

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.19+539.2

КУЛОНОВСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ  
ПРИ ИХ МЕДЛЕННОМ СКОЛЬЖЕНИИ ПО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В. А. Борзилов, В. В. Затекин, В. В. Комаров, А. М. Попова, Х. Юнгклас\*)

(НИИЯФ)

Предложена теоретическая модель вибрационного кулоновского резонансного возбуждения двухатомных молекул, скользящих со скоростями в диапазоне  $10^5$ – $10^7$  см/с по кристаллической поверхности. Поле поверхности представлено суммой периодических потенциалов с частотами, пропорциональными начальным скоростям молекул. Как пример рассчитана вероятность вибрационного возбуждения молекул CO и NO в первом приближении нестационарной теории возмущений.

Процессы взаимодействия медленных молекулярных ионов с поверхностью твердых тел в настоящее время активно исследуются как экспериментально, так и теоретически. Можно перечислить большое число работ (см., напр., [1–9]), в которых изучается упругое и неупругое взаимодействие двухатомных молекул, имеющих скорости  $v$  меньшие или равные скорости Бора  $v_B = 10^8$  см/с, с поверхностью твердых тел различной структуры.

Было установлено, что для указанных скоростей двухатомных молекул и углов их падения на поверхность, близких к нормальным, наблюдаемая вероятность возбуждения нижних вибрационных состояний очень мала ( $P_{01} \sim 10^{-2}$ – $10^{-3}$ ).

Следует отметить, что работы по исследованию взаимодействия двухатомных молекул, имеющих скорости в диапазоне  $10^5$ – $10^7$  см/с, с поверхностью при их скользящих углах падения практически отсутствуют. В настоящей работе мы показываем, что при скольжении двухатомных молекул по кристаллической поверхности при некоторых скоростях из диапазона  $10^5$ – $10^7$  см/с возможно возбуждение с вероятностью, близкой к единице, их первого колебательного состояния для основного электронного уровня.

Механизм этого молекулярного возбуждения обусловлен действием периодического поля кристаллической поверхности при резонансных условиях  $\omega_0/\hbar \approx kv_{||}/d$ , где  $k$  — натуральное число,  $\omega_0/\hbar$  — собственная частота вибрационного возбуждения молекул для основного электронного состояния,  $v_{||}$  — параллельная поверхности составляющая скорости молекул и  $d$  — расстояние между кулоновскими центрами на поверхности вдоль направления движения молекул.

Для анализа таких процессов была предложена теоретическая модель, в которой из-за малых углов (скользящего) падения ( $\Phi \leq 0,5^\circ$ ) неупругое взаимодействие молекул с поверхностью обусловлено в ос-

новном действием потенциального кулоновского поля поверхности [10].

Мы рассматриваем двухатомную молекулу как квантовый осциллятор с дипольным электрическим моментом  $\mathbf{D} = D_0 \mathbf{S} r / r_0$ ,  $\mathbf{S} = \{S_x, S_y, S_z\}$ , где  $D_0$  — величина дипольного момента,  $\mathbf{S}$  — единичный вектор вдоль оси осциллятора, направленный от отрицательного заряда к положительному,  $r_0$  — равновесная длина осциллятора и  $r$  — его переменная длина.

Потенциал взаимодействия диполя с поверхностью площади ( $L_1 \times L_2$ ), содержащей ( $N_1 \times N_2$ ) упорядоченных центров, может быть представлен в виде

$$\tilde{V}(\mathbf{R}, \mathbf{D}) = \mathbf{D} \cdot \text{grad } V(\mathbf{R}), \quad (1)$$

где

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} V(|\mathbf{R}_{n_1 n_2}|), \quad (2)$$

$$\mathbf{R}_{n_1 n_2} = \mathbf{R} + \mathbf{Q}_{n_1 n_2}, \quad \mathbf{R} = \{R_x, R_y, R_z\},$$

$n_i \in \{1, 2, \dots, N_i\}$  ( $i = 1, 2$ ) — номер кулоновского центра поверхности,  $\mathbf{R}$  — радиус-вектор центра масс диполя относительно кулоновского центра поверхности (0,0),  $\mathbf{Q}_{n_1 n_2}$  — вектор, направленный от иона поверхности с координатами (0,0) к иону ( $n_1, n_2$ ). Если обозначить векторы кристаллической решетки как  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$ , то

$$\mathbf{Q}_{n_1 n_2} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2. \quad (3)$$

Для описания поля одного иона ( $n_1, n_2$ ) мы используем приближение Мольера [11] вида

$$V_{n_1 n_2}(R_{n_1 n_2}) = \frac{Ze}{R_{n_1 n_2}} \chi(R_{n_1 n_2}, a_{TF}), \quad (4)$$

$$\text{где } \chi = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \exp(-\beta_i R_{n_1 n_2} / a_{TF}),$$

\*) Филиппс Университет, Марбург.

$Z$  — атомный номер иона поверхности,  $\{\alpha\} = \{0, 1; 0, 55; 0, 35\}$ ,  $\{\beta\} = \{6, 0; 1, 2; 0, 3\}$ ,  $a_{TF} = 0, 8853Z^{-1/3}a_0$  и  $a_0$  — радиус Бора.

Введем систему координат такую, чтобы плоскость ( $xOy$ ) совпадала с плоскостью поверхности, а ось ( $Oz$ ) — с нормалью к поверхности. Если диполь движется равномерно со скоростью  $\mathbf{v} = \{v_x, v_y, 0\}$  параллельно поверхности, то координаты его центра масс изменяются со временем по закону

$$\mathbf{R}(t) = \{R_x + v_x t, R_y + v_y t, R_z\}. \quad (5)$$

В этом случае потенциал взаимодействия диполя с поверхностью есть также функция времени:

$$V(\mathbf{R}(t)) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} V_{n_1 n_2}(|\mathbf{R}(t) + \mathbf{Q}_{n_1 n_2}|). \quad (6)$$

Для факторизации в функции  $V(\mathbf{R}(t))$  зависимости от времени мы разложим этот потенциал по вектору поверхности  $\mathbf{G}_{mn} = 2\pi(n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2)$ , где  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  — векторы, обратные  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$ :

$$V(\mathbf{R}, t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_{mn}(R_z, t) \exp\{i\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{R}_{xy}\},$$

$$\mathbf{R}_{xy} = \{R_x, R_y\}, \quad (7)$$

$$V_{mn}(R_z, t) = \frac{\exp\{i\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{vt}\}}{b_1 b_2} \int_0^{b_1} dR_x \int_0^{b_2} dR_y \times$$

$$\times \exp\{-i\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{R}_{xy}\} \left[ \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} V(|\mathbf{R}_{n_1 n_2}|) \right].$$

Отсюда можно получить потенциал взаимодействия диполя с поверхностью в виде

$$\tilde{V}(\mathbf{R}, t, \mathbf{D}) = \sum_{mn} \tilde{K}_{mn}(\mathbf{R}_{xy}, R_z, t, \mathbf{D}), \quad (8)$$

$$\tilde{K}_{mn} = K_{mn} \exp\{i\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{vt}\},$$

$$K_{mn} = \frac{D_0 r}{r_0} \left[ S_z \frac{\partial}{\partial z} V_{mn}(R_z) + \right.$$

$$\left. + iV_{mn}(R_z) \left\{ m \frac{S_x}{b_1} + n \frac{S_y}{b_2} \right\} \right] \exp\{i\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{R}_{xy}\}. \quad (9)$$

Очевидно, что компонента потенциала  $\tilde{K}_{00}$  не зависит от скорости и представляет собой потенциал среднего поля поверхности. Компоненты потенциала  $\tilde{K}_{mn}$ , в которых или  $m \neq 0$ , или  $n \neq 0$ , зависят от скорости, и их можно рассматривать как компоненты периодического потенциала с частотами  $\omega_{mn} = (\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{v})$ .

Оценки показывают, что вероятность возбуждения молекул средним полем поверхности невелика и составляет 0,07–0,1.

Колебательное возбуждение двухатомных молекул периодическим полем поверхности носит резонансный характер и может быть значительным. Заметим, что это возбуждение молекул имеет ту же природу, что и резонансные процессы при каналировании [12].

Резонансное колебательное возбуждение молекул может ожидать, когда частота  $\omega^{01}$  собственных колебаний молекулы для основного электронного состояния совпадает с одной из частот  $\omega_{mn}$  периодического поля. В этом случае соотношение  $\omega_{mn}^r = \omega^{01}$  определяет резонансную скорость молекул  $\mathbf{v}_{mn}^r$ , которая удовлетворяет соотношению

$$\omega^{01} = (\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{v}_{mn}^r) = (\mathbf{G}_{mn} \cdot \mathbf{v}_0) v_{mn}^r, \quad (10)$$

где  $v_0$  — безразмерный единичный вектор в направлении  $\mathbf{v}_{mn}^r$ . Минимальную резонансную частоту  $\omega^{01}$  периодического поля будем называть фундаментальной частотой поля поверхности для движущейся молекулы. Очевидно, эта частота определяет верхнюю границу резонансных скоростей двухатомной молекулы или фундаментальную скорость.

Величина резонансной скорости в интервале  $(0, v_{01}^r)$  принимает дискретные значения, однако их плотность в указанном интервале такова, что наблюдается сгущение к нулю. Колебательное возбуждение молекул, имеющих фундаментальную скорость  $v_{01}^r$ , может быть определено на основе двухуровневого приближения нестационарной теории возмущений [13]. Для расчета возбуждения молекул, имеющих любые скорости в интервале  $(0, v_{01}^r)$ , т.е. скорости ниже фундаментальной, мы используем первое приближение зависящей от времени теории возмущений.

По этой теории вероятность  $P_{01}$  возбуждения первого колебательного состояния двухатомной молекулы при ее скольжении по кристаллической поверхности имеет вид [10]

$$P_{01}(R_z) = \sum_{m,n} P_{01}^{mn}(R_z) =$$

$$= \sum_{m,n} \frac{(K_{mn}^{01}(R_z))^2 \cdot \sin^2\{(\omega_{mn} - \omega^{01})t/2\}}{(\omega_{mn} - \omega^{01})^2}. \quad (11)$$

Если определить частоту  $\omega_{mn}$  в виде суммы  $\omega_{mn} = \omega_m + \omega_n$ , где  $\omega_m = 2\pi v_x m/b_1$ ,  $\omega_n = 2\pi v_y n/b_2$ , и перейти от суммирования к интегрированию аналогично тому, как это проводится в теории возбуждения атома световой волной, имеющей набор частот [10], то для вероятности  $P_{01}$  получим выражение

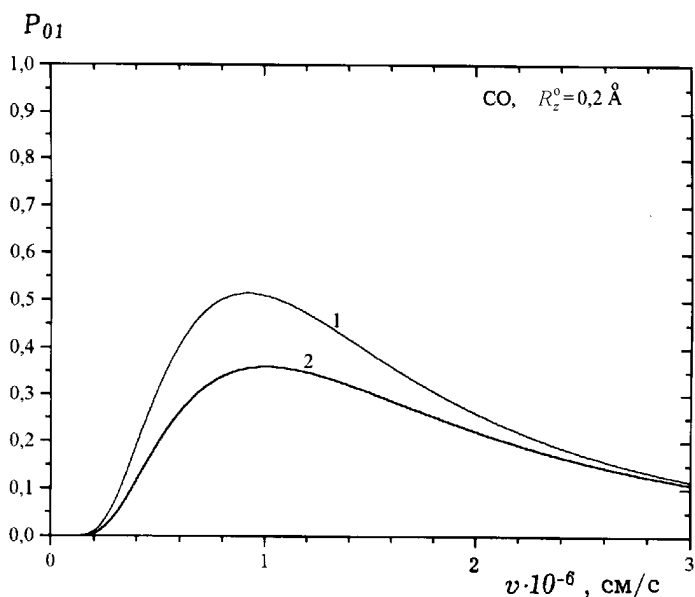
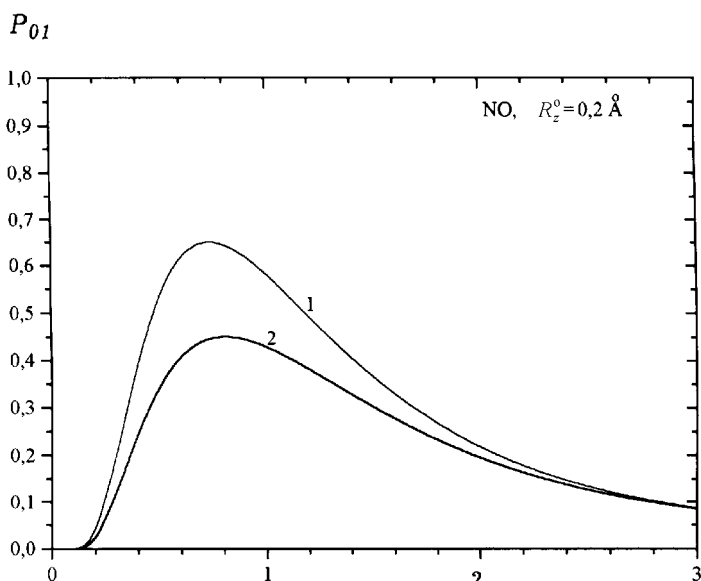
$$P_{01}(R_z, \mathbf{v}) = t \frac{b_1 b_2}{v_x v_y} \int_0^{\infty} d\omega_n \int_0^{\infty} d\omega_m \times \quad (12)$$

$$\times (K^{01}(\omega_n, \omega_m, R_z))^2 \frac{\sin^2((\omega_n + \omega_m - \omega^{01})t/2)}{(\omega_n + \omega_m - \omega^{01})^2 t}$$

и

$$K^{01}(\omega_n, \omega_m, R_z) = \frac{1}{\hbar^2} \left\langle \Phi_1(r) \left| \frac{D_0}{r_0} r \left\{ S_z \frac{\partial}{\partial z} V(\omega_n, \omega_m, R_z) + \left( \frac{S_x \omega_n}{v_x} + \frac{S_y \omega_m}{v_y} \right) V(\omega_n, \omega_m, R_z) \right\} \right| \Phi_0(r) \right\rangle. \quad (13)$$

После интегрирования по  $t$  в интервале  $[0, t_0]$  и усреднения по  $R_z$  получим выражение для вероятности:



Вероятность возбуждения первого вибрационного уровня молекулы NO (а) и СО (б), скользящей по поверхности неокисленного (1) и окисленного (2) алюминия

$$P_{01} = t \frac{2\pi b_1 b_2}{v_x v_y} \int_0^\infty d\omega_n \{K^{01}(\omega_n, \hat{\omega}_m, R_z^0)\}^2, \quad (14)$$

где  $\hat{\omega}_m = \omega^{01} - \omega_n$  и  $R_z^0$  задается в интервале  $[R_z^{(1)}, R_z^{(2)}]$ , определяющем положение адсорбированных атомов молекулы для данной поверхности. Заметим, что полученная формула (15) аналогична известному второму золотому правилу Ферми.

Нами был проведен расчет вероятности возбуждения первого вибрационного состояния двухатомных молекул СО и NO, скользящих по поверхности неокисленного и окисленного Al, со скоростями в диапазоне от  $0,2 \cdot 10^6$  до  $3 \cdot 10^6$  см/с, т.е. ниже значений фундаментальных скоростей для данных молекул.

Для обоих случаев константы  $b_1 = b_2$  равны  $4 \text{ \AA}$ , а кристаллические оси ортогональны. Частоты собственных колебаний двухатомных молекул СО и NO равны  $0,6 \cdot 10^{14}$  и  $0,48 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  соответственно. Значения дипольных моментов молекул СО и NO были взяты равными  $0,24 \cdot 10^{-29}$  Кл·м. Расчеты проводились для значения  $R_z^0 = 0,2 \text{ \AA}$  в предположении, что время скольжения молекул сравнимо с периодом колебаний двухатомных молекул  $t \approx 10^{-13} \text{ с}$  и направление скорости движения молекул совпадает с одной из ортогональных осей кристаллической поверхности.

Результаты представлены на рисунке.

Еще раз отметим, что в литературе не имеется экспериментальных данных о колебательном возбуждении двухатомных молекул при их скольжении по поверхности металлов в указанном диапазоне скоростей.

#### Литература

1. Barker J.A., Auerbach D.J. // Surf. Sci. Rep. 1985. **4**. P. 1.
2. Tenner M.G., Knipers E.W. // J. Chem. Phys. 1991. **94**. P. 5197.
3. Rettner C.T. // J. Chem. Phys. 1993. **99**. P. 5481.
4. News D.M. // Surf. Sci. 1986. **171**. P. 600.
5. Brenig W. // Z. f. Phys. 1979. **B36**. P. 81.; 1980. **B36**. P. 245.
6. Holmblad P.M., Wambach J., Chorkendorff J. // J. Chem. Phys. 1995. **102**. P. 8255.
7. Jimmy R., Miškovic Z.L., Nedeljkovic N.N., Nedeljkovic L.D. // Surf. Sci. 1991. **255**. P. 135.
8. Lucas A.A. // Phys. Rev. 1979. **B20**. P. 4990.
9. Heiland W., Beltat V., Taglauer E. // Phys. Rev. 1979. **B19**. P. 1677.
10. Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Jungclas H. // Z. Naturforsch. 1996. **51a**. P. 1144.
11. Pfandzelter R., Stölzle F. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1992. **B72**. P. 163.
12. Moak C.D., Datz S., Crawford O.H. et al. // Phys. Rev. 1979. **A19**. P. 977.
13. Komarov V.V., Popova A.M., Schmidt L., Jungclas H. // Mol. Phys. 1997. **91**, No. 1. P. 139.

Поступила в редакцию 02.06.97