

# Kapitel 2

## Grundlagen zur Theorie der Diffusion

Bei der quantitativen Beschreibung von Diffusionsphänomenen kann man zwei verschiedene Herangehensweisen unterscheiden, eine mehr phänomenologische, makroskopische und eine mehr theoretische, mikroskopische. Beide sollen hier kurz vorgestellt werden, zunächst die historisch ältere, gut verstandene phänomenologische, dann — etwas ausführlicher, da von größerem Interesse im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit — die mikroskopische Theorie, die aktuell noch Gegenstand intensiver Forschung ist. Abschließend wird kurz auf die Beziehung zwischen beiden eingegangen.

### 2.1 Phänomenologische Theorie

In der makroskopischen Herangehensweise betrachtet man die Teilchendichte  $\rho$ , etwa die Dichte eines gelösten Stoffes in einem Lösungsmittel oder die Dichte von Adsorbatteilchen auf einer Oberfläche, gemittelt über einen makroskopischen Raumbereich, sowie die Diffusionsstromdichte  $\vec{J}$ , also etwa die Zahl der Teilchen, die sich pro Zeiteinheit in einer Richtung über ein Flächen- bzw. (in 2 Dimensionen) Längenelement einer gedachten Referenzebene bzw. -linie bewegen. Zwischen diesen beiden Größen besteht folgender, von A. FICK 1855 empirisch gefundener [1] und nach ihm *FICKsches Gesetz* genannter Zusammenhang:

$$\vec{J} = -D\nabla_{\vec{r}}\rho; \tag{2.1}$$

$\vec{J}$  ist also proportional zum Gradienten der Teilchendichte, und der Proportionalitätsfaktor ist der *chemische Diffusionskoeffizient*  $D$ <sup>1</sup>. Kombiniert man diesen Zusammenhang mit der Kontinuitäts-

---

<sup>1</sup>Diese Gleichung nimmt Isotropie von  $D$  an; im allgemeinen Fall ist der chemische Diffusionskoeffizient ein Tensor zweiter Stufe, und Gleichung 2.1 schreibt sich  $\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \rho}{\partial x} \\ \frac{\partial \rho}{\partial y} \end{pmatrix}$ .

gleichung

$$\nabla_{\vec{r}} \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (2.2)$$

so erhält man das sogenannte *zweite FICKsche Gesetz*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla_{\vec{r}} D \nabla_{\vec{r}} \rho, \quad (2.3)$$

das, falls  $D$  unabhängig ist von  $\vec{r}$ , d.h. insbesondere falls  $D$  keine Funktion der Dichte  $\rho$  ist, vereinfacht werden kann zu

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho. \quad (2.4)$$

Messen kann man den chemischen Diffusionskoeffizienten  $D$  z.B. dadurch, daß man gezielt ein Konzentrationsprofil  $\rho_0$  erzeugt (am besten ein Stufenprofil), dessen zeitliche Entwicklung man verfolgt und mit der Lösung von (2.3) vergleicht. Die Erzeugung eines solchen Anfangsprofils auf einer Oberfläche kann z.B. geschehen durch Abschattung eines Bereiches der Probe bei der Adsorption [17] oder Laser-induzierte Desorption (LID), wobei zunächst eine homogene Adsorbatschicht erzeugt wird, die mit einem gut fokussierten Laserpuls von hoher Energiedichte beschossen wird; im — mehr oder weniger scharf begrenzten — Fokusbereich des Laserpulses werden die Adsorbatteilchen desorbiert, es entsteht ein adsorbatfreier Bereich, in den die Adsorbatteilchen aus der Umgebung hineindiffundieren. Dieses Auffüllen kann mit verschiedenen Techniken, z.B. mit AES, beobachtet werden; für einen Überblick über aktuelle Methoden siehe [12].

Auf mikroskopischer Skala ergibt sich die Möglichkeit der Messung von  $D$  aus der ONSAGER-Hypothese, die besagt, daß auch mikroskopische Fluktuationen nach makroskopischen Transportgesetzen abklingen. Dieses Abklingen der Fluktuationen kann man entweder direkt messen, z.B. mittels Feldelektronenmikroskopie [18, 19, 20], oder indirekt über die Linienbreiten in Streuexperimenten, z.B. bei Heliumatomstreuung [21]. Die Teilchenzahlfluktuationen werden in Abschnitt 3.5.1 detailliert untersucht werden, dort wird auch die Theorie ausführlich dargelegt. Hier sei noch angemerkt, daß die Messung der Korrelation der Fluktuationen eine Gleichgewichtsmethode ist; im Unterschied zu den oben erwähnten Profilentwicklungsmethoden erfordert eine solche Messung keine spezielle Präparation eines Dichteprofiles. Im Gegenteil wäre ein Dichteprofil, d.h. eine Nichtgleichgewichtssituation, hinderlich, weil es zu einem zeitabhängigen Mittelwert führen würde, der experimentell schwer von den Fluktuationen zu trennen wäre.

## 2.2 Mikroskopische Theorie

Die exakte Beschreibung der Bewegung von Adsorbateilchen auf einem Substrat auf mikroskopischer Ebene ist ein Vielteilchenproblem, in das neben der Beschreibung des Substrates und des Adsorbates allein noch die Wechselwirkung des Adsorbates mit dem Substrat und die Wechselwirkung der Adsorbateilchen untereinander eingeht. Diese gegenseitige Wechselwirkung der Adsorbateilchen wird bei Versuchen der mikroskopischen Erklärung der diffusiven Bewegung der Adsorbate selten betrachtet; die meisten Arbeiten behandeln die Wechselwirkung der Adsorbate mit dem Substrat in verschiedener Komplexität. Die einfachste mikroskopische Beschreibung der Bewegung eines Adsorbateilchens erhält man, wenn man annimmt, daß sich das Teilchen in einem Potential  $U(\vec{x})$  mit der Periodizität des Substrates bewegt, wobei die Bewegung hervorgerufen wird durch zufällige, unkorrelierte Stöße der Substratatome; diese Stöße sollen auf einer Zeitskala geschehen, die kurz ist gegen die Zeitskala der Bewegung des Teilchens selbst. Dann kann man für die Bewegung des Teilchens eine (klassische) LANGEVIN-Gleichung (vgl. z.B. [22, 23]) annehmen:

$$m\ddot{\vec{x}} + \gamma\dot{\vec{x}} + U(\vec{x}) = F(t), \quad (2.5)$$

wobei  $\vec{x}$  den Ort des Adsorbateilchens bezeichne,  $m$  sei seine Masse,  $\gamma$  sei ein „Reibungskoeffizient“ und  $F(t)$  schließlich die fluktuierende Kraft auf das Teilchen. Unter der Bedingung des thermischen Gleichgewichtes des Teilchens mit dem Substrat gilt ein Fluktuations–Dissipations–Theorem

$$\langle F(t)F(t + \tau) \rangle = 2\gamma k_B T \delta(\tau), \quad (2.6)$$

d.h. das mittlere Schwankungsquadrat der Fluktuationen ist proportional zur Reibung und zur Temperatur;  $\delta(\tau)$  ist darin die DIRAC'sche Deltafunktion. Die Trajektorie eines Teilchens nach Gleichung (2.6) läßt sich in guter Näherung als BROWNSche Bewegung beschreiben: Das Teilchen hüpfte zwischen den Minima des Potentials hin und her, wobei die Bewegung völlig unkorreliert ist, d.h. das Teilchen hat nach jedem Sprung sofort „vergessen“, wo es herkam.

Dieses Modell enthält einige fragwürdige Vereinfachungen. Für die Anregung des Adsorbates bzw. die Dissipation seiner Energie sind in erster Linie Phononen verantwortlich, elektronische Anregungen wie Exzitonen oder Plasmonen tragen wahrscheinlich nur bei physisorbierten oder schwach chemisorbierten Adsorbaten signifikant dazu bei [21]. Die elektronischen Anregungen laufen in Metallen typischerweise im Femtosekunden-Bereich ab; die Anregung von Phononen ist dagegen einige Größenordnungen langsamer, und es ist fraglich, ob die Wechselwirkung mit einem Phonon tatsächlich deutlich schneller ist als die Bewegung des Teilchens selbst. Darüberhinaus ist

die Annahme einer konstanten und instantanen Reibung sicherlich eine sehr grobe Näherung; es ist vorstellbar, daß die Wechselwirkung mit dem Substrat auf einem hochkoordinierten Platz deutlich stärker und damit dort die Dissipation deutlich größer ist als auf einem weniger hoch koordinierten Übergangsort. Dem wird im Formalismus der *verallgemeinerten LANGEVIN-Gleichung*<sup>2</sup> dadurch Rechnung getragen, daß man für den Dissipationsterm ein Integral über eine gewisse Zeit (von der Größenordnung der Zeitdauer der beteiligten Prozesse) und eine ortsabhängige Reibung ansetzt:  $\int_{t-\tau}^t \gamma(\vec{x}) \dot{\vec{x}} d\tau$ . Auch die Annahme einer unkorrelierten stochastischen Kraft wird fraglich, wenn als Ursache Stöße mit Substratphononen angenommen werden. Dies kann jedoch durch Annahme einer geeigneten Fokker-Planck-Gleichung verbessert werden [10, 24].

Alternativ gibt es Ansätze, die auf das gesamte Vielteilchenproblem zurückgehen, etwa Molekulardynamik-Simulationen [25, 21]. Für die Bewegung von hinreichend schweren Adsorbaten, also schwerer als etwa Lithium oder Beryllium, in einem Substratpotential mit einer Korrugation, die groß gegen  $k_B T$  ist, erhält man jedoch auch nach diesen komplexeren Modellen in guter Näherung eine BROWNSche Bewegung; die Korrelation der Bewegung klingt innerhalb weniger Pikosekunden ab [25]. Wenn nun die mittlere Aufenthaltsdauer eines Teilchens auf einem Gitterplatz groß ist gegen diese Korrelationszeit (und für STM-Beobachtungen muß sie im Millisekunden-Bereich liegen), kann man die einzelnen Sprungereignisse als unabhängig betrachten. Die Aufenthaltsdauer  $\tau$  eines Teilchens auf einem Gitterplatz unterliegt dann einer Exponentialverteilung. Zusätzlich findet man auch in den komplexeren Modellen, daß die Sprungfrequenz  $\Gamma = 1/\langle\tau\rangle$ , wenn die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem Gleichgewichtsplatz und dem Sattelpunkt auf dem Sprungpfad groß ist gegen die thermische Energie  $k_B T$ , ein Arrhenius-Verhalten

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\frac{E^*}{k_B T}} \quad (2.7)$$

zeigt.  $\Gamma_0$  ist eine Schwingungsfrequenz, die man sich als die Frequenz vorstellen kann, mit der der Sprung versucht wird, und  $\exp(E^*/k_B T)$  ist einfach bei einer Boltzmann-Verteilung der Anteil der Teilchen mit einer Energie größer als  $E^*$ ; diese Teilchen schaffen bei einer Schwingung den Sprung über den Sattelpunkt; für eine detaillierte Diskussion dieses Modells sei an dieser Stelle auf das Kapitel 4 verwiesen. Unter Umständen kann die Aktivierungsenergie  $E^*$  von der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem Gleichgewichtsplatz und dem Sattelpunkt leicht abweichen [25], die Temperaturabhängigkeit (2.7) bleibt jedoch erhalten. Darüberhinaus kann es, abhängig von der Adsorbat-Substrat-Kopplung, vorkommen, daß ein Teilchen weiter als einen Gitterplatz hüpf, d.h. daß es seine Energie nicht gleich im nächsten Minimum abgeben kann; es kommt zu so-

<sup>2</sup>engl. generalized langevin equation, GLE

genannten „langen Sprüngen“. Die Sprungweiten unterliegen dabei ebenfalls einer Exponentialverteilung [25, 12]. Das Temperaturverhalten der mittleren Sprungweite ist jedoch ebenso wie der Mechanismus, der zu langen Sprüngen führt, noch nicht vollständig verstanden. Nach einer Molekuldynamik–Simulation für CO/Ni(111) nimmt überraschenderweise die mittlere Sprungweite mit der Temperatur ab, was durch bessere Dissipation bei höheren Temperaturen durch Streuung an Substratphononen erklärt werden konnte. Experimentell wurde im Gegensatz dazu für Pt/Pt(110) gefunden, daß der Anteil langer Sprünge und damit die mittlere Sprungweite mit der Temperatur ansteigt [9]; allerdings wurde in diesem Fall jüngst ein anderer Mechanismus für die Bewegung der Teilchen vorgeschlagen [11]; siehe dazu auch Fußnote 12 auf S. 37.

Wie kann diese stochastische Bewegung der Teilchen nun mit dem makroskopischen Phänomen der Diffusion verknüpft werden? Für ein Ensemble von Teilchen, die sich wie oben diskutiert bewegen und nicht miteinander wechselwirken, kann man eine makroskopische Mittelung vornehmen, indem man von einzelnen Teilchen zur Teilchendichte übergeht. Sei  $\rho(\vec{x})d\vec{x}$  die Zahl der Teilchen in einem Volumen– respektive (in 2D) Flächenelement  $d\vec{x}$ . Dann gilt, falls die Teilchen eine BROWNSche Bewegung ausführen,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\langle \vec{X} \rangle}{\tau} \nabla \rho + \frac{\langle \vec{X}^2 \rangle}{m\tau} \nabla^2 \rho; \quad (2.8)$$

$\langle \vec{X} \rangle$  ist dabei das Ensemblemittel der Teilchenpositionen,  $\langle \vec{X}^2 \rangle$  das entsprechende zweite Moment und  $m$  eine von der Dimensionalität des Problems abhängige Konstante. Im Fall  $\langle \vec{X} \rangle = 0$  (d.h. Bewegung ohne äußeres Feld, also ohne Drift) erhält man daraus in zwei Dimensionen  $m = 4$  die Diffusionsgleichung (2.4) mit

$$D^* = \frac{\langle \vec{X}^2 \rangle}{4\tau}; \quad (2.9)$$

dies ist die sogenannte EINSTEIN–Gleichung, abgeleitet von A. EINSTEIN [2] 1905, die die *mikroskopische* Bewegung der Teilchen (das zweite Moment der Entfernungsverteilung) mit der *makroskopischen* Bewegung (der chemischen Diffusion) verknüpft. Wesentlich daran ist, daß das *zweite* Moment der Entfernung mit der *ersten* Potenz der Zeit wächst; am Rande sei angemerkt, daß es unter bestimmten Bedingungen, etwa in turbulenter Strömung, dazu kommen kann, daß die Teilchen keine BROWNSche Bewegung ausführen, sondern einen sogenannten LÉVY–Flug; das zweite Moment der Entfernung kann dann unter Umständen mit einer höheren Potenz der Zeit wachsen (sog. „Superdiffusion“) [26]. Für den hier behandelten Fall der Diffusion von Adsorbaten auf Oberflächen ist ein solches Verhalten jedoch nicht bekannt.

Eine wesentliche Voraussetzung der EINSTEIN–Gleichung ist, daß die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Diese Voraussetzung ist jedoch sehr unrealistisch; jedes adsorbierte Teil-

chen blockiert mindestens seinen eigenen Platz für alle anderen Teilchen (z.B. durch Pauli-Repulsion), und allein dies macht eine Verknüpfung des mikroskopischen sogenannten Tracer-Diffusionskoeffizienten  $D^*$  (dieser ist durch (2.9) definiert) mit dem makroskopischen chemischen Diffusionskoeffizienten  $D$  nichttrivial. Wenn diese Platzblockierung die einzige Wechselwirkung ist — man spricht dann von der sogenannten LANGMUIR-Schicht —, kann für die beiden Diffusionskoeffizienten die sogenannte DARKEN-Gleichung

$$D = D^* \left( \frac{\partial(\mu/kT)}{\partial \ln \Theta} \right)_T \quad (2.10)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu$  abgeleitet werden; darin äußert sich insbesondere, daß der chemische Diffusionskoeffizient von der Bedeckung abhängt. Für eine tiefere Diskussion und Erweiterung dieses Zusammenhanges siehe [27].

Man kann beide Diffusionskoeffizienten als Funktionen der Teilchenkoordinaten darstellen; dies ist interessant im Hinblick auf die STM-Experimente, da es die Möglichkeit in sich birgt, mit der Kenntnis der Trajektorien der Teilchen beide Diffusionskoeffizienten zu berechnen und zu vergleichen. Man findet [12]

$$D^* = \frac{1}{4Nt} \sum_{i=1}^N \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (2.11)$$

das ist praktisch die EINSTEIN-Gleichung, und

$$D = \frac{N}{4\langle(\delta N)^2\rangle t} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)) \right|^2 \right\rangle, \quad (2.12)$$

dies ist eine Variante der sog. GREEN-KUBO-Formel;  $\langle(\delta N)^2\rangle$  ist dabei das mittlere Schwankungsquadrat der Teilchenzahl im betrachteten Gebiet. Während man also für  $D^*$  das Mittel der quadratischen Verschiebungen der einzelnen Trajektorien nehmen muß, ist für den chemischen Diffusionskoeffizienten die mittlere Verschiebung des Schwerpunktes eines Ensembles von  $N$  Teilchen zu bilden. In Abschnitt 3.6 werden diese Gleichungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten weiter diskutiert werden.