

УДК 539.188+541.124/128+541.183.2

К. В. ШАЙТАН

МНОГОФОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И АДсорбция атомов

Динамика адсорбции атомов вызывает в последние годы большой практический и чисто научный интерес [1—5]. Первые теоретические работы по динамике адсорбции были выполнены почти сорок лет назад Леннард-Джонсом с сотр. [6], которыми в первом порядке теории возмущений была вычислена вероятность адсорбции атома в поле потенциала Морзе с возбуждением одного кванта колебаний решетки. Недостатки однофононного приближения, использованного в [6], достаточно очевидны и неоднократно критиковались в литературе [7, 8, 9]. Однако развитие многофононной квантово-механической теории адсорбции сталкивается с большими трудностями, которые не преодолены до настоящего времени. На несостоятельность однофононного приближения указывают также численные расчеты динамики акта адсорбции по классической механике [1, 3, 4, 10], которые показывают, что энергообмен налетающего атома с решеткой не ограничен максимальной энергией фонона. Но, к сожалению, эти расчеты трудно связать с конкретными экспериментальными результатами.

В силу вышесказанного представляются желательными качественные или полуколичественные оценки вкладов многофононных процессов в динамику акта адсорбции с целью получения удобных оценочных формул для интересующих нас величин.

Рассмотрим атом с массой m , налетающий на поверхность кристалла под углом θ к нормали со скоростью v . Если пренебречь малосущественными для данной задачи осцилляциями адсорбционного потенциала вдоль поверхности кристалла, то движение рассматриваемого атома можно аппроксимировать одномерным движением по координате z со скоростью $v_z = v \cos \theta$, а гамильтониан рассматриваемой системы в нулевом приближении записать в виде

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) + H_l, \quad (1)$$

где z — расстояние между атомом и средним положением поверхности кристалла, H_l — гамильтониан решетки, $U(z)$ — адсорбционный потенциал, который мы аппроксимируем потенциалом Морзе:

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

Здесь D — теплота адсорбции, b — положение равновесия на потенциальной кривой, $k \sim 10^8$ см $^{-1}$.

Гамильтониан H_0 не задает полностью динамику рассматриваемой системы, так как в нем отсутствуют члены, описывающие 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 V к гамильтониану H_0 должно быть записано в виде

$$V = U(z + \Delta Z) - U(z), \quad (3)$$

где ΔZ — смещение атома поверхности около положения равновесия. При выполнении условия $k^2(\overline{\Delta Z})^2 \ll 1$ (которое обычно выполняется) формулу (3) можно разложить в ряд Тейлора по ΔZ и оставить только линейный член:

$$V \simeq -2kD \{e^{-2k(z-b)} - e^{-k(z-b)}\}. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что возмущение V представляет собой произведение адсорбционной силы $-\frac{\partial U}{\partial z}$ на смещение ΔZ . Раскладывая

ΔZ по нормальным координатам решетки и используя формулы первого порядка теории возмущений по взаимодействию V для вероятности перехода, мы получим обычные результаты однофононной теории [6]. Так как возмущение V пропорционально нормальным координатам решетки, то в одном акте взаимодействия налетающий атом может возбудить или поглотить только один фонон.

С другой стороны, налетающий атом взаимодействует с решеткой в течение некоторого продолжительного времени, которое при не слишком высокой энергии атома ($m v_a^2/2 \ll D$) составляет порядка $(2\pi/\omega^0)$, где ω^0 — частота адсорбционного осциллятора вблизи границы диссоциации. За это время может произойти несколько актов взаимодействия атома с колебаниями решетки, а переданная энергия составит несколько $\hbar\omega_D$ (ω_D — частота колебаний поверхностных атомов и примерно равна дебаевской частоте). Такого рода процессы не рассматриваются в однофононной теории и соответствуют учету высоких порядков теории возмущений по V . Ниже мы оценим вероятности этих процессов из более простых соображений.

Так как атомы поверхности колеблются с частотой порядка ω_D и энергия возбуждения этих колебаний быстро диссипирует в решетку, то скорость передачи энергии от атома к кристаллу можно оценить как $\hbar\omega_D R(t)$, где $R(t)$ — общая скорость перехода атома на более низкие энергетические уровни с потерей энергии $\hbar\omega_D$. Очевидно также, что

$$E_c = \int_0^{2\pi/\omega^0} \hbar\omega_D R(t) dt \quad (5)$$

$(2\pi/\omega^0$ — время взаимодействия атома с решеткой) представляет из себя критическую энергию прилипания, т. е. такую энергию налетающего атома, выше которой адсорбция маловероятна. Скорость перехода $R(t)$ есть сумма скоростей однократных, двукратных и т. д. переходов:

$$R(t) = \sum_{n=1} v_n(t). \quad (6)$$

Скорость первого перехода $v_1(t)$ в данном случае пропорциональна начальной скорости перехода $\dot{A}$ и вероятности того, что атом находится в начальном состоянии:

$$v_1(t) = \left[1 - \int_0^t v_1(t) dt \right] \dot{A}$$

или

$$v_1(t) = \dot{A} e^{-\dot{A}t}. \quad (7)$$

Скорость второго последовательного перехода, очевидно, пропорциональна вероятности того, что атом находится в том состоянии, в котором он должен находиться после первого перехода $p_1(t)$ и начальной скорости этого перехода $\dot{A}$ (из дальнейших выкладок будет видно, что начальные скорости последовательных переходов в данном случае можно положить равными):

$$v_2(t) = p_1(t) \dot{A} = \dot{A} \int_0^t [v_1(t) - v_2(t)] dt \quad (8)$$

или

$$v_2(t) = \dot{A}^2 t e^{-\dot{A}t}.$$

Аналогично для n -го последовательного перехода имеем

$$v_n(t) = \frac{\dot{A}^n t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\dot{A}t}, \quad (9)$$

отсюда

$$R(t) = \dot{A} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\dot{A}t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\dot{A}t}. \quad (10)$$

Верхний предел в сумме (10) зависит от числа возможных переходов, т. е. от начальной энергии частицы. Так как мы интересуемся максимально возможной начальной энергией E_c , то этот предел можно положить достаточно большим и

$$R(t) = \dot{A}. \quad (11)$$

Величину $\dot{A}$ можно вычислить из следующих соображений. Так как $\dot{A}$ есть начальная скорость перехода, то в первом порядке теории возмущений произведение $\dot{A}$ на время взаимодействия $2\pi/\omega^0$ должно быть равно вероятности перехода за одно соударение, вычисленное в первом порядке теории возмущений:

$$2\pi\dot{A}/\omega^0 = A. \quad (12)$$

Пользуясь формулами (1), (4) и общими правилами вычисления вероятностей переходов [11], получим величину A в виде

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

где M — масса атома решетки, v_μ и $v_{\mu'}$ — асимптотические скорости атома до и после взаимодействия, $|\mu\rangle$ и $|\mu'\rangle$ — волновые функции состояний непрерывного спектра осциллятора Морзе, нормированные так, что поток в падающей волне численно равен скорости, деленной

на 2л. Энергии состояний E_μ и $E_{\mu'}$ связаны законом сохранения энергии

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

При вычислении матричного элемента от ΔZ мы моделировали поверхностный атом невозбужденным локальным осциллятором с частотой ω_D . Хотя энергия возбуждения быстро диссипирует с этого осциллятора — это не должно сильно сказываться на вероятности данного перехода.

Матричные элементы $\partial U/\partial z$ между состояниями осциллятора Морзе были вычислены в [6] и имеют вид

$$\left| \langle \mu' | \frac{\partial U}{\partial z} | \mu \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} \mu' \mu (\mu^2 - \mu'^2)^2 \frac{(A_\mu + A_{\mu'})^2}{A_\mu A_{\mu'}} \frac{\text{sh } 2\pi\mu \text{ sh } 2\pi\mu'}{(\text{ch } 2\pi\mu - \text{ch } 2\pi\mu')^2}, \quad (15)$$

где

$$\mu = mv_\mu/\hbar k, \quad d = (2mD)^{1/2}/\hbar k, \quad A_\mu = \left| \Gamma\left(d - \frac{1}{2} + i\mu\right) \right|^2,$$

Γ — гамма функции Эйлера. В квазиклассическом приближении при $E_\mu \ll D$ формула (15) сильно упрощается [13] и выражение для A имеет простой вид:

$$A \approx 10 \frac{m}{M} \frac{\omega_D}{\omega_0} e^{-2\omega_D/\omega_0}, \quad (16)$$

где $\omega_0 = (\hbar k^2/m)d$ — основная частота адсорбционного осциллятора, а $\omega^0 = \hbar k^2/2m$ — частота вблизи границы диссоциации.

Используя формулы (5), (11), (12) и (16), получим критическую энергию прилипания в виде

$$E_c = \hbar\omega_D A \approx 40D \frac{m}{M} \left(\frac{\omega_D}{\omega_0} \right)^2 e^{-2\omega_D/\omega_0}. \quad (17)$$

Формула (17) допускает непосредственное сравнение с численным расчетом В. Б. Леонаса [3], получившим критическую энергию прилипания в единицах теплоты адсорбции D . Расчет по формуле (17) находится почти в количественном согласии с расчетом В. Б. Леонаса (13), (14).

Если предположить, что отключающее расстояние для адсорбционного взаимодействия (равное $1/k$) равно отключающему расстоянию для взаимодействия атомов в решетке, то формула (17) значительно упрощается и становится возможным проведение сравнения с расчетом Мак-Каррола и Эрлиха [1], которые получили критическую энергию прилипания в единицах теплоты сублимации Q_L :

$$E_c = 40 Q_L \left(\frac{m}{M} \right)^2 e^{-2 \left(\frac{mQ_L}{MD} \right)^{1/2}}. \quad (18)$$

Формула (18) качественно согласуется с расчетом [1, 13].

Пользуясь для атомов газа максвелловским распределением по скоростям, легко получить формулу для коэффициента прилипания:

$$C = 1 - e^{-A\theta_D/T}, \quad (19)$$

где T — температура газа, θ_D — характеристическая температура адсорбента. Сравнение рассчитанных по формулам (18) и (19) коэффициентов прилипания с измеренными приведено в таблице. Эксперимен-

тальные значения коэффициентов прилипания и условия измерения приведены в [5].

Система	Cs/W	Ba/W	Mg/W	Ag/Ag	Au/Mo	Be/W	Ag/Mo	Cd/Cd	H/W	Xe/W
$C_{\text{эксп}}$	1	1	1	1	1	1	1	1	$0,3 \div 0,7$	$0,4 \div 0,8$
$C_{\text{выч}}$	1	1	1	1	1	1	1	1	0,5	0,89

Значения C , превышающие 0,99, округлялись до 1.

К основной формуле (7) можно подойти и с другой стороны, используя известную полуклассическую формулу для вероятности n -квантового возбуждения гармонического осциллятора $p_{\text{он}} = e^{-A} A^n/n!$.

Критическая энергия прилипания определяется при этом очевидным

образом $E_c \hbar \omega_D \sum_{n=0}^{\infty} n p_{\text{он}}$ и совпадает с формулой (7). Используя

формулу для $p_{\text{он}}$, можно определить вероятность адсорбции как функцию энергии налетающего атома

$$P(E) = e^{-A} \sum_{E/\hbar\omega_D}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \approx e^{-A} \int_{E/\hbar\omega_D}^{\infty} \frac{A^n}{n!} dn. \quad (20)$$

Дифференцируя (20) и применяя формулу Стирлинга, получим

$$\frac{dp}{dE} \approx -(2\pi E_c \hbar \omega_D)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{E_c}{2\hbar\omega_D} \left(\frac{E}{E_c} - 1 \right)^2 \right\}. \quad (21)$$

При $\hbar \rightarrow 0$ (21) переходит в $-\delta(E-E_c)$ и совпадает с результатом, полученным в классической механике [1]. Из (21) видно, что квантовые поправки размывают скачкообразное изменение классической вероятности в точке $E=E_c$ на область энергий $\pm \sqrt{2E_c \hbar \omega_D}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. McCargo B., Ehrlich G. J. Chem. Phys., 38, 523, 1963.
2. Goodman F. O. Surface Science, 24, 667, 1971.
3. Леонас В. Б. ПМТФ, 6, 124, 1963.
4. Мажуга В. В., Соколов Н. Д. Сб. «Хемосорбция и ее роль в катализе». М., «Наука», 1970, стр. 45.
5. Эрлих Г. Сб. «Взаимодействие газов с поверхностями». М., «Мир», 1965.
6. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. Proc. Roy. Soc., A 156, 6, 1936.
7. Френкель Я. И. УФН, 20, 84, 1938.
8. Бонч-Бруевич В. Л. УФН, 40, 367, 1950.
9. Zwanzig R. W. J. Chem. Phys., 32, 1173, 1960.
10. Пярнпуу А. А. Инж. ж. 5, 854, 1965.
11. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М., ИЛ., 1956.
12. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М., «Мир», 1965.
13. Шайтан К. В. Автореферат канд. диссертации. МГУ, 1974.

Поступила в редакцию
20.1 1975 г.

Кафедра
физической химии

K. V. Shaitan

MANY-PHONONS PROCESSES AND ATOMS ADSORPTION DYNAMICS Summary

A role of the many-phonons processes in atoms adsorption dynamics has been investigated. The approximate formulae were derived for adsorption probability, sticking coefficient and sticking critical energy in terms of quasiclassical theory. Results of calculation are in a good agreement with experimental results and numerical calculations of adsorption dynamics based on the classical mechanics.