

УДК 539.211

ЭВОЛЮЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО АТОМА

О. М. Браун

Исследовано обусловленное ангармонизмом взаимодействие перпендикулярных и параллельных поверхности колебаний адсорбированного атома. Вычислены частота и характер перекачки энергии из одной колебательной моды в другую. Определены границы перехода колебаний в стохастический режим, исследованы характеристики хаотических колебаний.

1. Введение. Исследование динамики процессов, происходящих на поверхности твердых тел, представляет большой интерес для физики и химии поверхности. Простейшими из таких процессов являются колебания адсорбированных атомов относительно положения равновесия. В случае адсорбции легких атомов (водород, литий и т. п.), особенно на поверхности неметаллических кристаллов, колебания являются локальными (т. е. их частота ω_A больше максимальной частоты колебаний подложки) и характеризуются относительно большими временами жизни $\tau_{life} \gtrsim 10^2 \omega_A^{-1}$ [1, 2]. При этом становится актуальным вопрос об эволюции колебательного возбуждения в адсорбированной пленке.

Адсорбированный атом (адатом) может колебаться как перпендикулярно поверхности (вдоль оси Ox), так и параллельно поверхности (вдоль осей Oy и Oz). Перпендикулярную колебательную моду, обладающую динамическим дипольным моментом, легко возбудить, например, инфракрасным светом. Для параллельной колебательной моды динамический дипольный момент равен нулю, вследствие чего она может обладать большим временем жизни [2, 3]. Кроме того, ее нельзя возбудить инфракрасным облучением; экспериментально параллельную моду изучают с помощью спектроскопии характеристических потерь энергии медленных электронов [3, 4]. Однако именно параллельная мода ответственна за поверхностную диффузию адатомов и играет важную роль в гетерогенных каталитических реакциях, происходящих на поверхности кристаллов. С другой стороны, потенциальная яма, в которой колеблется адатом, ангармонична, что должно приводить к взаимодействию колебательных мод между собой и к перекачке энергии из одной моды в другую. Из симметрии потенциального рельефа ясно, что ангармоничность потенциала имеет вид $x(y^2 + z^2)$, т. е. движение адатома описывается моделью типа Хенон—Хейлеса [5]. Поэтому в данной системе возможна стохастизация колебаний [5–7], которая приведет к хаотическому перераспределению энергии между различными колебательными модами.

Настоящая работа посвящена исследованию обусловленного ангармонизмом взаимодействия колебательных мод.

2. Модель. В настоящей работе ограничимся изучением консервативной системы, т. е. положим температуру подложки T равной нулю, а время жизни колебания, возбужденного в начальный момент времени, равным бесконечности. Очевидно, что такая модель качественно правильно опишет движение атома в случае $k_B T \ll \hbar \omega_A$ и $\tau_{life} \gg \omega_A^{-1}$.

Рассмотрим адатом, расположенный между двумя поверхностными атомами подложки A и B и взаимодействующий с ними с помощью

потенциала Морзе, зависящего от расстояния $r_A(r_B)$ между адатомом и атомом подложки $A(B)$. Такая модель описывает, например, адсорбцию водорода на грани (100) вольфрама [8]. Будем считать, что атомы подложки, расположенные в точках с координатами $x=0$, $y=\pm a$, неподвижны; это справедливо, если масса адатома m много меньше массы атома подложки. Движение адатома описывается гамильтонианом

$$H = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + U(x, y), \quad (1)$$

$$U(x, y) = \frac{1}{2} \epsilon_D \{ \exp[2\gamma(r_0 - r_A)] - 2 \exp[\gamma(r_0 - r_A)] + (A \mp B) + 2 \},$$

где $r_0 = \sqrt{a^2 + x_0^2}$ — равновесное расстояние от адатома до ближайшего атома подложки, а энергия адсорбции ϵ_D и постоянная Морзе γ определяются из экспериментальных данных. При малых смещениях адатома из положения равновесия ($x=x_0$, $y=0$)

$$U(x, y) \approx U_0(x, y) = \frac{1}{2} m [\omega_x^2 (x - x_0)^2 + \omega_y^2 y^2], \quad (2)$$

где

$$\omega_x = \omega_0 x_0 / r_0, \quad \omega_y = \omega_0 a / r_0, \quad \omega_0 = \sqrt{\omega_x^2 + \omega_y^2} = \gamma \sqrt{2\epsilon_D / m}.$$

В дальнейшем удобно использовать систему единиц, в которой $m=2$, $\gamma=1$ и $\omega_0=1$; при этом энергия адсорбции $\epsilon_D=1$, а постоянная Планка $\hbar$ определяется выражением

$$\hbar = \hbar \omega_0 / 2\epsilon_D. \quad (3)$$

Разлагая (1) в ряд, получаем потенциал типа Хенон—Хейлеса [5]:

$$U(x, y) = U_0(x, y) + A(x - x_0)^3 + B(x - x_0)y^2 + \dots,$$

$$A = x_0 r_0^{-4} [r_0^2 - x_0^2(1 + r_0)], \quad B = x_0 r_0^{-4} [r_0^2 - 3a^2(1 + r_0)].$$

Потенциал (1) имеет два положения равновесия ($U(\pm x_0, y)=0$) и три седловые точки — одну в начале координат с энергией $U(0, 0) = [1 - \exp(r_0 - a)]^2$ и две с координатами $x=0$, $y=\pm y^* = \pm \{r_0 + \ln[\operatorname{ch}(2a)/\operatorname{ch}(a)]\}$ и энергией

$$\epsilon^* = U(0, \pm y^*) = \frac{1}{2} [1 - \operatorname{ch}^{-1}(2a)] < \frac{1}{2}. \quad (4)$$

В выбранной системе единиц модель (1) характеризуется всего двумя параметрами; в качестве них удобно взять измеряемые экспериментально отношение частот

$$\alpha = \omega_x / \omega_y \quad (5)$$

и седловую энергию ϵ^* , которая пропорциональна энергии активации поверхностной диффузии $\epsilon_{\text{diff}} (\epsilon^* \leq \epsilon_{\text{diff}})$. Простота описанной модели позволяет провести ее подробное исследование при разных значениях параметров. При этом она сохраняет все существенные черты, характерные и для более реалистичных моделей. Отметим, однако, что введенная модель имеет физический смысл лишь при малых энергиях системы

$$\epsilon \leq \epsilon_m \equiv \min \{ \epsilon^*; U(0, 0) \},$$

когда адатом может двигаться только вблизи одного из положений равновесия и величина $\beta \equiv \epsilon / \epsilon_m \leq 1$.

Исследование движения адатома в потенциале (1) проводилось с помощью расчета траектории его движения на ЭВМ БЭСМ-6 методом Рунге—Кутты с шагом $\approx 0,1$, что обеспечивало сохранение энергии системы с точностью $< 0,5\%$.

3. Граница между регулярным и стохастическим режимами. Общепринятый метод исследования модели (1) состоит в построении отображения Пуанкаре [6,7]. Из соображений наглядности удобно выбрать плоскость xOy и наносить на нее координаты адатома в моменты времени, когда $\dot{x}=0$, $\dot{x}>0$. Если движение адатома периодически, то отображение состоит из одной или нескольких изолированных точек, если движение квазипериодично — из одной или нескольких линий. При переходе от регулярного к стохастическому характеру движения адатома линии (или точки) на отображении Пуанкаре начинают «уширяться» [6].

Начальное состояние системы для построения отображения Пуанкаре полностью определяется энергией ϵ и координатами адатома x и y ($\dot{x}=0$). Однако для рассматриваемой задачи удобнее использовать другие начальные условия, характеризующие возбуждение колебаний адатома, например, ударом электрона. В этом случае в начальный момент времени адатом находится в положении равновесия $(x_0, 0)$ и возбужден до энергии ϵ , причем $x = \sqrt{q\epsilon}$, $y = \sqrt{(1-q)\epsilon}$, где $q < 1$ равно начальному отношению энергии адатома в перпендикулярном направлении к полной энергии адатома.

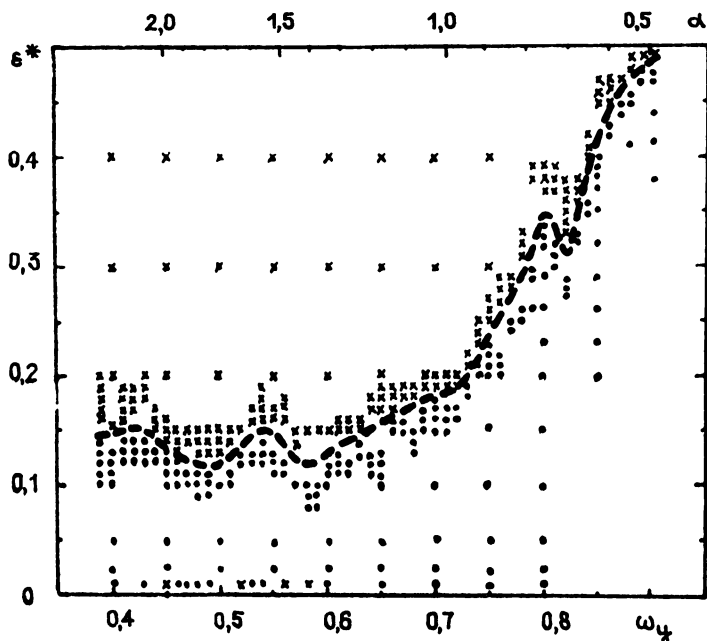


Рис. 1.

На рис. 1 представлены результаты исследования характера движения адатома при различных значениях параметров модели α и ϵ^* . Тип движения адатома определялся по виду отображения Пуанкаре, построенного по 200 точкам при начальных условиях $\epsilon = \epsilon_m$ и $q = 0,5$. Точка на рис. 1 обозначает регулярное движение адатома, крестик — хаотическое, пунктирная линия приблизительно показывает границу между регулярным и хаотическим характерами движения. Из результатов следует, что стохастический режим движения возможен лишь при большой величине параметра ϵ^* , чему соответствует большое значение отношения $\epsilon_{diff}/\epsilon_D \geq 0,2$ в адсорбционной системе. Экспериментально большие значения отношения $\delta \equiv \epsilon_{diff}/\epsilon_D$ наблюдаются при адсорбции атомов металла на поверхности полупроводников (например, для си-

системы Au/Si (111) $\varepsilon_{\text{diff}} \approx 1,3-2,0$ эВ, $\varepsilon_D \approx 2,8$ эВ [9]), а также при адсорбции газов на металлической подложке (для CO/W — $\delta \approx 0,33$ [10], для N/W — $\delta \approx 0,27$ [11], для Xe/W — $\delta \approx 0,25$ [12], для O/W — $\delta \approx 0,20-0,25$ [13]). С другой стороны, при адсорбции атомов водорода и металла на металлической подложке, когда отношение $\delta \approx 0,1$ (для системы H/W (110) $\varepsilon_{\text{diff}} \approx 0,25-0,40$ эВ [14, 15], $\varepsilon_D \approx 3$ эВ [16], для Li/W — $\delta \approx 0,04$ [17, 18], для Ta + Pt/W — $\delta \approx 0,1$ [19]), модель (1) предсказывает только регулярное движение адатома.

4. Регулярные колебания. Для исследования характера обусловленной ангармонизмом перекачки энергии из одной колебательной моды в другую удобно вычислять отношение средней за период кинетической энергии перпендикулярного поверхности движения адатома к суммарной средней кинетической энергии:

$$K(n) = \langle \dot{x}^2 \rangle_n / (\langle \dot{x}^2 \rangle_n + \langle \dot{y}^2 \rangle_n), \quad (6)$$

где $\langle \dots \rangle_n$ — среднее за время между n -й и $(n+1)$ -й точками отображения Пуанкаре. В отсутствие ангармонизма величина $K(n)$ постоянна: $K(n) \equiv q$, поэтому отклонение $K(n)$ от среднего значения $\bar{K}$ характеризует амплитуду обмена энергией между колебательными модами. На рис. 2а представлены минимальное K_{min} , максимальное K_{max} (пунктирные линии) и среднее $\bar{K}$ (сплошная линия) значения $K(n)$, вычисленные по 10^3 точкам при начальном условии $q=0,5$, в зависимости от энергии системы ε . Выбранные параметры расчета ($\varepsilon^* = 0,05$, $\alpha = 1,625$) соответствуют экспериментально изученному случаю адсорбции водорода на грани (100) вольфрама ($\omega_x = 130$ мэВ, $\omega_y = 80$ мэВ [8]). Отметим, что особенность при $\beta = 0,45$ связана с изменением при повышении энергии траектории движения адатома.

Кроме отображения Пуанкаре в работе вычислялась величина $|x(\omega)|$ — модуль быстрого преобразования Фурье величины $x(t)$ — по $2^{13} = 8192$ точкам с шагом по частоте $\Delta\omega = 0,002$. Частотный спектр имеет как высокочастотные гармоники $\omega_A \approx \omega_x$, описывающие сдвинутые из-за ангармонизма по частоте колебания адатома, так и низкочастотные гармоники $\omega_{ex} \sim 0,1$, описывающие обмен энергией между модами. На рис. 2б и 2в представлены зависимости ω_{ex} и ω_A от энергии ε для параметров, характеризующих систему H/W (сплошная линия и пунктир — максимальная и следующая по амплитуде гармоники).

Скорость передачи энергии из перпендикулярной моды в параллельную определяется выражением

$$\eta = \langle |E_x| \rangle / \langle E_x \rangle,$$

где E_x — энергия перпендикулярных колебаний. С помощью вычисленных выше величин скорость передачи энергии можно оценить по формуле

$$\eta \approx 0,5 (K_{\text{max}} - K_{\text{min}}) \omega_{ex} / \bar{K}. \quad (7)$$

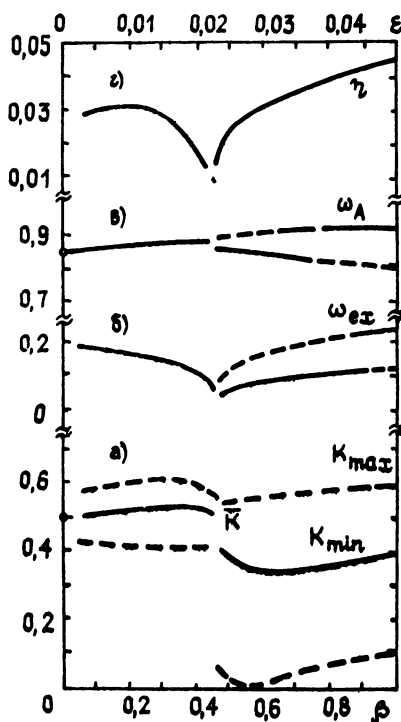


Рис. 2. Регулярное движение адатома.

Зависимость η от ε представлена на рис. 2г. Видно, что для параметров, характеризующих адсорбцию водорода на вольфраме, $\eta \approx (0,01 - 0,05) \omega_0$.

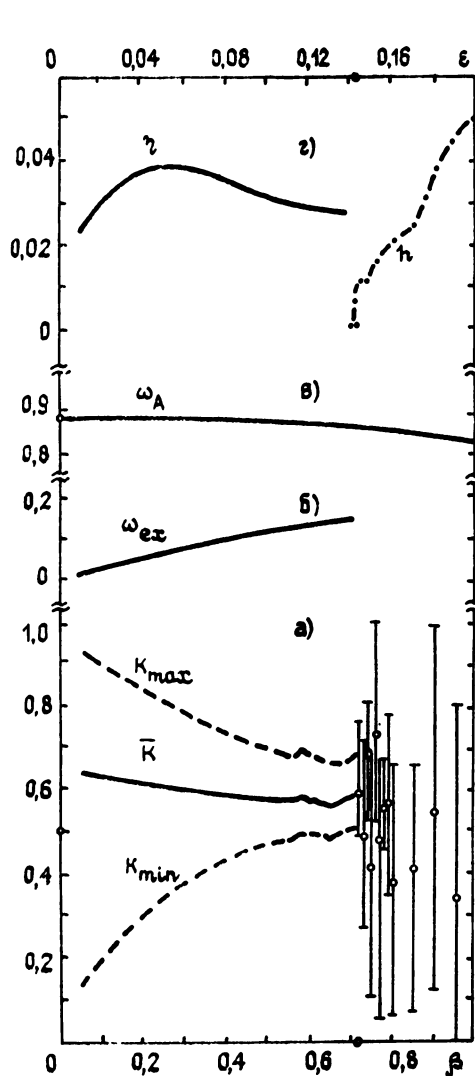


Рис. 3.

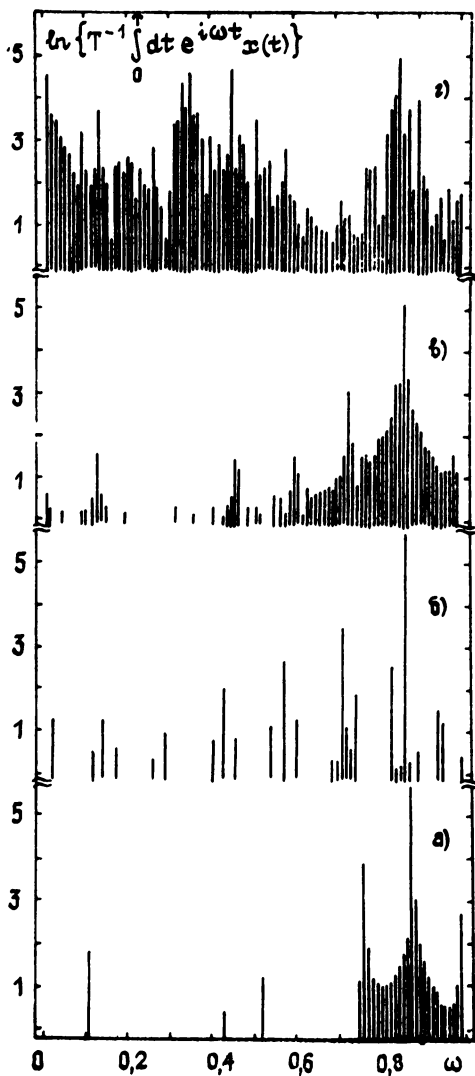


Рис. 4.

Рис. 3. Переход к хаотическому характеру движения.

Рис. 4. Фурье-спектр траектории движения адатома для параметров модели $\alpha=2$, $\varepsilon^*=0,2$ и $q=0,5$ при различных энергиях системы: а) $\beta=0,50$; б) $\beta=0,71$; в) $\beta=0,72$; г) $\beta=0,95$.

5. Стохастические колебания. Рисунки 3 и 4, построенные для системы с параметрами $\varepsilon^* = 0,2$, $\alpha=2$ и начальным условием $q=0,5$, демонстрируют переход колебаний адатома в стохастический режим. При превышении энергией системы пороговой величины $\varepsilon_{cr} = 0,144$ ($\beta_{cr} = 0,72$) происходят следующие качественные изменения в характере движения адатома. 1). Меняется зависимость $K(n)$: при $\beta < \beta_{cr}$ функция $K(n)$ близка к синусоиде, а при $\beta > \beta_{cr}$ она становится «нерегулярной». 2). Резко увеличивается амплитуда изменения кинетической энергии перпендикулярной моды $K(n)$ (см. рис. 3а, где в области $\beta > \beta_{cr}$ значения K_{min} и K_{max} изображены точками, а K — кружками). 3) Фурье-спектр $x(\omega)$ превращается из дискретного в непрерывный. Рис. 4, на котором построен логарифм $|x(\omega)|$ при различных энергиях системы, показывает, что при приближении β к порогу β_{cr} увеличивается число

дискретных гармоник спектра, а при небольшом превышении величины ϵ_{cr} резко возрастает фон. Отметим, что в хаотическом режиме уже нельзя выделить в спектре гармонику ω_{ex} , описывающую периодический обмен энергией между модами. 4). Резко возрастает энтропия Колмогорова—Синяя h (см. рис. 3г), рассчитанная по методике, описанной в работах [20, 21].

В работе исследовалось также поведение системы при различных начальных условиях. Как и в модели Хенон—Хейлеса [5], при определенных начальных условиях ($0,75 \leq q \leq 0,90$) наблюдается «островок устойчивости», когда движение сохраняет регулярный характер вплоть до максимальной энергии ϵ_m . Однако в области хаотического движения отображение Пуанкаре, частотный спектр и другие характеристики движения практически не зависят от q , т. е. память о начальном состоянии системы теряется за время хаотизации $\tau_{ch} \approx h^{-1}$. Скорость передачи энергии из одной моды в другую в хаотическом режиме также определяется энтропией Колмогорова—Синяя $\eta \approx h$.

6. Обсуждение результатов. Таким образом, ангармонизм потенциальной ямы, в которой колеблется адсорбированный атом, обуславливает обмен энергией между перпендикулярной и параллельной поверхности колебательными модами, скорость которого имеет величину $\eta \approx (0,01—0,05) \omega_0$. Обмен энергией приводит к дополнительному каналу затухания для более долгоживущей моды и к уширению колебательных линий. С другой стороны, внешним облучением, например инфракрасным светом, можно эффективно возбудить только перпендикулярную моду; однако за счет ангармонизма энергия перейдет в параллельную моду, что может привести к стимулированным светом поверхностной диффузии, каталитическим реакциям и т. п.

При определенных значениях параметров модели, характерных для адсорбции атомов металла на полупроводнике или газов на металле, при энергии колебаний ϵ , большей некоторой пороговой величины $\epsilon_{cr} < \epsilon_{lim}$, происходит стохастизация колебаний единичного адатома за время $\tau_{ch} \approx h^{-1} \approx (20—100) \omega_0^{-1}$. Сопутствующее хаотизации изменение частотного спектра колебаний можно, по-видимому, наблюдать экспериментально с помощью спектроскопии высокого разрешения [4].

Из результатов расчетов следует, что при значениях параметров, характерных для адсорбции атомов водорода и металла на металлической подложке, при энергии вплоть до энергии активации диффузии ϵ_{lim} сохраняется регулярный характер движения адатома. В этом случае нелинейность потенциала взаимодействия между адсорбированными атомами может, в принципе, привести к образованию долгоживущих локализованных колебательных возбуждений в адсорбированной пленке, которые играют важную роль в динамических процессах на поверхности [3].

В исследованной выше модели (1) для упрощения игнорировалась возможность колебаний адатома параллельно поверхности вдоль оси Oz. Единственное качественное отличие, которое возникает при наличии третьей степени свободы, — это появление диффузии Арнольда (см., например, [7]). Однако в случае симметричного положения адатома относительно поверхностных атомов подложки нелинейность потенциального рельефа имеет вид $y^2 z^2$. Как известно [22], нелинейность такого вида не приводит к хаотизации колебаний, поэтому за время $t < \tau_{life}$ диффузия Арнольда не изменит, по-видимому, полученные в работе результаты. Кроме того, в работе не учитывался квантово-механический характер движения адатома. Учет квантовых эффектов для времен $t < \tau_{life}$ также не должен, по-видимому, существенно изменить характер колебаний в хаотическом режиме, поскольку площадь $\dot{I}$ отображения Пуанкаре, построенного в координатах $(y, \dot{y})$, имеет величину порядка 0,05—1 при изменении энергии системы от пороговой ϵ_{cr} до максимальной ϵ_m , т. е. значение $\dot{I}$ превышает значение постоянной Планка

(3) (для адатома водорода $\hbar \simeq 0,052$, для лития — $\hbar \simeq 0,028$) [23].

Выражаю искреннюю признательность И. С. Арансону и М. И. Рабиновичу за внимание к работе и оказанную помощь. Благодарю также А. Г. Наумовца, П. М. Томчука и А. И. Хижняка за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браун О. М., Пашицкий Э. А. — ФТТ, 1982, 24, № 7, с. 1973.
2. Браун О. М., Пашицкий Э. А. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1984, № 6, с. 5.
3. Браун О. М., Пашицкий Э. А. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1984, № 7, с. 49.
4. Физика поверхности. — Колебательная спектроскопия молекул. — М.: Мир, 1982.
5. Hénon M., Heiles C. — Astron. J., 1964, 69, № 1, p. 73.
6. Рабинович М. И., Трубецков Д. И. Введение в теорию колебаний и волн. — М.: Наука, 1984.
7. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика. — М.: Мир, 1984.
8. Ho W., Willis R. F., Plummer E. W. — Phys. Rev., 1980, B21, № 10, p. 4202.
9. Гаврилюк Ю. Л., Лифшиц В. Г. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, № 4, с. 82.
10. Chen J. R., Gomer R. — Surface Sci., 1979, 81, № 1, p. 589.
11. Polak A., Ehrlich G. — J. Vac. Sci. Tech., 1977, 14, № 1, p. 407.
12. Chen J. R., Gomer R. — Surface Sci., 1980, 94, № 1, p. 456.
13. Bowker M., King D. A. — Surface Sci., 1980, 94, № 1, p. 564.
14. Гончар В. В., Каган Ю. М., Канаш О. В., Наумовец А. Г., Федорус А. Г. — ЖЭТФ, 1983, 84, № 1, с. 249.
15. DiFoggio R., Gomer R. — Phys. Rev., 1982, B25, № 6, p. 3490.
16. Schmidt L. D. Interactions on Metal Surfaces. — Berlin, Springer-Verlag, 1975, p. 63.
17. Loburets A. T., Naumovets A. G., Vedula Yu. S. — Surface Sci., 1982, 120, № 1, p. 347.
18. Медведев В. К., Смерека Т. П. — ФТТ, 1974, 16, № 10, с. 1599.
19. Ehrlich G., Stolt K. — Ann. Rev. Phys. Chem., 1980, 31, № 2, p. 603.
20. Casartelli M., Diana E., Galgani L., Scotti A. — Phys. Rev., 1976, A13, № 5, p. 1921.
21. Benettin C., Galgani L., Strelcyn J. M. — Phys. Rev., 1976, A14, № 6, p. 2338.
22. Мо К. С. — Physica, 1972, 57, № 3, p. 445.
23. Заславский Г. М. Стохастичность динамических систем. — М.: Наука, 1984.

Институт физики
АН УССР

Поступила в редакцию
18 июля 1985 г.

EVOLUTION OF THE VIBRATIONAL EXCITATION OF AN ADSORBED ATOM

O. M. Braun

The interaction between perpendicular and parallel to surface vibrational modes of an adsorbed atom caused by anharmonicity of the interaction is investigated. The frequency and character of energy exchange between modes are calculated. The transition from regular to stochastic behaviour of the adsystem as well as the parameters of chaotic vibrations are investigated.
