

УДК 539.188+541.124/.128+541.183.2

К ВОПРОСУ ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ МИГРИРУЮЩИХ АТОМОВ

К. В. Шайтан

Методами квантовомеханической теории возмущений рассмотрен вопрос об эффективности отвода избытка энергии при рекомбинации атомов по механизму Хиншельвуда. Проведены оценки эффективности рекомбинации при отводе энергии на разгон центра масс образующейся молекулы на возбуждение фононов и возбуждение локальных колебаний. Показано, что скорость отвода энергии не лимитирует скорости рекомбинации. Этот вывод согласуется с имеющимися косвенными экспериментальными данными.

В предыдущей работе был теоретически исследован механизм ударной рекомбинации атомов [1]. При обеспечении высокой подвижности адсорбированных атомов экспериментально наблюдается также рекомбинация по механизму Хиншельвуда [2, 3], вызывающая в настоящее время большой интерес [3—5]. Теоретические представления о рекомбинации мигрирующих атомов в основном базируются на теории абсолютных скоростей реакций [2, 4], недостатки которой отмечались в предыдущей работе [1]. Последнее время делались также некоторые предположения о динамике рекомбинации мигрирующих атомов, связанные с различными путями отвода энергии рекомбинации [3, 5], однако никаких конкретных формул получено не было. Простая теоретическая модель для исследования эффективности рекомбинации физически адсорбированных атомов и некоторые оценочные формулы были предложены в работе [6], дальнейшему развитию которой и посвящена эта статья.

Рассмотрим следующую модельную систему: атомы 1 и 2 адсорбированы на ребре двумерной решетки. Взаимодействие между атомами 1 и 2 описывается потенциалом Морзе:

$$U_{12}(x) = D_{12} \{ \exp[-2k(x-b_{12})] - 2\exp[-k(x-b_{12})] \}, \quad (1)$$

где x — расстояние между атомами.

В нулевом приближении можно считать, что атомы 1 и 2 катаются по дну гладкого желоба, образованного адсорбционным потенциалом (рисунок). Это приближение оправдано тем, что осцилляции адсорбционного потенциала составляют величину $\sim 10-25\%$ от теплоты адсорбции [7, 8], а высота осцилляций (барьеров миграции) входит в данную модель через энергию активации рекомбинации. С другой стороны, шероховатости адсорбционного потенциала ответственны за процессы передачи энергии с одних степеней свободы на другие и входят в задачу как возмущение V к нулевому гамильтониану H_0 :

$$H_0 = H_1 - \frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{d^2}{dX^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + U_{12}(x), \quad (2)$$

где $M = m_1 + m_2$, $m = m_1 m_2 / M$ (m_1 и m_2 — массы атомов 1 и 2 соответственно), X — координата центра масс атомов 1 и 2, H_1 — гамильтониан решетки.

Чтобы определить возмущение V , предположим, что атомы 1 и 2 взаимодействуют с атомами ребра решетки через потенциал Морзе. Так как расстояние от адсорбированных атомов до данного атома i ребра решетки не меньше равновесного расстояния b (рисунок), то в потенциале взаимодействия можно удерживать только притягивающую часть $-2D \exp[-k'(r_i - b)]$. Так как во взаимодействие атома 1 или атома 2 с атомом ребра решетки i при движении адсорбированных атомов вдоль оси X главный вклад обусловлен положением атома 1 (или 2) напротив атома i , то, разложив расстояние r_i между адсорбированным атомом и атомом i в ряд по смещениям атомов вдоль оси X и удержав только два первых члена, получим возмущение V в виде:

$$V = -2D \left\{ \sum_i \exp[-\alpha^2(x_1 - X_i)] + \sum_i \exp[-\alpha^2(x_2 - X_i)] \right\}, \quad (3)$$

где x_1, x_2 — абсциссы атомов 1 и 2, X_i — абсцисса поверхностного атома i , а α^2 определено следующим образом (атомы предполагаем одинаковыми):

$$\alpha^2 = k'/2b. \quad (4)$$

Далее в расчет будут входить матричные элементы возмущения между двумя состояниями движения центра масс атомов 1 и 2, нормированные на δ -функцию от волновых чисел:

$$V(K_2 - K_1) = -\frac{2D}{\pi^{1/2}\alpha} \exp[-(\Delta K)^2/4\alpha^2] \cos \frac{1}{2} \Delta K x \sum_i \exp(i\Delta K X_i). \quad (5)$$

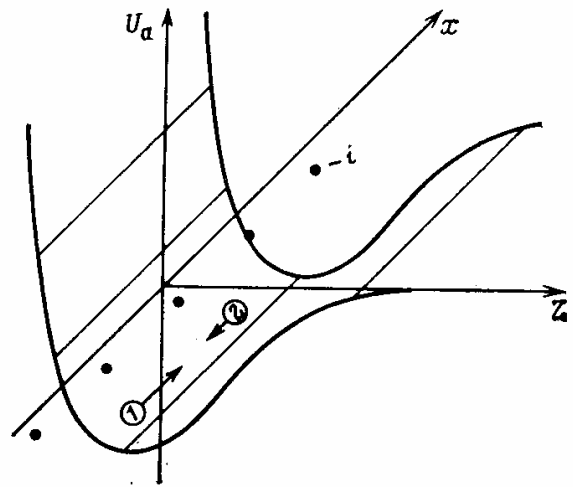
где $\Delta K = K_2 - K_1$ — разность волновых векторов.

В нулевом приближении относительно смещений атомов решетки около положений равновесия отвод энергии возможен лишь на ускорение движения центра масс молекулы 12 (в трехмерном случае и на закручивание). Кроме того, в этом приближении $X_i = \bar{X}_i$ ($\bar{X}_i$ — положение равновесия атома i) и в случае идеальной периодической поверхности сумма по i в формуле (5) приводит к ограничению на величину изменения импульса центра масс:

$$\Delta K = \pm \frac{2\pi}{a} n; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

(a — параметр решетки).

Однако выполнение соотношения (6) маловероятно по следующим соображениям. Во-первых, реальные поверхности далеки от идеальной периодичности ввиду наличия дефектов, примесей и т. д., а также вследствие влияния теплового движения атомов. Во-вторых, реальное движение таких тяжелых частиц, как атомы, скорее описывается не плоскими волнами, а волновыми пакетами ограниченной ширины (порядка атомных размеров). Такой волновой пакет в отличие от плоской волны не чувствует периодичности решетки, а взаимодействует независимо с ближайшими атомами поверхности. В силу изложенного мы будем пользоваться представлением о независимых поверхностных центрах (атомах) и в сумме (5)



Движение адсорбированных атомов 1 и 2 в нулевом приближении, U_a — адсорбционный потенциал без учета шероховатостей, i — атомы поверхности адсорбента

каждое слагаемое рассматривать отдельно (т. е. суммировать не амплитуды, а вероятности рекомбинации на различных центрах).

Используя формулу Ферми для вероятности перехода, можно показать, что вероятность рекомбинации за одно соударение атомов 1 и 2 в случае отвода энергии на разгон центра масс молекулы 12 имеет вид

$$P_{s\mu}(K_2-K_1) = M |\langle s | V(K_2-K_1) | \mu \rangle|^2 / \hbar^3 v_\mu a K_2. \quad (7)$$

Здесь μ метит состояние непрерывного спектра осциллятора Морзе (1) с энергией относительного движения $E_\mu = m v_\mu^2 / 2$, s — номер дискретного уровня осциллятора Морзе, на который происходит рекомбинация, $1/a$ — линейная плотность центров рекомбинации.

Используя квазиклассические асимптотики для матричных элементов V с волновыми функциями осциллятора Морзе [9, 10] и пренебрегая интерференцией вкладов в вероятность рекомбинации от атомов 1 и 2, получим оценку для $P_{s\mu}(K_2-K_1)$:

$$P_{s\mu}(K_2-K_1) \approx \frac{64 D^2 m M}{\hbar^2 k^2 \alpha^2 a K_2 \mu_s^3} \operatorname{sh}^2 \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta K}{k} \exp[-(\Delta K)^2 / 2 \alpha^2]; \quad (8)$$

K_2 и ΔK определяются из закона сохранения энергии

$$E_\mu + E_s = \frac{\hbar^2}{2M} (K_2^2 - K_1^2), \quad (9)$$

где E_s — энергия связи молекулы 12 на уровне s .

При низких температурах можно положить $E_\mu \sim 0$ и $K_1 \sim 0$. Предполагая далее, что $a \sim 2b$, $b k' \sim 2$ и $k' \sim k$ (это оправдано реальными значениями параметров), получим следующую оценку для коэффициента рекомбинации атомов на уровень s по механизму Хиншельвуда с отводом энергии на ускорение движения центра масс рекомбинирующих молекул:

$$\gamma_s \sim \frac{8 D^2 m M}{\hbar^4 k^4 \mu_s^4} \exp(-8 \mu_s^2 + 2 \pi \mu_s). \quad (10)$$

Из формулы (10) видно, что рекомбинация происходит практически на верхний колебательный уровень молекулы ($\mu_s = 1$) и для коэффициента рекомбинации можно предложить оценку

$$\gamma \sim (D / \hbar \omega^0)^2, \quad (\text{при } D < \hbar \omega^0), \quad (11)$$

где $\hbar \omega^0$ — величина последнего колебательного кванта молекулы. Интересно отметить, что численные расчеты процесса рекомбинации в газовой фазе по аналогичному механизму показывают, что рекомбинация также происходит на верхних колебательных уровнях вблизи границы диссоциации молекулы [11].

Оценка коэффициента рекомбинации атомов водорода на кристалле молекулярного водорода по формуле (11) приводит к значению $\gamma \sim 0,04$, что значительно ниже значений, получаемых из астрофизических данных [3, 5, 12].

Учет колебаний атомов решетки приводит к возможности отвода энергии рекомбинации и на возбуждение фононов. Используя возмущение (5) и гармоническую модель решетки с дебаевской плотностью состояний фононов, вычислим вероятность рекомбинации за одно соударение в первом порядке теории возмущений с возбуждением одного фонона:

$$dP_{s\mu}(\epsilon) = \frac{96 D^2 m \epsilon (\Delta K)^2}{k^2 \alpha^2 M \epsilon_D^3 a \mu_s^3} \exp(-6 \lambda') \exp[-(\Delta K)^2 / 2 \alpha^2] dK_2. \quad (12)$$

Множитель $\exp(-6 \lambda')$ в формуле (12) возник вследствие того, что возмущение (5) не раскладывается в ряд по степеням смещения поверх-

постных атомов около положения равновесия и, следовательно, учитывает вклад виртуальных фононных процессов; λ' определяется формулой

$$\lambda' = \hbar^2 (\Delta K)^2 / 2M\epsilon_D, \quad (13)$$

где M — масса атома решетки, ϵ — энергия, переданная фонону, ϵ_D — дебаевская энергия, ϵ , ΔK и K_2 связаны законом сохранения энергии

$$E_\mu + E_s = \epsilon + \frac{\hbar^2}{2M} (K_2^2 - K_1^2). \quad (14)$$

(В формуле (12) мы пренебрегли нормальной составляющей импульса отдачи центра масс 12, так как энергия, связанная с этим импульсом, мала в общем балансе энергии.) Следует отметить, что в формуле (12) изменение импульса центра масс рекомбинирующих атомов не связано с квазиимпульсом излученного фонона. Причина этого заключается в том, что, во-первых, фазы колебаний поверхностных атомов не столь тонко согласованы друг с другом, как фазы колебаний атомов объема [9], и, во-вторых, справедливы все замечания, сделанные в связи с формулой (6). (Гудман с сотрудниками [13] не учитывали приведенных выше соображений, и в этих работах по рассеянию атомов на поверхностях твердых тел везде присутствует закон сохранения тангенциального квазиимпульса системы атом — фононы.)

Формула (12) может быть сильно упрощена, если использовать те же предположения относительно решетки, что и в предыдущих работах [1, 9, 14]. Полагая в предэкспоненте $\Delta K \sim 2\alpha_1$ (при этом достигается максимум вероятности), $bk \sim 1,5$ и $ak_L \sim 1,5$ (k_L — постоянная обратной длины в решеточном потенциале Морзе [14]) и интегрируя по dK_2 , получим простую оценку для коэффициента рекомбинации по описанному выше механизму

$$\gamma \sim (75D^2/Q_L\epsilon_D) / (1 + 75D^2/Q_L\epsilon_D), \quad (15)$$

где Q_L — теплота сублимации решетки. Здесь также проведена перенормировка вероятности перехода в духе работ [9, 14].

Коэффициент рекомбинации, оцененный по формуле (15), в большом числе случаев оказывается равным единице. Такой вывод находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными [3—5, 12] об эффективности рекомбинации по механизму Хиншельвуда. (В случае очень жестких кристаллических структур более предпочтительным может оказаться бесфононный механизм отвода энергии, рассмотренный выше).

При рекомбинации на поверхности молекулярных кристаллов или в окрестности дефекта (примеси) возможен отвод энергии рекомбинации на возбуждение локальных или молекулярных колебаний. В этом случае формула для вероятности рекомбинации за одно соударение рекомбинирующих атомов принимает вид

$$P_{s,\mu} = \frac{32D^2 M m (\Delta K)^2}{\hbar^2 k^2 \alpha^2 a K_2 M \epsilon_0} \text{sh}^2 \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta K}{k} \exp[-(\Delta K)^2 / 2\alpha^2] \frac{\exp(-\mu_s^2 / \mu_0)}{\mu_2^3}. \quad (16)$$

ϵ_0 — колебательный квант локального осциллятора. Множитель $\exp(-\mu_s^2 / \mu_0)$ существен, если ϵ_0 относительно велико и $\mu_s \gg 1$, $1/a$ — плотность рассматриваемых локальных осцилляторов, ΔK и K_2 определяются из закона сохранения энергии (14).

При малых E_μ и K_1 получаем оценку для коэффициента рекомбинации на уровень s с энергией связи порядка ϵ_0 :

$$\gamma \sim 40 \frac{D^2}{D_0 \hbar \omega^0 d} (D/\epsilon_0)^{1/2} \exp(-\epsilon_0 d/D). \quad (17)$$

При выводе формулы (17) мы предполагали, что $K_2 \sim \alpha \cdot 3^{1/2}$ (при этом достигается максимум (16)) и $\alpha/k^2 a \sim 1$ (это оправдано в случае молекулярных

кристаллов); D_0 — энергия связи локального осциллятора, d относится к образовавшейся молекуле и определяется по формуле

$$d = (2mD)^{1/2} / \hbar k. \quad (18)$$

В случае рекомбинации атомов водорода на кристалле молекулярного водорода коэффициент рекомбинации по рассмотренному механизму принимает вид

$$\gamma \sim \frac{4}{d^{5/2}} (D/\hbar\omega^0)^2 \sim 10^{-4}. \quad (19)$$

Таким образом, вероятность рекомбинации за счет возбуждения жестких локальных осцилляторов пренебрежимо мала по сравнению с другими возможными механизмами.

В заключение этой серии работ [1, 14] автор благодарит В. В. Толмачева за полезные обсуждения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.XII.1974

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Шайтан, Ж. физ. химии, 51, 586, 1977.
2. О. В. Крылов, М. У. Кислюк и др., Кинетика и катализ, 13, 598, 1972.
3. D. Hollenbach, E. Salpeter, J. Chem. Phys., 59, 1805, 1973.
4. М. У. Кислюк, И. И. Третьяков, Кинетика и катализ, 15, 710, 1974.
5. W. D. Watson, E. E. Salpeter, Astrophys. J., 174, 321, 1972.
6. К. В. Шайтан, Деп. ВИНТИ № 1350 от 20 мая 1974 г.
7. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A158, 253, 1937.
8. К. Л. Чопра, Электрические явления в тонких пленках, «Мир», М., 1972.
9. К. В. Шайтан, Канд. дис., М., 1974.
10. К. В. Шайтан, Деп. ВИНТИ № 1351 от 20 мая 1974 г.
11. A. C. Clarke, G. Burns, J. Chem. Phys., 55, 4717, 1971.
12. C. Heiles, Ann. Rev. Astron. Astrophys., 9, 293, 1971.
13. F. O. Goodman, W. K. Tan, J. Chem. Phys., 59, 1805, 1973.
14. К. В. Шайтан, Ж. физ. химии, 51, 156, 336, 1977.