

Для определения положения максимума скорости получаем соотношение

$$\int_{u_1}^u \frac{e^u}{u} du = \frac{e^u}{u} \quad (10)$$

Требуется определить, при каком значении u^* выполняется (10). Зная это, получим y^* , а отсюда

$$\sigma = \tau^2 \left(\ln \frac{\tau m u^*}{2 k p_0 s} \right)^{-2} \quad (11)$$

Поступила 14 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуковский Н. Е. Собр. соч. Гостехиздат, 1948, т. 4, стр. 41—68.
2. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. Гостехиздат, 1954.

О СТОЛКНОВЕНИИ АТОМА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

B. B. Мажуга (Москва)

Изучение процессов обмена энергией между атомом и твердым телом очень важно для теории адсорбции, теории катализа, а также для теории различных химических процессов, в которых активную роль играет взаимодействие исходных или промежуточных частиц с поверхностью кристалла. Ленард-Джонс с сотрудниками рассматривали взаимодействие атома с решеткой в одиночном приближении [1,2]. Согласно экспериментальным данным [3,4], конденсация атомов происходит с вероятностью порядка единицы, когда величина их поступательной энергии равняется энергии возбуждения в твердом теле нескольких фононов. Следовательно, эффективность обмена энергией между атомом и твердым телом много выше той, которая предсказывалась в работах [1,2]. Ввиду сложности квантовомеханического рассмотрения этой задачи приходится пользоваться простыми моделями и описывать движение атомов в рамках классической механики.

В литературе имеется ряд работ, посвященных этому вопросу [5—9]. Для упрощения задачи твердое тело обычно аппроксимируется полубесконечной линейной цепочкой упруго связанных атомов, причем крайний атом цепочки играет роль атома поверхности, с которым взаимодействует атом, налетающий из газовой фазы. Кабрера и Цванциг [6,7] нашли замкнутое решение уравнений движения для этой системы в предположении, что все силовые константы взаимодействия атомов равны между собой для двух частных случаев: а) масса всех атомов одинакова, б) масса налетающего атома в два раза меньше массы каждого из атомов цепочки. Мак-Каррол и Эрлих [8], Леонас [9] для нескольких значений массы налетающего атома и силовой константы взаимодействия атома газовой фазы с поверхностью произвели численное решение уравнений движения этой системы частиц на электронно-счетной машине. Ниже будет приведено решение этой задачи в замкнутом виде при произвольных значениях массы налетающего атома и произвольных значениях силовой константы, описывающей взаимодействие атома с поверхностью твердого тела.

1. Постановка задачи. В указанной выше модели все межатомные расстояния предполагаются равными. Так как силы межатомного взаимодействия быстро убывают с расстоянием, приближенно можно ограничиться учетом взаимодействия каждого атома с его двумя ближайшими соседями. Взаимодействие атомов рассматривается в гармоническом приближении. Силовую постоянную цепочки будем обозначать через K , а массу каждого атома — через M . Эта цепочка атомов взаимодействует с атомом A (фиг. 1), налетающим из газовой фазы, масса которого равна M_0 . На фиг. 2 показан потенциал взаимодействия между атомом A и крайним атомом цепочки B , представляющий обрезанный гармонический осциллятор с силовой константой K_0 . У этого осциллятора расстояние обрезания имеет фиксированное значение $x(0)$ и энергия связи Q изменяется согласно соотношению $Q = 1/2 K_0 x^2(0)$. Нумерация атомов ясна из фиг. 1. Система уравнений, описывающая движение атомов, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} M_0 r_0''(t) &= -K_0(r_0 - r_1) \\ Mr_1''(t) &= K_0(r_0 - r_1) - K(r_1 - r_2) \\ Mr_n''(t) &= K(r_{n-1} - 2r_n + r_{n+1}) \quad (n \geq 2) \end{aligned} \quad (1)$$

где r_n — отклонение от положения равновесия n -го атома.

Здесь рассматривается решетка при температуре 0°К, т. е. в начальный момент все атомы решетки покоятся. С учетом этого замечания начальные условия записываются в виде

$$\begin{aligned} r_0(0) &= a, & \dot{r}_0(0) &= v \\ r_n(0) &= 0, & \dot{r}_n(0) &= 0 \end{aligned} \quad (n \geq 1) \quad (2)$$

где v — скорость атома A .

Вводим новые переменные x , τ , а также величины β и μ

$$x(\tau) = r_0(\tau) - r_1(\tau), \quad \tau = 2\left(\frac{K}{M}\right)^{1/2} t = \omega_L t, \quad \beta = \frac{K_0}{K}, \quad \mu = \frac{M}{M_0}$$

При помощи метода производящей функции, предложенного Шредингером [10] и развитого Рубином [11], Цванциг [7], Мак-Каролл и Эрлих [8] для величины $x(\tau)$ получили интегро-дифференциальное уравнение

$$x''(\tau) = -\frac{1}{4} \beta (1 + \mu) x(\tau) + \frac{1}{2} \beta \int_0^\tau \frac{I_2(s)}{s} x(\tau - s) ds \quad (3)$$

причем $x(0) = a$, $\dot{x}(0) = v / \omega_L$ и $I_2(s)$ — функция Бесселя.

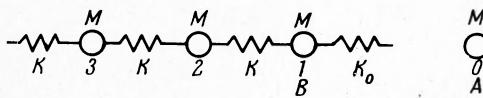
2. Решение уравнения движения. Будем решать это уравнение методом преобразования Лапласа. Если обозначить через $X(p)$ изображение искомой функции, то нетрудно найти

$$X(p) = \frac{4x(0)p + 4x'(0)}{4p^2 + \beta(1 + \mu) - \beta(\sqrt{p^2 + 1} - p)^2} \quad (4)$$

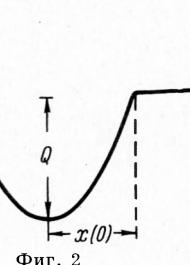
Решение уравнения (3) выражается через контурный интеграл

$$x(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} X(p) e^{p\tau} dp \quad (5)$$

Здесь a — постоянная, большая действительной



Фиг. 1



Фиг. 2

части любой особенности $X(p)$. Интегрирование по прямой $\operatorname{Re} p = a$ можно заменить интегрированием по любому замкнутому контуру, расположенному в конечной части плоскости и содержащему все особенности функции $X(p)$.

Покажем, что контурный интеграл (5) можно выразить через функции Ломмеля, Бесселя и тригонометрические функции. Функции Ломмеля $U_v(y, z)$ от двух независимых переменных определяются соотношением¹

$$U_v(y, z) = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \left(\frac{y}{z}\right)^{v+2m} I_{v+2m}(z) \quad (6)$$

где $I_{v+2m}(z)$ — функции Бесселя.

Функция $\sqrt{p^2 + 1}$ имеет две особые точки: $p = i$ и $p = -i$. Эти точки соединим разрезом. В таком случае в плоскости с разрезом функция $X(p)$ будет регулярной и однозначной. Функция $w = \sqrt{p^2 + 1} - p$ отображает плоскость с разрезом комплексного переменного p внутрь единичного круга $w = 1$ плоскости комплексного переменного w . Окружностям $r = \text{const}$ в плоскости w соответствуют в плоскости p эллипсы, фокусы которых лежат в критических точках. При этом положительному обходу по эллипсу (против часовой стрелки) отвечает отрицательный обход по окружности (по часовой стрелке). После этих замечаний сделаем замену переменных по формуле [13] $w = \sqrt{p^2 + 1} - p$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} x(\tau) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} X(w) \exp\left[\frac{\tau}{2}\left(\frac{1}{w} - w\right)\right] dw \\ X(w) &= \frac{x(0)(1-w^4) + 2x'(0)w(1+w^2)}{w[(1-\beta)w^4 + (\beta+\beta\mu-2)w^2 + 1]} \end{aligned} \quad (7)$$

¹ Таблицы функций Ломмеля см. [12].

В качестве контура l можно взять окружность единичного радиуса $|w| = 1$. Здесь и в дальнейшем предполагаем, что начало координат обходится в положительном направлении. Представим рациональную функцию $X(w)$ в виде суммы дробей

$$X(w) = \frac{x(0)}{w} + \sum_{n=0}^2 \sum_{s=1}^2 \frac{A_{ns} w^n}{w^s - w_s} \quad (8)$$

$$w_{1,2} = \frac{2 - 3 - \beta\mu \pm \gamma}{2(1 - \beta)}, \quad \gamma = \sqrt{\beta^2\mu^2 + \beta^2 - 4\beta\mu + 2\beta^2\mu}$$

Интеграл (7) распадается на сумму интегралов вида

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=1} \frac{1}{w} \exp \left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w \right) \right] dw \quad (9)$$

$$F = \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=1} \frac{w^n}{w^s - w_s} \exp \left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w \right) \right] dw \quad (10)$$

При помощи подстановки $w = u^{-1}$ нетрудно убедиться, что интеграл (9) есть функция Бесселя $I_0(\tau)$ порядка нуль. Предположим, что точка w_s находится вне контура $|w| = 1$. Это выполняется при $\beta < 4 / (\mu + 2)$. В таком случае

$$\frac{1}{w^s - w_s} = - \frac{1}{w_s} \left[1 + \frac{w^2}{w_s} + \left(\frac{w^2}{w_s} \right)^2 + \dots \right] \quad (11)$$

Подставляем (11) в (10) и производим замену переменных $w = u^{-1}$; получим

$$F = \frac{1}{2\pi i} \sum_{m=0}^{\infty} \int_{|u|=1} (-1)^m \left(-\frac{1}{w_s} \right)^{m+1} u^{-n-2m-2} \exp \left[\frac{\tau}{2} \left(u - \frac{1}{u} \right) \right] du \quad (12)$$

Перестановка знаков суммирования и интегрирования закона ввиду того, что ряд под знаком интеграла сходится равномерно и абсолютно. Воспользуемся представлением функций Бесселя в виде контурного интеграла

$$I_v(y) = \frac{1}{2\pi i} \int_{l_0} t^{-v-1} \exp \left[\frac{y}{2} \left(t - \frac{1}{t} \right) \right] dt \quad (13)$$

где l_0 — окружность произвольного радиуса с центром в начале координат. Сравнивая формулы (12), (13) и (6), получим

$$F = \left(-\frac{1}{w_s} \right)^{1/2(1-n)} U_{n+1} \left[\left(-\frac{1}{w_s} \right)^{1/2} \tau, \tau \right] \quad (14)$$

Рассмотрим случай, когда точка w_s находится внутри контура $|w| = 1$, что имеет место при $\beta > 4 / (\mu + 2)$. Подынтегральная функция в (10) имеет существенно особую точку $w = 0$ и два полюса первого порядка $w = \pm \sqrt{w_s}$. Интеграл будет равен произведению $2\pi i$ на сумму вычетов подынтегральной функции относительно полюсов, лежащих внутри единичного круга, плюс интеграл по окружности радиуса $r < |w_s|$. При $n = 1$ имеем

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=1} \frac{w}{w^2 - w_s} \exp \left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w \right) \right] dw = \cos \omega \tau + \frac{1}{2\pi i} \int_{l_r} \frac{w}{w^2 - w_s} \exp \left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w \right) \right] dw$$

$$\omega = \left(\frac{\beta\mu^2}{4\mu - 2\beta\mu - 2\beta + 2\gamma} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Здесь l_r — окружность радиуса $r < |w_s|$. Интеграл по окружности l_r , аналогично рассмотренному выше случаю, выражается через функцию Ломмеля. При $n = 0$ получаем

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=1} \frac{1}{w^2 - w_s} \exp \left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w \right) \right] dw =$$

$$= - \left(-\frac{1}{w_s} \right)^{1/2} \sin \omega \tau + \frac{1}{2\pi i} \int_{l_r} \frac{1}{w^2 - w_s} \exp \left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w \right) \right] dw \quad (16)$$

Вычисляя последовательно все интегралы, после несложных алгебраических преобразований получим решение уравнения (3). Прежде чем привести окончательный результат, для упрощения записи введем обозначения

$$\alpha = \left(-\frac{1}{w_1} \right)^{1/2}, \quad \delta = \left(-\frac{1}{w_2} \right)^{1/2}$$

$$C = \frac{2(\alpha^2 - 1)}{\gamma\alpha}, \quad E = \frac{2(\delta^2 - 1)}{\gamma\delta}, \quad D = \frac{2\gamma - \beta\gamma - 2\beta + \beta^2 + \beta^2\mu}{2\gamma(\beta - 1)}$$

Тогда решение можно представить в следующем виде:
при $\beta < 4 / (\mu + 2)$, $\beta \neq 1$, $\beta \neq 4\mu / ((\mu + 1)^2)$

$$x(\tau) = x(0) [I_0(\tau) - \omega C U_2(\alpha\tau, \tau) + D U_2(\delta\tau, \tau)] + \\ + x'(0) [C U_1(\alpha\tau, \tau) - E U_1(\delta\tau, \tau)] \quad (17)$$

при $\beta > 4 / (\mu + 2)$ и $\beta \neq 1$

$$x(\tau) = x(0) [(1 - \omega C) I_0(\tau) + \omega C \cos \omega\tau + \omega C U_2(\alpha^{-1}\tau, \tau) + D U_2(\delta\tau, \tau)] + \\ + x'(0) [C \sin \omega\tau - C U_1(\alpha^{-1}\tau, \tau) - E U_1(\delta\tau, \tau)] \quad (18)$$

при $\beta = 4 / (\mu + 2)$

$$x(\tau) = x(0) [I_0(\tau) + D U_2(\delta\tau, \tau)] - x'(0) E U_1(\delta\tau, \tau) \quad (19)$$

при $\beta = 1$ и $\mu > 2$

$$x(\tau) = x(0) \left[\frac{1}{(\mu-1)^2} I_0(\tau) - \frac{1}{\mu-1} I_2(\tau) + \frac{\mu(\mu-2)}{(\mu-1)^2} U_2 \left(\frac{\tau}{V\mu-1}, \tau \right) + \right. \\ \left. + \frac{\mu(\mu-2)}{(\mu-1)^2} \cos \left(\frac{\mu}{2V\mu-1} \tau \right) \right] + 2x'(0) \left[\frac{1}{\mu-1} I_1(\tau) - \right. \\ \left. - \frac{\mu-2}{(\mu-1)V\mu-1} U_1 \left(\frac{\tau}{V\mu-1}, \tau \right) + \frac{\mu-2}{(\mu-1)V\mu-1} \sin \left(\frac{\mu}{2V\mu-1} \tau \right) \right] \quad (20)$$

при $\beta = 1$ $\mu \leq 2$ и $\mu \neq 1$

$$x(\tau) = x(0) \left[\frac{1}{(\mu-1)^2} I_0(\tau) - \frac{1}{\mu-1} I_2(\tau) - \frac{\mu(\mu-2)}{(\mu-1)^2} U_2(V\mu-1, \tau, \tau) \right] + \\ + 2x'(0) \left[\frac{1}{\mu-1} I_1(\tau) + \frac{\mu-2}{(\mu-1)V\mu-1} U_1(V\mu-1, \tau, \tau) \right] \quad (21)$$

Решение (22) было получено ранее [6,7]
при $\beta = 1$ и $\mu = 1$

$$x(\tau) = x(0) [I_0(\tau) - I_4(\tau)] + 2x'(0) [I_1(\tau) + I_3(\tau)] \quad (22)$$

при $\beta = 4\mu / (\mu + 1)^2$

$$x(\tau) = x(0) \left\{ 2U_0 \left[\left(\frac{\mu-1}{\mu+1} \right)^{1/2} \tau, \tau \right] - I_0(\tau) - 4\mu \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)(1-\mu)^n}{(\mu+1)^{n+2}} I_{2n+4}(\tau) \right\} + \\ + 2x'(0) \left\{ I_1(\tau) + \left(\frac{\mu+1}{\mu-1} \right)^{1/2} U_3 \left[\left(\frac{\mu-1}{\mu+1} \right)^{1/2} \tau, \tau \right] + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)(1-\mu)^n}{(\mu+1)^{n+1}} I_{2n+3}(\tau) \right\} \quad (23)$$

3. Обсуждение результатов. Нетрудно показать, что в полученных формулах все слагаемые при $\tau \rightarrow \infty$ стремятся к 0, кроме слагаемых, содержащих косинус и синус. Эти слагаемые отвечают возбуждению локального колебания. Частота локального колебания лежит над зоной разрешенных частот, амплитуда его экспоненциально убывает по мере удаления от поверхности. В гармоническом приближении энергия, со-

ответствующая этому колебанию, не диссирирует в решетку, а остается на данном атоме. Остальные же слагаемые соответствуют возбуждению кристаллических колебаний, и можно показать, что энергия, соответствующая кристаллическим колебаниям налетевшего атома, передается в цепочку за время порядка 10^{-12} сек. Учет ангармонизма приводит к тому, что локальное колебание обладает конечным временем жизни, которое порядка 10^{-8} — 10^{-6} сек.

Данное решение позволяет рассмотреть, например, механическую релаксацию твердого тела при адсорбции атома на его поверхности. Так как при химической адсорбции энергия связи много больше средней кинетической энергии атомов в газовой фазе, то для простоты можно считать, что скорость налетающего атома равна 0. После того как расстояние между атомом и поверхностью становится равным $x(0)$, атом начинает колебаться и передавать свою энергию цепочке.

На фиг. 3 показано изменение с течением времени расстояния между атомом газовой фазы и краиним атомом цепочки, выраженное в относительных единицах, для различных значений отношений масс μ при $\beta = 1$. Кривая 1 соответствует значению $\mu = 3$, 2— $\mu = 1$, 3— $\mu = 0.2$.



Фиг. 3

соответствует $\beta = 2.2$, 2— $\beta = 1$, 3— $\beta = 0.1$. В случае $\beta = 2.2$ возникает локальное колебание; на фиг. 4 пунктиром показан вклад зонных колебаний в величину $x(\tau) / x(0)$. Уменьшение константы взаимодействия приводит к замедлению

релаксации колебательной энергии. При увеличении константы взаимодействия рассасывание части колебательной энергии, обусловленной зонными колебаниями адсорбированного атома, происходит примерно с такой же скоростью, как и при равенстве всех силовых констант.

На фиг. 5 приведена зависимость частоты локального колебания атома, выраженная в относительных единицах ω/ω_L , от силовой константы β для различных значений μ . При адсорбции легких атомов на поверхности твердого тела частота локального колебания в несколько раз превосходит дебавскую частоту ω_L .

Зависимость относительной амплитуды локального колебания $C_1 = \omega C$ от $\mu = M/M_0$ показана на фиг. 6. Из фиг. 6 видно, что при каждом заданном β имеется некоторое критическое отношение масс, выше которого возникает локальное колебание, причем его амплитуда с ростом μ быстро изменяется от 0 до 1. Если $C_1 \approx 1$, то колебания системы могут быть



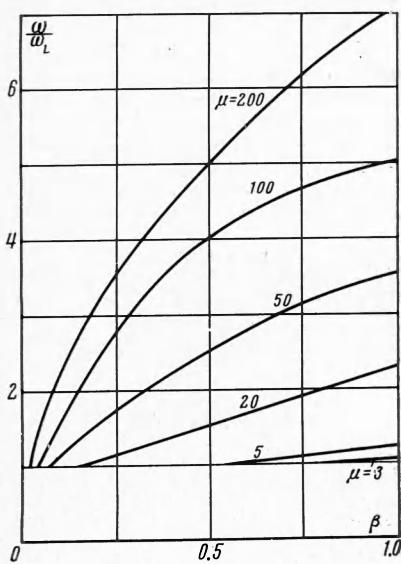
Фиг. 4

описаны одним осциллятором. При $\mu \gg 1$ такая ситуация осуществляется практически при любых β .

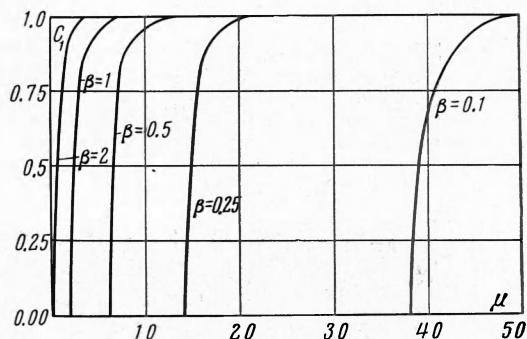
На основании вышеизложенного ясно, что при адсорбции и при экзотермических элементарных актах реакции на поверхности катализатора могут возникать колебательно-возбужденные частицы, причем их концентрация выше равновесной. Энергия этих сравнительно долгоживущих «горячих» частиц в дальнейшем используется для активирования новых молекул реагирующих веществ. Активными центрами катализатора могут являться любые нарушения в строго периодической структуре решетки, приводящие к возникновению локальных колебаний. Энергия активации поступает к адсорбированной молекуле как из твердой фазы, так и из активного центра, который

выполняет роль «энергетической ловушки». Частота локального колебания активного центра должна совпадать с частотой колебания молекулы, приводящего к требуемому превращению, так как вероятность обмена колебательными квантами максимальна в случае резонанса частот.

В заключение необходимо отметить, что все предыдущее рассмотрение справедливо при временах $\tau < \tau^*$, где τ^* — характеристическое время обмена энергией между нормальными колебаниями. Полученное решение позволяет без



Фиг. 5



Фиг. 6

применения электронно-счетных машин для любого значения массы атома газовой фазы и для любого значения его энергии связи с поверхностью вычислить коэффициент аккомодации, получить асимптотическое значение скорости атома при его отражении и др.

Автор благодарит Н. Д. Соколова за обсуждение работы.

Поступила 25 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Lennard-Jones J. E., Strachan C. The Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces. Proc. Roy. Soc. A, 1935, vol. 150, p. 442.
2. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. The Condensation and Evaporation of Atoms and Molecules. Proc. Roy. Soc. A, 1936, vol. 156, p. 6.
3. Devienne F. M. Influence de la température de la sur surface condensatrice sur les valeurs des facteurs de condensation des jets moléculaires d'antimoine. Compt. rend., 1954, t. 238, p. 2397.
4. Wexter S. Deposition of Atomic Beams. Revs. Modern Phys., 1958, vol. 30, No 2, p. 402.
5. Lennard-Jones J. E. The Dispersal of Energy from an Activated Link. Proc. Roy. Soc. A, 1937, vol. 163, p. 127.
6. Cabrerizo N. B. Structure of Crystal Surfaces. Disc. Faraday Soc., 1959, vol. 28, p. 16.
7. Zwansig R. W. Collision of gas Atom with Cold Surface. J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, p. 1173.
8. McCarron B., Ehrllich G. Trapping and Energy Transfer in Atomic Collisions with a Crystal Surface. J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, p. 523.
9. Леонас В. Б. Об обмене энергией при столкновении частиц с твердой стенкой. ПМТФ, 1963, № 6, стр. 124.
10. Schrödinger E. Zur Dynamik elastisch gekoppelter Punktsysteme. Ann. Phys., 1914, B. 44, S. 916.
11. Rubbin R. J. Random Motion of a Heavy Particle Substituted in a One-Dimensional Crystal Lattice. Proc. Internat. Symp. Transport Processes Statist. Mech. Brussels., 1958, p. 155.
12. Деканосидзе Е. Н. Таблицы цилиндрических функций от двух переменных. Изд-во АН СССР, 1956.
13. Кузнецов П. И. О представлении одного контурного интеграла. ПММ, 1947, т. 11, вып. 2.