

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

$$\sigma = \tau^2 \left(\ln \frac{\tau m u^*}{2k\rho_0 s} \right)^{-2} \quad (11)$$

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

В. В. 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 однофононном 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 $Q = \frac{1}{2}K_0x^2(0)$. Нумерация атомов ясна из фиг. 1. Система уравнений, описывающая движение атомов, имеет следующий вид:

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

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

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

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

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 Рубиным [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 $x(0) = a, x'(0) = v / \omega_L$ и $I_2(s)$ — функция Бесселя.

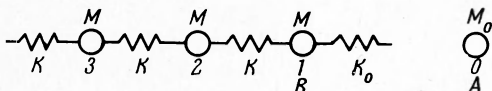
2. Решение уравнения движения. Будем решать это уравнение методом преобразования Лапласа. Если обозначить через $X(p)$ изображение искомой функции, то нетрудно найти

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

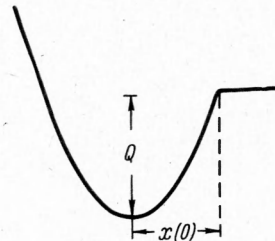
Решение уравнения (3) выражается через контурный интеграл

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

Здесь a — постоянная, большая действительной



Фиг. 1



Фиг. 2

части любой особенности $X(p)$. Интегрирование по прямой $\text{Re } p = a$ 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 $U_\nu(y, z)$ от двух независимых переменных определяются соотношением¹

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

где $I_{\nu+2m}(z)$ — 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

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

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

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

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

Интеграл (7) распадается на сумму интегралов вида

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

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

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

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

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 законна ввиду того, что ряд под знаком интеграла сходится равномерно и абсолютно. Воспользуемся представлением функций Бесселя в виде контурного интеграла

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

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

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=1} \frac{w}{w^2 - w_s} \exp\left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w\right)\right] dw = \cos \omega \tau + \frac{1}{2\pi i} \int_{l_r} \frac{w}{w^2 - w_s} \exp\left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{1}{w} - w\right)\right] dw \quad (15)$$

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

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 $\beta < 4 / (\mu + 2)$, $\beta \neq 1$, $\beta \neq 4\mu / (\mu + 1)^2$

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

$$+ x'(0) [C U_1(\alpha\tau, \tau) - E U_1(\delta\tau, \tau)]$$

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

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

$$+ x'(0) [C \sin \omega\tau - C U_1(\alpha^{-1}\tau, \tau) - E U_1(\delta\tau, \tau)]$$

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 $\mu > 2$

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

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

$$x(\tau) = x(0) \left[\frac{1}{(\mu-1)^2} I_0(\tau) - \frac{1}{\mu-1} I_2(\tau) - \frac{\mu(\mu-2)}{(\mu-1)^2} U_2(\sqrt{\mu-1}\tau, \tau) \right] + \quad (24)$$

$$+ 2x'(0) \left[\frac{1}{\mu-1} I_1(\tau) + \frac{\mu-2}{(\mu-1)\sqrt{\mu-1}} U_1(\sqrt{\mu-1}\tau, \tau) \right]$$

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 диссипирует в решетку, а остается на данном атоме. Остальные же слагаемые соответствуют возбуждению кристаллических колебаний, и можно показать, что энергия, соответствующая кристаллическим колебаниям налетающего 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 крайним атомом цепочки, выраженное в относительных единицах, для различных значений отношения масс μ при $\beta = 1$. Кривая 1 соответствует значению $\mu = 3$, 2 — $\mu = 1$, 3 — $\mu = 0.2$.



Фиг. 3

При $\mu = 3$ возникает локальное колебание, и на фиг. 3 пунктиром показан лишь вклад кристаллических колебаний в величину $x(\tau) / x(0)$. С уменьшением массы налетающего атома энергия, соответствующая кристаллическим колебаниям, передается в решетку медленнее, чем в случаях, когда массы всех атомов одинаковы. При столкновении тяжелого атома с цепочкой, т. е. при $\mu \ll 1$, движение носит аперриодический характер.

На фиг. 4 представлена зависимость $x(\tau) / x(0)$ для различных β при $\mu = 1$. Кривая 1 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.



Фиг. 4

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 дебаевскую 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

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

