

Anhang A

Zur Beschreibung der stochastischen Bewegung von Adsorbatteilchen im Formalismus der Master–Gleichungen

A.1 Die Weitenverteilungsfunktion für einen „Random Walk“ auf einem hexagonalen Gitter

Sei $w_n(i, j)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen in einem Random Walk auf einem hexagonalen Gitter, ausgehend vom Ursprung $(0, 0)$, in n Sprüngen den Punkt (i, j) erreicht. Dann gilt als Konsistenzbedingung

$$\sum_{i,j} w_n(i, j) = 1; \quad (\text{A.1})$$

die Summe läuft dabei über das gesamte Gitter. Für w_n gilt dann die Rekursionsformel (3.6)

$$w_n(i, j) = \sum_{(i', j') = \text{NN}(i, j)} \frac{1}{6} w_{n-1}(i', j'), \quad (\text{A.2})$$

wobei $\text{NN}(i, j)$ die nächsten Nachbarn des Gitterpunktes (i, j) bezeichnet, dies sind in der Notation von Abb. 3.14 die Punkte $(i - 1, j)$, $(i + 1, j)$, $(i, j - 1)$, $(i, j + 1)$, $(i - 1, j + 1)$ und $(i + 1, j - 1)$. Bezeichne nun d die Entfernung eines Gitterpunktes vom Ursprung, sei also $d^2 = i^2 + ij + j^2$, so gilt

$$\langle d^2 \rangle_n = \sum_{i,j} (i^2 + ij + j^2) w_n(i, j) = n. \quad (\text{A.3})$$

Der Beweis dafür kann per Induktion geführt werden. Für $n = 0$ ist die Beziehung (A.3) offensichtlich, da $w_0(i, j) = \delta(i)\delta(j)$. Gelte nun (A.3) bis zu einem gewissen n . Dann gilt weiter

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} (i^2 + ij + j^2) w_{n+1}(i, j) &= \sum_{i,j} (i^2 + ij + j^2) \frac{1}{6} \sum_{(i', j') = \text{NN}(i, j)} w_n(i', j') \\ &= \frac{1}{6} \sum_{i,j} \sum_{(i', j') = \text{NN}(i, j)} (i'^2 + i'j' + j'^2) w_n(i, j). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Nun ist

$$\begin{aligned}
 \sum_{(i',j')=NN(i,j)} (i'^2 + i'j' + j'^2) &= ((i-1)^2 + (i-1)j + j^2) + ((i+1)^2 + (i+1)j + j^2) + \\
 &\quad (i^2 + i(j-1) + (j-1)^2) + (i^2 + i(j+1) + (j+1)^2) + \\
 &\quad ((i-1)^2 + (i-1)(j+1) + (j+1)^2) + \\
 &\quad ((i+1)^2 + (i+1)(j-1) + (j-1)^2) \\
 &= 6(i^2 + ij + j^2 + 1). \tag{A.5}
 \end{aligned}$$

Dies eingesetzt in (A.4) liefert

$$\begin{aligned}
 \sum_{i,j} (i^2 + ij + j^2)w_{n+1}(i,j) &= \sum_{i,j} (i^2 + ij + j^2 + 1)w_n(i,j) \\
 &= \underbrace{\sum_{i,j} (i^2 + ij + j^2)w_n(i,j)}_{\langle d \rangle_n} + \sum_{i,j} w_n(i,j) \\
 &= n + 1 \tag{A.6}
 \end{aligned}$$

nach Induktionsvoraussetzung und Konsistenzbedingung. Damit ist der Beweis für (A.3) erbracht. Die mittlere zurückgelegte Entfernung $\sqrt{\langle d \rangle_n}$ ist also gleich der Wurzel der Zahl der Sprünge.

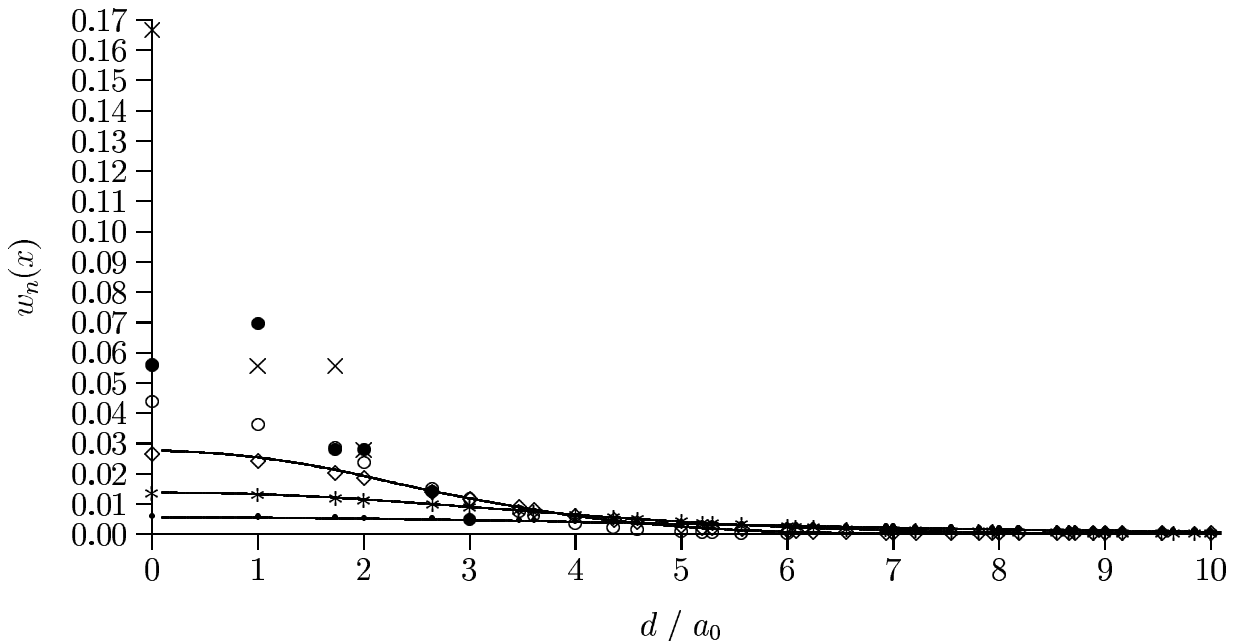


Abbildung A.1: $w_n(i, j)$ für einen Platz mit der Entfernung d für $n = 2$ (x), $n = 3$ (•), $n = 6$ (◦), $n = 10$ (◊), $n = 20$ (*) und $n = 50$ (·)

Für das Folgende sei o.B.d.A. die Gitterkonstante $a_0 = 1$ gesetzt. Die Funktion $w_n(i, j)$ ist in Abb. A.1 für einige n grafisch dargestellt, und zwar als Funktion der Entfernung des Punktes (i, j)

vom Ursprung. Mit Ausnahme von $n = 1$ und $n = 3$ ist für alle n der Ursprung der wahrscheinlichste Einzelpunkt; dies ist auch für einen entsprechenden Random Walk im eindimensionalen und auf anderen zweidimensionalen Gittern bekannt. Zu beachten ist jetzt allerdings noch die Tatsache, daß es für die einzelnen Entfernungen verschieden viele Punkte gibt, die diese Entfernung haben. Diese „Entartung“ der Entfernungen ist in Abb. A.2(a) dargestellt. Summiert man diese Entartungen jeweils über ein Intervall der Länge 1, fragt man also, wieviele Punkte eines hexagonalen Gitters zwischen den Kreisen mit den Radien r und $r + 1$ liegen, so erhält man Abb. A.2(b). Dafür kann man einen asymptotischen analytischen Ausdruck angeben: Die Fläche dieses Kreisringes ist $\pi(r + 1)^2 - \pi r^2 = 2\pi r + \pi$, die Fläche der primitiven Einheitszelle des hexagonalen Gitters ist $\sqrt{3}/2$, damit passen in den Kreisring $4\pi/\sqrt{3}r + 2\pi/\sqrt{3}$ Einheitszellen; diese Funktion ist in Abb. A.2(b) mit dargestellt.

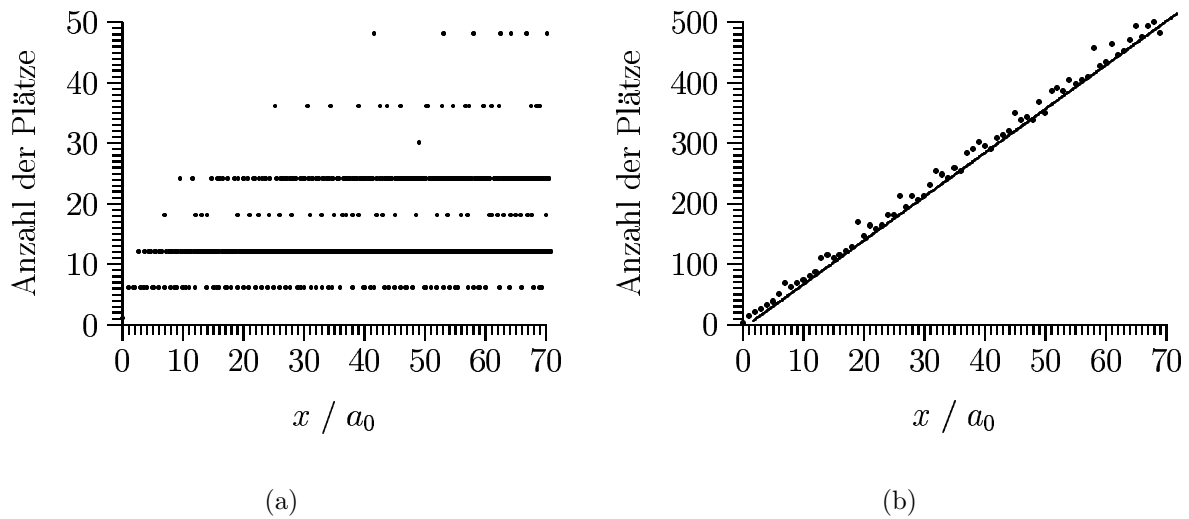


Abbildung A.2: Zahl der Gitterplätze mit gleicher Entfernung A.2(a) und Zahl der Gitterplätze im Intervall $[x, x + 1)$ für ganzzahlige x A.2(b)

Um die asymptotische Verhalten von $w_n(\vec{x})$ für große n und $|\vec{x}|$ zu bestimmen, kann man (A.2) umformen zu

$$w_n(i, j) - w_{n-1}(i, j) = \sum_{(i', j') = \text{NN}(i, j)} \frac{1}{6} (w_{n-1}(i', j') - w_{n-1}(i, j)), \quad (\text{A.7})$$

was sich nach dem Mittelwertsatz der Differentialrechnung approximieren läßt durch

$$\frac{\partial}{\partial u} \tilde{w}_u(\vec{x}) = \frac{1}{4} \Delta_{\vec{x}} \tilde{w}_u(\vec{x}), \quad (\text{A.8})$$

worin $\tilde{w}_u(\vec{x})$ eine gewisse kontinuierliche differenzierbare Funktion darstellt; im Sinne der numerischen Behandlung partieller Differentialgleichungen stellt (A.2) eine *Diskretisierung* von (A.8)

dar. Letztere Gleichung ist eine Diffusionsgleichung mit der Lösung (vgl. (3.25))

$$\tilde{w}_u(\vec{x}) = \frac{c}{u} e^{-\frac{|\vec{x}|^2}{u}}; \quad (\text{A.9})$$

c ist dabei eine Normierungskonstante. Für große n und $|\vec{x}|$ gilt also

$$w_n(\vec{x}) \approx \frac{c}{n} e^{-\frac{|\vec{x}|^2}{n}}. \quad (\text{A.10})$$

Die Normierungsbedingung in 2 Dimensionen mit der oben ermittelten Anzahl von Gitterplätzen in einem Kreisring lauten

$$\int_0^\infty \frac{c}{n} e^{-\frac{x^2}{n}} \frac{4\pi}{\sqrt{3}} x dx = 1, \quad (\text{A.11})$$

woraus $c = \sqrt{3}/(2\pi)$ folgt. Somit lautet die asymptotische Form der Verteilung

$$w_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{3}}{2\pi n} e^{-\frac{x^2}{n}}. \quad (\text{A.12})$$

Diese Verteilung ist für $n = 10, 20$ und 50 in Abb. A.1 mit dargestellt. Für das zweite Moment $\langle x^2 \rangle$ dieser asymptotischen Verteilung findet man

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{3}}{2\pi n} e^{-\frac{x^2}{n}} \frac{4\pi}{\sqrt{3}} x^3 dx = n \quad (\text{A.13})$$

wie es sein muß.

Mit der Kenntnis der Entartungen der verschiedenen Entfernungen kann jetzt auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w_n(d)$ dafür, ein Teilchen auf *irgendeinem* Platz mit der Entfernung d vom Ursprung zu treffen, ermittelt werden. Diese ist in Abb. A.3 dargestellt.

Schließlich kann man mit Kenntnis des 2. Momentes der Verteilung w_n noch das 2. Moment der Sprungweitenverteilung 3.8 ausrechnen:

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}^2 \rangle_{p_{t_0}} &= \sum_{\vec{x}=(i,j)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\Gamma t_0)^n}{n!} e^{-\Gamma t_0} \vec{x}^2 w_n(\vec{x}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\Gamma t_0)^n}{n!} e^{-\Gamma t_0} n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \Gamma t_0 \frac{(\Gamma t_0)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\Gamma t_0} \\ &= e^{-\Gamma t_0} \Gamma t_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\Gamma t_0)^n}{n!} \\ &= \Gamma t_0, \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

in Übereinstimmung mit der Einstein-Gleichung; das 2. Moment nimmt linear mit der Zeit zu.

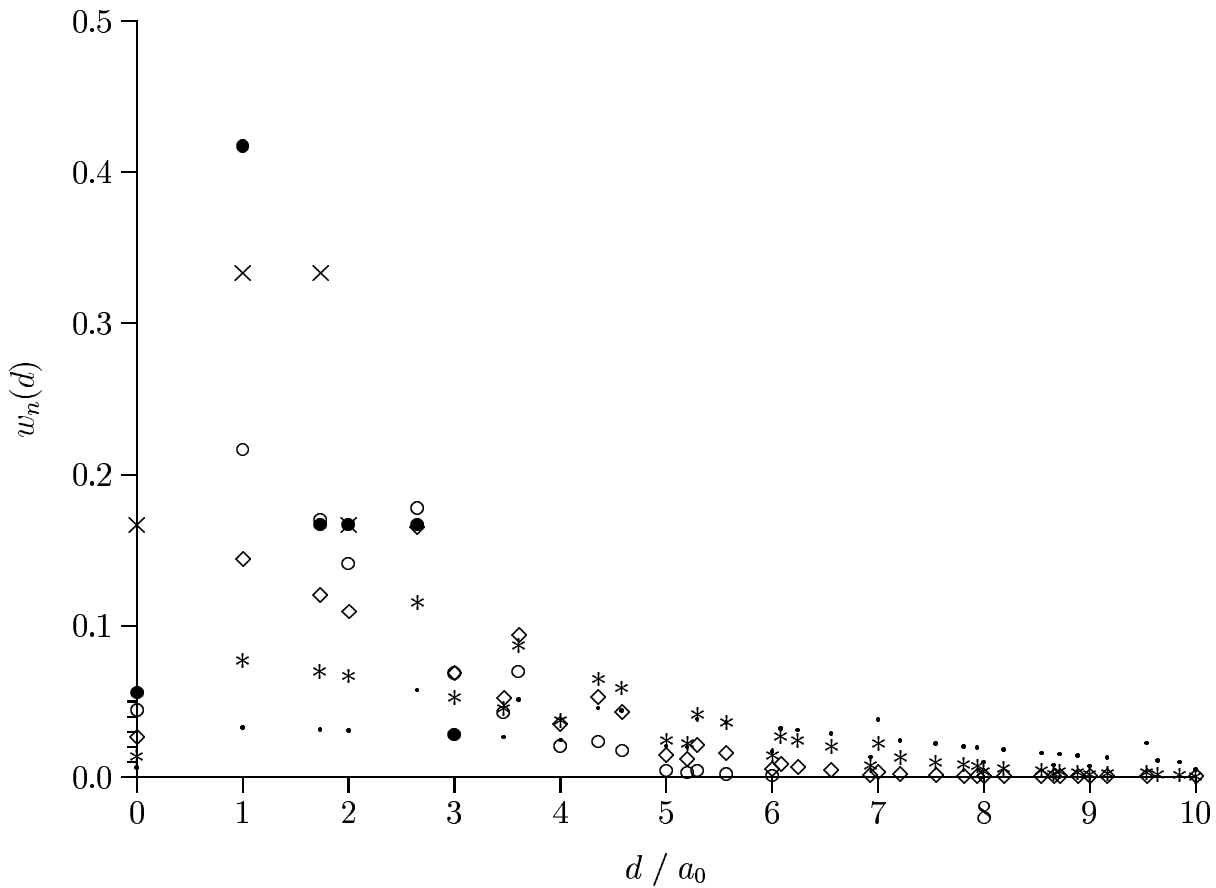


Abbildung A.3: Weitenverteilung $w_n(d)$ für $n = 2$ (×), $n = 3$ (●), $n = 6$ (○), $n = 10$ (◇), $n = 20$ (*) und $n = 50$ (·).

A.2 Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Fall des isolierten Teilchens bei Annahme von Einzelsprüngen

Gesucht ist die Lösung von (3.11). Dazu soll die Methode der erzeugenden Funktion benutzt werden; dieser Abschnitt folgt im Wesentlichen der Darstellung in [66].

Die erzeugende Funktion der Verteilung $p_{ij}(t)$ ist

$$G(x, y, t) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} x^i y^j p_{ij}(t). \quad (\text{A.15})$$

Nun gilt für $p_{ij}(t)$, wenn wir die Indizierung nach 3.14 verwenden,

$$\frac{\partial}{\partial t} p_{ij}(t) = \gamma_0 (p_{i-1,j}(t) + p_{i+1,j}(t) + p_{i,j-1}(t) + p_{i,j+1}(t) + p_{i-1,j+1}(t) + p_{i+1,j-1}(t)) - 6\gamma_0 p_{ij}(t). \quad (\text{A.16})$$

Damit gilt für die erzeugende Funktion

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, y, t) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} x^i y^j \frac{\partial}{\partial t} p_{ij}(t)$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} x^i y^j \gamma_0 (p_{i-1,j}(t) + p_{i+1,j}(t) + p_{i,j-1}(t) + p_{i,j+1}(t) + p_{i-1,j+1}(t) + \\
 &\quad + p_{i+1,j-1}(t) - 6p_{ij}(t)) \tag{A.17} \\
 &= \gamma_0 \left(x + \frac{1}{x} + y + \frac{1}{y} + \frac{x}{y} + \frac{y}{x} - 6 \right) G(x, y, t),
 \end{aligned}$$

wenn man die Klammer in der zweiten Zeile auftrennt, die Summe für jeden Term einzeln berechnet und dabei eine Indexverschiebung vornimmt. Die Lösung dieser Gleichung mit der Anfangsbedingung, daß $p_{00}(0) = 1$ und $p_{ij}(0) = 0$ für alle anderen (i, j) , d.h. daß das Teilchen zur Zeit 0 auf dem Platz $(0, 0)$ lokalisiert ist, lautet

$$G(x, y, t) = e^{-6\gamma_0 t} e^{\gamma_0 t(x + \frac{1}{x})} e^{\gamma_0 t(y + \frac{1}{y})} e^{\gamma_0 t(\frac{x}{y} + \frac{y}{x})}. \tag{A.18}$$

Unter Benutzung der sog. Schlömilch-Reihe[73]

$$\exp \left[\frac{\tau}{2} \left(z + \frac{1}{z} \right) \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} z^n I_n(\tau), \tag{A.19}$$

wobei $I_n(\tau)$ die modifizierte Besselfunktion erster Art von der Ordnung n ist, kann (A.18) umgeformt werden zu

$$\begin{aligned}
 G(x, y, t) &= e^{-6\gamma_0 t} \sum_{i,j,k} x^i I_i(2\gamma_0 t) y^j I_j(2\gamma_0 t) \left(\frac{x}{y} \right)^k I_k(2\gamma_0 t) \\
 &= \sum_{i,j,k} x^{i+k} y^{j-k} I_i(2\gamma_0 t) I_j(2\gamma_0 t) I_k(2\gamma_0 t) \\
 &= \sum_{m,n,k} x^m y^n I_{m-k}(2\gamma_0 t) I_{n+k}(2\gamma_0 t) I_k(2\gamma_0 t). \tag{A.20}
 \end{aligned}$$

Ein Vergleich mit der Definition der erzeugenden Funktion liefert dann schließlich das Ergebnis

$$p_{ij}(t) = e^{-6\gamma_0 t} \sum_{k=-\infty}^{\infty} I_{i-k}(2\gamma_0 t) I_{j+k}(2\gamma_0 t) I_k(2\gamma_0 t). \tag{A.21}$$

A.3 Die Master-Gleichung für die Bewegung zweier nicht wechselwirkender Teilchen

Es soll gezeigt werden, daß ein Verbundprozeß aus zwei Einteilchen-Prozessen, deren Wahrscheinlichkeitsverteilungen jeweils eine Master-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i^{(1)}(\vec{x}_i) = \sum_{\vec{x}'_i = \text{NN}(\vec{x}_i)} \gamma(\vec{x}_i | \vec{x}'_i) p_i^{(1)}(\vec{x}'_i) - p_i^{(1)}(\vec{x}_i) \sum_{\vec{x}'_i = \text{NN}(\vec{x}_i)} \gamma(\vec{x}'_i | \vec{x}_i), \quad i = 1, 2 \tag{A.22}$$

erfüllen, wiederum ein Markov'scher Prozeß ist, dessen Wahrscheinlichkeitsverteilung also eine Master-Gleichung erfüllt. Dazu betrachten wir die Zeitableitung der Verbundwahrscheinlichkeit

$$\frac{\partial}{\partial t} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = p_1^{(1)}(\vec{x}_1) \frac{\partial}{\partial t} p_2^{(1)}(\vec{x}_2) + p_2^{(1)}(\vec{x}_2) \frac{\partial}{\partial t} p_1^{(1)}(\vec{x}_1)$$

$$\begin{aligned}
&= p_1^{(1)}(\vec{x}_1) \left(\sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)} \gamma(\vec{x}_2 | \vec{x}'_2) p_2^{(1)}(\vec{x}'_2) - p_2^{(1)}(\vec{x}_2) \sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)} \gamma(\vec{x}'_2 | \vec{x}_2) \right) + \\
&\quad + p_2^{(1)}(\vec{x}_2) \left(\sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} \gamma(\vec{x}_1 | \vec{x}'_1) p_1^{(1)}(\vec{x}'_1) - p_1^{(1)}(\vec{x}_1) \sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} \gamma(\vec{x}'_1 | \vec{x}_1) \right) \\
&= \sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)} \gamma(\vec{x}_2 | \vec{x}'_2) p_1^{(1)}(\vec{x}_1) p_2^{(1)}(\vec{x}'_2) + \sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} \gamma(\vec{x}_1 | \vec{x}'_1) p_1^{(1)}(\vec{x}'_1) p_2^{(1)}(\vec{x}_2) - \\
&\quad - p_1^{(1)}(\vec{x}_1) p_2^{(1)}(\vec{x}_2) \left(\sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} \gamma(\vec{x}'_1 | \vec{x}_1) + \sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)} \gamma(\vec{x}'_2 | \vec{x}_2) \right) \\
&= \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)}} \{ \gamma(\vec{x}_2 | \vec{x}'_2) \delta(\vec{x}'_1, \vec{x}_1) + \gamma(\vec{x}'_1 | \vec{x}_1) \delta(\vec{x}'_2, \vec{x}_2) \} p_1^{(1)}(\vec{x}'_1) p_2^{(1)}(\vec{x}'_2) - \\
&\quad - p_1^{(1)}(\vec{x}_1) p_2^{(1)}(\vec{x}_2) \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)}} \{ \gamma(\vec{x}'_2 | \vec{x}_2) \delta(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) + \gamma(\vec{x}_1 | \vec{x}'_1) \delta(\vec{x}_2, \vec{x}'_2) \} \\
&= \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)}} \gamma^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2 | \vec{x}_1, \vec{x}_2) p^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2) - \\
&\quad - p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_2)}} \gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 | \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) \tag{A.23}
\end{aligned}$$

mit

$$\gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 | \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = \gamma(\vec{x}_2 | \vec{x}'_2) \delta(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) + \gamma(\vec{x}_1 | \vec{x}'_1) \delta(\vec{x}_2, \vec{x}'_2). \tag{A.24}$$

A.4 Die Master-Gleichung für die Paar-Relativbewegung

Gesucht ist die Master-Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Paar-Relativbewegung

$$\tilde{p}(\vec{\Delta}) = \sum_{\vec{x}_1} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) = \sum_{\vec{x}_2} p^{(2)}(\vec{x}_2 + \vec{\Delta}, \vec{x}_1); \tag{A.25}$$

für die Definition der einzelnen Variablen s. Abschnitt 3.4.1. Die Zeitableitung dieser Gleichung lautet

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \tilde{p}(\vec{\Delta}) &= \sum_{\vec{x}_1} \frac{\partial}{\partial t} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) \\
&= \sum_{\vec{x}_1} \underbrace{\left(\sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} \sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})} \gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta} | \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) p^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2) \right)}_{\Sigma_1} -
\end{aligned}$$

$$- \underbrace{\sum_{\vec{x}_1} \left(p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) \sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} \sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})} \gamma^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2 | \vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) \right)}_{\Sigma_2}. \quad (\text{A.26})$$

Zunächst wird der zweite Teil, Σ_2 , behandelt. Einsetzen der Übergangsraten für den Verbundprozeß (3.17) liefert

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})}} \gamma^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2 | \vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) &= \sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} \sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})} \left\{ w(\vec{x}_1 - \vec{\Delta} - \vec{x}'_1, \vec{x}'_2 - \vec{x}'_1) \delta(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) + \right. \\ &\quad \left. + w(\vec{x}_1 - \vec{x}'_2, \vec{x}'_1 - \vec{x}'_2) \delta(\vec{x}_1 - \vec{\Delta}, \vec{x}'_2) \right\} \\ &= \underbrace{\sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})} w(-\vec{\Delta}, \vec{x}'_2 - \vec{x}_1)}_{\Sigma'_2} - \underbrace{\sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} w(\vec{\Delta}, \vec{x}'_1 - \vec{x}_1 + \vec{\Delta})}_{\Sigma''_2}. \end{aligned}$$

Substituiert man in Σ'_2 $\vec{x}'_2 = \vec{x}_1 - \vec{\Delta}'$, so läuft die Summe über $\vec{\Delta}' = \text{NN}(\vec{\Delta})$, und es gilt $\Sigma'_2 = \sum_{\vec{\Delta}' = \text{NN}(\vec{\Delta})} w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}')$; die Summe ist unabhängig von \vec{x}_1 . Analog wird in Σ''_2 $\vec{x}'_1 - \vec{x}_1 + \vec{\Delta}$ durch $\vec{\Delta}''$ substituiert; wenn \vec{x}'_1 die nächsten Nachbarn von \vec{x} durchläuft, variiert $\vec{\Delta}''$ entsprechend über die nächsten Nachbarn von $\vec{\Delta}$. Auch diese zweite Summe ist also unabhängig von \vec{x}_1 , und der gesamte Ausdruck Σ_2 kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \Sigma_2 &= \left(\sum_{\vec{x}_1} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) \right) \left\{ \sum_{\vec{\Delta}' = \text{NN}(\vec{\Delta})} w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}') + \sum_{\vec{\Delta}'' = \text{NN}(\vec{\Delta})} w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}'') \right\} \\ &= \sum_{\vec{x}_1} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) \sum_{\vec{\Delta}' = \text{NN}(\vec{\Delta})} \left(w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}') + w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') \right) \\ &= \tilde{p}(\vec{\Delta}) \sum_{\vec{\Delta}' = \text{NN}(\vec{\Delta})} \left(w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}') + w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') \right). \quad (\text{A.27}) \end{aligned}$$

Die Summe Σ_1 wird in ähnlicher Art und Weise behandelt. Zunächst werden wieder die inneren Summen unter Ausnutzung der δ -Funktionen in (3.17) aufgespalten:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})}} \gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta} | \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) p^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2) &= \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})}} \left\{ w(\vec{x}_1 - \vec{\Delta} - \vec{x}'_1, \vec{x}'_2 - \vec{x}'_1) \delta(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) + \right. \\ &\quad \left. w(\vec{x}_1 - \vec{x}'_2, \vec{x}'_1 - \vec{x}'_2) \delta(\vec{x}_1 - \vec{\Delta}, \vec{x}'_2) \right\} p^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2) \\ &= \underbrace{\sum_{\vec{x}'_2 = \text{NN}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta})} w(-\vec{\Delta}, \vec{x}'_2 - \vec{x}'_1) p^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2)}_{\Sigma'_1} + \\ &\quad + \underbrace{\sum_{\vec{x}'_1 = \text{NN}(\vec{x}_1)} w(\vec{\Delta}, \vec{x}'_1 - \vec{x}_1 + \vec{\Delta}) p^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta})}_{\Sigma''_1}. \end{aligned}$$

Für Σ'_1 wird wieder $\vec{x}'_2 = \vec{x}_1 - \vec{\Delta}'$ substituiert; wenn \vec{x}'_2 über die nächsten Nachbarn von $\vec{x}_1 - \vec{\Delta}$ läuft, muß $\vec{\Delta}'$ über die von $\vec{\Delta}$ laufen. Somit ist $\Sigma'_1 = \sum_{\vec{\Delta}'=\text{NN}(\vec{\Delta})} w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}') p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}')$. Genauso ersetzen wir in Σ''_1 den Ausdruck $\vec{x}'_1 - \vec{x}_1 + \vec{\Delta}$ durch $\vec{\Delta}'$, damit wird $\vec{x}'_1 = \vec{x}'_1 - \vec{\Delta}' + \vec{\Delta}$. $\vec{\Delta}'$ läuft dann über die nächsten Nachbarn von $\vec{\Delta}$, und es folgt $\Sigma''_1 = \sum_{\vec{\Delta}'=\text{NN}(\vec{\Delta})} w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') p^{(2)}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta} + \vec{\Delta}', \vec{x}_1 - \vec{\Delta})$. Unter Berücksichtigung der Summation über \vec{x}_1 kann man, wenn man diese mit der Summation über $\vec{\Delta}'$ vertauscht, die gesamte Summe Σ_1 als

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= \sum_{\vec{\Delta}'=\text{NN}(\vec{\Delta})} \left(w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') \underbrace{\sum_{\vec{x}_1} p^{(2)}(\vec{x}_1 - \vec{\Delta} + \vec{\Delta}', \vec{x}_1 - \vec{\Delta})}_{\sum_{\vec{x}'_1} p^{(2)}(\vec{x}'_1 + \vec{\Delta}', \vec{x}'_1) = \tilde{p}(\vec{\Delta}')} + w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}') \underbrace{\sum_{\vec{x}_1} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}')}_{= \tilde{p}(\vec{\Delta}')} \right) \\ &= \sum_{\vec{\Delta}'=\text{NN}(\vec{\Delta})} (w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') + w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}')) \tilde{p}(\vec{\Delta}') \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

schreiben. Einsetzen von (A.28) und (A.27) in (A.26) liefert, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\tilde{p}(\vec{\Delta}')$ wieder einer Master-Gleichung genügt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{p}(\vec{\Delta}) = \sum_{\vec{\Delta}'=\text{NN}(\vec{\Delta})} (w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') + w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}')) \tilde{p}(\vec{\Delta}') + \tilde{p}(\vec{\Delta}) \sum_{\vec{\Delta}'=\text{NN}(\vec{\Delta})} (w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}') + w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}')). \quad (\text{A.29})$$

Aus Gründen der Inversionssymmetrie muß nun $w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') = w(-\vec{\Delta}, -\vec{\Delta}')$ gelten, und das liefert schließlich das gesuchte Ergebnis (3.19).

A.5 Die mittlere Aufenthaltsdauer auf einem Adsorptionsplatz im Modell der Master-Gleichungen

Will man im Modell der Master-Gleichungen die mittlere Aufenthaltsdauer eines Teilchens auf einem Platz bestimmen, so muß man in der Master-Gleichung für die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung die Terme für die Sprünge *auf* diesen Platz weglassen, denn diese drücken ja den Zuwachs an Wahrscheinlichkeit aus, der daher kommt, das ein Teilchen von einem anderen Gitterplatz dorthin hüpf, und hier interessiert ja nur das Verhalten des Teilchens bis zum ersten Sprung. Die Master-Gleichung lautet also

$$\frac{\partial}{\partial t} p^*(t) = -p^*(t) \sum_i \gamma_i \quad (\text{A.30})$$

mit der normierten Lösung

$$p^*(t) = \Gamma^* e^{-\Gamma^* t}, \quad (\text{A.31})$$

worin $\Gamma^* = \sum_i \gamma_i$ die Summe aller Sprungraten von diesem Gitterplatz weg ist. Die mittlere Verweildauer auf diesem Platz ist dann

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} t \Gamma^* e^{-\Gamma^* t} dt = \frac{1}{\Gamma^*}. \quad (\text{A.32})$$

Die im Kapitel 3.3 angenommene Exponentialverteilung für die Lebensdauer eines Teilchens auf einem Gitterplatz ist also durch die Annahme zeitunabhängiger Sprungraten motiviert, was physikalisch plausibel ist, bis auf vielleicht eine gewisse Totzeit von einigen Adsorbatschwingungsperioden, d.h. bis auf wenige ps direkt nach dem Sprung, die möglicherweise zur Equilibrierung notwendig sind.

A.6 Die Sprungraten bei Sprüngen über einen Zwischenplatz

Gegeben sei ein System aus zwei Plätzen, die über einen Zwischenplatz verbunden sind (s. Abb. A.4). Dabei soll das Teilchen auf diesem Zwischenplatz nicht beobachtbar sein, es soll also sofort weiterspringen. Allerdings soll dieser Prozeß immer noch Markov'sch sein, die Richtung, in die das Teilchen weiterspringt, soll unabhängig sein von der Richtung, aus der es kommt; das Teilchen soll also im Zwischenplatz equilibrieren. Die Master-Gleichungen für dieses System lauten:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_1 = -\gamma_{1i} p_1 + \gamma_{i1} p_i \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i = -(\gamma_{i1} + \gamma_{i2}) p_i + \gamma_{1i} p_1 + \gamma_{2i} p_2 \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} p_2 = -\gamma_{2i} p_1 + \gamma_{i2} p_i. \quad (\text{A.35})$$

$$(\text{A.36})$$

Nun soll das Teilchen vom Zwischenplatz immer sofort weiterspringen, d.h. der Zuwachs der Wahrscheinlichkeit auf dem Zwischenplatz soll Null sein,

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i = 0. \quad (\text{A.37})$$

Damit muß für p_i gelten

$$(\gamma_{i1} + \gamma_{i2}) p_i = \gamma_{1i} p_1 + \gamma_{2i} p_2. \quad (\text{A.38})$$

Dies nach p_i aufgelöst und in die Master-Gleichungen für p_1 und p_2 eingesetzt und zusammengefaßt liefert schließlich

$$\frac{\partial}{\partial t} p_1 = -\frac{\gamma_{1i} \gamma_{i2}}{\gamma_{i1} + \gamma_{i2}} p_1 + \frac{\gamma_{2i} \gamma_{i1}}{\gamma_{i1} + \gamma_{i2}} p_2 \quad (\text{A.39})$$

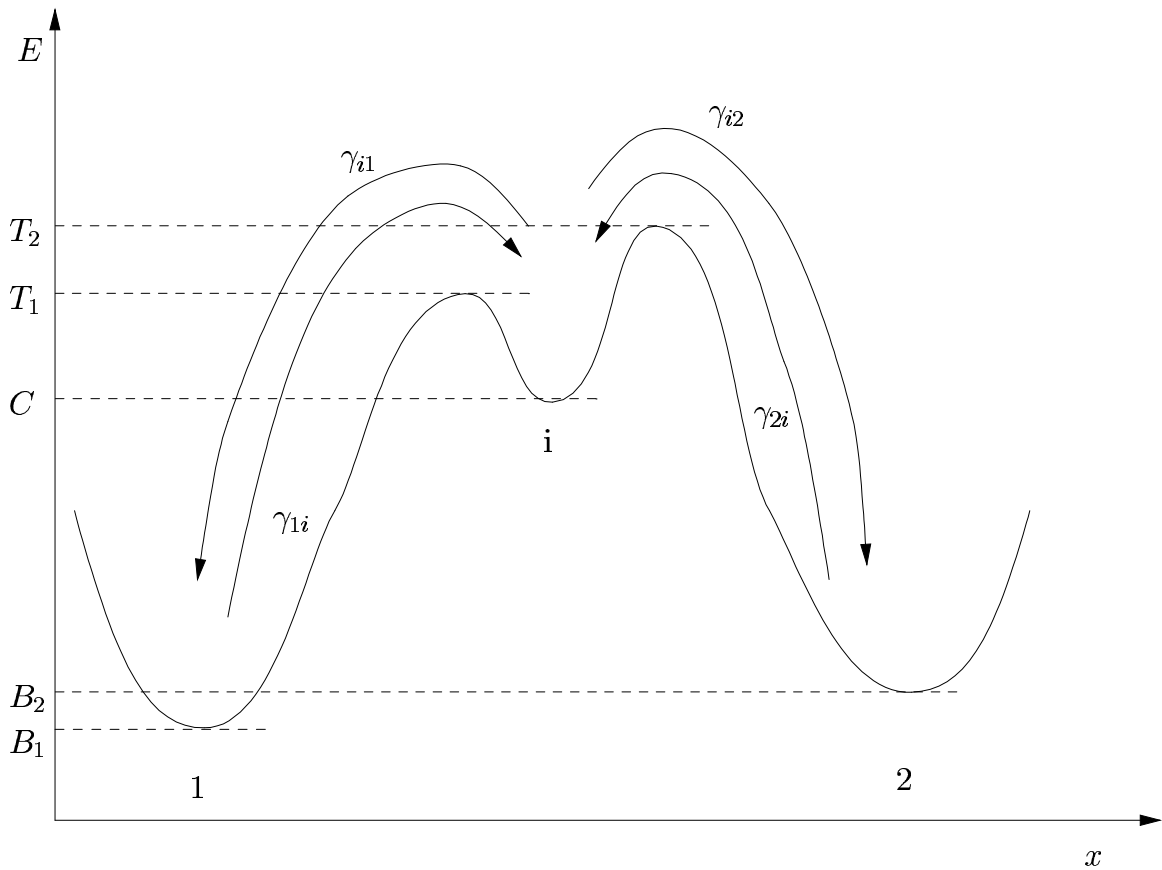


Abbildung A.4: Schema eines Potentials für Sprünge über einen Zwischenplatz.

$$\frac{\partial}{\partial t} p_2 = -\frac{\gamma_{2i}\gamma_{i1}}{\gamma_{i1} + \gamma_{i2}} p_2 + \frac{\gamma_{1i}\gamma_{i2}}{\gamma_{i1} + \gamma_{i2}} p_1. \quad (\text{A.40})$$

$$(\text{A.41})$$

Dieses Ergebnis ist auch plausibel; die Rate, mit der das Teilchen vom Platz 1 zum Platz 2 springt, ist gleich der Rate γ_{1i} , mit der es zum Zwischenplatz springt, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, vom Zwischenplatz zum Platz 2 zu springen, und diese ist $\gamma_{i2}/(\gamma_{i1} + \gamma_{i2})$.

Seien die Sprungraten mit den Energien der Potentialhyperfläche nun folgendermaßen verknüpft (s. Abb. A.4):

$$\gamma_{1i} = \gamma_0 e^{-\frac{T_1 - B_1}{kT}} \quad (\text{A.42})$$

$$\gamma_{2i} = \gamma_0 e^{-\frac{T_2 - B_2}{kT}} \quad (\text{A.43})$$

$$\gamma_{i1} = \gamma_c e^{-\frac{T_1 - C}{kT}} \quad (\text{A.44})$$

$$\gamma_{i2} = \gamma_c e^{-\frac{T_2 - C}{kT}}. \quad (\text{A.45})$$

$$(\text{A.46})$$

Dabei wurden die Vorfaktoren für γ_{1i} und γ_{2i} gleich gesetzt, weil der Unterschied zwischen den Energiedifferenzen $T_1 - B_1$ und $T_2 - B_2$ klein sein soll. Das Verhältnis der effektiven Sprungraten vom Platz 1 zum Platz 2 und zurück ist nun nach (A.39) gleich $(\gamma_{1i}\gamma_{i2})/(\gamma_{2i}\gamma_{i1})$. Für den Logarithmus dieses Verhältnisses findet man dann durch Einsetzen der Sprungraten

$$\ln \frac{\gamma_{1i}\gamma_{i2}}{\gamma_{2i}\gamma_{i1}} = -\frac{1}{kT}(T_1 - B_1 + T_2 - C - (T_2 - B_2 + T_1 - C)) = -\frac{1}{kT}(B_2 - B_1), \quad (\text{A.47})$$

d.h. der Logarithmus des Verhältnisses der effektiven Sprungraten liefert auch bei einem Sprung über einen Zwischenplatz die Energiedifferenz zwischen den entsprechenden Gleichgewichtsplätzen. An dieser Argumentation ändert sich auch nichts, wenn man die Zwischenplätze in die dreifach koordinierten Lücken des hexagonalen Gitters einbaut, nur wird die Indizierung und Berechnung dann komplizierter und weniger transparent, weshalb sie hier nur für ein einfaches System aus zwei Plätzen vorgeführt wurde.

Im Unterschied allerdings zum System aus zwei Plätzen ist es bei einem System aus drei Plätzen, die über einen Zwischenplatz verbunden sind (s. Abb. A.4) im Prinzip möglich, die Sprungraten in den Zwischenplatz und die Wahrscheinlichkeiten für den Sprung aus dem Zwischenplatz einzeln auszurechnen. Wenn γ_j ($j = 1, 2, 3$) die Sprungrate aus dem Platz j in den Zwischenplatz und π_j die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen aus dem Zwischenplatz in den Platz j springt, bezeichnen, so gilt für die effektiven Sprungraten vom Platz j zum Platz k $\gamma_{j \rightarrow k} = \gamma_j \pi_k$ ($j, k = 1, 2, 3; j \neq k$). Wenn die effektiven Sprungraten gegeben sind, ist dies ein (nichtlineares) Gleichungssystem aus 6 Gleichungen mit 6 Unbekannten. Nun gilt z.B.

$$\left(\frac{\gamma_{1 \rightarrow 2}}{\gamma_{1 \rightarrow 3}} + \frac{\gamma_{2 \rightarrow 1}}{\gamma_{2 \rightarrow 3}} + 1 \right)^{-1} = \pi_3, \quad (\text{A.48})$$

und mit der Kenntnis von π_3 kann das gesamte System aufgelöst werden, d.h. man kann die 6 effektiven Sprungraten umrechnen in die Sprungraten in den Zwischenplatz und die Wahrscheinlichkeiten für die Sprünge heraus und könnte daraus sowohl die Energie des Zwischenplatzes als auch die Energien der Barrieren berechnen.

Anhang B

Verwendete Abkürzungen und Symbole

AES	A uger E lectron S pectroscopy, Augerelektronenspektroskopie
DFT	D ensity F unctional T heory, Dichtefunktionaltheorie
ESDIAD	E lectron S timulated D esorption I on A ngular D istribution, durch Elektronen stimulierte Desorption und Messung der Winkelverteilung der Ionen
fcc	f ace- c entered c ubic, kubisch flächenzentriert
FEM	F ield E lektron M icroscopy, Feldelektronenmikroskopie
FIM	F ield I on M icroscopy, Feldionenmikroskopie
HAS	H elium A tom S cattering, Heliumatomstreuung
hcp	h exagonal c lose- p acked, hexagonal dichtgepackt
(HR)EELS	(H igh R esolution) E lectron E nergy L oss S pectroscopy, (hochaufgelöste) Elektronenenergieverlustspektroskopie
IRAS	I nfrared A bsorption S pectroscopy, Infrarot-Absorptionsspektroskopie
LEED	L ow E nergy E lectron D iffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen
ML	M onolayer, Monolage
STM	S canning T unneling M icroscopy, Rastertunnelmikroskopie
TDS	T hermodesorption S pectroscopy, Thermodesorptionsspektroskopie
UHV	U ltra H igh V acuum, Ultrahochvakuum
a_0	Gitterkonstante des Substrates, 2.705 Å(Ru(0001)) bzw. 2.775 Å(Pt(111))
D	chemische Diffusionskonstante
D^*	Tracer-Diffusionskonstante
γ	Sprungrate eines Teilchens in eine spezielle Richtung
Γ	totale Sprungrate eines Teilchens
I_T	Tunnelstrom
I_n	modifizierte Besselfunktion erster Art von der Ordnung n
k_B	Boltzmann-Konstante
k_F	Fermi-Wellenvektor
L	Langmuir (Dosiseneinheit); 1 L = 1 · 10 ⁻⁶ Torr·s
T	Temperatur
Θ	Bedeckung, Anzahl der Adsorbatteilchen im Verhältnis zur Zahl der Substratteilchen in der obersten Lage, angegeben in Monolagen (ML)
U_T	Tunnelspannung (Potential der Probe gegen die Spitze)

