

УДК 539.188—541.124/.128—541.183.2

МНОГОФОНОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ АТОМОВ

К. В. Шайтан

Исследуется роль многофононных процессов в динамике акта адсорбции. Получена формула для вероятности прилипания атома, налетающего на поверхность простого кристаллического тела.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области динамики адсорбции атомов на поверхностях твердых тел, представляющие научный и практический интерес [1—13]. Первые теоретические работы по динамике адсорбции были выполнены почти 40 лет назад авторами [1], которыми в первом порядке квантовомеханической теории возмущений были получены формулы для вероятности адсорбции атома в поле потенциала Морзе с возбуждением одного кванта колебаний решетки. Недостатки однофононного приближения, использованного в [1], достаточно очевидны и неоднократно критиковались в литературе [2—4]. Однако развитие многофононной квантовомеханической теории сталкивается с большими математическими трудностями, которые не преодолены до настоящего времени [5, 6]. На несостоятельность однофононного приближения указывают также численные расчеты динамики акта адсорбции, проведенные на основе классической механики [7—10]. Эти расчеты показывают, что энергообмен налетающего атома с решеткой ни в коей мере не ограничен максимальной энергией фонона. Но, к сожалению, эти расчеты трудно связать с конкретными экспериментальными результатами.

Желательно провести качественные или полуколичественные оценки вкладов многофононных процессов в динамику акта адсорбции с целью получения удобных оценочных формул для интересующих нас величин.

Рассмотрим пучок атомов, налетающих на поверхность кристалла под углом θ к нормали со скоростью v . Адсорбционный потенциал (он представляет собой сумму парных потенциалов взаимодействия налетающего атома со всеми атомами поверхности) аппроксимируем функцией Морзе

$$U(z) = D \{ e^{-2k(z-b)} - 2e^{-k(z-b)} \}, \quad (1)$$

где D — теплота адсорбции, b — положение минимума потенциальной кривой, k — постоянная, имеющая размерность обратной длины ($k \sim 10^8 \text{ см}^{-1}$), z — расстояние по нормали между налетающим атомом и поверхностью (точнее средним положением поверхности). В формуле (1) мы пренебрегли изменениями адсорбционного потенциала вдоль поверхности, так как оценки показывают, что осцилляции потенциала при движении вдоль поверхности составляют не более 25% от теплоты адсорбции [11] и находятся в малоинтересной для нас области: вблизи дна адсорбционного потенциала.

Таким образом, движение атома под углом θ к нормали со скоростью v в поле адсорбционного потенциала при изучении процессов энергообмена с решеткой можно в разумном приближении аппроксимировать одномерным движением атома по координате z со скоростью $v_z = v \cos \theta$, а гамиль-

тониан рассматриваемой системы в нулевом приближении записать в виде

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) + H_1, \quad (2)$$

где m — масса налетающего атома, H_1 — гамильтониан решетки.

Гамильтониан H_0 не задает полностью динамику рассматриваемой системы, так как в нем отсутствует член, описывающий взаимодействие налетающего атома с колебаниями поверхностных атомов. Это взаимодействие выпало при замене потенциала, зависящего от мгновенных положений атомов поверхности на средний потенциал $U(z)$. Следовательно, возмущение к гамильтониану H_0 должно быть записано в виде

$$V = \sum_i [U_i(z + \Delta Z_i) - U_i(z)], \quad (3)$$

где U_i — потенциал парного взаимодействия налетающего атома с атомом решетки

$$U_i(z) = D_i \{e^{-2k(z-b)} - 2e^{-k(z-b)}\}. \quad (4)$$

Здесь ΔZ_i — смещение i -го атома поверхности около положения равновесия, а индекс i нумерует атомы поверхности вблизи места падения адсорбирующего атома. В формуле (3) мы учли только взаимодействие налетающего атома с колебаниями атомов, перпендикулярными поверхности, и пренебрегли взаимодействием с латеральными колебаниями.

При выполнении условия $k^2 (\overline{\Delta Z_i})^2 \ll 1$ (оно обычно выполняется [12]) формулу (3) можно разложить в ряд Тейлора по ΔZ_i и оставить только линейные члены

$$V \approx -2k \{e^{-2k(z-b)} - e^{-k(z-b)}\} \sum_i D_i \Delta Z_i. \quad (5)$$

Пренебрегая разностью фаз колебаний соседних атомов поверхности и проводя формальное суммирование, получим следующую оценку для V :

$$V \approx -2kD \{e^{-2k(z-b)} - e^{-k(z-b)}\} \Delta Z_0, \quad (6)$$

где D — уже не энергия парного взаимодействия D_i , а теплота адсорбции **. Из формулы (6) видно, что возмущение V представляет собой произведение «адсорбционной силы» $(-\partial V(z)/\partial z)$ на смещение поверхностного атома около положения равновесия (ΔZ_0) .

Раскладывая ΔZ_0 по нормальным колебаниям решетки и используя формулы первого порядка теории возмущений по взаимодействию V , для вероятности перехода мы получим обычные результаты однофононной теории [1]. Так как возмущение пропорционально ΔZ_0 (линейной комбинации нормальных координат решетки), то в одном акте взаимодействия налетающий атом может возбудить (или поглотить) только один фотон. С другой стороны, налетающий атом взаимодействует с решеткой в течение некоторого продолжительного времени τ , которое при не слишком высоких энергиях налетающего атома ($mv^2/2 \ll D$) составляет порядка $(\omega^0)^{-1}$, где ω^0 — частота адсорбционного осциллятора Морзе вблизи границы диссоциации. Так как поверхностный атом колеблется с частотой порядка ω_D (ω_D — дебаевская частота), то время одного акта взаимодействия налетающего атома с колебаниями поверхностного атома τ' составляет

* $\sqrt{(\Delta Z_i)^2}$ — амплитуда колебания поверхностного атома.

** В ряде работ [1, 7] при оценке эффективности передачи энергии решетке используется не полная теплота адсорбции D , а энергия парного взаимодействия атомов D_i , что, на наш взгляд, представляется неверным, так как такие важные параметры соударения, как импульс частицы в момент удара, время взаимодействия, и т. д., зависят от характеристик адсорбционного потенциала, а не парного потенциала взаимодействия.

$\sim \omega_D^{-1}$, а переданная при этом энергия оценивается величиной $\hbar\omega_D$. Принимая во внимание, что основная частота колебаний адсорбционного осциллятора Морзе ω_0 обычно одного порядка с ω_D ($\sim 10^{13}$ сек $^{-1}$), а ω^0 на один — два порядка меньше ω_0 , приходим к выводу, что справедливо следующее соотношение: $\tau/\tau' \gg 1$. И, следовательно, за время соударения может произойти несколько актов взаимодействия, а переданная энергия будет больше $\hbar\omega_D$. (Такого рода процессы не рассматриваются однофотонной теорией и соответствуют учету высоких порядков теории возмущений по V [2, 13].)

Предполагая последовательные акты взаимодействия независимыми, напишем следующее выражение для вероятности прилипания налетающего атома на уровень s адсорбционного осциллятора в результате $(n+1)$ актов взаимодействия

$$P_{s\mu}^{(n+1)} \sim P_s P^n, \quad (7)$$

где P — вероятность потери атомом энергии порядка $\hbar\omega_D$ при переходах в непрерывном спектре, а P_s — вероятность перехода из непрерывного спектра в дискретный с потерей энергии порядка $\hbar\omega_D$. В формуле (7) должен быть выполнен закон сохранения энергии на всех стадиях, а число n оценивается из соотношения

$$n \sim E_\mu / \hbar\omega_D, \quad (8)$$

где

$$E_\mu = mv_\mu^2/2; \quad v_\mu = v \cos \theta \quad (9)$$

(v_μ — нормальная составляющая скорости налетающего атома). Кроме того, вероятности P и P_s в формуле (7) должны быть нормированы так, чтобы сумма вероятностей всех возможных исходов в данном акте взаимодействия была равна единице. Оценим далее P и P_s с учетом этого условия.

Если в начальный момент времени система находилась в некотором невозмущенном состоянии, описываемом волновой функцией φ_0 , то легко показать, что волновая функция возмущенного состояния в первом порядке теории возмущений при больших временах имеет вид

$$\psi^{(1)}(t) |_{t \rightarrow \infty} \sim \varphi_0 + \sum_j \alpha_{j,0} \varphi_j, \quad (10)$$

где $A_{j,0} = |\alpha_{j,0}|^2$ — вероятность перехода $0 \rightarrow j$, вычисленная в первом порядке теории возмущений (функции φ нормированы на 1). Из формулы (10) видно, что сумма вероятностей $A_{j,0}$, включая и переход $0 \rightarrow 0$ без

взаимодействия, равна $\left[|1 + \alpha_{0,0}|^2 + \sum_{j \neq 0} A_{j,0} \right]$ и отнюдь не равна единице.

Переход от вероятностей $A_{j,0}$ к вероятностям, нормированным на единицу, осуществляется делением $A_{j,0}$ на $\left[|1 + \alpha_{0,0}|^2 + \sum_{j \neq 0} A_{j,0} \right]$. (Аналогичные

соображения были высказаны также авторами [5].)

Таким образом, в рассматриваемом случае вероятности P и P_s могут быть оценены по формулам

$$P \sim A / (1 + A), \quad (11)$$

$$P_s \sim B_s / (1 + B_s), \quad (12)$$

где A — вероятность перехода налетающего атома из одного состояния непрерывного спектра в другое за один акт взаимодействия (за одно соударение), с возбуждением колебания решетки с энергией порядка $\hbar\omega_D$, вычисленная в первом порядке теории возмущений, а B_s — аналогичная вероятность, но для перехода из состояния непрерывного спектра в ди-

скретный. В формулах (11), (12) мы пренебрегли вероятностью поглощения налетающим атомом кванта колебаний решетки, что возможно при не слишком высоких температурах.

Пользуясь формулами (2), (6) и общими правилами вычисления вероятностей переходов [14, 15], вычислим величину A в первом порядке теории возмущений

$$A = \frac{2\pi^2}{Mv_\mu v_{\mu'} \hbar \omega_D} \left| \langle \mu' | \frac{\partial U(z)}{\partial z} | \mu \rangle \right|^2, \quad (13)$$

где M — масса атома решетки, v_μ и $v_{\mu'}$ — асимптотические скорости атома до и после взаимодействия, $|\mu\rangle$ и $|\mu'\rangle$ — состояния непрерывного спектра осциллятора Морзе, нормированные так, что поток в падающей волне численно равен скорости, деленной на 2π . Энергии состояний $|\mu\rangle$ и $|\mu'\rangle$ E_μ и $E_{\mu'}$ связаны законом сохранения энергии

$$E_\mu = E_{\mu'} + \hbar \omega_D. \quad (14)$$

При вычислении матричного элемента от ΔZ_0 в формуле (13) мы моделировали поверхностный атом невозбужденным локальным осциллятором с частотой ω_D . (Хотя энергия возбуждения с этого осциллятора быстро диссипирует в решетку, это не должно существенно сказываться на вероятности перехода.) Вероятность B_s имеет вид

$$B_s = \frac{6\pi^2}{\hbar v_\mu M \omega_D^2} \left| \langle s | \frac{\partial V(z)}{\partial z} | \mu \rangle \right|^2, \quad (15)$$

где $|s\rangle$ — связанное состояние осциллятора Морзе с номером уровня s , нормированное на 1:

$$\hbar \omega_D = E_\mu + E_s, \quad (16)$$

где E_s — энергия связи на уровне s .

При выводе формулы (15) существенно, что состояние возбужденного фонона лежит в непрерывном спектре. Поэтому для величины ΔZ_0 мы пользовались разложением по нормальным координатам решетки, предложенным в [1], и, кроме того, предполагали решетку изотропной с дебаевской плотностью состояний [16].

Матричные элементы $\partial V(z)/\partial z$ между состояниями осциллятора Морзе были вычислены в [1] и имеют довольно громоздкий вид

$$\left| \langle \mu' | \frac{\partial V(z)}{\partial z} | \mu \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} \mu \mu' (\mu^2 - \mu'^2)^2 \frac{(A_\mu + A_{\mu'})^2}{A_\mu A_{\mu'}} \frac{\text{sh } 2\pi\mu \text{ sh } 2\pi\mu'}{(\text{ch } 2\pi\mu - \text{ch } 2\pi\mu')^2}, \quad (17)$$

$$\left| \langle s | \frac{\partial V(z)}{\partial z} | \mu \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^4 k^5}{4m^2} \mu \mu_s (\mu^2 + \mu_s^2) \frac{|\Gamma(\mu_0 + 1 - i\mu)|^2}{s! \Gamma(2d - s)} \times \\ \times \frac{\text{sh } 2\pi\mu}{\text{ch } 2\pi\mu - \cos 2\pi\mu_0}, \quad (18)$$

где $\mu = mv_\mu/\hbar k$ — приведенный импульс в состоянии $|\mu\rangle$,

$$d = (2mD)^{1/2}/\hbar k, \quad (19)$$

$$\mu_0 = d - 1/2, \quad (20)$$

$$\mu_s = \mu_0 - s, \quad (21)$$

$$A_\mu = |\Gamma(1/2 - d + i\mu)|^2, \quad (22)$$

где $\Gamma(x + iy)$ — гамма-функция Эйлера.

Громоздкость формул (17), (18) несколько затрудняет их практическое применение [3]. С другой стороны, в этих формулах, по-видимому, содержится много малосущественных с физической точки зрения услож-

нений, обусловленных математическими особенностями уравнения Шредингера с потенциалом Морзе. Поэтому представляется желательным «отшелушить» эти нагромождения и выделить основные зависимости, обусловленные физическими свойствами потенциала с «ямой».

Для упрощения формул (17), (18) воспользуемся тем обстоятельством, что в них фигурирует большой параметр μ_0 (μ_0 — число колебательных уровней в яме, равное обычно $\sim 20-100$). Кроме того, при тепловых энергиях справедливо соотношение

$$\mu \ll \mu_0, \quad (23)$$

которое мы также используем совместно с формулой (24), получаемой с помощью асимптотики Стирлинга для Γ -функции

$$|\Gamma(x+iy)|^2 \approx \sqrt{2\pi} x^{-1/2} e^{-\pi y^2/x} \Gamma(x) e^{-y^2/x}. \quad (24)$$

При упрощении формулы (18) нам также потребуется асимптотика $\Gamma^2(\mu_0+1)/s!\Gamma(2d-s)$ при $s \gg 1$, которая может быть получена из асимптотики следующего интеграла:

$$\ln \frac{\Gamma^2(\mu_0+1)}{s!\Gamma(2d-s)} = \int_0^\infty \frac{(1-e^{-x})^2 (1-e^{-\mu_0 x}) e^{-(\mu_0+1)x}}{x(1-e^{-x})} dx \approx \frac{\mu_0^2}{\mu_0+1}. \quad (25)$$

Используя (24), (25), а также условия квазиклассичности движения атома [15]

$$\pi\mu \gg 1; \pi\mu' \gg 1, \quad (26)$$

получим матричные элементы (17), (18) в виде

$$\left| \langle \mu' | \frac{\partial V(z)}{\partial z} | \mu \rangle \right|^2 \approx \frac{2m}{\hbar^2 k^2} (E_\mu E_{\mu'})^{1/2} (E_\mu - E_{\mu'})^2 \exp(-2|E_\mu - E_{\mu'}|/\hbar\omega_0), \quad (27)$$

$$\left| \langle s | \frac{\partial V(z)}{\partial z} | \mu \rangle \right|^2 \approx \frac{2m}{\hbar^2 k} (E_\mu E_s)^{1/2} (E_\mu + E_s)^2 \exp(-2(E_\mu + E_s)/\hbar\omega_0), \quad (28)$$

где

$$\omega_0 = d\hbar k^2/m \quad (29)$$

— основная частота адсорбционного осциллятора.

Подставляя (27) и (28) в (13) и (15), получим следующие оценки для A и B_s :

$$A \approx \frac{20m^2\omega_D}{M\hbar k^2} e^{-2\omega_D/\omega_0} = 10 \frac{m}{M} \frac{\omega_D}{\omega_0} e^{-2\omega_D/\omega_0}, \quad (30)$$

$$B_s \approx 60 \frac{m}{M} \mu_s e^{-2\omega_D/\omega_0}, \quad (31)$$

где $\omega_0 = \hbar k^2/2m$ — частота адсорбционного осциллятора вблизи границы диссоциации.

Используя формулы (1), (11)–(13), (15), (30) и (31), можно получить вероятность адсорбции налетающего атома на уровень адсорбционного осциллятора. Однако необходимо учесть тот факт, что при вычислении величины A мы пользовались моделью квазилокального осциллятора для поверхностного атома. Так как время жизни возбуждения на этом осцилляторе относительно мало, то необходимо допустить, что переданная ему энергия за один акт взаимодействия может несколько отличаться от $\hbar\omega_D$. Это существенно не сказывается на величине A , но энергия адсорбирующегося атома перед последним актом взаимодействия (т. е. перед непосредственным переходом из непрерывного спектра в дискретный) будет лежать в интервале энергий от 0 до $\hbar\omega_D$. Поэтому величина полной веро-

ятности адсорбции может быть оценена заменой величины B , на B :

$$B=30 \frac{m}{M} \frac{\hbar \omega_D}{D} d^2 e^{-2\omega_D/\omega_0}=3A, \quad (32)$$

где B есть B_0 , умноженное на число уровней s адсорбционного осциллятора с энергиями связи, лежащими в интервале от 0 до $\hbar \omega_D$.

Таким образом, вероятность адсорбции атома за одно соударение с поверхностью, налетающего с энергией E под углом θ к нормали, оценивается формулой

$$P(E, \theta) \sim \frac{3A}{1+3A} \left(\frac{A}{1+A} \right)^{E \cos^2 \theta / \hbar \omega_D}. \quad (33)$$

Применение формулы (32) к конкретным расчетам проведено в следующей работе.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.XII.1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A156, 6, 1936.
2. Я. И. Френкель, Успехи физ. наук, 20, 84, 1938.
3. В. Л. Бонч-Бруевич, Успехи физ. наук, 40, 367, 1950.
4. R. W. Zwanzig, J. Chem. Phys., 32, 1173, 1960.
5. B. McCarroll, G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 38, 523, 1963.
6. F. O. Goodman, Surface Science, 24, 667, 1971.
7. N. Cabrera, V. Celli, F. O. Goodman, R. Manson, Surface Science, 19, 67, 1970.
8. В. Б. Леонас, Прикл. матем. и теорет. физика, 6, 124, 1963.
9. В. В. Мажуга, Н. Д. Соколов, В сб. Хемосорбция и ее роль в катализе, «Наука», М., 1970, стр. 45.
10. А. А. Пярнпуу, Инж. ж., 5, 854, 1965.
11. К. Л. Чопра, Электрические явления в тонких пленках, «Мир», М., 1972.
12. J. M. Jackson, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A137, 703, 1932.
13. К. В. Шайтан, Канд. дис., М., 1974.
14. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, Изд-во иностр. лит., М., 1956.
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
16. А. Марадудин, Э. Монролла, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, «Мир», М., 1965.