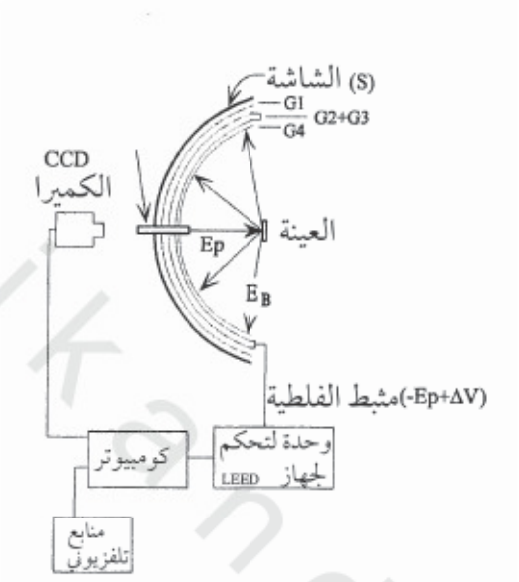
$$\lambda(\text{Å}) = \left(\frac{150.6}{E(eV)}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.7)$$

وبالتالي يمكن تقدير طول موجات دي بروجلي في المجال 2.74Å— 0.388 عندما تكون قيم الطاقات الحركية محصورة بين 20 و 1000eV.

الجهاز التجريبي اللازم لتحقيق تجربة LEED، موضح في (الشكل رقم٢,١٣) بواسطة رسم تخطيطي. في الحقيقة إن جهاز LEED يضمن فقط وصول الإلكترونات ذات الطاقة الحركية E_p (طاقة الحزمة الأولية) إلى شاشة الفوسفور (الكاشف). إذا تم تحضير سطح ذو مجموعات مرتبة (array)، فإن حزم إلكترونية منفصلة تصدر من المازبتوزيع فراغي يعكس تماثل المجموعات المرتبة (ارجع إلى حيود X-ray). ويمكن تلخيص تجربة LEED في حد ذاتها كالآتي:

بواسطة قاصف إلكترونات (electron gun) يتم إنتاج حزمة إلكترونية أحادية طول الموجة بطاقة (E_p) يمكن تغيير قيمتها (عموما في المجال 0-1000 eV). تكون الحزمة ساقطة على عينة من مادة موصلة كهربائيا مشبوكة بالأرض لمنع التشحين. بعد إخضاعها للإنحراف، تتجه الإلكترونات المشتتة من السطح المنتظم إلى سلسلة من عيون أو مشابك متجددة المركز (G1-4). مثل الشبكة الداخلية (G1). تشبك الشبكة الخارجية (G4) الأقرب من العينة بالأرض لضمان مرور للإلكترونات في منطقة "حقل حر". إن إيصال الشبكة G1 بالأرض يحجب الجهد الكهربائي الموجود على شاشة الفوسفور (S). أما الزوج الداخلي من المشابك (G2 و G3) فهو يستخدم كمصفاة، وهي مثبتة عند جهد سالب ($E_p + \Delta V$ -)، حيث تنحصر قيم ΔV على العموم في المجال 0 – 10V. ويضمن هذا فقط أن الإلكترونات التي عانت إعادة التشتت المرن هي التي تصل إلى الكاشف، S. ويكون S مائل إلى جهد موجب عالي (~6 keV) لكي يرفع من سرعة الإلكترونات المتجهة إلى الكاشف، بحيث تكون لها طاقة حركية كافية للحصول على انبعاث ضوئي من الشاشة الزجاجية المغطاة بطلية مستشعة. تؤدي الإلكترونات التي عانت الحيود إلى الحصول على شبكية مكونة من بقع لماعة على

خلفية مظلمة، تعكس تماثل ورتبة تبلور السطح. ويمكن مشاهدة نموذج LEED بالعين أو متابعتها بواسطة آلة تصوير فيديو إذا كانت قياسات كمية الشدة مطلوبة.



الشكل رقم (٢,١٣). أجهزة LEED. توجه الإلكترونات ذات الطاقة الحركية Ep إلى العينة من قاصف الإلكترونات. إن المشابك المختلفة G1— G4 تضمن فقط أن الإلكترونات التي حدث لها تشتت مرن من العينة هي التي تصل إلى الشاشة الفوسفورية.

يمكن الحصول على صنف من المعلومات المتوفرة من نموذج LEED:

أ) من مواقع الحزم المحادة، يمكن استنتاج الدورية في البعدين لخلية وحدة السطح والتغيرات التي يحدثها الامتزاز في أبعاد خلية الوحدة.

ب) من التغيرات في شدة البقع لما تتغير طاقة الحزمة، فإنه يمكن الحصول على الهندسة الكاملة للسطح بما في ذلك طول الروابط وقيم الزوايا.

لكي يتم تفسير عملية LEED، يجب علينا أولاً اعتبار أبسط حالة ممكنة: حيود من مجموعة منتظمة ذات دورية أحادية البعد. يبين (الشكل رقم ٢,١٤) تشتت الإلكترونات عند زاوية θ_a من ذرات في سلسلة أحادية البعد (بعد الشبكية = a).

في حالة التداخلات البنائية (constructive interference) بين موجات الإلكترونات المشتتة، سيكون الفرق في طول المسار يساوي رقماً صحيحاً لأطوال الموجات. بواسطة هندسة بسيطة ، نجد أن الفرق في طول المسار(Δa) هو :

$$\Delta_a = a \sin \theta_a \quad \text{..... (2.8)}$$

وللتدخلات البنائية

$$\Delta_a = n\lambda \quad \text{..... (2.9)}$$

حيث λ تمثل طول موجة دي بروجلي للإلكترون، وهي ثابتة لطاقة حركية معينة لإلكترون ساقط. باستخدام المعادلتين رقمي (2.8 و 2.9) :

$$n\lambda = a \sin \theta_a \quad \text{..... (2.10)}$$

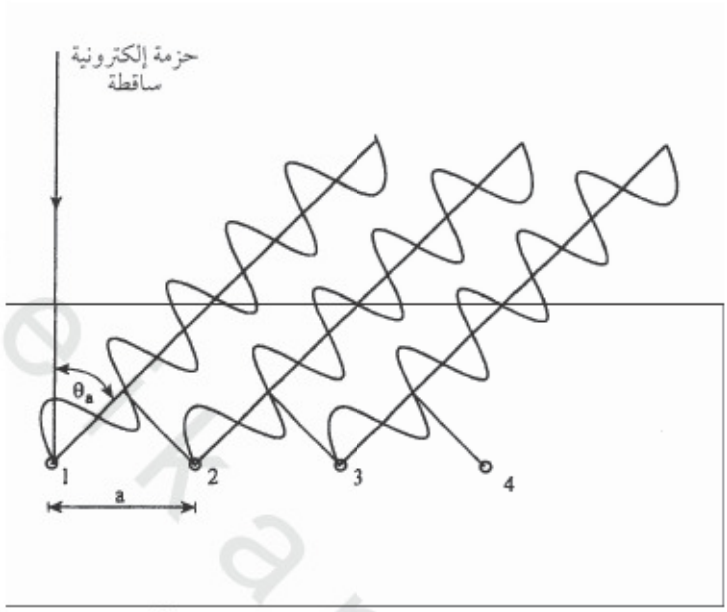
(حيث تكون قيم n 0، 1±، 2±، 3±، ...)

إعادة ترتيب المعادلة يؤدي إلى :

$$\sin \theta_a = \frac{n\lambda}{a} \quad \text{..... (2.11)}$$

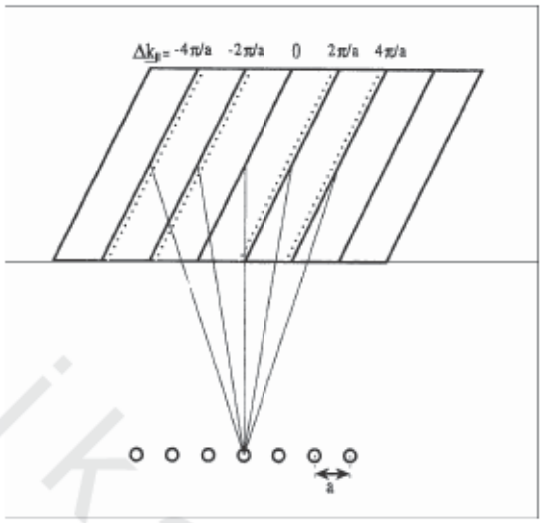
إذن لطول موجة معينة ، λ ، ولمباعدة الشبكية ، a ، فإن قيم معينة فقط من قيم θ_a مقبولة والتي تؤدي إلى ظهور التدخل البنائي، و تناسب قيم n صحيحة. ويعني هذا أنه سيتم مشاهدة **حزم منحرفة متقطعة** عند زوايا خاصة.

obeikandl.com



الشكل رقم(٢,١٤). حيود من مجموعة منتظمة ذات دورية أحادية البعد.

يبين (الشكل رقم ٢,١٥) نموذج لانحراف تم الحصول عليه من صلب ذو دورية أحادية البعد. يتكون النموذج من سلسلة خطوط متساوية التباعد في وضع **عمودي** للشبكية الأحادية البعد تتحقق فيها علاقة **عكسية** بين تباعد الذرات والتباعد الدوري في نموذج الحيود. وتدل (المعادلة رقم 2.11) أن لقيمة λ معينة، كلما ارتفعت a ، فإن $\sin \theta_a$ وبالتالي θ_a ستنخفض، مما سيؤدي إلى حزم محادة يتضايق تباعدها أكثر فأكثر. وبطريقة مماثلة، فإن القيمة المعينة لبعد الشبكة a ، إذا خفض طول موجة الإلكترون (رفع الطاقة الحركية)، فإن θ_a ستنخفض وستتحرك الحزم المحادة لتقترب من بعضها البعض كما هو موضح في (الشكل رقم ٢,١٥) بالخطوط المتقطعة.



الشكل رقم(٢,١٥). نموذج انحراف لوحظ في حالة مجموعة منتظمة أحادية البعد. تمثل الخطوط المتقطعة التغير في نموذج انحراف ناتج عن ارتفاع في الطاقة الحركية لحزمة إلكترونية أوليـــة (انخفاض λ).

إن الطريقة البديلة لتمثيل الظروف للحيود تعطى بمصطلح "متجهات موجة الإلكترون "وهو ما يسمى بمتجهات الشبكية العكسية " .

ويعطى مقدار متجه الموجة الساقط لإلكترون (k_o) بالعلاقة :

$$|k_o| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{.....} (2.12)$$

وهوما يمثل قياس عزم الإلكترون. ويمكن إثبات ذلك ببساطة بالرجوع إلى علاقة دي بروجلي

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{.....} (2.13)$$

باستخدام (المعادلتين رقمي 2.12 و2.13)

$$|k_o| = \frac{2\pi}{h}(mv) \quad \text{.....} (2.14)$$

mv = العزم

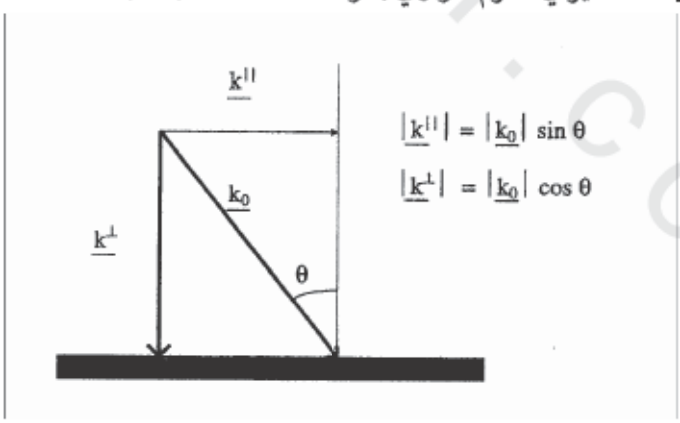
وباستخدام المعادلتين رقمي (2.11 و 2.12) ثم حذف "λ" نحصل على

$$|k_o| \sin \theta_a = \left(\frac{2\pi}{a}\right) n \quad \text{..... (2.15)}$$

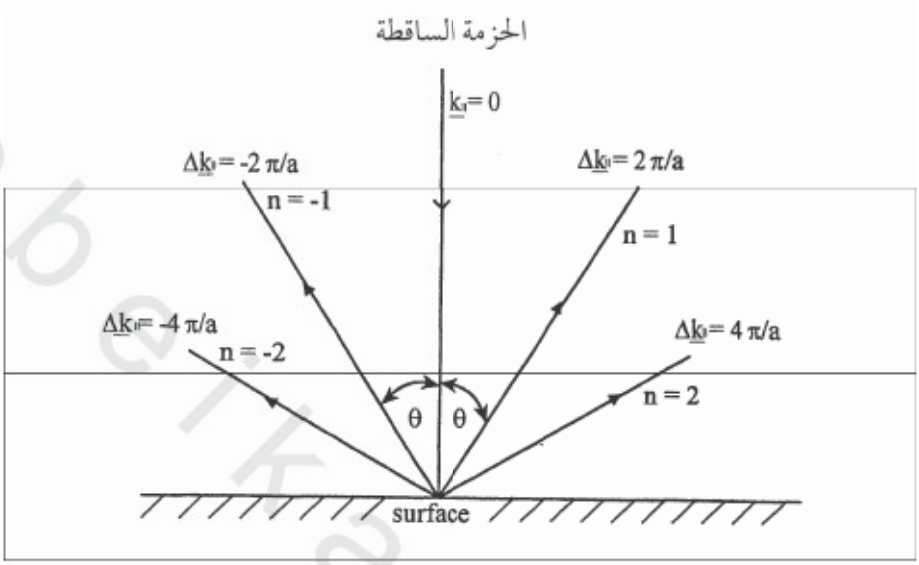
حيث تمثل $|k_o| \sin \theta_a$ مكون العزم الموازي لسطح الإلكترون الساقط ($k_\parallel$) (انظر الشكل رقم٢,١٦). علاوة على ذلك يبدو واضحاً من المعادلة رقم (2.15) أن العزم الموازي يمكن أن يتبادل فقط مع السطح بوحدات مكممة تساوي "2π/a". وتمثل {2π/a} مقدار **متجه الشبكية المعكوسة** الأحادي البعد. يتبين من (انظر الشكل رقم ٢,١٦) أنه نظراً إلى أن الإلكترونات الساقطة بوضع عمودي بالنسبة للمجموعة في البعدين ليس لها في البداية مكونة موازية للسلسلة، فلكي يتم ظهور حزم محادة (بالنسبة للإلكترونات التي تعاني تغير في الاتجاه)، يجب على الإلكترون أن يتبادل العزم الموازي مع الشبكية الأحادية البعد (أي العزم **محفوظ**):

$$\Delta k_\parallel = |k_o| \sin \theta_a = \left(\frac{2\pi}{a}\right) n \quad \text{..... (2.16)}$$

حيث تمثل $\Delta k_\parallel$ التغير في العزم الموازي بالوحدات المكممة (2π/a).



الشكل رقم(٢,١٦). انحلال إلى المكونات الموازية والعمودية لإلكترون مع متجه الموجة الساقط ko.



الشكل رقم (٢,١٧).التغير في اتجاه التشتت لإلكترونات المنحرفة مرفقة بتغير في العزم الموازي $\Delta k_{\parallel}$. يلاحظ أن $\Delta k_{\parallel}$ لا يمكن أن يأخذ إلا القيم الصحيحة من متجه الشبكية المعكوسة $2\pi/a$.

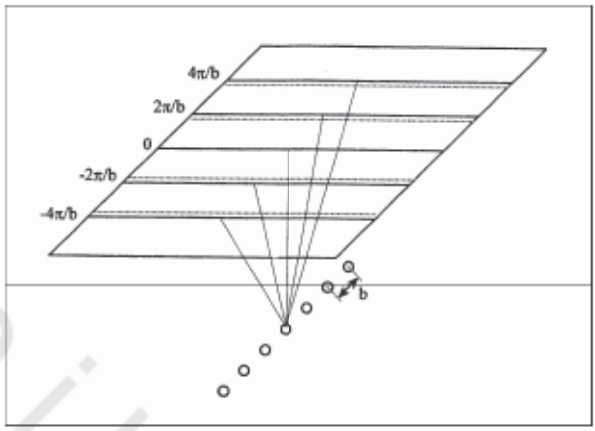
كما أشير إلى ذلك من قبل، في حالة المجموعة المنتظمة الأحادية البعد يتكون نموذج الحيود من مجموعة خطوط متوازية. فإذا أدخلنا الآن دورية في اتجاه ثاني (متعامد) بمسافة التكرارية b، فيمكن إذن بطريقة مماثلة اشتقاق شرط التداخل البنائي من المعادلة رقم (2.11).

$$\sin\theta_b = \frac{m\lambda}{b} \quad \text{.....(2.17)}$$

الذي يؤدي إلى مجموعة ثانية من الحزم المجادة المتعامدة ذات تباعد الشبكية، b، كما هو موضح في الشكل رقم(٢,١٨). إن الدورية في البعد الثاني تقيد تبادل العزم الموازي إلى

$$\Delta k_{\parallel} = |k_0| \sin\theta_b = \left(\frac{2\pi}{b}\right) m \quad \text{.....(2.18)}$$

حيث تكون قيم m 0، ±1، ±2، ±3، ...

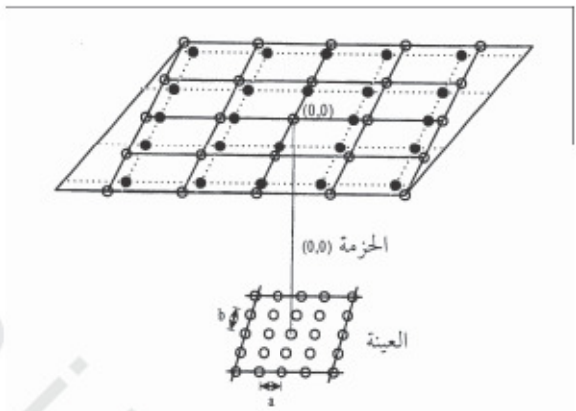


الشكل رقم (٢,١٨). نموذج حيود لوحظ في حالة مجموعة منتظمة أحادية البعد في اتجاه عمودي للذي هو معطى في (الشكل رقم ٢,١٥). تمثل الخطوط المتقطعة الستغير في نموذج حيود ناتج عن ارتفاع في الطاقة الحركية لحزمة إلكترونية أولية (انخفاض λ).

حتى يمكن مشاهدة حيود المجموعة في البعدين يجب أن تتحقق (المعادلتين رقمي 2.16 و2.18) في آن واحد. إذن لا يسمح بالحيود في البعدين إلاّ عند تقاطع قضيبات الشبكية المعكوسة الأحادية البعد التي تنشأ في الاتجاهين a وb على التوالي، ومن ثم فإن نموذج LEED يحتوي على سلسلة من البقع أو "حزم" مناسبة نقاط التقاطع هذه. في هذه الحالة، يتقيد العزم الموازي إلى **متجه (G) شبكية معكوسة ثنائية الأبعاد** حيث:

$$G = \Delta k_{\parallel} = n\frac{2\pi}{a} + m\frac{2\pi}{b} \quad \text{.....} \quad (2.19)$$

توضح النقاط المتقطعة في (الشكل رقم٢,١٩) تأثير ارتفاع طاقة الحزمة (انخفاض طول موجة دي بروجلي) الذي يؤدي إلى إزاحة الحزم المحادة إلى الداخل تجاه **"نقطة أصل"** في نموذج الحيود، أي في اتجاه الحزمة المحادة التي **لا يحدث لها تغير في العزم الموازي** ($n = m = 0$) المشار إليها بالحزمة (0,0). وقد تم تعيين حزم أخرى محادة بالقيم (n, m) التي تصف تحويل عزمها الموازي.



الشكل رقم (٢,١٩). نموذج حيود لوحظ في حالة مجموعة منتظمة أحادية البعد. يحدث انحراف للبقع لما يكون $\Delta k \parallel$ مناسبا إلى متجه شبكية معكوسة ذات البعدين؛ أي لما تتطابق خطوط الحيود في (الشكلين رقمي ٢,١٥ و ٢,١٨). لاحظ " تقلص" النموذج في اتجاه الحزمة (0,0) عندما تنخفض قيمة λ (الدوائر المعتمة).

بالرغم من أنه يمكن بسهولة تخيل الحيود ذي البعدين بمصطلحات تشبه معادلات براغ (المعادلتين رقمي 2.11 و2.17)، إلا أن أفضل آلية مناسبة للتنبؤ بتوزيع الحزم المحادة الصادرة من السطح بمصطلحات أرقامها واتجاهاتها بالنسبة لطاقة حزمة أولية وزاوية معينة تكون أسهل للفهم بمصطلحات تحليل (المتجه G) الشبكية المعكوسة. كل شبكية ذات أبعاد حقيقية تؤدي إلى إنشاء "شبكية ذات أبعاد معكوسة" مقترنة في عملية الانحراف، ويتم بنائها باستخدام مجموعة القواعد التالية :

$$G = n\,a^* + m\,b^* \quad (n \text{ و } m \text{ هي أعداد صحيحة}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2.20)$$

$$|a^*| = 2\pi/|a| \; ; \; |b^*| = 2\pi/|b| \; ; \; a.\,b^* = a^*.b = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (2.21)$$

---

* تعود إلى متجه الشبكة العكسية

حيث تمثل a و b المتجهات الإبتدائية لخلية الوحدة ذات البعدين السطحية، وأما a^* و b^* فتمثل المتجهات الابتدائية للشبكية المعكوسة المناسبة. وتبين هذه المعادلات، بالمصطلحات العلمية أن مسافة كبيرة (صغيرة) في الأبعاد الحقيقية تتحول إلى مسافة صغيرة (كبيرة) في الأبعاد المعكوسة وإضافة إلى ذلك إن a و b عموديتان للاتجاهين a^* وb^* على التوالي (ارجع إلى الشكلين رقمي ٢,١٥ و ٢,١٨). ويعطى شرط الانحراف بالعلاقة التالية :

$$k_o^{\parallel} = k_s^{\parallel} \pm G \quad \text{.....(2.22)}$$

حيث $k_s^{\parallel}$ تمثل المكون الموازي للإلكترون المشتت.

نتيجة لحفظ العزم الموازي $k_o^{\parallel} = k_s^{\parallel} \pm G$ تبين أنه بالرغم من أن الطاقة محفوظة ، فإذا تبادل المتجه G مع السطح يجب أن يتغير اتجاه الإلكترون الساقط لكي يتم حفظ العزم.

هناك طريقة بسيطة لإيجاد عدد الحزم المنحرفة الصادرة من السطح بالنسبة لطاقة معينة. تتمثل هذه الطريقة في استخدام **بناء كرة إوالد** Ewald sphere construction (مع أنه بالنسبة للسطوح تختصر الكرة إلى دائرة!). إن بناء كرة إوالد هو تمثيل هندسي للمعادلة رقم (2.22). مثلا ، إذا أردنا حساب عدد الحزم الناشئة من السطح Cu {110} عند 100 eV علما أن ثابت شبكية لعنصر Cu يساوي 3.61 Å :

أولاً : لنحسب طول موجة دي بروجلي ومتجه الموجة المناسب للإلكترونات الساقطة المعادلة رقم (2.7).

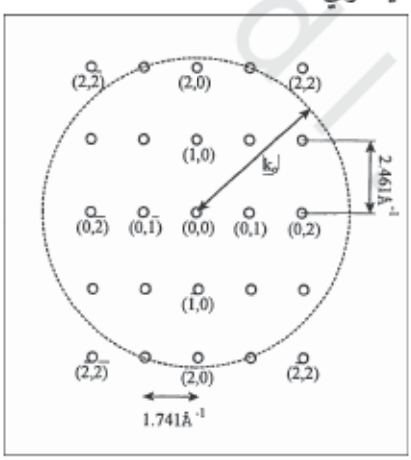
ثانياً: لنبني على مستوى السلم الشبكية المعكوسة في البعدين للسطح مستخدما المعادلات المدرجة تحت المعادلة رقم (2.21) ، مع ملاحظة أن a عمودي a^* وكذلك b عمودي b^*.

ثالثاً: لنختار نقطة من الشبكة المعكوسة كنقطة أصل (0, 0).

$$\lambda = \left(\frac{150.6}{100(eV}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.227 \text{ Å}$$

$$|k_0| = \frac{2\pi}{\lambda} = 5.12 \text{ Å}^{-1}$$

وأخيراً ، لنرسم ، على مستوى السلم نصف قطر دائرة $|k_0|$ ممركز عند الأصل. إن العدد الكلي للحزم المحادة الناشئة من السطح تعطى ببساطة بعدد نقاط الشبكية المعكوسة الموجودة داخل الدائرة. ويتبين من (الشكل رقم٢,٢٠) أن عدد الحزم المحادة عند 100 eV يساوي 21.



الشكل رقم(٢,٢٠). بناء كرة إوالد، التي تمثل الحل الهندسي للمعادلة رقم (2.22). بالنسبة للسطح Cu(100) (انظر إلى الشكل رقم (٢,١٤)، $|a| = 3.16Å/\sqrt{2} = 2.55$ Å

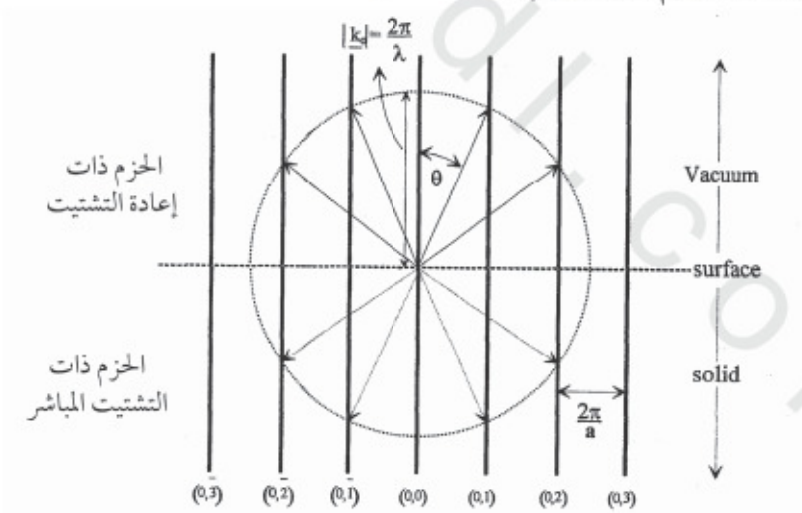
$$\therefore |a^*| = 2\pi/2.55 \text{ Å} = 2.46 \text{ Å}^{-1}$$

$$|b| = 3.61 \text{ Å}$$

$$\therefore |b^*| = 2\pi/3.61 \text{ Å} = 1.741 \text{ Å}^{-1}$$

obeikandl.com

إذا أردنا حساب الزاوية المكونة بين حزمة منحرفة واتجاه بعد حقيقي معين، فإننا نحتاج بكل بساطة لتحقيق بناء دائرة إوالد مرة أخرى. في هذه الحالة، تحتوي الشبكية المعكوسة على سلسلة من الخطوط بدلا عن مجموعة الخطوط المنتظمة، ومن ذلك بتعيين اتجاه خاص، نحصل على مجموعة منتظمة أحادية البعد ومجموعة من الخطوط المنحرفة مناسبة لها، على العكس من المجموعة المنتظمة الثنائية البعدين التي تؤدي إلى شبكة ثنائية الأبعاد مكونة من نقاط شبكية — (انظر الشكلين رقمي٢,١٩ و٢,٢١) . يبين (الشكل رقم ٢,٢١) بناء دائرة إوالد للإلكترونات الساقطة عموديا لسطح Cu (110) للتشتت في الاتجاه $[1\bar{1}0]$. لاحظ أن النقطة التي نحصل عندها على الدائرة بواسطة $|k_0|$، تقطع قضيبيات الشبكية المعكوسة، وتحقق المعادلة رقم (2.22) ، وبالتالي تحدد الاتجاه θ لظهور الحزم المنحرفة. إن الحزم المتوجهة إلى الفراغ سيتم تقديرها، أما الحزم المتوجهة إلى:



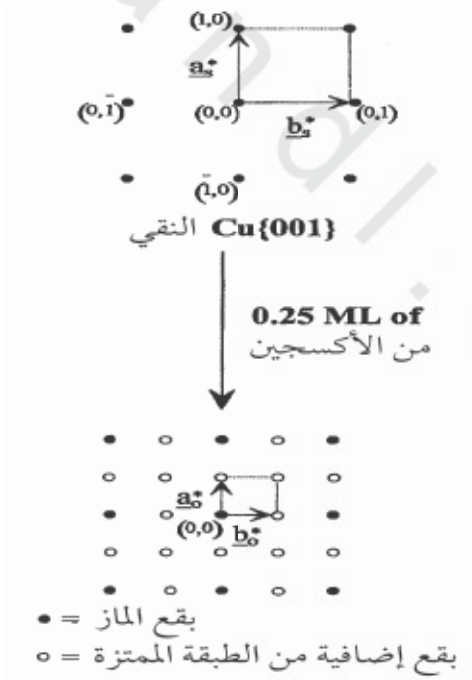
الشكل رقم(٢,٢١). بناء كرة إوالد للإنحراف في اتجاه معين للسطح. لاحظ أن النقاط في الشكل رقم(٢,٢٠) تصبح قضيبيات في الشكل رقم (٢,٢١). $|a| = 3.16Å$ في الاتجاه $[1\bar{1}0]$.

داخل الصلب فلا تصل إلى الكاشف. إذا باعتبار شكل هندسي بسيط، نحصل في حالة الحزمة (0, 1) على:

$$\sin\theta = \frac{2\pi/a}{2\pi/\lambda} = \frac{\lambda}{a} = \frac{1.227}{3.61} \therefore \theta = 19.9^{o}$$

تقريباً في أكثر الحالات، وجد أن الإمتزاز على البلورات المنفردة يؤدي إلى طبقات علوية منتظمة ولها دورية أكبر من دورية وحدة خلية الماز، مما يؤدي إلى حزم منحرفة إضافية. ويمكن استنتاج دورية الطبقة العلوية في الأبعاد الحقيقية من دراسة نموذج LEED.

مرة أخرى، من الأفضل أن يوضح هذا بإعطاء مثال. إن امتزاز 0.25 ML من الأكسجين الذري على Cu(001) يؤدي إلى تغير في نموذج LEED كما هو موضح في (الشكل رقم٢,٢٢):



الشكل رقم(٢,٢٢). تغير نموذج LEED على سطح نقي في حالة امتزاز 0.25 ML من الأكسجين على Cu(100).

إن استنتاج خلية الوحدة للطبقة العلوية في الأبعاد الحقيقية، يستلزم تحقيق " تحوّل فوريه" Fourier transform للشبكية المعكوسة (نموذج LEED). استخدام بسيط للمصفوفات ولعين شبكة الطبقة العلوية للأبعاد المعكوسة والحقيقية يمكن أن يحقق هذا الهدف.

أ) أكتب متجهات خلية الوحدة المعكوسة للطبقة العلوية بمصطلحات الأبعاد المعكوسة لمثاليها المازة (الشكل رقم ٢,٢٢) :

$$\boldsymbol{a}_0^* = \boldsymbol{G}_{11}^* \boldsymbol{a}_S^* + \boldsymbol{G}_{12}^* \boldsymbol{b}_S^* \qquad \boldsymbol{a}_0^* = 1/2\, \boldsymbol{a}_S^* + 0\, \boldsymbol{b}_S^*$$

$$\boldsymbol{b}_0^* = \boldsymbol{G}_{21}^* \boldsymbol{a}_S^* + \boldsymbol{G}_{22}^* \boldsymbol{b}_S^* \longrightarrow \boldsymbol{b}_0^* = 0\, \boldsymbol{a}_S^* + 1/2\, \boldsymbol{b}_S^* \quad \text{..... (2.23)}$$

ب) شكل المصفوفة :

$$\boldsymbol{G}^* = \begin{bmatrix} G_{11}^* & G_{12}^* \\ G_{21}^* & G_{22}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \text{..... (2.24)}$$

جـ) للتحويل من الأبعاد المعكوسة (نموذج الانحراف) إلى الأبعاد الحقيقية، يجب أن نستخدم "النقل المعكوس" inverse transpose للمصفوفة G^*.

$$G^* = \left(\left[G^*\right]^{-1}\right)^t = \frac{1}{\det G^*} \begin{bmatrix} G_{22}^* & -G_{21}^* \\ -G_{12}^* & G_{11}^* \end{bmatrix} \quad \text{..... (2.25)}$$

$$G = \frac{1}{\frac{1}{4} - 0} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

حيث يمثل $\det G^*$ محدد المصفوفة G^* المتحصل عليه بضرب العنصرين الواقعين في القطر الأساسي للمصفوفة مطروحا منه حاصل ضرب العنصرين الواقعين في القطر الآخر.

obeikandl.com

$$\det G^{*} = (G^{*}_{22} \cdot G^{*}_{11}) - (G^{*}_{21} \cdot G^{*}_{12}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.26)$$

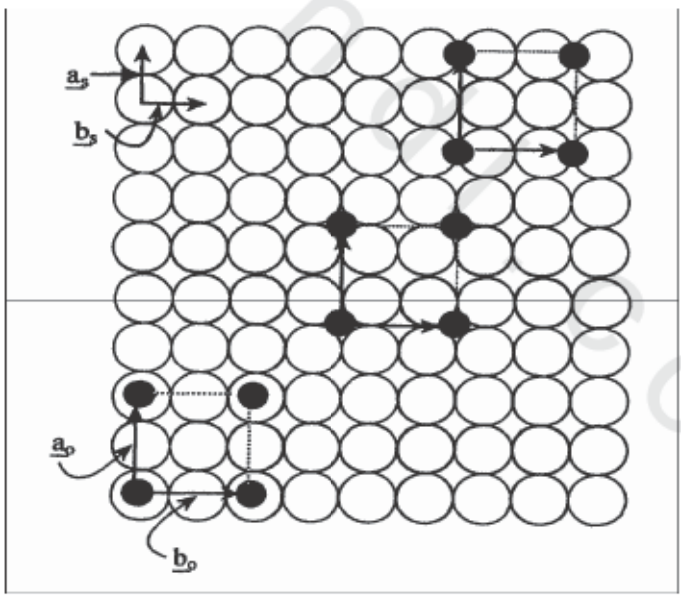
نحصل من المصفوفة G على متجهات (a_0 وb_0) الطبقة ذات الأبعاد الحقيقية بمصطلحات متوجهات (a_S وb_S) وحدة الماز الأبعاد الحقيقية ، أي

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} a_S \\ b_S \end{pmatrix} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.27)$$

إذن :

$$a_0 = 2\,a_S + 0 b_S$$
$$b_0 = 0\,a_S + 2 b_S$$

د) أخيرا، أرسم عينة (a_0 و b_0) الطبقة العلوية في الأبعاد الحقيقية بمصطلحات عينة الماز (a_S وb_S) كما هو مبين في (الشكل رقم ٢,٢٣) :



الشكل رقم(٢,٢٣).بنية الأبعاد الحقيقية الممكنة بالنسبة لطور الأكسجين p(2x2) على Cu(100). لاحظ أن فحص بسيط لنموذج LEED في (الشكل رقم ٢,٢٣) لا يمكنه أن يميز بين مختلف مواقع الامتزاز الظاهرة.

obeikandl.com

للانتقال من بنية الأبعاد الحقيقية إلى نموذجها للحيود، بكل بساطة أتبع نفس الطريقة المعطاة أعلاه، فقط عوضاً عن G أقرء G^*، وعوضا عن متجهات الشبكية المعكوسة أستخدم متجهات الأبعاد الحقيقية (انظر السؤال السابع من الفصل الثالث). إذن، في رموز المصفوفات، نموذج LEED لامتزاز 0.25 ML من الأكسجين على النحاس (100) يناسب بنية الأبعاد الحقيقية

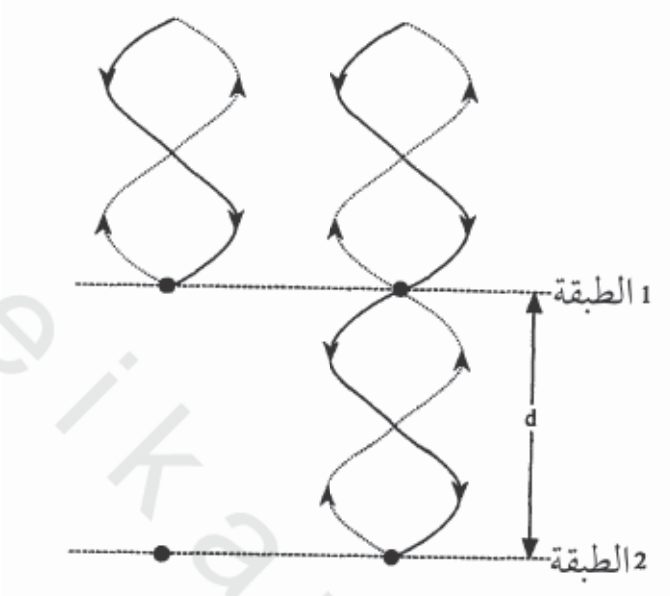
$$\mathrm{Cu\ (100)} - \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} - \mathrm{O} - \mathrm{(0.25\ ML)}$$

وبرموز وود، يشار إلى نفس هذه البنية كالتالي

$$\mathrm{Cu\ (100) - p(2 \times 2) - O - (0.25\ ML)}$$

بينما مثل هذه الطريقة تعطي تعريفا دقيقا للدورية في البعدين لطبقة علوية بالنسبة للماز، إلا أنها لا تتطرق إلى موقع الإمتزاز الحقيقي (العلوي، الجسري والمجوف الرباعي). على سبيل المثال، يمكن إزاحة خلية الوحدة الموجودة في أسفل (الشكل رقم٢,٢٣) على اليسار، باستخدام الإتحاد الانتقالي $1/2\ a_S + 1/2 b_S$، الذي يؤدي إلى وضع كل ذرات الطبقة العلوية في المواقع المجوفة الرباعية. ستنتج كل من الطبقتين العلويتين المحددتين (الجسر والمجوف الرباعي) نفس النموذج من LEED . فقط بفحص بسيط لنموذج الحيود يمكن الحصول على معلومات حول المقاسات النسبية لخلية الوحدة للطبقة العلوية وللماز، ولكن يكون ذلك بدون التمييز بين مواقع الامتزاز أو الحصول على تفاصيل تخص أطوال ل الروابط والزوايا.

أما معلومات على البنيوية من الناحية الكمية، مثل أنواع مواقع الامتزاز المشغولة، أطوال الروابط وزوايا الروابط المواد الممتزة، فهي متوفرة في إطار تغير شدة الحزم المنحرفة مع الطاقة. أبسط طريقة لتوضيح كيف أن معلومات أكثر تفصيلاً حول البنية تكون متوفرة في مثل هذه المقاسات تكمن في تصورانحراف بدون تحويل عزم موازي (انعكاس عمودي) من سطح مثالي ذو تباعد بين الطبقات d (الشكل رقم ٢,٢٤).



الشكل رقم (٢,٢٤). حيود بتحويل عزم موازي للسطح يساوي صفر ، التباعد بين الطبقات d، يدل الخـــط الثخين على الموجات الإلكترونية الساقطة، الخط المتقطع يعكس الموجات المغادرة.

بالنسبة لتداخلات البنائية بين الإلكترونات المنحرفة من الطبقة الأولى والطبقة الثانية يجب أن نضبط فرق طول المسار ($2d$) يساوي عدد صحيح لأطوال الموجة ($n\lambda$) :

$$n\lambda = 2d$$
$$n = 1, 2, 3, 4 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.28)$$

فلنلاحظ أن فرق طول المسار هو $2d$، والسبب في ذلك هو أنه يجب على الإلكترون الذي خضع لإعادة التشتت من الطبقة الثانية أن يعبر المسافة d قبل التشتت ومسافة إضافية، d ، حين رجوعه نحو الكاشف بالنسبة للتشتت من الطبقة 1.

وعند تربيع المعادلة رقم(٢,٢٨) :

$$N^2\lambda^2 = 4d^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.28a)$$

obeikandl.com

وتربيع المعادلة :

$$\lambda^2 = \frac{150.6}{E} \quad \text{.....} \quad (2.29)$$

إذن بإتحاد المعادلتين رقمي(2.28a و 2.29) نتحصل على :

$$E = \frac{150.6n^2}{4d^2}$$

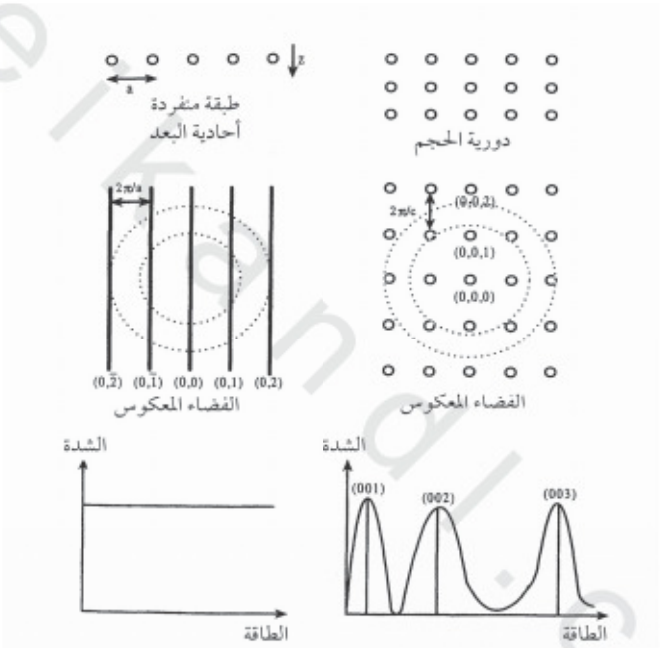
(2.30)

(λ بوحدة Å ، E بوحدة eV)

التي تناسب الطاقات التي عندها يمكننا ، إذن ، أن نتوقع انعكاسات "شبيهة- براغ". ويعني هذا، أنه بالنسبة للتباعد المعيّن بين الطبقات d ، *سيحدث* انحرافاً لسلسلة من الطاقات المتقطعة عندما يتحقق شرط براغ. ولكن بما أن الانحراف في LEED يحدث على الأغلب من الطبقات الخمسة أو الستة الخارجية ، فإن الدورية في الاتجاه -z تكون بعيداً عن المثالية. في الحقيقة ، إن الاسترخاء التذبذبي في الطبقات الخارجية (انظر الشكل رقم ١,٢٠) يقلص كثيرا من الدورية المتوقعة ، ويؤدي هذا إلى استرخاء في الشرط المطلوب لانعكاس براغ وتوسيع انعكاسات براغ.

يبين (الشكل رقم ٢,٢٥) قضيبات الشبكية المعكوسة العمودية لسطح في اتجاه سطح معين (ليس هناك دورية في الاتجاه -z بالنسبة للشبكية الثنائية الأبعاد ، وبالتالي فإن كل قيم n مسموح بها). نظراً إلى أن تقاطع كرة إوالد (الوائر المنقطة ذات نصف القطر $|k_0|$) مع قضيب شبكية معكوسة سيحدث عند كل القيم التي يتحقق فيها الشرط $|k_0| > 2\pi/a$ ، فإن قيمة حزمة منحرفة معينة ستكون لها نفس الشدة بالنسبة لكل طاقات الحزمة الإلكترونية. على عكس ذلك في حالة انحراف الأشعة السينية X-ray ، حيث أن هذه الأخيرة تدخل وتشتت كل الطبقات (الحيود الكتلي) ، فإن الدورية المثالية في الاتجاه

العمودي للسطح تكون متوقعة و تظهر قضيبات الشبكية المعكوسة على شكل نقاط. في هذه الحالة عندما يتم ارتفاع طاقة الحزمة، فإن شدتها تبقى تساوي صفر عند معظم الطاقات حتى يتم الوصول إلى طول موجة الإلكترون (تتحقق في نفس الوقت ثلاث شروط براغ ، الاتجاهات -x، -y و-z أو بطريقة أكثر بساطة مباشرة، لما تتقاطع كرة إوالد مع نقاط الشبكية العكسية).



الشكل رقم (٢,٢٥). بناء كرة إوالد بالنسبة لحيود براغ ناتج عن بلورات ثنائية وثلاثية الأبعاد. لاحظ ثبوت تغير شدة الانحراف بدلالة الطاقة في حالة الإنحراف من طبقة ثنائية الأبعاد، ولكن تمت ملاحظة القيم القصوى المتقطعة للشدة بالنسبة للحيود الحجمي.

بالنسبة لسطح حقيقي يظهر وضع وسيط بين البلورة الثنائية والثلاثية الأبعاد، وبالتالي فبالرغم من أن شدة الانحراف من طبقة ثنائية الأبعاد حقا سوف لا تتغير مع الطاقة، بسبب دخول الطبقات الخارجية الخامسة والسادسة في التشتت، فإن أقصى شدات قوية تحدث لما تتحقق شروط براغ الثلاثة جميعاً.

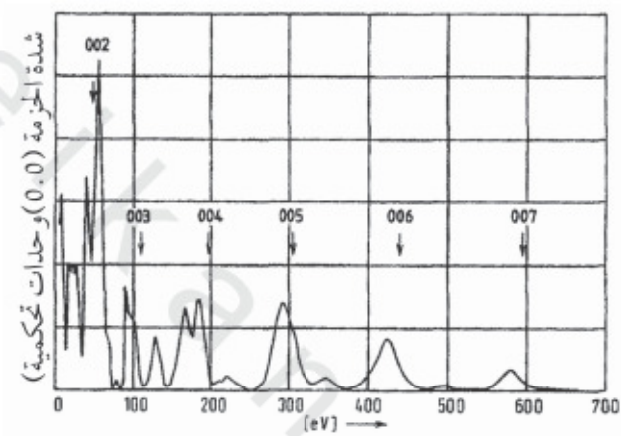
يبين (الشكل رقم ٢,٢٦) الطيف شدة – طاقة أو $I(V)$ للانعكاس (0,0) من بلورة منفردة Ni(100) باتجاه قريب من السقوط العمودي. يعطي السطح Ni(100) سطحاً ناتجاً بدون استرخاء معتبر، وبالتالي سينتج عن ذلك تباعد بين الطبقات ثابت. المؤشر عليها في الطيف هي: "مواضع براغ" المنتظرة معتمدة من المعادلة رقم (2.30).

إن المواقع المقاسة تجريبيا لقمم "براغ" هي إزاحة شيء ما عن المواقع المتنبأ بها بالاعتماد على النموذج الذي تم وصفه أعلاه، ويجب ملاحظة أن بنية إضافية معتبرة موجودة في الطيف المقاس تجريبياً. ويمكن تفسيرالإزاحة في حالة شبيهات قمم براغ جزئيا إذا لاحظنا أن تأثير الحيود المؤدي إلى القمم التي لوحظت في الطيف $I(V)$ تحدث في الصلب. لما يدخل الإلكترون إلى داخل الصلب يحدث له انخفاض في طاقة الجهد بسبب التجاذب الكهروساكن لأيونات اللب. وعبّر عن هذا في مصطلحات LEED "بالجهد الداخلي" (V_r). ويعتمد مقدار الطاقة الكامنة الداخلية على نوع المعدن، ولكن غالباً تكون في حوالي 10 eV. لكي يتم الإحتفاظ بالطاقة خلال الحيود، عندما يدخل الإلكترون داخل الصلب، يجب رفع طاقة الإلكترون لتعويض النقصان في الطاقة الكامنة بواسطة V_r.ونظراً إلى أن الحيود يحدث داخل الصلب مرفقا بارتفاع في الطاقة الحركية (E') بالنسبة للقيمة في الفراغ (E)، فإن الطاقات التي يحدث عندها التداخل البنائي بالنسبة لمستوى الفراغ ستظهر منخفضة بقيمة مساوية للتي تحدث في حالة الطاقة الكامنة الداخلية (V_r).

$$E'' = (E + V_r) = \frac{150.6n^2}{4d^2} \quad \text{.....} \quad (2.31)$$

ولكن يبقى هذا عاجزاً عن إعطاء تفسير كمي للمواقع الدقيقة لقمم براغ، ولا تعطي تفسيراً لمصدر المعالم الإضافية التي تم قياسها في الطيف.

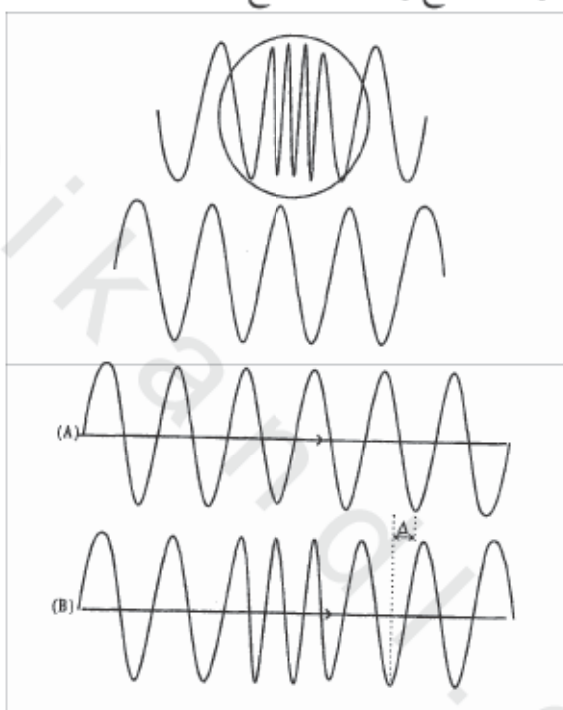
في الواقع إن الانحراف هو نتيجة فعل بيني قوي بين الإلكترونات وسطح الصلب وأن هناك احتمال عالي "لتشتت متعدد" ، أي أنه يمكن أن يتشتت الإلكترون بصفة مرنة عدة مرات قبل أن يغادر الصلب، وعليه فإنه غير صحيح تحديد فرق طول المسار ببساطة بقيمة $2d$.



الشكل رقم (٢,٢٦). طيف ناتج عن الحزمة (00) لبلورة Ni(100). يشار إلى المواقع المنتظرة لقمم حيود براغ الحجمية بالأسهم. المرجع [4].

إضافة إلى هذا التأثير"للتشتت المتعدد" ، فإن الجهد الكولومي لأيونات اللب (الداخلية) لذرات السطح المشتتة يؤدي إلى " إنزياح الطور"الإلكترونات بمجرد ما يبدأ تشتتها من أيون اللب. فلما يقترب الإلكترون من أيون اللب، تنخفض طاقة جهده بسبب التجاذب القوي بينه وبين بروتونات النواة. إن خفض الطاقة يستلزم ارتفاع في الطاقة الحركية، وبالتالي انخفاض في طول موجة دي بروجلي. ويؤدي هذا إلى إزاحة في طور موجة الإلكترون (Δ) بالنسبة للتي هي متوقعة إذا لم يوجد تصادم مع نواة، كما هو موضح في (الشكل رقم ٢,٢٧). وبالتالي، فإن التدخلات بين الإلكترونات لا تعتمد فقط على فرق طول المسار، بل كذلك على قوة التشتت من طرف أيونات

الداخل عن طريق إزاحة الطور. لذلك إن شدة الحزمة المقاسة بدلالة لطاقة الحركية ستعتمد على الأطوار النسبية للأمواج المتداخلة، والتي بدورها تتعلق بالخواص التشتتية الذرية لذرات السطح وهندسة السطح.

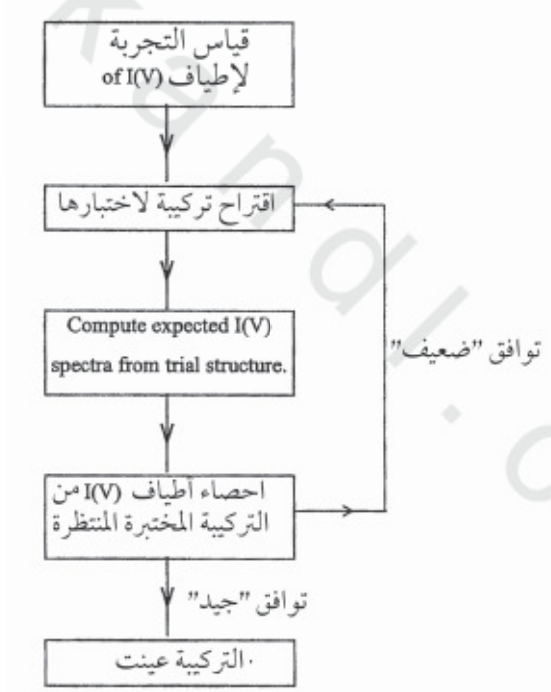


الشكل رقم(٢,٢٧). في الأعلى: التغير في الطاقة الحركية للإلكترون (انخفاض ف λ) لما يخضع للطاقة الكامنة الداخلية للصلب. تعطى كذلك الموجة التي لم يحدث لها خلل. A+B. انزياح الطور في موجة الإلكترون نتيجة عدم التشتت لأيونات اللب.

إن فصل طور التشتت الذري وإعطاء تفسيراً مناسباً "للتشتت المتعدد" المعقد، ليس بالمهمة العادية. فهي لا تسمح باستخدام أي طريق مباشر لقياسات طيف $I(V)$ للحصول على البنية الهندسية للسطح. وبدلا عن ذلك، تبقى عملية التجربة والخطأ هي المتخذة. يوضح مخطط التدفق الممثل في (الشكل رقم ٢,٢٨) العملية التكرارية (iterative) المستخدمة" لحل" بنيويات البلورات السطحية. العملية تعتمد على الموضع

لأفضل توافق بين طيف التجربة ، وذلك الذي تم التنبؤ به بالنسبة لبنية افتراضية. ويكمن ذلك في استخدام العول أو عامل التحليل " R " التي تعتبر طريقة التقدير الآلي لمستوى التوافق بين النظري والتجربة. يبدو واضحا أنه بينما كانت وستبقى طريقة LEED هي التقنية الرئيسية لتوضيح علم بلورة السطوح ، فإنه يجب دائما تذكر كلمات : J. J. Berzelius

إيجاد الحقيقة هي مسألة حظ ، وتتحقق قيمتها الكاملة إذا استطعنا أن نثبت أن ما وجدناه حقيقة. بكل أسف إن يقين معرفتنا هو كمثل إن كل ما نقوم به هو إتباع طوال خطوط احتمالية عالية.



الشكل رقم(٢,٢٨).مخطط التدفق يبين عملية التكرارية المستخدمة لدراسة علم بلورة السطوح بواسطة معطيات LEED I(V).

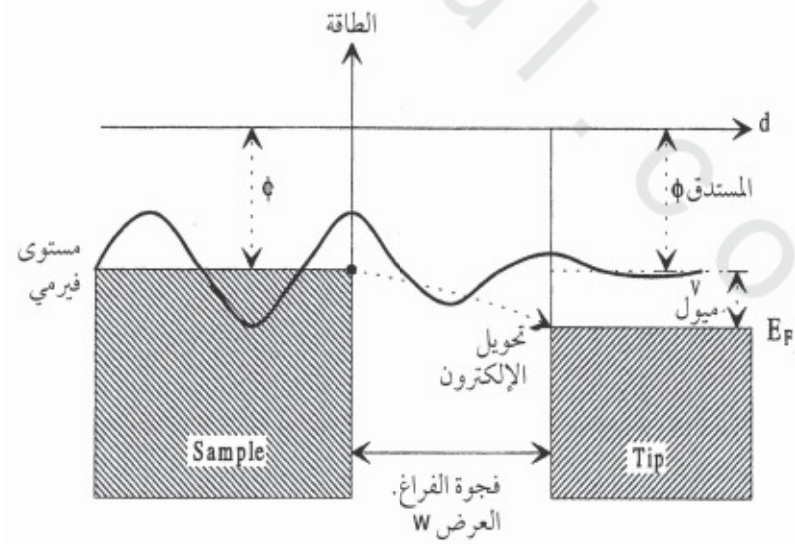
(٢,٤) مجاهير الفحص الماسحة Scanning probe microscopies

تم اكتشاف المجهر النفقي الماسح (STM) من طرف الباحثين Gert Binnig و Heinreich Röhrer عند IBM بسويسر (Switzerland) في سنة 1982 ، الذي كان سبباً في منحهم لجائزة نوبل في الفيزياء سنة ١٩٨٦م. إن مبدأ STM بسيط. مستدق (tip) حاد ذريا له سطح موصل كهربائي ببعد بعض النانومترات ، ويسلط فارق جهد صغير بين المستدق والعينة. إذا كان المستدق مائلا إلى القيم الموجبة بالنسبة للعينة فسينتج عن ذلك عاملا قويا يجعل الإلكترونات تتدفق من العينة إلى المستدق ، حيث ستنخفض طاقتها الجهدية. مثل هذا التيار الذي يقطع هذا "الفضاء الحر" هو أمر مدهش نظراً إلى أن كلاسيكيا تكون الإلكترونات مرتبطة داخل الصلب وتحريها يتطلب تسليط كمية كافية من الطاقة ، مساوية لدالة الشغل Ø (على العموم بعض eV). عند درجة حرارة الغرفة معدل الطاقة الحرارية المتوفرة يكون فقط في حدود العشرات من meV. ولكن لما تكون مسافات التباعد مستدق – سطح صغيرة ، فعوضاً أن تتغلب هذه الإلكترونات على حاجز طاقة التنشيط (دالة الشغل) ويتم تحويلها ، فيمكنها أن تمر عبر فجوة فراغ صغيرة بعملية تعرف باسم "التمرير النفقي للإلكترون" (electron tunneling) . تصبح إذا هذه الإلكترونات قادرة على أن تتدفق بين المستدق والسطح مما يؤدي إلى إنتاج تيار يمكن قياسه مع ذأنه صغير. إن مقدار هذا التيار يتغير أسيا بدلالة مسافة التباعد مستدق — سطح. كلما ارتفعت مسافة التباعد بين المستدق والسطح كلما انخفضت قيمة التيار. إذن بقياس مقدار التيار النفقي لما يتنقل المستدق عبر السطح ، يمكن الحصول على صورة طبوغرافية للسطح. في الظروف الملائمة ، يمكن تحقيق تحديد ذري.

يبين (الشكل رقم٢,٢٩) مخطط مستوى الطاقة لمستدق قريب من سطح موصل كهربائيا في حالة تطابق المستدق وعينة المادة (نفس قيمة ϕ). يمثل الخط الكامل

الدالة موجية لإلكترون في أعلى مستوى طاقي مشغول للعينة. إذا كان حاجز طاقة جهد لا متناه موجود على السطح، فإن قيمة سعة موجة لإلكترون خارج المعدن ستكون مساوية للصفر وعليه فإن النتيجة الكلاسيكية تبقى مناسبة ؛ أي لا يمكن للإلكترون أن يتسرب من الصلب. ولكن إذا كان علو الحاجز محدود كالذي يوجد في حالة المعادن الحقيقية، فإن دالة الموجة تنفذ إلى ما بعد العينة (انظر كذلك الجزء ٢,٥) بحيث أن كثافة الإلكترون تسقط تدريجيا إلى الصفر عند مسافات في حدود النانومترات خارج السطح. وبالتالي إذا وضع معدن ثاني على بعد نانومترين أو ثلاثة من المسافة فإن هناك احتمال محدود لينتقل الإلكترون عبر "نفق" (tunnel) ، أي يقفز من العينة إلى المستدق أين سيخفض من طاقته بسبب الجهد الموجب الذي تم تسليطه على المستدق.

إن الجهد الموجب يزيح مستويات الطاقة الإلكترونية على المستدق إلى طاقات جهد منخفضة، وبالتالي يسهل تحويل الإلكترون إلى داخل حالات شاغرة ذات طاقة منخفضة. بالطبع، ليس هناك سبب يمنع من جعل المستدق مائلا سلبيا لإحداث تحويل الإلكترون من المستدق إلى العينة!



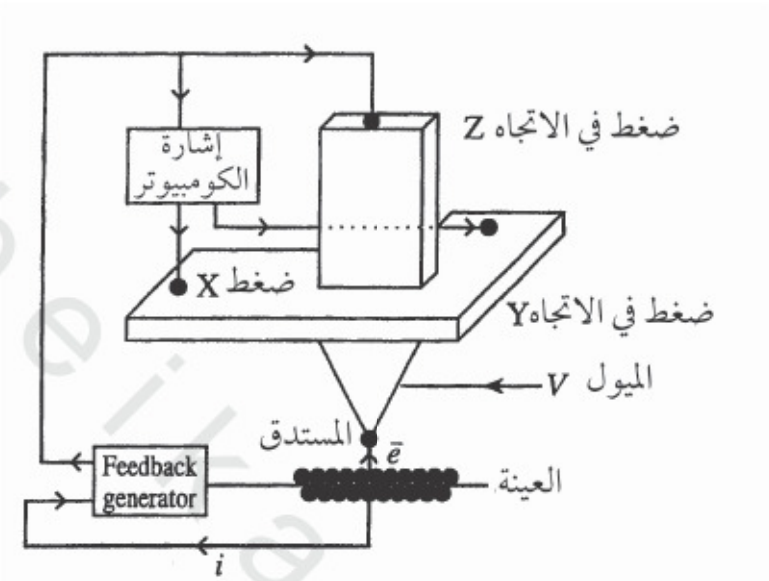
الشكل رقم (٢,٢٩). مخطط مستوى الطاقة يوضح تنفيق إلكترون بين المستدق والعينة بواسطة STM.

إن التيار النفقي (I) يعتمد أسيا على الفرق من العينة إلى المستدق (W) وعلى دالة الشغل للعينة (ϕ)

$$I(W) = C\exp(-W\sqrt{\phi}) \quad \text{..... (2.32)}$$

حيث يمثل C ثابت. إذا تم مسح سطح بمستدق عند علو ثابت فوق السطح فإن التيار النفقي سيرتفع في المناطق التي يوجد فيها بروز بسبب الانخفاض في مسافة الفرق.

يبين (الشكل رقم ٢,٣٠) بالرسم التخطيطي مكونات المجهر النفقي الماسح scanning tunneling microscope . إن تحضير مستدق يحتوي على ذرة منفردة في رأسه كما هو موضح في (الشكل رقم٢,٣٠) بعملية بسيطة تكمن في تقطيع سلك من Pt/Ir بمقص يعتبر أمراً مدهشاً. بدلاً عن هذا يمكن استخدام سلك من التنجستن تم حفره كهروكيميائياً في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم، وتختبر نوعية المستدق بقدرته على إنتاج صور دقيقة ذريا لمواد معيارية قياسية مثل المستوى الأساسي للجرافيت. بعد ذلك يركب المستدق على رأس STM الموجود على المساح الأنبوبي الكهروضغطي (piezoelectric). إن المادة البيزوكهربائية تتميز بأنها تتمدد وتتقلص عندما يسلط عبرها جهد كهربائي. عموما تتمدد / تتقلص المادة البيزوكهربائية بحوالي ~1 Å لكل ملي فولت مما يؤدي إلى تحديد مكان المستدق بالنسبة للسطح بدقة عالية . يمكن تركيب الأنبوب البيزوكهربائي على شكل ثلاثة أجزاء بحيث أن تسليط الجهد الكهربائي على كل عنصر واضحاً أن أي اهتزازات تنقل إلى المستدق من المحيط تؤدي إلى اصطدام بين المستدق والسطح، لذلك يجب استخدام نظام مهون للاهتزازات السمعية داخل المبنى حتى لا تصل إلى العينة أو المستدق. ويمكن تحقيق ذلك بوضع سلسلة من الصفائح من مواد بوليميرية مرنة تحت جهاز STM وبين المستدق ومحيطه.

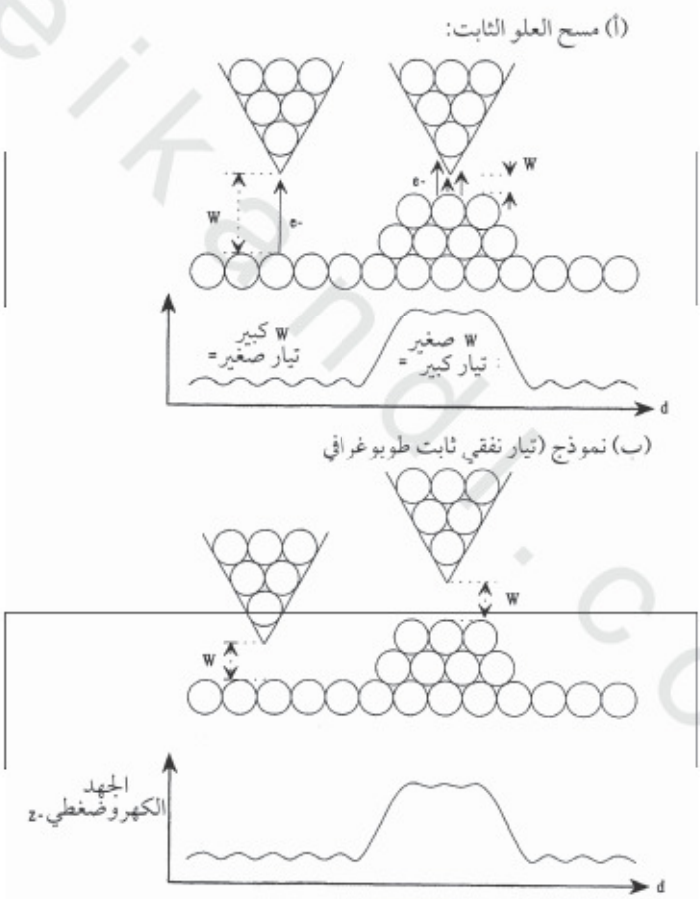


الشكل رقم(٢,٣٠). أجهزة التجارب المستخدمة في تقنية STM.

يمكن استخدام نمطين من المسح. في نمط "العلو الثابت" ، يتم انتقال المستدق في المستوى -xy من السطح بينما يبقى مستقر في الاتجاه -z. يكون الحصول على ذلك بتغيرات التيار النفقي المرافق لتغيرات W (بسبب البروز الموجود على السطح). إذن تنتج صورة وهي عبارة عن تغيرات تيار نفقي بدلالة الموقع على المستوى السطحي، الذي يعكس طوبوغرافية السطح. على عكس ذلك بالنسبة لنمط "التيار الثابت" ، تبقى قيمة W ثابتة بإجراء حركة المستدق في الاتجاه -z، بينما يتم مسح المستوى -xy. إذن فإن منحنى الجهد الكهربائي للبيزو كهربائي – z مقابل الموضع الجانبي سيعطي كذلك صورة طوبوغرافية للسطح. يكون نمط العلو الثابت مناسباً في دراسة السطوح المستوية ذريا، نظراً لإمكانية إجراء مسح سريع من دون تحريك المستدق إلى الأعلى والأسفل. ولكن بالنسبة للسطوح الخشنة، يفضل نموذج التيار الثابت ؛ لأنه يتفادى الاصطدام مستدق – سطح التي تؤدي إلى مستدق غير حاد عاجز عن أنواع تصور

الذري (أو أي آخر). ويبين (الشكل رقم٢,٣١) مبدأ كل من هذين النوعين من الأنماط للمسح.

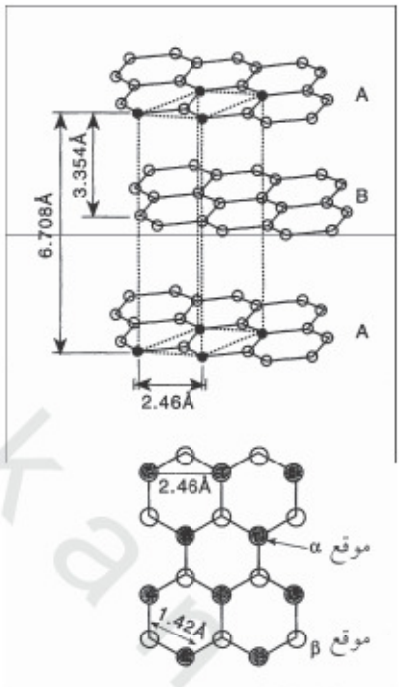
عموماً، تصل الدقة بواسطة STM إلى حوالي 1Å في مستوى على السطح و < 0.1 بالنسبة لمستوى عمودي للسطح كما أنه يتعامل بالتيارات نفقية في مجال يتراوح من 100 pA إلى 30 nA.



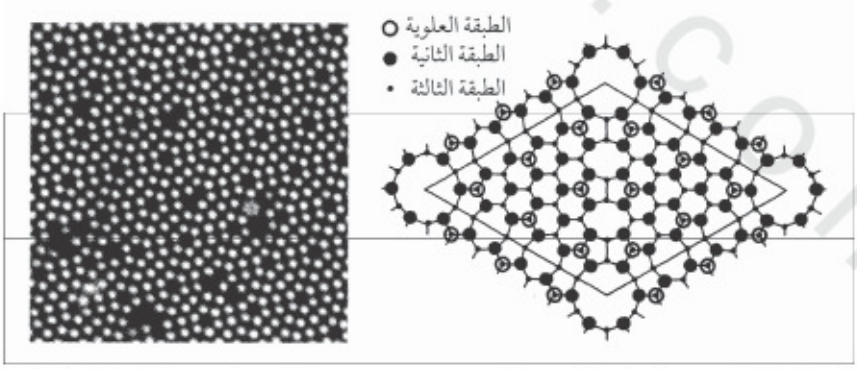
الشكل رقم(٢,٣١). النمطين للحصول على معلومات توبوغرافية بواسطة STM : (أ) العلو الثابت (ب) التيار الثابت.

لقياس نوعية المستدق وثبات جهاز STM عند استخدامه في محيط جوي، يتم تصور المستوى الأساسي للجرافايت الاحتراقي العالي الاتجاه (HOPG). تبدي مثل هذه السطوح مساحات كبيرة (Å 1000 x 1000 ~) لمناطق الخالية من العيوب مفصولة بسلالم ذرية مقدار علوها < Å 10. يوضح (الشكل رقم ٢,٣٢) بواسطة الرسم التخطيطي بنية الجرافيت والمستوى الأساسي لـ (HOPG). يمكن التنبؤ بأن المسافة المتكررة المقدرة بواسطة STM ستكون Å 1.42 بالنسبة لتباعد أقرب الجيران كربون – كربون. ولكن التفكير بهذه الطريقة سيتجاهل مبدأ عملية جهاز STM. إن تيار STM يعتمد على **التغير الجانبي لكثافة الإلكترون للعينة**، الذي بدوره يعتمد على هندسية السطح. الفحص المعمق (للشكل رقم ٢,٣٢) يدل على وجود نوعين من ذرات الكربون في الطبقة العليا، ذرات من نوع – α التي ليس لها جيران مباشرة من الأسفل وذرات من نوع–β بذرة مباشرة من الأسفل. بما أن هذه الذرات لها محيطات ارتباط محلية مختلفة، فإن كثافتها الإلكترونية ستختلف، وبالتالي فإنه يمكن قياس تيار نفقي مختلف للمسح بمستدق عند علو ثابت فوق الذرات α و β. إذن فإن المسافة الدورية الحقيقية المقدرة بواسطة STM هي Å 2.46. إحدى أول النجاحات الملفتة للنظر لطريقة STM هو حل بنية سطح شبه موصل. إن السطح Si(111) النقي ذريا يظهر نموذج LEED (7 x 7) . كانت هذه البنية هدف دراسات بمسابيرمختلفة لدراسات بنيوية السطوح. ولكن لم تعتبر البنية حلت حقيقة إلاّ بتطبيق تقنية STM فقط.

يبين (الشكل رقم٢,٣٢) صورة STM لسطح Si (111) وبنية أبعاده الحقيقية. تظهر دورية سباعية من الثقب الناتجة عن ذرات Si المفقودة من الطبقة الثانية والثالثة.



الشكل رقم(٢,٣٢). بنية HOPG. لاحظ أن المسافة المتكررة المقدرة بواسطة STM هي التي بين الذرات المظللة (Å 2.46)، وليست المسافة البين الذرات كربون — كربون (Å 1.42).

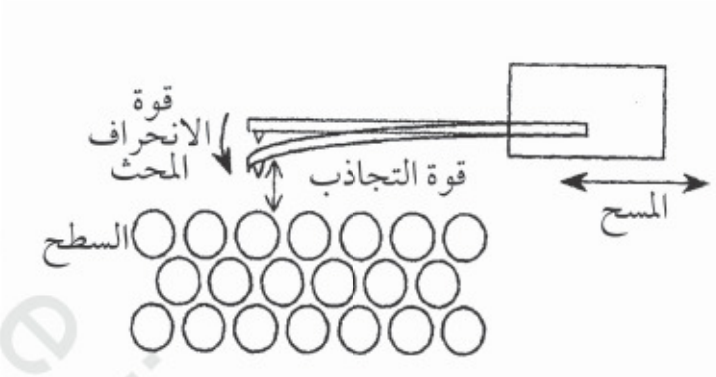


الشكل رقم(٢,٣٣). صورة بواسطة STM لطور (7 x 7) — Si (111) [5]. تظهر بنيوية الأبعاد الحقيقية ذرات الطبقة الأولى، الثانية والثالثة. لاحظ وجود عيوب مثل فراغات في صورة STM .

إن الأفضلية الكبيرة لتقنية STM على المسابير الأخرى للاستكشاف البنيوي التي تعتمد على الحيود، والتي هي أقل مباشرة مثل LEED، تمكن في أنها لا تستخدم في محيطات فراغية فقط، بل كذلك في جو من الهواء. يمكن كذلك استخدام STM في محيط سائل، ولقد استخدمت حديثا لدراسة عمليات كهروكيميائية تتعلق بترسيب معادن من محلول على سطوح الأقطاب. ونظراً إلى أنّه يمكن الحصول على صور STM في زمن أقل من 10 ثواني، فيمكن استخدامها "كلقطات فوتوغرافية زمنية" لعمليات حركية تحدث على السطوح خلال هذا السلم الزمني. بينما تعتبر STM أفضل مجهر للسطوح، إلا أنها تعاني من مشكل كبير ناتج عن كون عملياتها تتطلب تدفق تيار بين المستدق والعينة أو العكس، أي يجب أن يكون الماز موصل أو شبه موصل كهربائي. أما بالنسبة للمواد العازلة فإنه لا يمكن استخدام تقنية STM. وقد تم تجاوز هذا المشكل بشكل آخر لتقنية STM تدعى مجهرية القوة الذرية (AFM). يوضح (الشكل رقم٢,٣٣) مبدأ عملية تقنية (AFM). يركب مستدق مصنوع عموماً من نيتريد السليكون بقطر يتراوح ما بين 1 و 20 nm على كابول (cantilever) (عارضة مثبتة من طرف واحد) ذو قوة ثابتة تتراوح تقريبا بين 0.001 و $0.2\ \mathrm{Nm^{-1}}$. إنه من المهم جداً أن يكون الكابول غير حساس تجاه الاهتزازات والضجيج السمعي الحاصل في المختبر؛ لذلك يفضل إبعاد قدر ما يمكن ترددات التذبذبات الناتجة عن التجارب التي تجرى في المبنى. إذ أن تردد الرنين يعطى بالنتيجة الكلاسيكية:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}} \qquad \text{.....(2.33)}$$

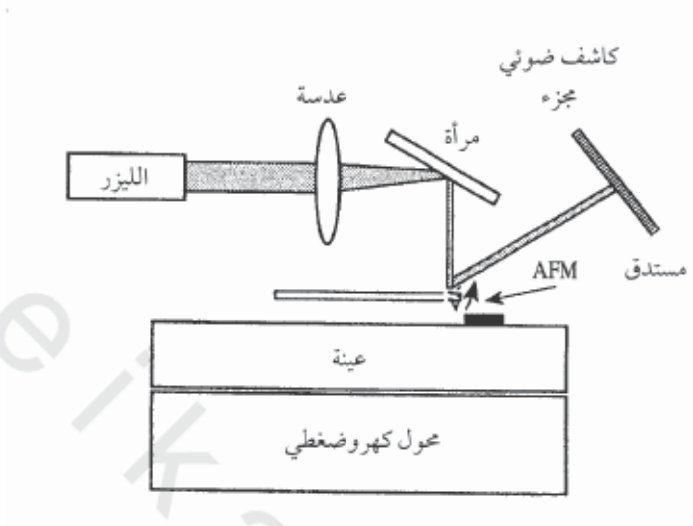
حيث K تمثل القوة الثابتة للكابول و m كتلته. لكي يتم الحصول على تردد رنين عالي، يصنع الكابول بكتل منخفضة جداً، عموما تكون حوالي $1\mu g$ وثوابت قوى منخفضة (لقيمة $K = 0.004 Nm^{-1}$ يحصل على تردد رنين قيمته $8\,kHz$).



الشكل رقم(٢,٣٤). رسم تخطيطي يوضح مبدأ مجهرية القوة الذرية.

لما يحتك مستدق تقنية AFM بسطح، فإنه يلاقي قوة صغيرة جداً (في حدود النانونيوتن) كنتيجة تفاعل بيني مع ذرات السطح. في هذا النمط، المعروف "بنمط الاحتكاك" ، يتم المسح بالمستدق عند تباعد مستدق – عينة مساويا لطول الارتباط الكيميائي للاتحاد مستدق/عينة. ويؤدي هذا إلى جذب أو دفع الكابول خلال المسح عبر السطح. تنشأ قوة التدافع عند مسافات تباعد صغيرة جداً من كل من التدافع النووي وتدافع باولي، لما تجبر الأغلفة الإلكترونية على التداخل. تنشأ قوة التجاذب كنتيجة انخفاض طاقة الجهد للنظام الناتج عن الارتباط الكيميائي لتداخل الإلكترونات بين ذرات المستدق/ السطح. يمكن اختبار انحراف الكابول (تصور القوة) أو تثبت باستخدام حلقة استرجاع لتبقى القوة عند قيمة مضبطة مسبقة (توبوغرافية قوة ثابتة).

يمكن متابعة انحراف الكابول بتقنية ضوئية مثل ما هو موضح في (الشكل رقم ٢,٣٥) حيث تعكس حزمة ليزر من خلف الكابول إلى قطعة كاشف ضوئي. لما تمسح العينة بالمستدق، تظهر انحرافات في الحزمة نتيجة التغيرات في توبوغرافية السطح للموقع أو "الجسائية" stiffness أي أن المساحة اللينة من العينة التي تشوه بسهولة بالمستدق تظهر كفجوة أو حفرة في صورة AFM.



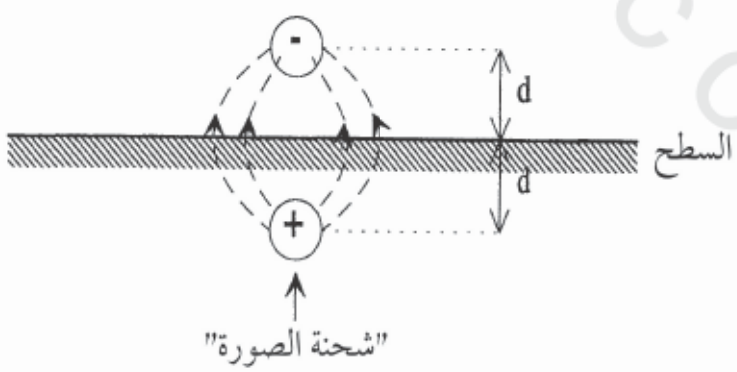
الشكل رقم (٢,٣٥). التركيبة التجريبية المستخدمة لتحديد القوة الفاعلة على مستدق تقنية AFM.

يمكن كذلك استخدام نمط ثاني للمسح معروف باسم نمط غير- الاحتكاك. هذا الأخير مهم خاصة بالنسبة للعينات الهشة التي يمكن أن تتضرر خلال التصوير imaging في نمط "الاحتكاك". في هذه الحالة لا يكون المستدق في احتكاك مع السطح نظراً إلى أنه لم يحدث أي تداخل لسحابة الإلكترونية. إن أصل القوى هو كهروساكن (أو مغناطيسي إذا كان الإتحاد مستدق/عينة مغناطيسي)، وهي أصغر من القوة في حالة نمط الاحتكاك. ولغرض تحسين حساسية هذه التقنية، يضبط تذبذب المستدق قريبا من تردد رنينه الذاتي وبالتالي أصبح يشار إلى هذه الطريق للقياس "بنمط النقر" tapping . إن التغيرات في قوى العينة-المستدق ستغير تردد رنين المستدق ؛ ولهذا تستخدم إزاحة التردد كقياس لتقدير القوى المتورطة. ومن الواضح أن القوة ستكون أكبر عند البروز على السطح ومرة أخرى فإن الصور الطوبوغرافية للقوة السطحية مقابل الموقع الجانبي على السطح ممكنة حتى بعينات غير موصلة.

يبدو واضحا أن لتقنية AFM مجال واسع من التطبيقات الممكنة، انطلاقا من دراسة البنية الذرية للمواد الصلبة العازلة مثل الميكا والصوديوم كلورايد إلى طلاء السطوح. وقد أحدث ابتكار تقنية AFM في المجال البيولوجي إثارة كبيرة بسبب إمكانية استخدامها في أنظمة التصويرالبيولوجي في المحيطات الفيزيولوجية. وبالطبع توجد مشاكل ناتجة عن التعامل البيني مستدق- سطح وقلق بالنسبة لحدوث مستدق - للجزيئات عبر السطح. ولكن رغم وجود مثل هذه المشاكل، تم إصدار عدة ملاحظات.

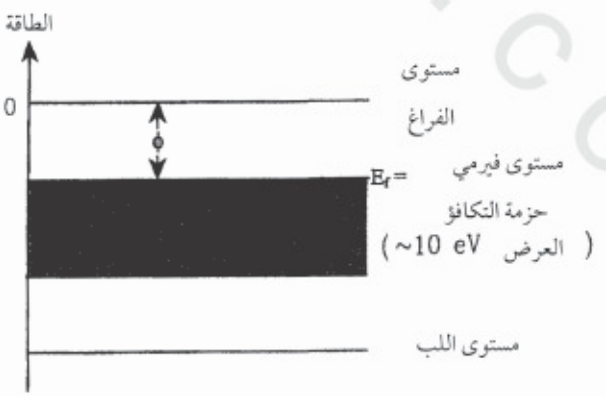
(٢,٥) تغيرات دالة الشغل (Work function changes)

تعرَف دالة الشغل (ϕ) بأنها الطاقة الأدنى اللازمة لنزع إلكترون من صلب، أي لنقل إلكترون من أعلى مستوى مشغول ("مستوى فيرمي")، إلى مسافة كافية خارج السطح بحيث لا يحدث له تأثير لمدة طويلة من مختلف التفاعلات البينية الكولومية مع "الشحنة الصورة" الناتجة عنه، أي الثقب الموجب الموجود على سطح الصلب الذي نشأ نتيجة نزع الإلكترون (الشكل رقم ٢,٣٦) ؛ انظر كذلك الشكل رقم ١,٢٣).

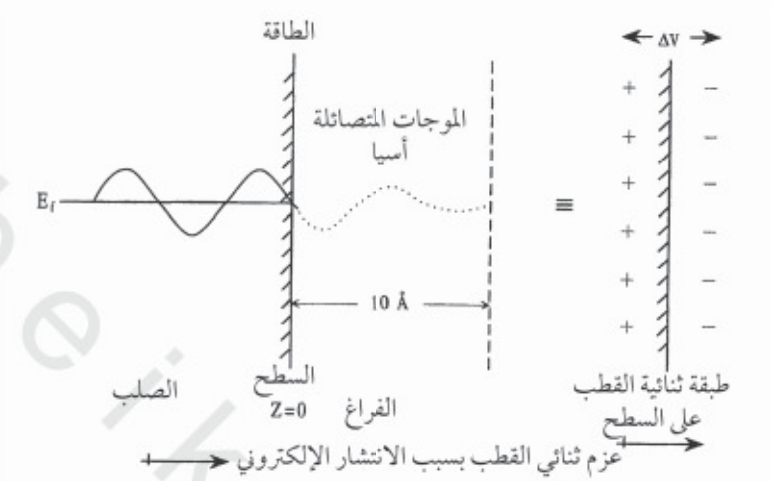


الشكل رقم (٢,٣٦). إحداث شحنة "صورة" في سطح بقطبية مضادة على مسافة d من السطح.

يعطي (الشكل رقم٢,٣٧) رسماً تخطيطياً لمستويات الطاقة في صلب معدني. وبما أن طاقة فيرمي لصلب هي خاصية حجمية لها علاقة بالتجاذب الكهروساكن بين النواة الذرية وإلكترونات التكافؤ، فمن النظرة الأولى لا يظهر كيف ϕ تؤدي إلى الحصول على معلومات حول السطح. ولكن بينت قياسات ϕ أن سطوح ذات أشكال هندسية مختلفة للبلورات منفردة نقية ذريا قد أظهرت دالات شغل مختلفة. وسبب ذلك في الحقيقة هو أن السطح لا يبدي للإلكترونات حاجز طاقة جهد لا متناهي داخل الصلب. بالرغم من أن الإلكترونات مرتبطة بالصلب إلا أن قيمة سعة دالاتها الموجية لا تساوي صفر لما تكون "خارج سطح مباشرة" (لأهداف عملية في حدود 10 Å. تتضاءل قيمة الدالات الموجية للإلكترونات أسيا بمجرد ما تنتقل إلى خارج السطح مؤدية إلى "الانتشار الإلكتروني" "electron overspill". للحفاظ على التعادل الكهربائي الكلي، يعدَل الفائض في الشحنة السالبة الناتج عن "الانتشار الإلكتروني" في الفراغ بفائض من شحنة موجبة مناسبة عند سطح الصلب، وعليه يتم تكوين طبقة قطبية (الشكل رقم ٢,٣٨).



الشكل رقم (٢,٣٧). رسم تخطيطي لمستويات الطاقة في صلب.



الشكل رقم(٢,٣٨).طبقة ثنائية القطب محثة عند السطح البيني صلب – فراغ بسبب انزياح الشحنة الإلكترونية إلى داخل الفراغ (الخط المنقط). الخط المكتمل يدل على دالة موجة للإلكترون في الصلب.

يمكن اعتبار دالة الشغل بأنها ناتجة عن مساهمتين:

الأولى تتعلق بالخواص الحجمية الإلكترونية للصلب.

والثانية بالطبقة القطبية السطحية التي تم وصفها أعلاه. كلما كان الانتشار عظيماً، كلما كان ثنائي القطب السطحي كبيراً. نظراً إلى أن امتداد الانتشار الإلكتروني يكون بدلالة هندسة السطح (وجود أكثر ذرات لوحدة المساحة في سطح متراص مغلق يؤدي إلى توفر إلكتروني أكبر للانتشار)، تعتبر دالة الشغل خاصية السطح.

مثلاً: لمعادن fcc ذات المؤشرات المنخفضة حيث لا يحدث بناءات سطوح

$$\phi_{111} > \phi_{100} > \phi_{110}$$

أي

$$Cu(111): \phi = 4.94\ eV,\quad Cu(100): \phi = 4.59\ eV,\quad Cu(110): \phi = 4.48\ eV.$$

يمكن كذلك للامتزاز أن تغيرات في دالة الشغل تتعلق بتعديلات في الطبقة القطبية السطحية، خاصة إذا حدث تحويل معتبر بين الممتز والسطح. إذا تتغير قياسات دالة الشغل، وعليه تعطي $\Delta\phi$ معلومات حرجة على درجة إعادة تنظيم الشحنة خلال الامتزاز ($\Delta\phi = \phi_{adsorbate\ covered} - \phi_{clean}$).

نظراً إلى أنه يمكن تصميم الطبقة القطبية على شكل صفيحة مكثف كهربائي موازي، فإنه يمكن استخدام **معادلة هلمهولتس** لربط تغير دالة الشغل ($\Delta\phi$) بالعزم القطبي، μ ، للممتز ولشحنة الصورة المناسبة.

$$\Delta V = n\mu / \varepsilon_0 \quad \text{..... (2.34)}$$

حيث ε_0 = السماحية للفضاء الحر، = 8.85×10^{-12} CV^{-1} m^{-1} ؛ n = كثافة السطح للماز (m^{-2}) ؛ μ = عزم ثنائي القطب (Cm). يسمى ΔV التغير في جهد السطح.

يمكن تحويل ΔV إلى تغير دالة شغل (بالجول)، وذلك بمضاعفته بشحنة الإلكترون، e. إذن، إذا أدت مثلاً تغطية سطح مكونة من 5×10^{14} cm^{-2} ذرة لغاز ممتز على Cu(111) إلى تغير في دالة الشغل يساوي 0.4 eV، يمكن تقدير ثنائي القطب السطحي باستخدام المعادلة رقم (2.34):

$$\Delta V = \Delta\phi / e = 0.4V = \frac{5x10^{14}\,x10^{4}\,x\mu}{8.854x10^{-2}}$$

ملاحظة cm^{-2} إلى m^{-2}

يستلزم تحويل

$$\therefore \mu = \frac{0.4x8.854x10^{-12}}{5x10^{14}\,x10^{4}} = 7.08x10^{-31}$$

Cm 1 Debye (D) = 3.3356 x 10^{-30} Cm

$$= \frac{7.08x10^{-31}}{3.336x10^{-30}} D$$

$$= 0.21D$$

باستخدام طريقة LEED، تقدَر المسافة بين مستو الجزيئات الممتزة كيميائياً ومستوى شحنتها الصورة في المعدن بحوالي 3 Å. إذن بما أن العزم الثنائي القطب يعطى بالعلاقة

$$\mu = Q \quad x \quad d \quad \text{..... (2.35)}$$

حيث d = تباعد الشحنة و Q = الشحنة الجزئية على الذرات الممتزة كيميائياً، فإنه يمكن تقدير بالقيمة التالية:

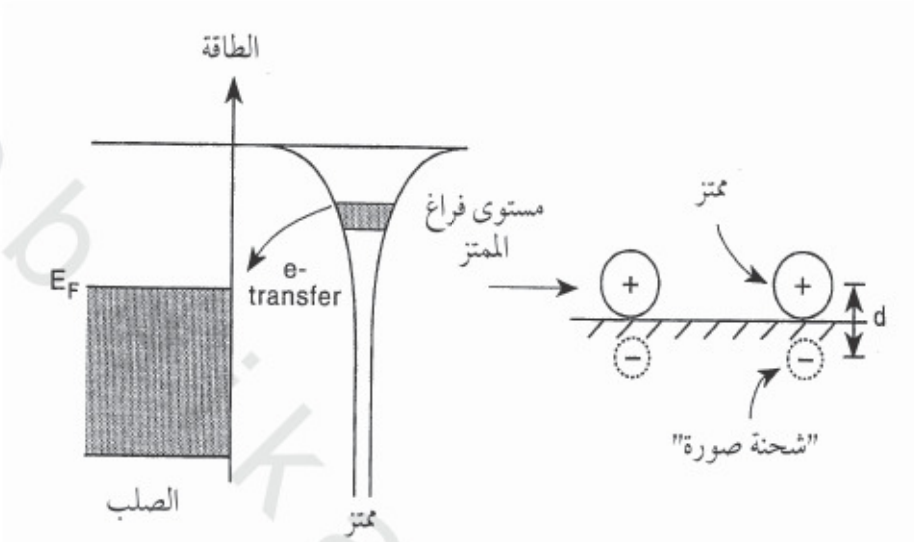
$$\mu / d = 7.08x10^{-31} \quad \text{Cm/3 x } 10^{-10} \text{ m} = 2.36 \text{ x } 10^{-21} \text{ C}$$

بما أن $e = 1.6 \text{ x } 10^{-19}$ C، فإن هذا يدل على أن الشحنة التي تساوي $0.015 = \frac{2.36x10^{-21}}{1.6x10^{-19}}$ إلكترون هي القيمة التي تم تقديرها على الجزيء الممتز كيميائياً. علاوة على ذلك، غالباً تعكس إشارة ΔV **الاتجاه النهائي** لتحويل الشحنة. يمكن استخدام أقصى حالتين لتوضيح هذه النقطة.

(٢,٥,١) المواد الممتزة الكهروموجبة

تبدي المعادن القلوية طاقات تأين أولى منخفضة، ولما تمتز على سطح صلب فإنها تميل لتحويل شحنة الإلكترون من غلافها التكافئي الخارجي إلى الماز. عملية تحويل الإلكترون هذه لا تكتمل ولكنها تتوقف لما تكون طاقة فيرمي للإلكترونات على الماز متساوية مع أعلى حالة إلكترونية مشغولة في المستوى التكافيء الموسَع للممتز.

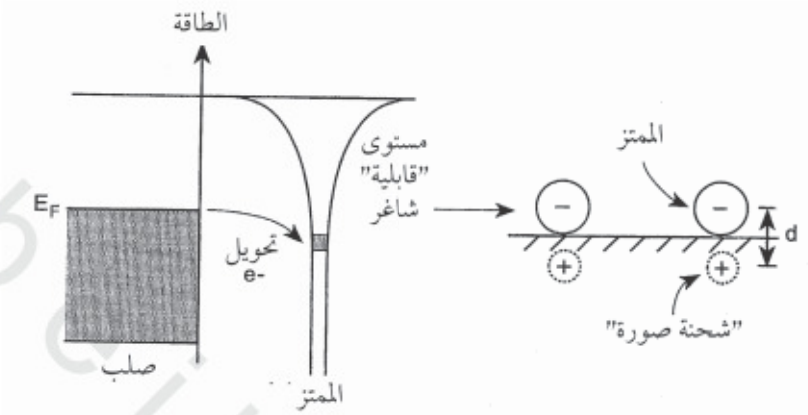
يبين (الشكل رقم ٢,٣٩) رسماً تخطيطياً لامتزاز عناصر كهروموجبة. نظراً إلى أن الممتز قد حوَل شحنة إلكترونية إلى الماز، فإن طبقة ثنائية القطب قد تكونت بشحنة موجبة نهائية تقيم الآن على الممتز مؤدية إلى حث شحنة صورة مساوية، ولكن بإشارة معاكسة عند مسافة مكافئة تحت مستوى السطح. ويلاحظ أن الطبقة الثنائية القطب توجد في الاتجاه *المعاكس* للطبقة الثنائية القطب الموجودة على السطح النقي. إذا أن *انخفاضا* في دالة الشغل متوقع بما أن ثنائي القطب السطحي قد قلص.



الشكل رقم (٢,٣٩). ثنائي القطب سطحي محث بواسطة امتزاز للممتز كهروموجب على سطح معدني.

(٢,٥,٢) المواد الكهروسالبة الممتزة

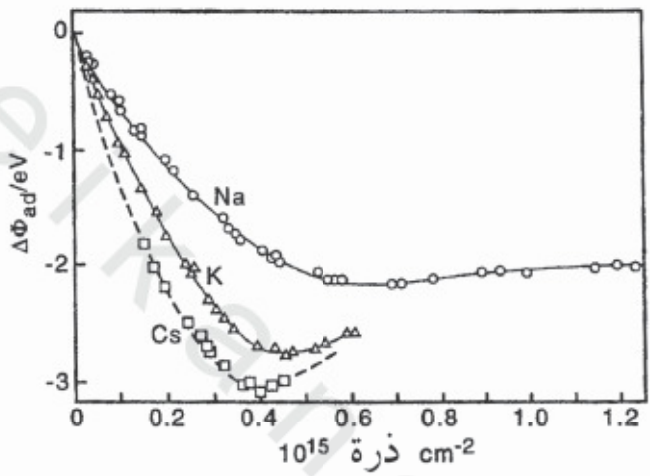
عادة تحتوي المواد الممتزة الكهروسالبة على مستوى قابلية شاغر، ومرة أخرى هو متوسع كذلك في رنين يكون معظمه أو مجمله موجود تحت أعلى حالة مشغولة للماز (الشكل رقم ٢,٤٠). في هذه الحالة يحدث التحويل في الاتجاه المعاكس للمعادن القلوية، أي من الماز إلى الممتز. وبالتالي، تتكون طبقة ثنائية القطب بشحنة سالبة على الجانب الخارجي، أي في نفس الاتجاه للثنائي القطب السطحي للسطح النقي. إذا إنه من المتوقع أن يرتفع الثنائي القطب السطحي النهائي عندما تمتز العناصر الكهروسالبة التي تؤدي إلى **ارتفاع في دالة الشغل**. توجد عدة طرق مستخدمة لقياس التغيرات في ϕ. ولكن واحدة من التقنيات الأكثر استخداماً عموماً تتضمن القياس بالطيف الانبعاث الضوئي الفوق البنفسجي (UPS)، الذي تؤجل مناقشته إلى (الجزء ٢,٦).



الشكل رقم (٢,٤٠). ثنائي القطب سطحي محث بواسطة امتزاز للممتز كهروسالب على سطح معدني. لاحظ أن الثنائي القطب المحث يوجد في اتجاه معاكس بالنسبة للذي أعطـي في (الشكل رقم ٢,٣٩) وفي نفس الاتجاه بالنسبة (للشكل رقم ٢,٣٨) .

يوضح (الشكل رقم ٢,٤١) تغيرϕ بدلالة التغطية بواسطة ذرات قلوية. عند التغطية المنخفضة، يحدث انخفاض خطي وسريع لقيمة ϕ ، التي تنخفض تدريجياً إلى أن تصل إلى أدنى قيمة تكون مناسبة للتغطية بالطبقة الأحادية النصف المشبعة تقريباً. أخيرا يلاحظ ارتفاع بطيء لقيمة ϕ حتى يصل إلى قيمة تكون مناسبة للتغطية الكاملة بالطبقة الأحادية القلوية، والتي لا يحدث بعدها تغيرات أخرى عندما يتواصل ترسيب الطبقات القلوية. لقد فسرت هذه النتائج على أنها دليل للانتقال عازل — معدن. إن سبب الإنخفاض الخطي السريع هو القيمة الكبيرة للشحنة المنتقلة من قلوي — سطح المؤدية إلى دقائق قلوية ممتزة ذات شحنة موجبة جزئياً. عندما ترتفع تغطية السطح، تتقارب الدقائق الممتزة ذات الشحنة الموجبة، مما يؤدي إلى الزيادة في قوة التدافع للأفعال البينية الكهروساكنة الجانبية. هذا التعامل البيني التنافري المتزايد يؤدي إلى حالة الاستقطاب، أي يؤدي إلى انخفاض في درجة تحويل الشحنة وإلى القيمة الأدنى للمنحنى. أخيراً عندما تقترب التغطية من التشبع الأحادي الطبقة، يصبح الممتز

"معدني" تماما ؛ أي أن شحنة إلكترون التكافؤ الخارجية المفقودة أصلا خلال تحويل الشحنة إلى الماز، ترجع إلى الممتز، لتسمح بتكوين روابط معدنية قلوية – قلوية. إذن تصل قيمة دالة الشغل المقاسة إلى قيمة قريبة من قيمة المعدن القلوي الحجمي.



الشكل رقم (٢,٤١). منحنى التغير في دالة الشغل بدلالة التغطية للعنصر Na، K وCs. معتمدة من المرجع [6].

إنه من الواضح أن النماذج التي تم وصفها أعلاه لتفسير $\Delta\phi$ ما هي إلا شكل مبسط جداً. فمثلاً وجه مهم في قياسات دالة الشغل هو أن التغير في اتجاه الثنائي القطب السطحي سيعتمد على ما إذا بقي الممتز *فوق* السطح، أو لينتقل داخل المواقع تحت السطحية subsurface ؛ أي، بالرغم من أنه من المتوقع أن ممتز كهروسالب سيرفع من قيمة ϕ، فإذا شغل الممتز المواقع تحت السطحية، فمن الواضح أن الممتز– الثنائي القطب السطحي المحث سيكون في الاتجاه المعاكس مما يؤدي إلى انخفاض في ϕ. بالرغم من ذلك، تقدم قياسات دالة الشغل فكرة على ترتيب الشحنة الإلكترونية التي تحدث خلال تكوين رابطة كيميائية سطحية. ولكن يمكن الحصول على فكرة عميقة باستخدام مطيافية الانبعاث الضوئي الفوق البنفسجي (UPS).

(٢,٦) مطيافية الانبعاث الضوئي الفوق البنفسجي (UPS)

تتحكم إلكترونات التكافؤ للجزيئات والذرات السطحية الضعيفة الارتباط في مجال واسع من الخواص السطحية. فمثلا، إن الارتفاع في الطاقة الذي تعانيه إلكترونات التكافؤ هذه حين فقدانها للتناسق الحجمي عند تكوين سطح، هو الذي يحدد "طاقة السطح". كذلك توزيع الشحنة عند السطح البيني صلب / فراغ يحدد قيمة دالة الشغل. أخيراً، قوة الروابط ممتز– سطح وكذلك استقرار للوسطاء النشطة في الحفز تتطلب فهم مفصّل لمستويات طاقة التكافؤ لكل من الممتز والماز. إن تقنية UPS لها علاقة بتقنية XPS ولكن بينما تستخدم XPS لتعيين العناصر بدراسة إلكترونات اللب المرتبطة بقوة، فإن مجال UPS هو دراسة مستويات التكافيء الضعيفة الارتباط والتي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.

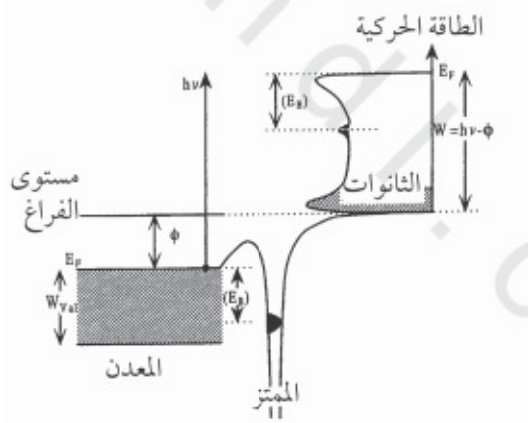
بما أنه على العموم ، لعددٍ كبيرٍ من مستويات التكافيء (مصدرها كل من الماز والممتز) طاقات محصورة في مجال ضيق (عموما 10 eV~)، فإن طاقات فوتونات الأشعة السينية ليست ملائمة لدراسة الروابط التكافئية ؛ وذلك لأن انتشار الطاقة الخاصة بها الذي قيمته 1 eV يؤدي إلى نتائج رديئة فيما يخص قمم التكافيء. أما فوتونات UV ذات الطاقة المنخفضة ، فإنها تستخدم طاقة ذات نطاق محدود أكثر، وبالتالي فهي صالحة أكثر لدراسة تشكيلة رابطة التكافيء. تنتج فوتونات — UV ذات الطاقة المنخفضة بإحداث تفريغ كهربائي داخل غاز نبيل تحت ضغط منخفض. لما تسترخي الذرات المثارة إلكترونيا وترجع إلى الحالة الأساسية تبعث فوتونات UV أحادية الموجة عالية. إن المصدرين الأكثر شيوعاً هما التفريغ الكهربائي للهيليوم والنيون.

تنتج الخطوط الإنبعاثية الأولية لهذين الغازين فوتونات ذات قيم طاقة تساوي 21.22 eV (HeI) و 16.85. eV (NeI). ونظراً إلى أنه يمكن مشاهدة أكثرية المستويات التكافئية للماز والممتز بين مستوى فيرمي إلى طاقة ارتباط قيمتها eV 10،

فإن مثل هذه المصادر هي كافية طاقيا لإثارة انبعاث ضوئي من مستويات تكافئية. يمكن تحقيق تحليل طاقة الإلكترونات المنبعثة الضوئية بواسطة محلل كهروساكن كالذي تم وصفه سابقا في الجزء الذي تطرّق إلى تقنية XPS.

يبين (الشكل رقم ٢,٤٢) الانبعاث الضوئي من حزمة التكافؤ لصلب ومن ممتز ذو مستوى تكافئي منفرد باستخدام فوتونات UV أحادية الموجة وذات طاقة $h\nu$. إن الإلكترونات ذات الطاقة الحركية العالية تنبعث من مستوى فيرمي. تكون الإلكترونات المنبعثة من مستوى التكافؤ الضعيف الارتباط للممتز متراكبة مع الانبعاث من حزمة تكافؤ الماز. ويمكن قياس طاقات الارتباط لهذه المستويات بواسطة UPS باستخدام معادلة أينشتين بطريقة مماثلة لطريقة XPS

$$E_b = h\nu - E_{Kin} - \phi$$



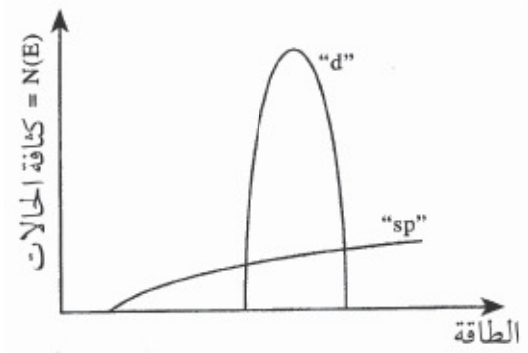
الشكل رقم (٢,٤٢). الرسم التخطيطي لتجربة طاقيات الانبعاث الضوئي الفوق البنفسجي.

عند الطاقات الحركية المنخفضة، يلاحظ دائما قمة واسعة وكثيفة في UPS بسبب الانبعاثات "الثانوية". كما تمت الإشارة إليه في الفصل الأول، تظهر الإلكترونات الثانوية من الإلكترونات الضوئية photoelectrons المنبعثة مباشرة، لها في البداية طاقات حركية مثل التي تم وصفها بمعادلة أينشتاين، التي تفقد الطاقة أثناء إثارة البلاسمونات والفونونات عندما تمر عبر الصلب، في طريقها إلى الكاشف. عندما يحدث لها عملية الإثارة المتعددة، تعطي معلومات سطحية محدودة حيث يمكن تجاهلها.

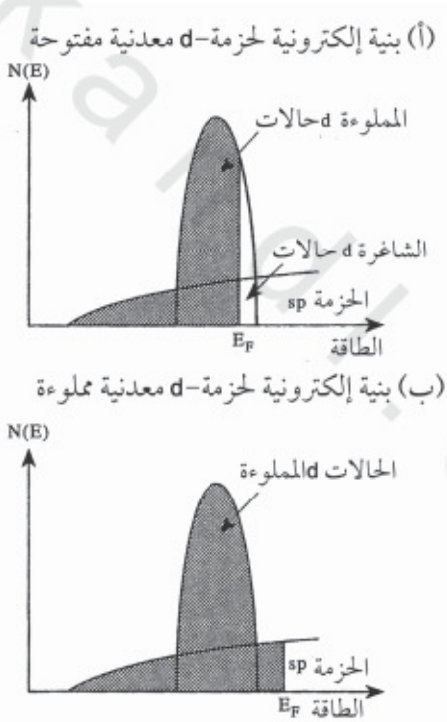
(٢,٦,١) البنية الإلكترونية للسطوح النقية

إن شكل ومظهر الانبعاث من مادة مازة يعطي معلومات على البنية الإلكترونية لهذه المادة. وكما أشير إليه سابقاً، إن إلكترونات التكافؤ الخارجية للصلب تؤدي إلى تكوين "حزمة طاقة". فمثلاً في الدورة الأولى للمعادن الانتقالية، ظهور الحزمة يكون نتيجة تداخل 3d الخارجية مع الإلكترونات 4s لتتكون "حزمة d" و "حزمة sp". نظراً إلى أن الإلكترونات sp الخارجية هي المدارات الأكثر انتشار، فيحدث لها أوسع تداخل مع ذراتها المجاورة، وبالتالي فإنها تعطي أوسع حزم. أما الإلكترونات d المرتبطة بشدة فهي أقل تداخل فعال، وبالتالي فإنها تُكون "حزمة d" ضيقة ذات كثافة عالية لمستويات الطاقة الإلكترونية ("حالات الكثافة"). على عكس ذلك، عندما تنتشر الحزمة sp على مجال واسع من الطاقة، فإنها تؤدي إلى حالات كثافة منخفضة. يبين (الشكل رقم ٢,٤٣) الوضع الذي تكون فيه "الحزمة d" المدققة، متموقعة في وسط حزمة sp. إن موقع مستوى فيرمي يعتمد على عدد إلكترونات التكافؤ. مثلاً، يوضح (الشكل رقم ٢,٤٤) بنية الكترونية مفتوحة لحزمة d لمعدن مثل البلاديوم. في هذا المعدن لدينا حزمة d مملوءة جزئيا يتمدد بداخلها مستوى فيرمي. تتم الإشارة إلى هذا في تقنية UPS بانبعاث ضوئي مكثف عند مستوى فيرمي. على عكس ذلك بالنسبة لمعدن Cu، فإن الحزمة d مملوءة، ومستوى فيرمي يقطع الحزمة sp، مؤديا إلى انبعاث ضعيف من حالات الكثافة المنخفضة لانبعاث حزمة sp و حزمة d قوية ممركزتان عند 2-3 eV تحت مستوى فيرمي للحزمة d المملوءة. إذن تسمح UPS في دراسة المواز بالخروج باستنتاجات حول البنية الإلكترونية للمواز. مثلا، يتم تمييز الفعالية الحفزية العالية بكثافة عالية لحالات الإلكترون عند مستويات فيرمي. إذن، فمثلاً المعادن مثل: Cu، Ag و Au التي لها حزم d مملوءة، تكون على العموم غير فعالة، وتكَّون فقط روابط كيميائية ضعيفة نسبيا مع المواد الممتزة التي لها علاقة بالمعادن ذات حزم d مفتوحة مثل Pd و Pt الذان يعتبران حفازين ممتازين.

في الحقيقة يمكن التحكم في البنية الإلكترونية السطحية (وبالتالي الفعالية السطحية للصلب) بطريقة نمو طبقة معدن على سطح معدن آخر. يسَهل هذا كل من تعديل الخواص الإلكترونية للسطح من خلال تحويل الشحنة إلى الماز، وكذلك تعديل ثابت شبكية الممتز لكي يتساوى مع ثابت شبكية الماز الموجودة تحتها مباشرة . طريقة ثانية لتصميم الخواص الإلكترونية للسطوح، وهي استخدام سبائك المعادن. فمثلاً، إذا تم ترسيب نصف طبقة من البلاديوم على سطح Cu(100)، ينتج تكوين "سبيكة سطحية" مع وجود تمازج Cu/Pd على السطح. مثل هذا السطح ما دام يحتوي على عدد كبير من ذرات البلاديوم، فإنه يبدي خواص كيميائية جديرة بالملاحظة. فمثلاً بينما يمتز أحادي أكسيد الكربون بقوة على سطوح البلاديوم عند درجة حرارة الغرفة بصفة عادية، وجد أن سطح السبيكة عاجز على امتزاز CO عند 300 K. وقد قدمت تقنية UPS الإجابة على هذه الحالة الغريبة. إن الانبعاث من سطح السبيكة عند مستوى فيرمي ضعيف ومشابهاً جداً للسطح Cu النقي. وبمقارنة طيف UP الناتج عن Cu النقي مع الطيف الناتج عن السبيكة، يتضح أن انبعاث الحزمة d للبلاديوم تتمركز عند 1 eV~ تحت مستوى فيرمي، لتدل على انحياز للحالات الإلكترونية d لمعدن Pd نحو طاقات ارتباط عالية في السبيكة بالنسبة لسطح Pd النقي. ويدل هذا على أن الحزمة d لـ Pd في السبيكة أصبحت الآن مملوءة. في الحقيقة تم إنتاج سطح Pd شبيه بسطح Cu ؛ أي تحتوي على حزمة d مملوءة. تبين أن لمثل هذا السطح خواص امتزاز *وسيطة* بين تلك التي هي لـ Cu النقي وPd النقي. إذن إمكانية تعديل التشكيلة الإلكترونية للسطح اصطناعياً، يسمح "بضبط"الامتزاز والخواص الحفزية للسطح.



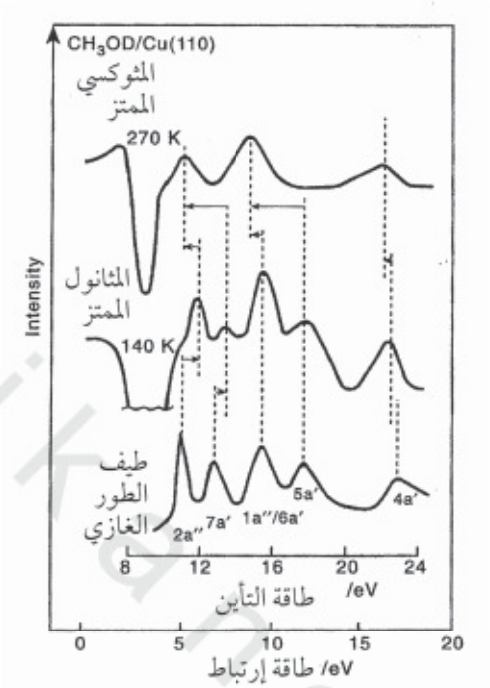
الشكل رقم (٢٤٣). الرسم التخطيطي للتغير في كثافة الحالات مقابل طاقة الارتباط لمعدن انتقالي.



الشكل رقم (٢,٤٤) (أ) الكثافة العالية لحالات الإلكترون عند EF للمعادن ذات الحزم d المفتوحة. (ب) الكثافة المنفضة لحالات الإلكترون للمعادن ذات الحزم d المملوءة.

(٢,٦,٢) UPS كمسبار للممتزات الجزيئية

تمكن UPS من الحصول على معلومات على الحالة الجزيئية للممتز باستخدام تقنية تسمى "بصمة الأصبع". تعتمد هذه التقنية على مقارنة طيف UP للممتز بطيف UP المناسب المتحصل عليه من جزيء الطور الغازي. في مثل هذه الدراسات يمكن فصل الانبعاث الناتج من المحطات الجزيئية للممتز برسم "فرق الطيف" ، أي الطيف المحصل عليه بطرح طيف UP للسطح النقي من مثيله المغطى بالممتز. يبين (الشكل رقم٢,٤٥) طيف UP للمثانول الممتز على Cu(100) وطيف المثانول في الطور الغازي المناسب. إن الانحراف السالب في الطيف المثانول الممتز حول مستوى فيرمي هو نتيجة تخفيف كثافة الانبعاث لحزمة تكافؤ الممتز بسبب التشتت غير المرن . عندما تمر الإلكترونات خلال طبقة المثانول الممتز. وهو موضح كذلك في (الشكل رقم٢,٤٥) الذي يعطي بينما يحدث على العموم، انحياز في الطاقة لكل المدارات الجزيئية حين امتزازها على سطح، فيحدث تصفيف لطيف الطور الغازي مع مدارات غير متورطة في ارتباط مع السطح. وقد تم استخدام المدار 5a" للمثانول في هذه الحالة. وكما هو ملاحظ إن طيف المثانول الممتز كيميائياً عند K 140 متوافق جداً مع طيف الطور الغازي مما يدل على أن الممتز يحتفظ بوحدته الجزيئية حين امتزازه. ولكن قد حدث انحياز لطاقة القمة 2a" والقمة 7a" إلى طاقة ارتباط عالية بالنسبة للقمم الأخرى. إن لهذه المدارات ثنائيات حرة متموقعة على ذرة الأكسجين. يمكن أن يُتخذ الانحياز التفاضلي كدليل على أنهما السبب الأساسي لرابطة الامتزاز الكيميائي مع السطح. إذن يمكننا أن نستنتج أن المثانول يمتز جزيئيا وأنه مرتبط بواسطة الثنائيين الحرين مع السطح.



الشكل رقم (٢,٤٥). طيف UP لـ CH3OD الممتز على Cu(110) عند 140 K ، ثم تم تسخينه بعد ذلك إلى 270 K. ويعطى كذلك طيف UP للطور الغازي لمادة CH3OD. (انظر النص للتفاصيل. معتمدة من المرجع [7]) .

يبين هذا المثال المبدأ العام "لبصمة الأصبع" والذي فيه :

أ) يتم تصفيف طيف الطور الغازي مع طيف UP باستخدام مدار مناسب ليس له ارتباط مع السطح.

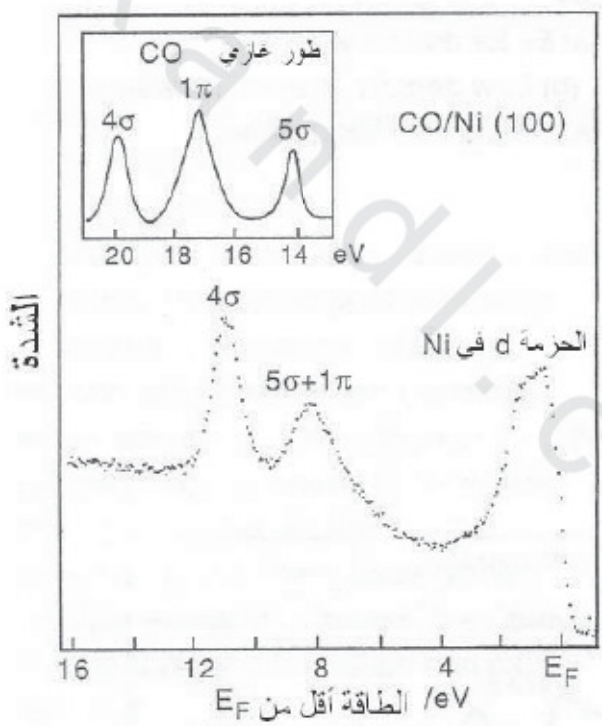
ب) إذا حدث لأي مدار انحيازاً معتبراً، فيمكن أن يكون متورطاً في ارتباط مع السطح.

يوضح الطيف العلوي في (الشكل رقم ٢,٤٥) تأثير تسخين الطبقة الأحادية للمثانول عند 270 K ، حيث يلاحظ حدوث تغيير جذري في طيف UP. فلقد تم تقليص المدارات الأربعة العليا المشغولة إلى قيمتي انبعاث فقط. ويؤشر هذا إلى تغير

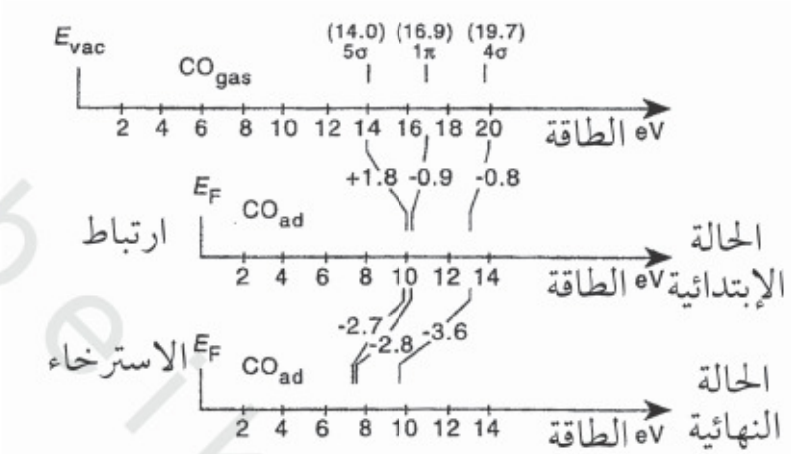
كبير في ارتباط السطح. ولكن تفكيك المثانول إلى الكربون والأكسجين غير وارد، لأن قمم UPS لا تناسب الطاقات المتوقعة من المدارات 2p للأكسجين والكربون الذري. في الحقيقة، لقد فُسر التغيُر الحاصل في UPS بأنه نتيجة تفكيك المثانول الجزيئي الممتز إلى الوسيط ($-OCH_3$) المثوكسي المرتبط بسطح Cu بواسطة ذرة الأكسجين.

ولكن يجب التنبه إلى تعيين الانحيازات النسبية في قمم UPS انطلاقاً من الممتزات وحدها فقط إلى التغيرات في الارتباط (الذي يسمى "تأثيرات الحالة الابتدائية"). إن استرخاء الطاقات الإلكترونية لمدارات التكافؤ مدعمة بوجود حالة ثقب اللب (التي نشأت نتيجة الانبعاث الضوئي)، يمكنها كذلك أن تلعب دورا هاما (الذي يسمى "تأثيرات الحالة النهائية" ؛ انظر إلى مناقشة الحالة غير المناسبة لنظرية كوويمان تطبق في الانبعاث الضوئي قي الجزء ١,٢). كمثال لهذا التأثير لدينا امتزاز CO على سطوح المعادن، حيث يصف (الشكل رقم ٢,٤٦) المميزات الأساسية للانبعاث الضوئي لكل من الطورالغازي والجزيئات الممتزة كيميائيا في حالة CO، آخذين بعين الاعتبار أن الأول يعود إلى مستوى الفراغ، بينما يعود الأخير إلى مستوى فيرمي للمصلب. وإنه لواضح أن قمم الطور الغازي الثلاثة، 5σ، 1π و 4σ تتقلص إلى قمتين فقط في طور الامتزاز الكيميائي [8]. ويلاحظ كذلك وفقا لمبدأ "بصمة الأصبع" الذي طبق في حالة المثانول أعلاه، إن المدارات 4σ و 1π تظهر على أنها هي المتورطة في ارتباط CO بالمعدن، نظرا إلى أن هذه المدارات تخضع إلى أوسع انحياز مقارنة بالطور الغازي. في الحقيقة، يتم تتداخل المدارات 5σ و 1π في الحالة الممتزة كيميائياً (وبالتالي يلاحظ فقط قمتين في UPS ، ناتجتين عن الامتزاز الجزيئي لغاز CO). ومن ناحية أخرى، فإن الارتباط في مركبات كربونيلات المعادن يكون بالأحرى جد مفهوما باعتبار منح الشحنة من المدار 5σ لذرة الكربون إلى المعدن وإعادة منح الشحنة من المعدن إلى المدار

$2\pi^*$ لغاز CO. إذن لماذا يبقى المدار 5σ بدون تغيير معتبر خلال الارتباط بالسطح؟ الإجابة تستند على اعتبار تأثيرات الحالة لكل من (الارتباط) الابتدائي و(الاسترخاء) النهائي. يوضح (الشكل رقم ٢,٤٧) نتيجة الحساب النظري للإسهامات النسبية لتأثيرات الحالة الابتدائية والنهائية في UPS امتزاز CO. وإنه لواضح من (الشكل رقم ٢,٤٨) ، أن تأثيرات الحالة الابتدائية تناسب انحيازاً واسعاً في المدار 5σ لغاز CO نحو طاقات ارتباط عالية وانحيازات صغيرة نسبيا للقمة 1π و 4σ نحو طاقات ارتباط منخفضة، كما هو متوقع اعتماداً على معلوماتنا حول الارتباط في كربونيلات المعادن.



الشكل رقم (٢,٤٦). مقارنة CO UPS في الطور الغازي مع CO UPS ممتزكيميائياً.

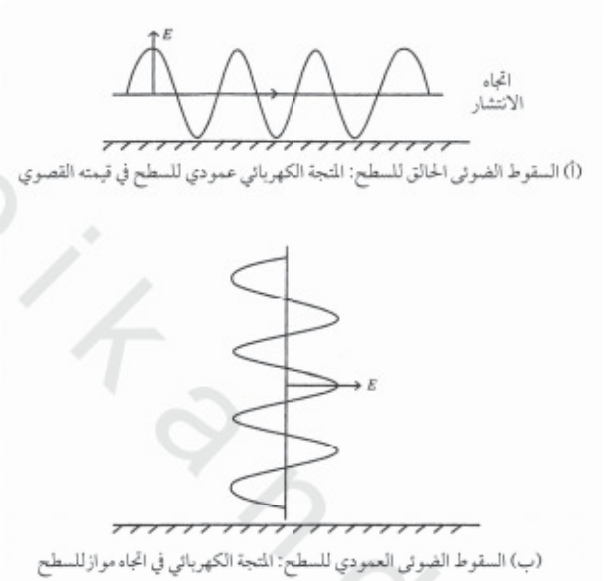


الشكل رقم (٢,٤٧). مقارنة بين الانحيازات المحتة في طاقات المحطات الجزيئية التكافئية لمادة CO بسبب تأثيرات الحالة الابتدائية والحالة النهائية. المرجع [9].

ولكن الاسترخاء الكبير في طاقات المدارات مع إنشاء ثقب اللب يزيح 5σ، 1π و 4σ نحو طاقات ارتباط منخفضة، ومن ثم فإن الانحياز النهائي للمحطة 5σ يكون صغير بشكل عام، بينما تحدث لكل من المدارين 1π و 4σ انحيازاً كبيراً نحو طاقات ارتباط منخفضة مقارنة بطاقتيهما في الطور الغازي.

تطبيق آخر (مفيد جداً) لـ UPS، وهو تحديد **التوجيه الجزيئي**. يمكن متابعة توجيه جزيء بالتغير في اتجاه الموجه الكهربائي للضوء الساقط بالنسبة للمحور ما بين الجزيئي. بما أن الضوء هو موجة كهرومغناطيسية ذات حقل كهربائي يتذبذب في مستوى عمودي لاتجاه الانتشار، فإنه يمكن تغييراتجاه الموجه الكهربائي بالنسبة لسطح العينة بتغيير زاوية سقوط الضوء. هذه النقطة موضحة في (الشكل رقم ٢,٤٨). بالنسبة للضوء الساقط عموديا على السطح، فإن مكونة الموجه الكهربائي، الموازية للسطح ($E_{\parallel}$) يزداد إلى الحد الأعلى، والمكونة العمودية ($E_{\perp}$) تساوي صفر.

وكلما ازدادت قيمة زاوية السقوط، كلما ازدادت قيمة $E_{\perp}$. عند السقوط الحالق للسطح يوجد مزيج من $E_{\perp}$ و $E_{\parallel}$.



(أ) السقوط الضوئي الحالق للسطح: المتجة الكهربائي عمودي للسطح في قيمته القصوى

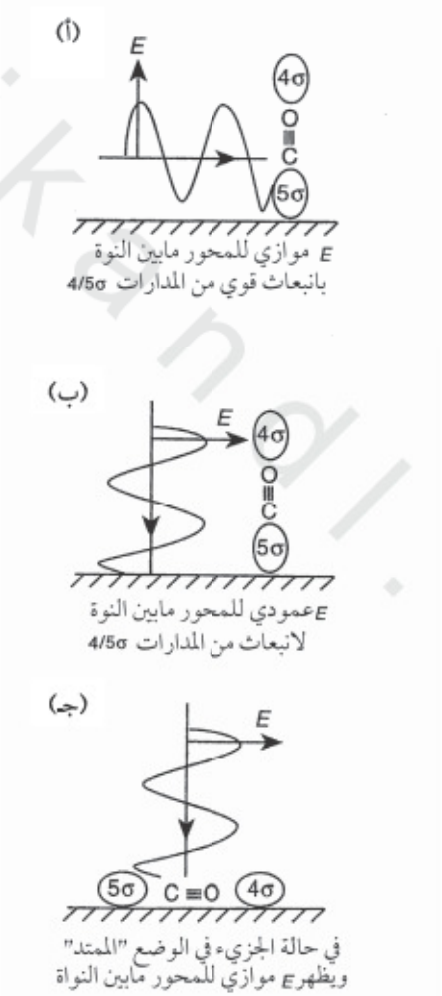
(ب) السقوط الضوئي العمودي للسطح: المتجة الكهربائي في اتجاه موازللسطح

الشكل رقم (٢,٤٨). التغير في اتجاه المتجه الكهربائي لفوتون UV بدلالة زاوية السقوط.

بالنسبة للمواد الممتزة، تنطبق قاعدة انتقاء بسيطة. يمكن أن تثار المحطات سيجما (σ) بقيمة احتمال قصوى لما يكون المتجه الكهربائي للضوء موازياً للمحور ما بين النوة، بينما تكون الإثارة ممنوعة لما يكون المتجه الكهربائي بالضبط عمودياً لمحور الرابطة. على عكس ذلك، تكون المدارات π مثارة بقيمة احتمال قصوى لما يكون المتجه الكهربائي عمودي لمحور الرابطة، بينما تكون الإثارة ممنوعة لما يكون المتجه الكهربائي موازيا للمحور ما بين النوة.

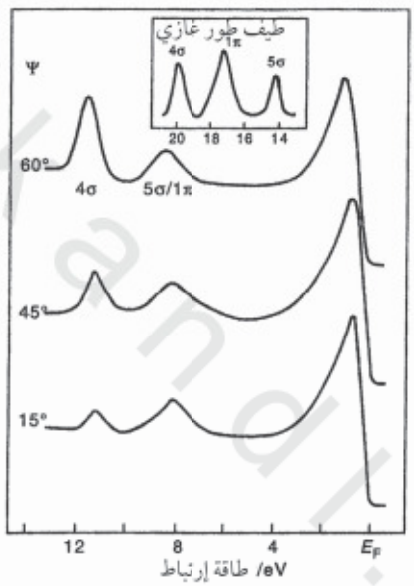
لتوضيح هذه النقطة، لنعتبر UPS جزيء CO في حالة التشكيلة لهذا الجزيء في الوضع "المنتصب" "upright" وفي الوضع "الممتد" "lying down" لسقوط الضوء عمودياً بالنسبة للسطح. إن استخدام قاعدة الانتقاء المذكورة بإيجاز أعلاه تتنبؤ

بانبعاث قوي من المدارات 4/5σ إذا تبنى الجزيء الوضع "المستلقي" وشدة قيمتها صفر إذا كان الجزيء في الوضع "المنتصب" (الشكل رقم ٢,٤٩). وعكس ذلك بالنسبة للسقوط الضوئي الحالق للسطح، يمكن التنبؤ بانبعاث قوي من المحطات 1π بالنسبة للمحطات 5σ/ σ 4 إذا تبنى أحادي الكربون الوضع "المستلقي، وبانبعاث ضعيف عندما يبقى الجزيء في الوضع "المنتصب".



الشكل رقم (٢,٤٩). إثارة ناتجة من المدارات σ بدلالة كل من توجه المتجه الكهربائي وهندسية الامتزاز للممتز.

يوضح (الشكل رقم ٢,٥٠) النتيجة لمثل هذه التجربة لامتزاز CO على $Co(10\bar{1}0)$. بوضوح تنخفض شدة المدار 4σ إلى قيمتها الأدنى عندما يكون السقوط الضوئي قريب من الاتجاه العمودي للسطح، وتنخفض بشدة عند زاوية سقوط تساوي 60°، وهذا مما يدل على أن الجزيء يتبنى الوضع المنتصب.



الشكل رقم (٢,٥٠). التغير في شدة قمم UPS الناتجة عن امتزاز على $Co(10\bar{1}0)$ بدلالة زاوية السقوط. لاحظ أن الانبعاث من المدار 4σ لـ CO الممتز كيميائياً يرتفع في الكثافة لما تتغير زاوية السقوط من 15 – 60o بالنسبة للسقوط العمودي. ويتوافق هذا مع كون المحور الجزيئي لـ CO عمودي للسطح. معتمدة من المرجع [10].

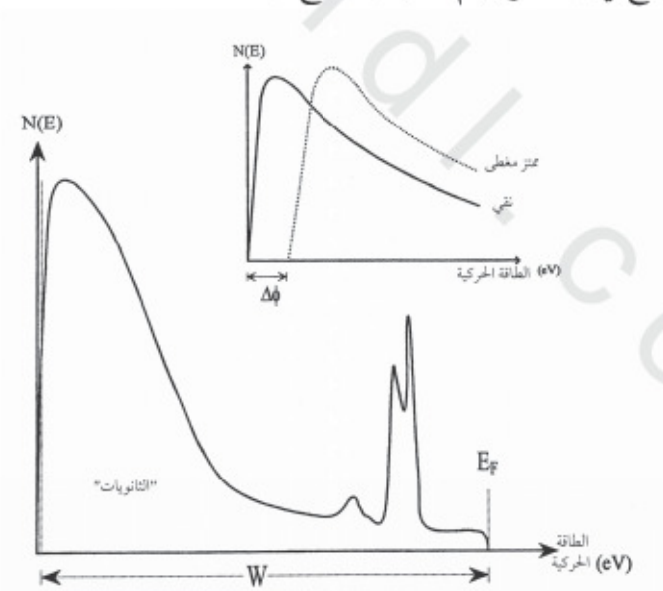
(٢,٦,٣) قياسات دالة الشغل بواسطة UPS

استخدام أخير وهام بواسطة UPS، يكمن في قياس دالة الشغل. تقدر دالات الشغل بقياس العرض الكاملة (W) لطيف UPS المثار بواسطة طاقة فوتون محددة

(أي HeI, $h\nu = 2.22$ eV)، كما هو مبين في (الشكل رقم٢,٥١). إن الإلكترونات المنبعثة من أعلى مستوى مشغول، مستوى فيرمي (E_F)، تعطي أعلى طاقة حركية، موافقة لـ $h\nu - \varphi$. إن أقل طاقة حركية للإلكترونات هي كافية فقط للتغلب على حاجز دالة الشغل، وبالتالي فهي "منبعثة" بطاقة حركية تساوي صفر. يمكن استنتاج دالة الشغل وفقا للعلاقة التالية:

$$\varphi = h\nu - W \quad \text{.....} \quad (2.36)$$

حيث W تمثل عرض الطاقة في طيف UP. تؤدي تغيرات دالة الشغل خلال الامتزاز إلى تغير في عرض (W) طيف UP. إن ارتفاع في دالة الشغل يؤدي إلى تقلص في عرض طيف UP، بينما على العكس يؤدي انخفاض في φ إلى ارتفاع في العرض. يظهر تغير دالة الشغل في انحياز إلى طاقة حركية منخفضة، "الذيل الثانوي" secondary tail، كما هو موضح في (الشكل رقم ٢,٥١) المدرج.



الشكل رقم(٢,٥١). إمكانية استخدام عرض الطاقة W لطيف UP لتقدير دالة الشغل. يمكن الحصول على دالة الشغل من التغيرات عند حدود قمة الإلكترونات الثانوية (مدرج).

(٢,٧) برمجة درجة حرارة المج (TPD)

كما تم الإشارة إلى ذلك في الفصل الأول إن مج الذرات والجزيئات الممتزة هو إحدى أكثر عمليات الحركية السطحية الأولية الأساسية. ويمكنها تقديم معلومات تتعلق بقوة التعاملات البينية بين السطح والكائنات الممتزة. ففي المج المبرمج درجة الحرارة ، (TPD)، تسلط درجة حرارة منحدرة على عينة وتتابع سرعة المج بمتابعة كمية مج الممتز في الطور الغازي بدلالة درجة الحرارة (انظر الشكل رقم ٢,٥٢).

مستلزمات التجارب تتضمن ما يلي :

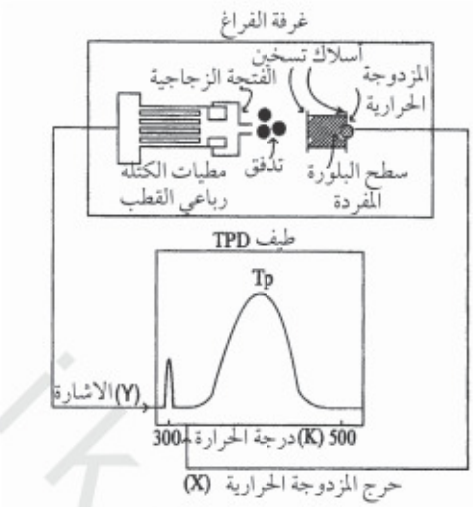
أ) طريقة لتسخين العينة تتم بحيث تكون سرعة التسخين (β) خطية مع الزمن (t) وتخضع للعلاقة :

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad \text{.....} \quad (2.37)$$

حيث تمثل T_0 درجة حرارة العينة الابتدائية. من الأفضل أن يقتصر التسخين على العينة، وبالتالي يمكن تجنب المج من سطوح أخرى كحامل العينة. عمليا الطريقة الأكثر استخداما للتسخين هي "التسخين المقاوم" الذي يتمثل في تمرير تيار كهربائي عبر حامل رقيق من أسلاك ملحمة مع حافات العينة بطريقة التلحيم بالتنقيط. وتسخن الخيوط العينة بالتوصيل الكهربائي.

ب) طريقة لمراقبة درجة الحرارة . يمكن تحقيق هذا بتلحيم نقطة اتصال بين المزدوجة الحرارية وحافة العينة.

جـ) كاشف لمراقبة سرعة المج. في معظم مختبرات علوم السطوح الحديثة، يكون ذلك عبارة عن مطياف الكتلة رباعي القطب، نضبط لمتابعة فقدان كتلة المادة من السطح ومثبت قريبا من سطح العينة في خط رؤيا مباشر.

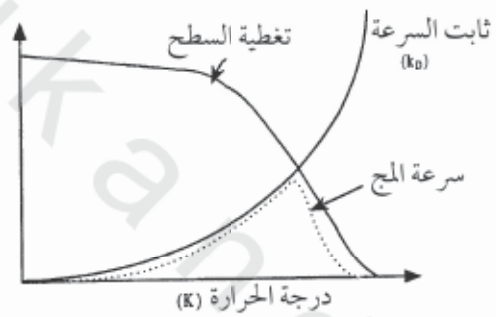


الشكل رقم (٢,٥٢). أجزاء جهاز لإجراء تجربة TPD. يعطى كذلك شكل طيف TPD.

عامة تكون قيم سرعات التسخين منحصرة في المجال بين 1 و $100\ Ks^{-1}$. وعادة تركب فتحة زجاجية في منطقة تأين مطياف الكتلة لضمان أن الذرات الممتزة الآتية من الوجه الأمامي للعينة هي التي فقط يتم تقديرها. لما تستخدم مطيافيات الكتلة غير المجهزة بالفتحة الزجاجية، تظهر قمة "تأكيد" ناتجة عن مج سريع من أسلاك التسخين (التي يتم تسخينها بشكل أسرع بكثير من تسخين العينة) عند بداية انحدار درجة الحرارة. عندما ترتفع درجة الحرارة وتصبح الطاقة الحرارية المتوفرة كافية لكسر الروابط السطحية، يظهر المج. بالنسبة للحالة البسيطة التي تكون فيها طاقة تنشيط المج ثابتة بدلالة التغطية، يتم الحصول على قمة مج منفردة. علاوة على ذلك عندما تجرى التجربة في غرفة فراغ يتم فيها التفريغ باستمرار، فإن درجة الحرارة التي تحدث عندها القيمة القصوى للمج (T_p)، هي مناسبة لسرعة المج القصوى. من النظرة الأولى يبدو هذا غير عادي نظراً إلى أن المج عملية منشطة يخضع ثابت سرعتها (K_d) إلى تبعية أرهينيوس، وبالتالي ستتزايد أسيا مع درجة الحرارة:

$$K_d = A\exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad \text{.....} \quad (2.38)$$

حيث تمثل E_d طاقة تنشيط المج و A المعامل الأسي. تلاحظ قيمة قصوى، وذلك لأنه بالرغم من أن K_d تزداد أسيا مع درجة الحرارة، فإن تغطية السطح تنخفض في نفس الوقت. لذلك تكون حركيات المج الملحوظة نتيجة تلفيف هذين العاملين كما هو موضح في (الشكل رقم ٢,٥٣)، ومصاغ بوضوح بالمعادلة رقم (2.39) أدناه.



الشكل رقم(٢,٥٣). سرعة المج (الخط المنقط) نتيجة تلفيف التغيرات في تغطية السطح وثابت السرعة بدلالة درجة الحرارة.

غالباً يتم الحصول على أطياف TPD على شكل سلسلة من المنحنيات يتم فيها ارتفاع تغطية السطح الابتدائية.

ويمكن أن تؤدي تحاليل لاحقة إلى :

أ) طاقة التنشيط للمج (E_d).

ب) معلومات على طبيعة وقوة التعاملات البينية الجانبية للذرات الممتزة .

جـ) تغطية السطح النسبية للممتز.

يمكن صيغة سرعة عملية المج كالتالي :

$$\frac{-dN}{dt} = K_d N^m \quad \text{.....} \quad (2.39)$$

حيث N = عدد الجزيئات الممتزة، K_d هو ثابت السرعة لعملية المج وm هو رتبة التفاعل. إذا أجريت عملية التعويض:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dT} x \frac{dT}{dt} = \frac{dN}{dT}\beta \quad \text{..... (2.40)}$$

حيث $\beta = \frac{dT}{dt}$ (سرعة التسخين)

يمكن إعادة كتابة المعادلة (2.39) كالتالي:

$$\frac{-dN}{dT} = \frac{k_d}{\beta} N^m$$

وبتعويض K_d في المعادلة رقم (2.38):

$$\frac{-dN}{dT} = N^m \frac{A}{\beta} \exp(-E_d / RT) \quad \text{..... (2.41)}$$

لما $T = T_p$ (أقصى قمة المج الحراري):

$$\frac{d^2N}{dT^2} = 0 \quad \text{..... (2.42) (سرعة المج تصل إلى القيمة القصوى)}$$

إذن بعملية التفاضل للمعادلة رقم (2.41) بالنسبة لدرجة الحرارة وجعلها مساوية للصفر، يمكن الحصول على العلاقة العامة تربط بين T_p، E_d و N:

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} mN^{m-1} \exp(-E_d / RT_p) \quad \text{..... (2.43)}$$

على وجه الخصوص، لما $m = 1$ (مج من الرتبة الأولى)

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \exp(-E_d / RT_p) \quad \text{..... (2.44)}$$

إذن بما أن β وT_p هي عوامل تقاس تجريبياً، يمكن تقدير E_d ما دام المعامل الأسي A معلوم القيمة. ولقد أصبح شائعاً أن في حالة $m = 1$ ، تكون قيمة A في مجال قيمة تذبذب الاهتزاز الجزيئي وتعطى لها عادة قيمة 10^{13} s^{-1}. يمكن تقدير طاقة المج بعملية

التكرار "بافتراض" E_d في البداية، ثم يتم تحسين القيمة "المفترضة" بعملية التكرار حتى الوصول إلى تساوي مقبول في المعادلة رقم (2.44).

و بدلا عن هذا ، لما $m = 1$ و A/β بين 10^8 و 10^{13} K^{-1}، تبين أن نموذج معدل للمعادلة رقم (2.44) يكون دقيق.

"حساب تقريبي" مفيد لتقدير E_d بوحدة kJ mol^{-1} من T_p بوحدة الكالفن هو استخدام $E_d = T_p/4$.

$$E_d = RT_p\left[\log_e\left(\frac{AT_p}{\beta}\right) - 3.46\right] \quad \text{..... (2.45)}$$

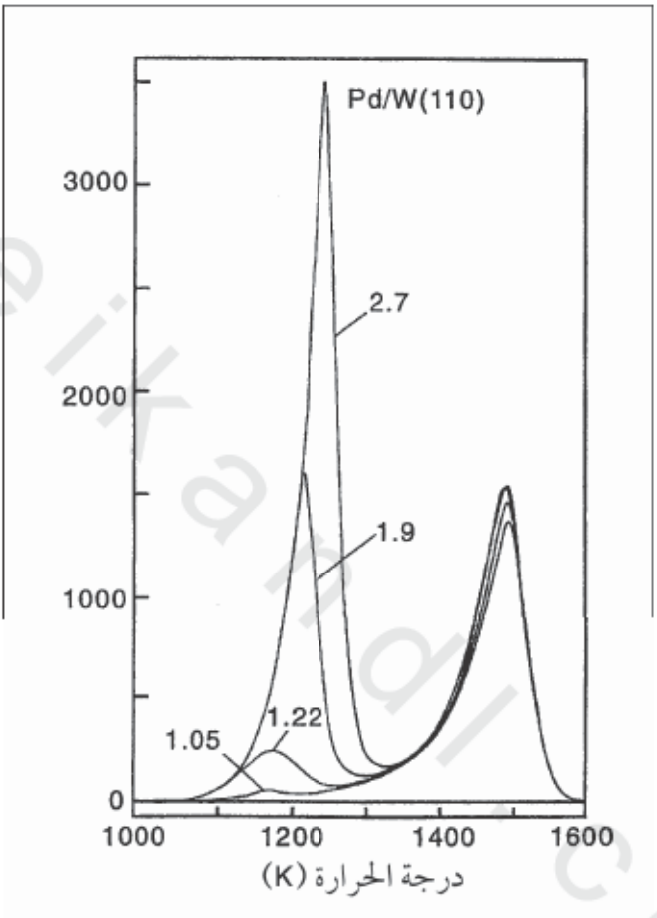
حيث $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1} و T_p بوحدة الكالفن. كما يمكن ملاحظتها في المعادلتين رقمي 2.44 و 2.45، إن قمة المج القصوى لا تعتمد على التغطية بالممتز(لا يوجد طرف في المعادلتين رقمي (2.44 و 2.45) يتضمن N). فإذا ارتفعت التغطية بالممتز، تبقى قمة المج القصوى تظهر عند درجة حرارة ثابتة، و فقط شدتها هي التي تزداد.

يجب التركيز على أن التحليل أعلاه يتضمن عدة افتراضات، وعلى الخصوص أن طاقة التنشيط والعامل الأسي لا يعتمدان على التغطية. إضافة إلى ذلك، لقد تم افتراض أن المج يحدث في خطوة واحدة. في حالة مج الأنظمة التي تظهر "حالة مسبقة" ، تتضمن حركيات الامتزاز آلية مج معقدة أكثر لأن الحالة المسبقة ستلعب كذلك دوراً في عملية المج. في مثل هذه الحالات تطبيق حركية المج لخطوة واحدة بسيطة يؤدي إلى أخطاء معتبرة في طاقات تنشيط المج التي تم تقديرها استخدام المعادلة رقم (2.45).

في حالة $m = 2$، تعطي المعادلة رقم 2.43

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{2AN}{\beta}\exp(-E_d/RT_p) \quad \text{..... (2.46)}$$

يدل هذا على أن قيمة T_p تعتمد الآن على N بالنسبة لعملية من الرتبة الثانية وأنه في الحقيقة عندما ترتفع N يلاحظ انخفاض T_p لقيمة معينة E_d. وبالتالي فإن الخاصية في طيف المج الحراري لعملية المج من الرتبة الثانية بدلالة ارتفاع التغطية هي الانحياز في T_p إلى درجة الحرارات المنخفضة، ولكن تبقى القمم متماثلة. وهذا يخالف عملية الرتبة الأولى، حيث تكون قمم المج غير متماثلة. بينما تظهر الطبقات الأحادية الممتزة كيميائياً عادة، حركيات مج من الرتبة الأولى أو الثانية، فإن أنظمة الطبقات المتعددة ستخضع إلى حركيات الرتبة صفر. ففي هذه الأنظمة تكون الطبقة الأولى الأحادية مرتبطة بواسطة رابطة امتزاز كيميائي قوية مع الماز. أما في الطبقة الثانية والطبقات التي تليها، يكون الارتباط مشابها للارتباط في حالة ممتز نقي مكثف على صلب. ويكون تأثير الارتباط بالسطح تقريباً محجوباً كلياً. ينتج عن هذا الارتباط الضعيف للمتعددة الطبقات قمة مج عند درجة حرارة منخفضة (قوة رابطة منخفضة)، نتيجة مج من طبقة أحادية ممتزة كيميائياً، ويوضح (الشكل رقم ٢,٥٤) ، TPD الناتج لما يعرض السطح W (110) إلى كميات متزايدة من البلاديوم. إن القمة عند درج الحرارة العالية هي نتيجة مج من طبقة أحادية ممتزة كيميائياً وهي تظهر حركيات من الرتبة الأولى، بينما الحالة الظاهرة عند درجة الحرارة المنخفضة هي نتيجة المج من متعددة الطبقات. إن قمم المج الناتجة عن المتعددة الطبقات لا تتشبع بل ستضل شدتها تزداد كلما تكثفت المادة أكثر فأكثر على السطح. إن درجة الحرارة لقيمة المج القصوى (T_p) للعملية من الرتبة الصفر تنحاز إلى درجة الحرارة العالية لما ترتفع التغطية ويكون لكل منحنيات المج حد (درجة حرارة منخفضة) مشترك. يحدث الانحياز إلى درجة الحرارة العالية عندما تزداد سماكة الرقيق المتعددة الطبقات ؛ لأن سرعة المج ترتفع أسيا مع درجة الحرارة. إذن يمكن أن ترتفع السرعة بشكل لا متناهي إلا أن تتم إزالة كل متعددات الطبقات وتبقى قمة درجة الحرارة محدودة بكمية متعددة طبقات المادة فقط. إذن طبقة غير محدودة السمك ستعطي قمة مج عالية ذات قيمة قصوى غير محدودة! وفي الخلاصة، يمكن تمييز رتبة الأنظمة الممتزة العديمة التعاملات البينية الجانبية، باعتبار التغير في القيمة القصوى لقمة المج مع درجة الحرارة وشكل القمة.



الشكل رقم (٢,٥٤). طيف المج الحراري للبلاديوم على السطح (110) W بدلالة التغطية إلى القيمة القصوى التي تساوي 2.7 طبقة أحادية. لاحظ أن مساحة قمة درجة الحرارة العالية تناسب مج الطبقة الأحادية الأولى للبلاديوم. إن القمة الكبيرة عند درجة الحرارة المنخفضة هي مناسبة لمج متعددة الطبقات للبلاديوم. إضافة إلى ذلك، إنه لواضح أن مج متعددة الطبقات يحدث فقط بعد امتلاء الطبقة الأحادية الأولى. معتمدة من المرجع [11].

obeikandl.com

(٢,٧,١) سلوك استثنائي في TPD

إن افتراض أن طاقة التنشيط مستقلة عن التغطية بالنسبة للمج من الرتبة الأولى، يؤدي إلى التنبؤ بأن القيمة القصوى للمج مستقلة عن التغطية. ولكن بعض أنظمة المج تظهر حركيات من الرتبة الأولى غير حقيقية، فيمكن أن يؤدي زيادة التعريض السطح إلى انحياز للقيمة القصوى لقمة المج نحو درجة حرارة منخفضة. علاوة على ذلك، يمكن أن تظهر قمم درجة الحرارة المنخفضة عند أعلى تعريض.

إن وجود قمم مج متعددة واعتماد انحيازات القمم القصوى على التغطية يمكن أن ينتج عن :

أ) تواجد أكثر من موقع ارتباط مختلفة ذات طاقات تنشيط مج مختلفة (إي علوية، فجوة، ... الخ.)

ب) التعاملات البينية الجانبية المعتمدة على التغطية بين الممتزات.

إنه من الصعب التمييز بين (أ) و(ب) بدون الاستعانة بمعلومات إضافية، مثل المتحصل عليها من مطيافية التذبذب (RAIRS أو HREELS)، التي لها القدرة للإشارة بوضوح للتغيرات التي تحدث في عدد مواقع الارتباط (انظر الجزء ٩,٢). كما تمت مناقشتها في الفصل الأول، إن التعاملات البينية تفقد الذرات المجاورة استقرارها، وتؤدي إلى انخفاض طاقة امتزازها، وبالتالي تحدث انحياز في القيمة القصوى للمج نحو درجة حرارة منخفضة مع ارتفاع في التغطية. وهذا ناتج عن ازدياد التدافع ما بين الممتزات لما يقل التباعد ممتز – ممتز وتجبر الجزيئات على التقارب (انظر إلى الجزء ١,١٤). مثلاً؛ عند تغطيات أقل من 0.5 ML، تشغل جزيئات CO على $Co(10\bar{1}0)$ موقع إمتزاز منفردة وتظهر قمة مج منفردة. أما عند تغطيات أعلى من 0.5 ML ، تجبر جزيئات CO لتشغل أقرب

المواقع المجاورة طوال الخطوط المرصوصة لذرّات الماز. ويؤدي هذا إلى تكوين قمة مج ثانية ذات الدرجة الحرارة المنخفضة مرافقة لتدافع مرتفع أكثر بين جزيئات CO عند مثل هذا التباعد ما بين الجزيئية.

(٢,٧,٢) تغطيات السطوح بواسطة TPD

جزء آخر من معلومات قيمة تحتويها أطياف TPD ؛ **تغطية السطح النسبية**، إن تكامل المساحة لقمة TPD يتناسب طردياً مع تغطية السطح، شريطة أن تبقى سرعة الضخ في غرفة الفراغ ثابتة خلال تجارب المج، وشريطة أن كل المتغيرات الأخرى التي يمكنها أن تؤثر على إشارة مطياف الكتلة ، أي detector gain ، المسافة بين العينة وغرفة تأين، سرعة التسخين، .... الخ. تبقى ثابتة. إذن بعملية تكامل بسيطة للسطح تحت منحيين من TPD تعطي مباشرة التغطية النسبية يمكن الحصول بواسطة هذه الطريقة على التغطيات المطلقة، شريطة توفر منحنى TPD ناتج عن تغطية مطلقة معلومة للممتز. مثلا إن امتزاز CO على Rh(111) يؤدي إلى تكوين بنية $3 \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ (√LEED) حيث ترتفع قيمة شدة √3 من الحزمة (√3 beams) إلى أقصى قيمة عند 0.33 ML بالضبط. وعليه فإن المساحة التي أجريت عليها عملية التكامل تحت منحنى TPD من هذه البنية تناسب تغطية مطلقة معلومة، وأن أي تغطية مجهولة يمكن تقديرها بعملية نسبة بسيطة للمساحات التكامل لأطياف المج.

$$\theta = \frac{\text{المساحة تحت منحنى TPD لتغطية مجهولة}}{\text{المساحة تحت منحنى TPD لتغطية معلومة}} \times \text{التغطية المعلومة}$$

(2.47)

يمكن كذلك استخدام TPD لدراسة آليات تفاعلات التفكك. نظراً إلى أن الجزيئات الممتزة يمكنها أن تتفكك إلى مجموعة من النواتج مختلفة الكتل، فإن مثل هذه التجربة تتطلب متابعة عدة كتل "متعددة". ويمكن تحقيق ذلك بجعل مطياف الكتلة يتحول بسرعة (عدة مرات في الثانية) بين عدة كتل تم تقديرها. إذن بينما أن المتابعة المستمرة هي في الحقيقة مستحيلة، فإنه يمكن الحصول على إشارة شبه مستمرة. مثلاً، يمكن دراسة تفكك حمض النمل على النحاس(110) عن طريق TPD الناتج عن متابعة كل من كتل الأيون المصدر (HCOOH = 46 amu)، الهيدروجين (H_2 = 2 amu) و ثاني أكسيد الكربون (CO_2 = 44 amu) عندما تنحدر درجة حرارة العينة ويشاهد مج الهيدروجين عند أقل من درجة حرارة الغرفة، متبوعا بالتحول في نفس الوقت للمادتين CO_2 و H_2 عند درجات حرارة عالية. ونظرا إلى أن تجارب منفصلة لدراسة امتزاز CO_2 و H_2 كل على حدا بينت أن مج كل من CO_2 و H_2 يكتمل عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الغرفة، فإن التفسير الوحيد لظهور قمة مج عند درجة حرارة عالية هو تفكك وسيط يحتوي على الكربون، الهيدروجين والأكسجين إلى النواتج CO_2 و H_2، التي تمج مباشرة. وتسمى هذه العملية **المج المحدود للتفاعل** (reaction limited desorption). لقد تم اقتراح وسيط فورمات. لذلك تم اقتراح آلية التفاعل التالي لتفسير تفكك HCOOH على Cu(110) :

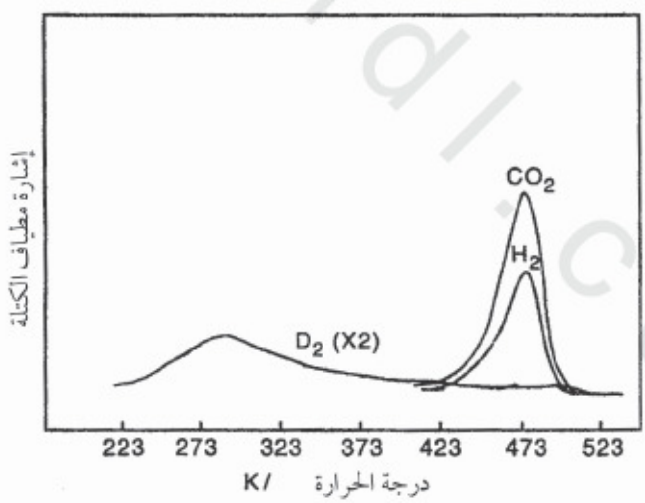
$$HCOOH_{(ad)} \longrightarrow HCOO_{(ad)} + H_{(ad)}$$

$$2\ H_{(ad)} \longrightarrow H_{2(g)}\ \text{(قمة عند 275 K)}$$

$$2\ HCOO_{(ad)} \longrightarrow 2\ CO_2 + H_{2(g)}\ \text{(قمة عند 475 K)}$$

إذا كانت هذه الحالة التي تحدث، فإن مج الهيدروجين عند درجة الحرارة المنخفضة ستكون نتيجة نزع البروتون من الهيدروكسيل. ولإختبار هذا

الافتراض، يمكن استخدام تقنية "**الترقيم النظائري**". مثل ما هو في الكثير من المجالات الأخرى في الكيمياء، يعتبر استبدال النظير تقنية قوية لدراسة آلية التفاعلات. إن امتزاز حمض النمل الذي يحتوي على الديوتيريوم (HCOOD) سيؤدي إذن إلى نزع البروتونات لإنتاج ذرات الديوتيريوم فقط، والتي سيؤدي إتحادها إلى تطور D_2 عند درجات الحرارة المنخفضة (الكتلة 4) عوضا عن H_2 (الكتلة 2) (انظر إلى الشكل رقم٢,٥٥). وإنه من الواضح، في حالة ما إذا لوحظت مزيجات من نوع HD في طيف المج، فإن ذلك يتطلب التطرق إلى آلية أكثر تعقيدا تتضمن انقسام الرابطتين C-H و O-D. في معظم الحالات إذا تم اختيار ملائم لجزيئات يتم فيها استبدال نظائري)، يمكن توضيح آلية التفاعل السطحي وافتراض آلية تفكك.



الشكل رقم (٢,٥٥). طيف TPD لغاز CO2، D2 وH2 الناتجة عن تفكك HCOOD على Cu(110). معتمدة من المرجع 12.

(٢,٨) الحزم الجزيئية Molecular beams

تعتبر الحزمة الجزيئية مصدر مسدد مكون من جزيئات غاز محددة التوزيع الفراغي، التدفق للدقائق، وفي بعض الحالات محددة التوزيع للطاقة ما بين الأنماط الداخلية للحرية (الإزاحة، الاهتزازية، الدورانية، والإلكترونية). يتغير تعقيد مصدر الحزمة بشكل كبير. فأبسط المصادر "الحرارية" تؤدي إلى توزيع الطاقة الداخلية لمكسويل– وبولتزمان. والأكثر تعقيداً تكمن فيه المصادر على شكل فوهة فوق سمعية مزودة بالإثارة اليزرية حيث يمكن التحكم في معظم الحالات المكممة للجزيء الغازي. وكما تمت الإشارة إليها في الفصل الأول، فإن الحالة الدقيقة للانزياحية، للدورانية وللاهتزازية للجزيء الساقط يمكن أن يؤثر بشكل عميق على احتمالية الامتزاز التفككي وعلى تفاعلات سطحية أخرى. إذن تعتبر دراسات الحزمة الجزيئية مهمة في دراسة طاقات تنشيط لإمتزاز، احتماليات القبض وحركيات التفاعلات السطحية.

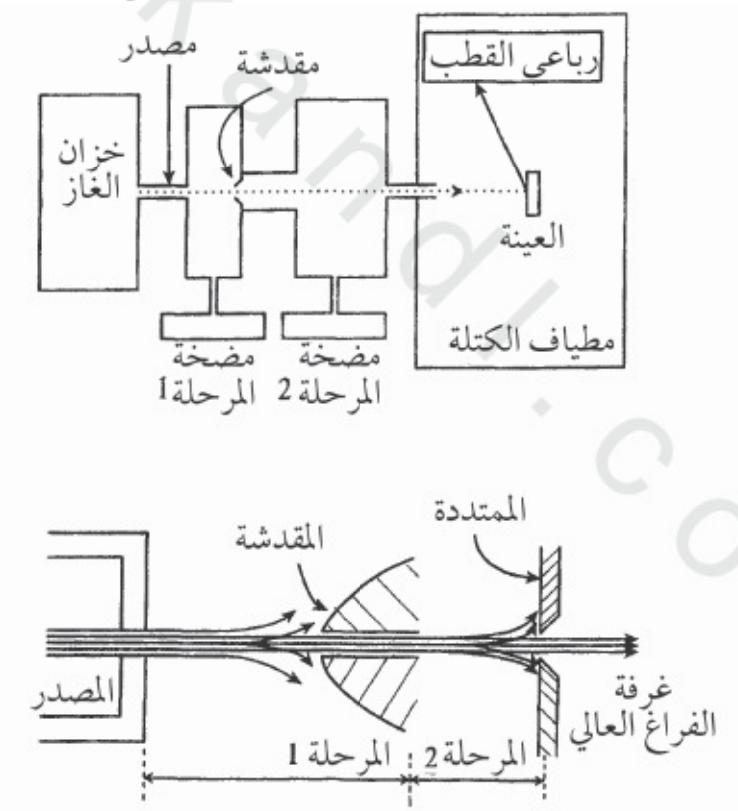
(٢,٨,١) الحزم الحرارية Thermal beams

يوضح الرسم التخطيطي في (الشكل رقم ٢,٥٦) أبسط مصدر للحزمة الجزيئية "الحرارية". تتكون الحزمة بتمدد غاز، على العموم عند ضغط قيمته $\approx$ 0.1 جو في غرفة المصدر بواسطة شعيرة من زجاج البيركس قيمة قطرها تساوي $\sim$ 0.1 ملمتر. تصطدم الجزيئات عدة مرات بجدران الشعيرة أثناء عبورها خلال الشعيرة، وبالتالي تصل إلى توازن حراري مع الشعيرة.

يمكن استخدام أسلاك تسخين من البلاتنيوم ملتفة حول المنبع لتغيير درجة حرارة الغاز الساقط، بغرض الحصول على مرونة في التحكم في متوسط الطاقة الحركية للدقائق. وبما أنه يجب أن تدخل الحزمة إلى غرفة فراغ، وضعت بين المصدر والغرفة الأساسية مراحل ضخ متفاوتة تتضمن غرف وسيطة صغيرة لكل واحدة مضخة فراغ خاصة بها، لضمان بقاء غرفة التحليل تحت الفراغ الخارق أثناء قصف سطح العينة بالحزمة. ونظرا إلى أن الحزمة الجزيئية تميل إلى الزيادة في قيمة القطر مع

زيادة المسافة من الشعيرة المنبع، تستخدم "مقدشة" موجودة في الغرفة الأولى وتحتوي على فجوة صغيرة لإعادة تسديد الحزمة. يحدث التسديد الأخير في غرفة UHV الأساسية مباشرة قبل التعامل البيني مع السطح الموجود تحت الدراسة، مؤدية إلى قطر حزمة يساوي بعض الملمترات على سطح العينة وتدفق يساوي 10^{13} - 10^{14} جزيء $s^{-1}\ cm^{-2}$ ، أي سرعة وصول تكون تقريبا بين 0.01 و 0.1 طبقة أحادية لكل ثانية.

بعد قصف سطح العينة، تقدر الدقائق المعكوسة بواسطة مطياف قياس الكتلة الرباعي القطب مضبط لمتابعة شحنة النسبة الكتلية للحزمة الغازية أو نواتج المج الممكنة. ويكون مطياف قياس الكتلة موجود على عدة سنتمرات من السطح الهدف.



الشكل رقم (٢,٥٦). رسم تخطيطي لمخطط الأجهزة المستخدمة في تجارب الحزمة الجزيئية.

إن القياس الرئيسي الممكن بواسطة مصدر الحزمة هو **سرعة الامتزاز** أو "**احتمالية الالتزاق**" (انظر الجزء ١,٦). إن احتمالية الالتزاق (S) تعتبر مؤشرا على قدرة السطح لامتزاز الدّقايق الساقطة وهو معرف في المعادلة رقم (1.41). تكون قيمة S تساوي واحدا إذا تم امتزاز كل الدقائق التي تصطدم بالسطح و تساوي صفرا إذا لم يحدث أي امتزاز. تعتمد احتمالية القبض بصفة حاسمة على الاتحاد ماز – ممتز، على درجة حرارة السطح، على تغطية الممتز وعلى مدى إثارة درجات الحرية الداخلية للدقائق الساقطة (مرة أخرى انظر الجزء ١,٦).

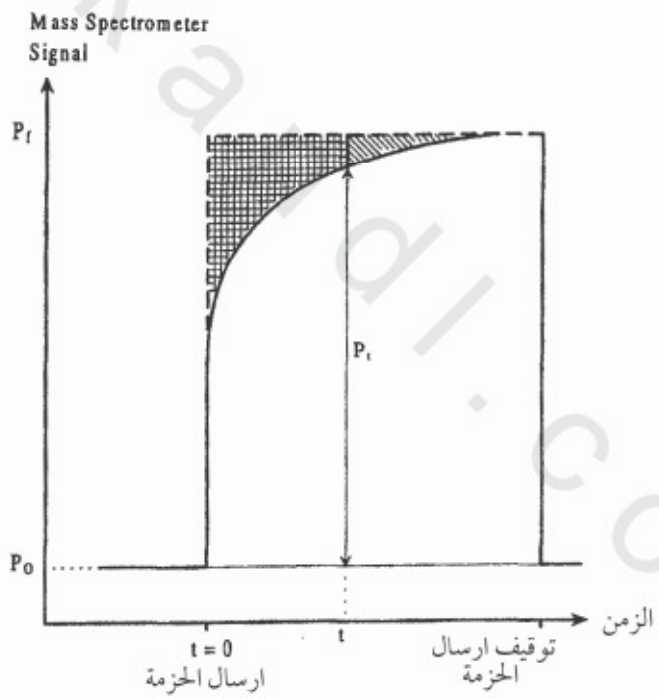
يوضح الرسم التخطيطي في (الشكل رقم ٢,٥٧) قياس احتمالية الالتزاق. يبين المنحنى المرسوم بالخط المتقطع كيفية رد الضغط الجزئي للغاز حين السقوط على سطح خامل، حيث تعكس كل الجزيئات (لا يحدث امتزاز). لاحظ أن الارتفاع المفاجئ في الضغط الجزئي عند $t = 0$ من P_0 (الضغط الأساسي للغاز في غرفة UHV) إلى P_f، يقلب مباشرة لما يتم توقيف ارسال الحزمة. إضافة إلى ذلك، تمثل مساحة "المستطيل" المحدد بالخط المتقطع في (الشكل رقم ٢,٥٧) قياس كمي للعدد الكلي للجزيئات التي دخلت إلى الغرفة من مصدر الحزمة الجزيئية. ويبين الخط الكامل سقوط الحزمة على السطح مؤدية إلى المزيد في ارتفاع الضغط تدريجيا في الغرفة بسبب امتزاز بعض الدقائق الساقطة على الماز، وبالتالي فهي لا تظهر في الطور الغازي. في هذه الحالة يعمل السطح بشكل فعال مثل مضخة سريعة. ونحصل على عدد الجزيئات الممتزة بالمساحة المضللة الكلية المحددة بين المنحنى المتقطع والكامل.

إن القياس الموضح في (الشكل رقم ٢,٥٧) يحتوي أساسا على معلومات تخص تغير احتمالية الالتزاق بدلالة تغطية السطح. واحتمالية الالتزاق عند أي زمن امتزاز (t) معين يمكن حسابها باستخدام:

$$S(t) = \frac{P(f) - P(t)}{P(f) - P_o} \quad \text{..... (2.48)}$$

حيث يمثل $P(t)$ الارتفاع في الضغط الجزيئي للغاز المتراكم زيادة على P_o عند الزمن t، ويمثل $P(f)$ الضغط لما يكون السطح مشبعاً بالغاز. يمكن تقدير تغطية السطح $[\theta(t)]$ المناسبة شريطة أن تدفق الحزمة (F) بالوحدة جزيئات $cm^{-2}\ s^{-1}$ تكون معروفة، نظراً إلى أن:

$$\theta(t) = F \int_o^t S(t)dt \quad \text{..... (2.49)}$$



الشكل رقم (٢,٥٧). قياسات احتمالات الالتزاق عن طريق معطيات الحزمة الجزيئية. انظر إلى النص للتفاصيل.

إن المكملة في المعادلة رقم (2.49) تساوي المساحة المظللة تعارضيا في (الشكل رقم ٢,٥٧). يمكن تحويل المعطيات التي يتضمنها (الشكل رقم ٢,٥٧) إلى منحنى احتمالية الالتزاق مقابل تغطية السطح (انظر إلى الشكل رقم ١,٧). مرة أخرى نؤكد على أنه يمكن لمنحنيات S مقابل θ أن تعطي معلومات على آلية الامتزاز (حركيات لانجمير مقابل المسبق مثلا).

الكثير من المواد الممتزة تواجه حاجزاً كحاجز طاقة الالتزاق. ويحدث هذا عموما في عمليات الإمتزاز التي تتطلب انقسام رابطة واحدة أو أكثر في الجزيء، (كما تمّت مناقشة ذلك في الفصل الثالث عشر). في مثل هذه الحالات تكون احتمالية الالتزاق عادة صغيرة: لأن معظم الجزيئات الساقطة ليست لها الطاقة الكافية للتغلب على الحاجز. إن تغير احتمالية الالتزاق مع درجة حرارة الحزمة تسمح بحساب حاجز الطاقة للتفكك. الرجوع إلى (الشكل رقم ١,٨) في الفصل الأول للامتزاز التفككي للأكسجين يبين أنه لما تقترب الجزيئات من السطح، تدخل أولاً في حالة امتزاز فيزيائي ذو ارتباط ضعيف. ولكي تصل الجزيئات إلى الحالة المفككة التي تعد المفضلة ثيرموديناميكيا، سواء مباشرة أو بعد **القبض** في الحالة الممتزة فيزيائيا، يجب أن تعبر حاجز طاقة التنشيط (E^a_{Diss}). تمثل نقطة التقاطع بين بئر الامتزاز الفيزيائي وبئر الامتزاز الكيميائي، الحالة التي تكون فيها رابطة الأكسجين الجزيئي منكسرة جزئياً والروابط سطح – أكسجين متكوِنة جزئياً.

ونظراً إلى أن الانتقال إلى بئر الممتز كيميائيا تعتبر عملية "منشطة" تقدر سرعتها التي يعبر عنها لكل اصطدام، باحتمالية الالتزاق للامتزاز التفككي، فيجب أن تكون احتمالية الالتزاق موافقة للرَدمن نوع –أرهينيوس. إن احتمالية الالتزاق للتغطية صفر تخضع لهذه للعلاقة :

$$S_o = S' \exp\left(\frac{-E^a_{Diss}}{RT}\right) \quad \text{..... (2.50)}$$

حيث تمثل T درجة الحرارة المطلقة لجزيئات الغاز الساقطة، وتمثل S' احتمالية الالتزاق عند عدم وجود حاجز طاقة. إذن قياسات S_o في مجال ما من درجة الحرارة المطلقة تسمح لنا باستنتاج طاقة التنشيط عن طريق المنحنى $\ln(S_o)$ مقابل $1/T$.

$$\ln(S_o) = \ln(S') - \frac{E^a_{Diss}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{..... (2.51)}$$

$$Y = c + m(x)$$

إن الحزم الجزيئية هي كذلك مهمة في دراسة التفاعلات الكيميائية السطحية. بالنسبة للتفاعلات التي تحتوي على نوعين أو أكثر من المواد، تتم الدراسة بصفة عامة بطريقتين.

أ) امتزاز مسبق لتغطية معلومة للمادة A على السطح متبوع بتدفق حزم المادة B على السطح.

ب) استخدام "حزمة ممزوجة" حيث تكون المادتين متواجدتين في الحزمة الغازية وتصلا متزامنتين إلى السطح.

في كلتا الحالتين تعتبر التسهيلات المتعددة للكاشف الرباعي القطب (كما تم التطرق إليه في الجزء الذي يتضمن TPD) حاسمة، تسمح بالقياسات المتزامنة لسرعة امتزاز المواد المتفاعلة، وسرعة التطور للمج الممكن للنواتج.

(٢,٨,٢) الحزم الفوق السمعية Supersoric beams

تتكون مصادر الحزم "الفوق سمعية" عندما يتمدد غاز عبر فتحة بنفس الطريقة للحزم "الحرارية". ولكن تختلفان أساسيا في أن الضغط المصدر هو عالي أكثر

(عدة مرات من الجو) وأن الفتحة أصغر بكثير (عموما أقل من 100 µm). ويؤدي هذا إلى تكوين تدفق لغاز تفوق سرعة الجزيئات فيه السرعة المحلية للصوت، لذا يستخدم المصطلح "فوق سمعي". ونظراً للكمية العالية للغاز المتدفق من المصدر إلى مراحل التفريغ المتفاوت، فيتطلب ذلك عدة مضخات كبيرة للتفريغ، مما يجعل أن الأجهزة لتجارب الحزمة الفوق سمعية تكون أكثر ضخامة وتكلفة مقارنة بشبيهتها من أجهزة الحزمة الحرارية. بسبب ظروف التمدد فإن سرعة التوزيع التي تكون في البداية موافقة لتوزيع ماكسويل- بولتزمان (واسعة جدا) ستصبح متقاربة جدا وذات درجة حرارة منخفضة بسبب التبريد الناتج عن تمدد الغاز. ومن المهم جدا، أن كل أنماط الحرية الداخلية (الاهتزازية، الدورانية، الإلكترونية) مجمدة في حالاتها الأرضية، وبالتالي فإن الحالة المكممة الدقيقة للجزيئات التي تكوّن الحزمة تبقى تحت تحكم القائم بالتجربة. إن استخدام الحزم "الفوق سمعية" متحدة بإثارة الحزمة حين طريقها إلى العينة بواسطة ليزرات مضبطة على ترددات اهتزازية جزيئية معينة، تسمح للقائم بالتجربة لاستخراج الجزيئات الساقطة انتقائيا إلى حالات مثارة دورانية/اهتزازية/إلكترونية جد محددة، قبل التفاعل مع السطح، وبالتالي السماح لمسارات الطاقة التي بواسطتها تتم التفاعلات السطحية أن تستكشف بطريقة أساسية. بعبارة بسيطة، إن الإسهامات الدقيقة للتغلب على حاجز طاقة التنشيط للتفكك يمكن تحقيقها باستخدام حزم فوق سمعية، بانتقال جزيئي ، دوراني أو اهتزازي معين أو باتحاد كل من الثلاثة. إنّه باستخدام مثل هذه التقنيات التجريبية تتم حاليا مواصلة الفهم الأعمق ، على المستوى الجزيئي ، للآليات المتورطة في التفاعلات السطحية المحفزة، وسيتم استكشافها في السنوات المقبلة.

(٢,٩) المطيافية الاهتزازية Vibrational spectroscopy

تعتبرالمطيافية الاهتزازية أداة مفيدة لدراسة ارتباط الذرات والجزيئات الممتزة على السطح. وهناك ثلاثة مناطق واسعة ومثيرة للاهتمام ذات علاقة بدراسة السطوح.

اهتزازات ذرات الماز في الطبقة السطحية :

فونونات السطح

لقد تمت الإشارة سابقا على أن للفونونات علاقة بمتوسط المسار الحر غير المرن (IMFP) للإلكترون. توجد هناك اهتزازا ت مكممة لشبكة البلورة (كل الذرات متصلة ببعضها البعض في الصلب ويمكن اعتبارها تتصرف كالعملاق لمجموعة مذبذبات متناسقة بسيطة مقرونة).

المنطقة السطحية لها طيف "فنون" خاص بها له علاقة بالاهتزازات المكممة للذرات الموجودة خاصة في السطح. إن السعات amplitudes الاهتزازية للفونونات السطحية تتضاءل أسيا داخل الحجم، وتعطي معلومات تخص قوة الارتباط السطحي. إن أنماط الفونونات للسطح تحدث عند طاقات منخفضة جداً، عموما أقل من $600\ cm^{-1}$ (~75 meV). فمثلاً، يبدي ZnO فنون سطحي عند $560\ cm^{-1}$ (70 meV)، بينما تكون ترددات فونونات ذرات المعادن المرتبطة عند سلالم السطح حتى عند أقل طاقات منخفضة، عند حوالي $200\ cm^{-1}$ (~25 meV).

الذرات الممتزة كيميائيا ً :

تظهر الذرات الممتزة ترددات اهتزازية في المجال 20-100 meV ($200\text{-}800\ cm^{-1}$).

الجزيئات الممتزة كيميائيا :

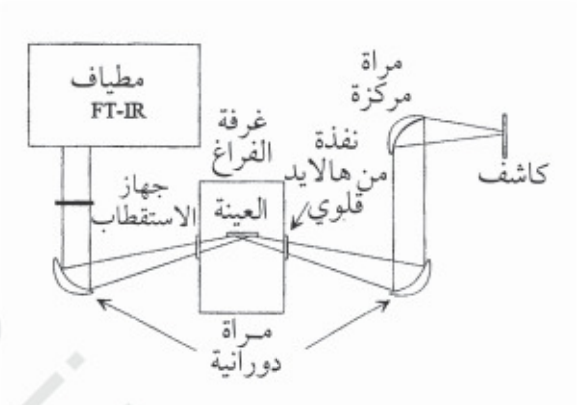
عادة تحدث معظم اهتزازات المجموعات الوظيفية في الجزيئات الممتزة عند اهتزازات أعلى من $800\ cm^{-1}$.

هنـــاك تقنيتـــان اهتزازيتـــان أساســـيتان تـــستخدمان لقيـــاس الخـــواص الاهتزازيـــة للـــسطوح. ونظـــراً إلى أن كيميـــائي الـــسطوح مهتمـــون خاصـــة بالجزيئـات الممتـزة، فـسوف نركـز علـى المطيافيـة الاهتزازيـة للكائنـات الممتـزة كيميائياً.

(٢,٩,١) المطيافية تحت الحمراء للامتزاز–المعكوس (RAIRS)

إن حقيقة أن المطيافية تحت الحمراء تعطي معلومات خاصة لنوع الروابط، الموجودة في الجزيء، وأنها ليست محطمة للروابط وأنها لا تتطلب UHV جعلت منها تقنية متعددة الاستعمال عالية لتحليل السطوح. ولكن عدة سطوح غير منفذة للإشعاع، ولذا فإن انتقال التجربة ليس بالقابل للتطبيق. لهذا السبب عدة دراسات تستخدم ما يسمى بالنمط الانعكاس.

يوضـح (الـشكل رقـم ٢,٥٨) تركيـب تجـريبي نمـوذجي لتجربـة RAIRS في الفـراغ . يركـز إشـعاع تحـت الحمـراء مـن خـلال نافـذة شـفافة– IR (غالبـا هالايـد قلـوي)علـى سـطح العينـة بـسقوط حـالق وعـادة يكـون الـضوء مـستقطب قبـل التركيـز. إن العينـة تتـصرف كـالمرآة حيـث تعكـس الحزمـة تجـاه نافـذة. محكمـة الإغـلاق في الفـراغ حيـث يعـاد تـسديدها مـن جديـد نحـو كاشـف شـبه موصـل توصـيلي ضـوئي مثـل مركـب تلـور كـدميوم الزئبـق (mercury cadmiu telluride) (MCT) (مجـال التقـدير $800\ cm^{-1}$ – 5000). عامـة، ينقـى مـسار حزمـة IR الموجـودة خـارج غرفـة UHV بـالنتروجين الجـاف للتقليـل مـن التـداخل النـاجم عن حزم الامتصاص في الطور الغازي المرافق لمادة H_2O و CO_2 الجوي.



الشكل رقم (٢,٥٨). رسم تخطيطي لمخطط لتشكيلة الأجهزة المستخدمة في مطيافية تحت الحمراء للامتزاز–المعكوس.

نظراً إلى أن تغطية الطبقة الأحادية للممتز الجزيئي تكون حوالي 10^{15} جزيء cm^{-2} ، وأن المساحة الكلية لعينة نموذجية للاستكشاف هي أقل من سنتمتر مربع، فإن الحساسية تبقى أكبر مشكل يواجه في RAIRS. لذلك تجرى التجارب بهندسة يكون فيها السقوط حالق، الذي يميل إلى التقليل من حساسية السطح وذلك للأسباب التالية:

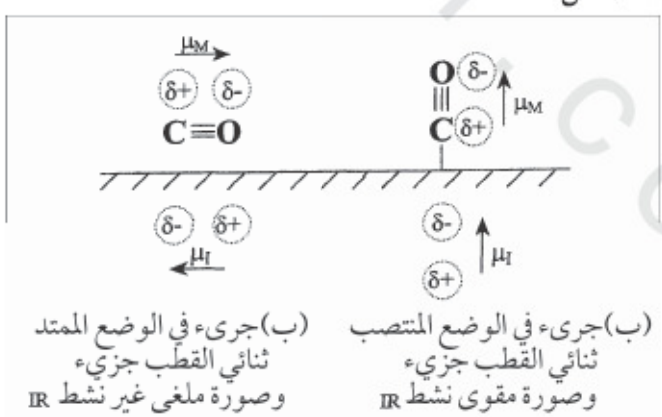
أولاً: في نمط الانعكاس تستخدم هندسة "العبور المضاعف". يجب أن تعبر الحزمة الساقطة مرة واحدة خلال الطبقة السطحية قبل أن تصطدم بالماز العاكس. ثم مرة ثانية عند ذهابها إلى الكاشف.

إن تبني هندسية السقوط الحالق كذلك يؤدي إلى ارتفاع سريع في طول المسار، وبالتالي يؤدي إلى ارتفاع الحساسية لطبقات رقيقة جدا من الممتز.

ثانياً: إن مقدار المتجه الكهربائي للإشعاع كذلك يتغير جذريا عندما تكون زاوية السقوط قريبة من الزاوية الحالقة. عندما يكون الإشعاع IR ساقط على السطح، فإن السعة والطور للإشعاع تتغير في الانعكاس. والآلية الدقيقة التي تتم بها هذه

التغيرات هي معقدة. ولكن إن النتيجة النهائية هو تحسين في متجه الحقل الكهربائي لفتون IR ($\vec{E}$) **العمودي للسطح** في حالة هندسة السقوط حالق، و صفر لمقدار $\vec{E}$ الموازي للسطح. بما أن شدة حزمة IR ستعتمد على $\vec{E}$، فإن هذا يدل على أن **الاهتزازات الجزيئية التي تؤدي إلى عزم ثنائي القطب ديناميكي عمودي للسطح هي فقط التي تؤدي للحصول على امتصاص في IR** ؛ ويشار إلى هذا بالمصطلح **قاعدة انتقاء السطح** لمطيافية الاهتزاز السطحي. وهناك طريقة أخرى لإثبات قاعدة انتقاء السطح، وهي اعتبار رد (أو استجابة) response إلكترونات التكافؤ للماز بالنسبة للاهتزازات الجزيئية لممتز (الشكل رقم ٢,٥٩).

فلقد لوحظ أن جزيء CO القطبي يحث شحنات صور في الماز. في حالة الوضع المنتصب لجزيء CO ، إن العزوم القطبية لشحنات الصور وجزيئات CO تدعم بعضها البعض. وبالتالي فخلال الاهتزاز سيعطي التغير في تحسن القطب النهائي الناتج امتصاص IR معتبر. وعكس ذلك بالنسبة لقطب جزيئي مصف في وضع مواز للسطح، فخلال الاهتزاز يلغى كل من الصورة وثنائي الأقطاب الجزيئية ولا يلاحظ امتصاص IR.



الشكل رقم (٢,٥٩). توضيح قاعدة انتقاء السطح لمشاهدة RAIRS بواسطة ثنائي القطب الصورة والجزيئي.

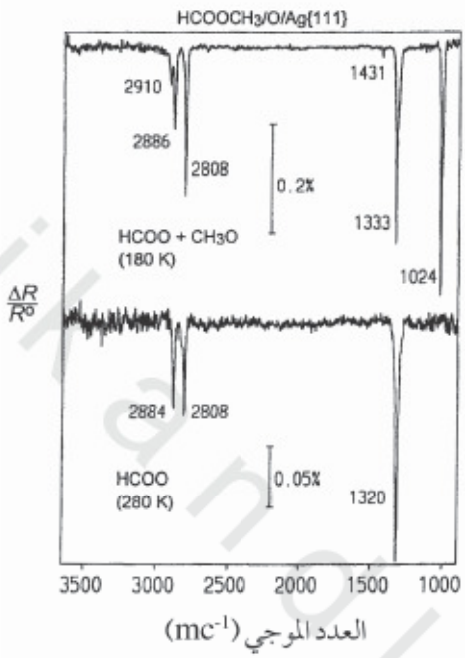
إن الدقة العالية جدا لتقنية RAIRS ($\leq 4\ cm^{-1}$) تمكّن من الحصول على معلومات هامة في حالة دراسة أطياف الجزيئات البسيطة. مثلاً إن ارتباط جزيئات CO في مواقع تختلف في التنسيق: أي علوية مرتبطة بموقع جسر أو مواقع تنسيق عالية، يعطي ترددات اهتزازية مختلفة بسبب اختلاف درجة إعادة المنح لإلكترونات الماز داخل أدنى مدار شاغر في CO [13].

يبين (الشكل رقم ٢,٦٠) سلسلة من أطياف تحت الحمراء للامتزاز–المعكوس الناتجة عن Ag(111) الذي خضع لامتزاز مشترك لحمض الإثنويك مع الأكسجين عند درجة حرارة منخفضة. ويدل طيف التجارب التي أجريت عند 180 K على تواجد وسيطين حفزيين: كائنات المثوكسي (methoxy) وكائنات الميثانوات (formate). تتم مثل هذه التعيينات بالاعتماد على المقارنات المباشرة بترددات الاستطالة لأنواع جزيئية معروفة. بعد تسخين السطح عند 280 K تم اختفاء الحزمة الكثيفة عند $1024\ cm^{-1}$ الناتجة عن الاستطالة كربون – أكسجين في المثوكسي، مع اختفاء كذلك الحزم ذات العدد الموجي العالي والتي عينت للوسيط OCH_3، بينما تبقى الحزم الناجمة عن الفرمات بدون تغيير. وبما أنه لم يلاحظ حزم جديدة في المجال $1500\text{-}2100\ cm^{-1}$ (نموذجي لكائنات أحادي أكسيد الكربون)، يمكن استنتاج أن المثوكسي قد تفكك وامتجَ من السطح.

أخيرا، فإن التسخين إلى > 350 K يؤدي إلى فقدان حزم الامتصاص المرافقة لكائنات الفورمات، وظهور حزمة قوية نموذجية لأحادي أكسيد الكربون دالة على تفكيك وسيط الفورمات إلى CO.

إذن تعتبر RAIRS طريقة مفيدة جدا لتوضيح آليات التفاعلات الجزيئية على السطوح وفي حالة ظهور غموض في تعيين حزم IR للسطوح، خاصة تلك التي لها علاقة بالهيدروجين، كما في TPD، يستخدم غالبا التعويض بالنظائر لتوضيح طبيعة

الوسيط ؛ لأنه سينتج تغير في التردد الاهتزازي خلال تحليل جزيئات مماثلة تحتوي على الديتريوم.

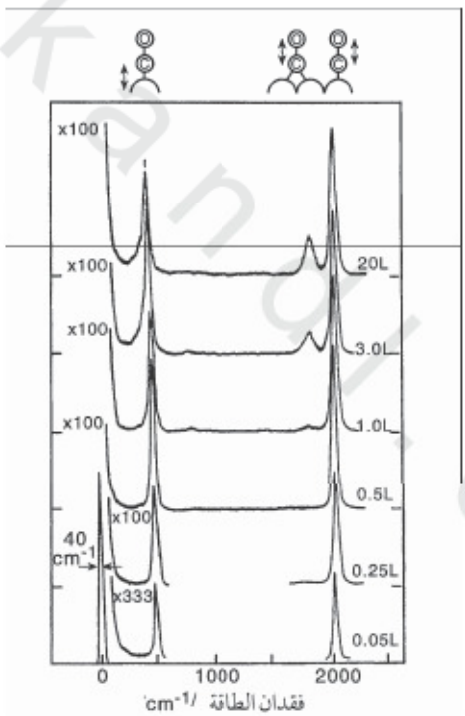


الشكل رقم (٢,٦٠). RAIRS الناتج عن الامتزاز المشترك لحمض الإثانويك مع الأكسجين على Ag(111). إن الدليل على مج الوسيط مثوكسي هو اختفاء القمة عند 1024 cm-1 بعد التسخين عند 280 K . نظرا إلى أنه لم يحدث تغير ملحوظ في امتزاز الرابطتين عند ≈ 1330 و2800 cm-1، فإن الوسيط الفورمات لا زال ممتزًا بعد التسخين عند 280 K [14].

(٢,٩,٢) مطيافية فقدان الطاقة الإلكترونية الدقيقة (HREELS)

توجد طريقة ثانية لإثارة الاهتزازات الجزيئية والذرية على السطوح وهي بواسطة حزمة إلكترونية. فنظراً إلى أن طاقات الإثارة المكممة في الاهتزاز الجزيئي تكون محصورة بين المئات وبعض العشرات من الإلكترون فولت، يجب أن تكون

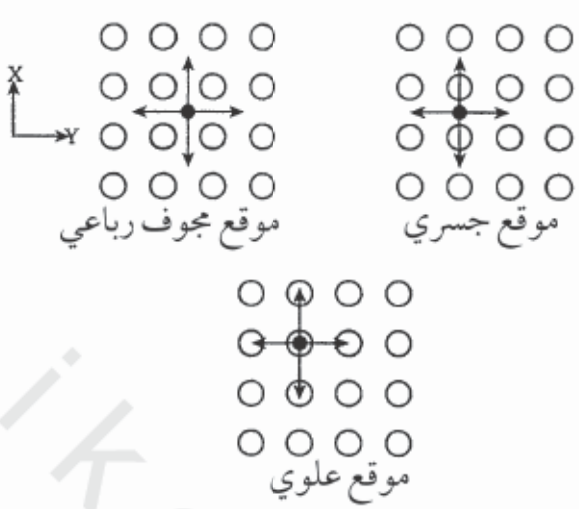
الحزمة الإلكترونية المثيرة ذات أحادية طول الموجة عالية بطاقة انتشار < 10 meV وبطاقة حزمة أولية، تكون على العموم بين 1 و 10 eV. تعاني الحزمة الأحادية طول الموجة من فقدان الطاقات المكممة بسبب إثارة اهتزازات السطح، مؤدية إلى ظهور قمم فقدان الطاقة. يوضح (الشكل رقم ٢,٦١) طيف HREELS نموذجي لغاز CO الممتز على Rh(111)، حيث تظهر قمم فقدان الطاقة بالقرب من القمة "المرنة" الكثيفة المرافقة لكل من الاستطالة معدن — كربون عند $460\ cm^{-1}$ والاستطالات كربون — أكسجين عند $1855\ cm^{-1}$ و $2065\ cm^{-1}$.



الشكل رقم (٢,٦١) أطياف HREELS لغاز CO الممتز على Rh(111) بدلالة ارتفاع التغطية بواسطة CO. يلاحظ ظهور ثلاثة حزم مرافقة للاستطالة معدن - كربون (460cm-1) و حزمتين نتيجة الاستطالات كربون — أكسجين عند ≈ 2000 cm-1 [15].

الميزة الكبيرة لتقنية HREELS بالنسبة لتقنية RAIRS ، هي قدرتها على متابعة الأنماط الاهتزازية الأقل من $1000\ cm^{-1}$ (الفقدان < 124 meV) المرافقة للاستطالات ماز– ذرة. إن RAIRS ليست قادرة على مشاهدة الأنماط الاهتزازية ذات الترددات المنخفضة، لأن مصدر IR لا يمكن أن ينتج تدفقا عالياً كافيا للفوتونات الساقطة عند أقل من $1000\ cm^{-1}$. في الظروف الملائمة يمكن استنتاج موقع الامتزاز الحقيقي للذرة. ففي الطور الغازي يكون للذرة ثلاث درجات من الحرية (الانتقالية في الاتجاهات - x ، – y و -z) ولكن لما تمتز على سطح فإن هذه الأنماط الثلاثة ستحول إلى **اهتزازات** في الاتجاهات - x ، – y و-z، في بعض الأحيان يشار إلى هذه الأنماط الاهتزازية بمصطلح "الانتقاليات المحبطة". يبين (الشكل رقم ٢,٦٢) امتزاز ذرة في المواقع المجوفة، الجسرية والعلوية سواء على سطح (100) bcc أو على سطح fcc ، والإنتقاليتين المحبطة x و y (الانتقالية المحبطة z لم تظهر) المناسبة. وإنه من الواضح أنه بالنسبة للمواقع المجوفة والعلوية حدث انحلال طاقي للانتقاليات المحبطة وبالتالي فإنها تحدث بنفس التردد. لذلك ، سيتم في المجموع مشاهدة نمطين اهتزازيين بالنسبة لمواقع الإمتزاز العلوي/ الجوفي الرباعي . الأول مناسب للانتقالية المحبطة z والثاني مناسبا للانتقاليتين المحبطتين x و y المنحلتين.

خلاف لذلك، بالنسبة للموقع الجسري، فيبدو واضحاً أن الانتقاليتين المحبطتين x و y لم تنحلا ؛ لأن الانتقالية المحبطة تجاه المواقع العلوية ليست متساوية طاقيا مع الانتقالية المحبطة تجاه الفجوة الرباعية. إذن ، بالنسبة لإمتزاز موقع الجسر، ستشاهد ثلاثة ترددات اهتزازية مناسبة لكل من الانتقاليات المحبطة x ، y و z. بالنسبة للإمتزاز ألتفككي للهيدروجين على W(100)، و تلاحظ فعلا ثلاثة استطالات اهتزازية معدن– هجينة في HREELS ، موضحة بدون غموض: أن في هذه الحالة الخاصة يجب أن تمتز ذرة الهيدروجين في موقع الجسر.



الشكل رقم (٢,٦٢). الانتقاليتين المحبطتين في الاتجاهين x و y للامتزاز على الموقع العلوي، الجسري والمجوف الرباعي. بالنسبة للموقعين المجوف والعلوي تكون الأنماط الاهتزازية منحلّة. أما بالنسبة لموقع الامتزاز الجسري، فهو خلاف ذلك.

الميزة الكبيرة الثانية لتقنية HREELS إذا ما قورنت مع RAIRS هي إمكانية حدوث إثارة الاهتزازية بآليتين مستقلتين:

أ) التشتت الثنائي القطب Diploe scattering

في هذه الحالة إن الحقل الكهربائي الناتج عن الإلكترون القادم يتفاعل بينياً مع الحقل الكهربائي المتغير بسبب الاهتزاز الجزيئي. هذا التعامل البيني هو طويل المدى، وبالتالي يمكن للإلكترون القادم أن يقترب من المركب المكون من الثنائي القطب الجزيئي والصورة؛ لذلك فإنه يثير فقط الاهتزازات بتغير عزم ثنائي القطب عمودي للسطح (انظر الشكل رقم ٢,٥٩). ويكون التشتت الثنائي القطب مستدق جدا في اتجاه مرآوي (زاوية السقوط تساوي زاوية الانعكاس)، وبالتالي فإن قاعدة الانتقاء العاملة في هذا الاتجاه هي مماثلة لتلك التي هي في حالة RAIRS.

ب) التشتت التصادمي Impact scattering

هي آلية قصيرة المدى يؤدي فيها التصادم بين الممتز والإلكترون إلى إثارة اهتزازية. وينتج عن هذه الآلية استرخاء لقاعدة الانتقاء للسطح بحيث أنه يمكن إثارة كل الاهتزازات (كل من الموازية والعمودية للسطح) المصطحبة بتغير عزم ثنائي القطب إن الاهتزازات المثارة بواسطة التشتت التصادمي هي الأفضل ظهور بالنسبة للحالة غير المرآوية. في هذه الهندسة، يمكن الحصول على الأنماط الثنائية القطب الممنوعة، بدون أن تغطى كثافتها بالأنماط النشطة – الثنائية القطب. إن التشتت التصادمي هو أكثر موحد الخواص من التشتت الثنائي القطب بوجود إلكترونات مشتتة في مدى واسع من الاتجاهات. هذا يدل على أن أنماط التشتت التصادمي تعتبر في غالب الأحيان ضعيفة من ناحية الشدة من أنماط الثنائي القطب، التي تكون فيها الشدة المشتتة كلياً مستدقة في مجال ضيق من اتجاهات مركزة على الانعكاس المرآوي (التشتت الثنائي القطب).

إذن بالرغم من أنها تعطي قمم عريضة نوعا ما من RAIRS فإن لتقنية HREELS مجالات أكبر لدراسة الأنماط الاهتزازية، والتي تعد صعبة المنال بواسطة RAIRS، وإضافة إلى ذلك يمكن استنتاج في الظروف الملائمة معلومات تخص تماثل مواقع الممتزالذري.

مراجع الفصل الثاني

1. ***Practical surface analysis.*** *By Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, eds D. Briggs and* M.P. Seah, (1993), Wiley, New York.
2. **K. Siegbahn, *Phil.*** *Trans. R. Soc. Lond. A,* **318** (1986) 3.

K. **Siegbahn in *ESCA*** – *Atomic, molecular and solid state structure studied by 3.means of electron spectroscopy,* (1967) Almquist and Wiksells, Uppsala.

4. **K. hristmann, G**. Ertl and O. Schober, Surf. Sci., **40** (1973) 61.
5. **Courtesy of Omicron.** Vakuumphysik Gmbh. Germany.

6. **R.L. Gerlach and T.N.** Rhodin, *Surf. Sci.,* **19** (1970) 403.
7. **M. Bowker and R.J.** Madix, *Surf. Sci.,* **95** (1980) 190.
8. **E.W. Plummer, T**. Gustafsson, W. Gudat and D.E. Eastman, *Phys. Rev,* **A15** (1977) 649.
9. **D.E. Ellis, E.J.** Baerends, H. Adachi and F.W. Averill, *Surf. Sci.,* **64** (1977) 649.
10. C.J. Barnes in *The Encyclopedia of analytical science, (199)* Academic Press, pp. 5066.
11. **W. Schlenk and E**. Bauer, Surf. Sci., **93** (1980) 9.
12. **R.J. Madix, *Surf. Sci.,* 89** (1979) 540.
13. **W.L. Jorgensen and L.** Salem in *The organic chemists bok of orbitals,* (1973), Academic Press, New York.
14. **W.S. Sim, P.** Gardner and D.A. King, *J. Phys. Chem.,* **100** (1996) 12509.
15. **G.A**. Somorjai in *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis,* (1994) Wiley Interscience, New York.

Obeikandl.com