

4.2. Потенциалы взаимодействия газ – поверхность

Взаимодействие атома газа с твердым телом обычно описывается потенциальной функцией парного взаимодействия между атомом газа и каждым атомом твердого тела [7]. Используется, как правило, межатомный, а не межмолекулярный потенциал, так что рассматривается только взаимодействие атомов или одноатомных молекул газа с атомами поверхности твердого тела. Взаимодействие многоатомных молекул газа с поверхностью трактуется в теории рассеяния либо точно так же, как для атома газа (т.е. внутренние степени свободы игнорируются), либо как суперпозиция взаимодействий с поверхностью атомов, составляющих молекулу.

Понятие межатомного потенциала является фундаментальным для любого исследования взаимодействий газа с поверхностью. О точной природе межатомных потенциалов известно сравнительно мало, однако некоторую важную информацию о форме таких потенциалов можно извлечь из очень простых фактов. Например, понятно, что атомы на малых расстояниях взаимно отталкиваются, а на сравнительно больших (по атомным масштабам) – притягиваются друг к другу. Из-за такого «дальнодействующего притяжения» газы конденсируются, а жидкие и твердые тела из-за «короткодействующего отталкивания» имеют объемы больше, чем простая сумма объемов отдельных атомов. Отсюда следует, что простейшая форма потенциальной энергии взаимодействия $U(r)$ двух атомов, центры которых находятся на расстоянии r , должна иметь вид, представленный на рис. 4.2. Эта зависимость называется «основной кривой $U(r)$ ». Область притяжения характеризуется значениями $U'(r) > 0$, а область отталкивания $U'(r) < 0$. Область $U(r) < 0$ обычно называется потенциальной ямой. По крайней мере вблизи минимума («дна ямы») $U(r)$ может быть разложена в ряд

$$U(r) = -D + \frac{1}{2} \kappa (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \lambda (r - r_0)^3 + \dots \quad (4.1)$$

Точка r_0 разделяет область отталкивания и притяжения. Значение $U(r_0) = -D$ называют глубиной потенциальной ямы.

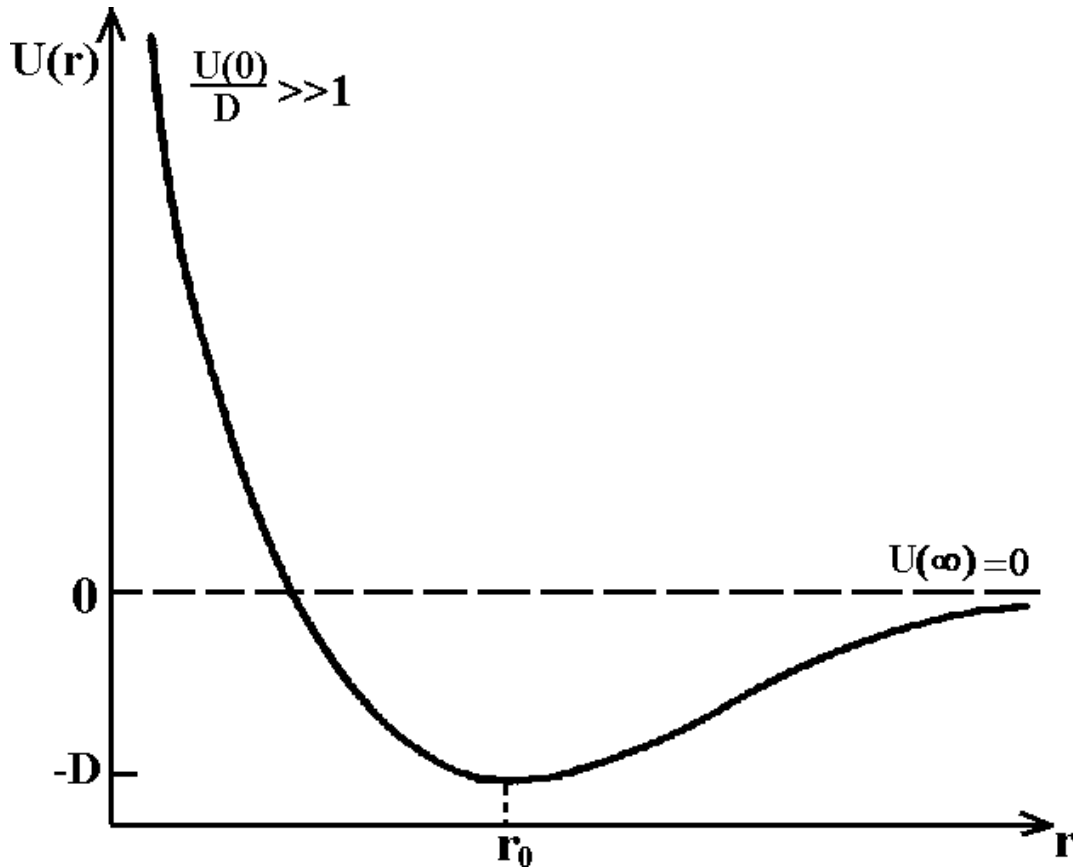


Рис. 4.2. Вид основной кривой $U(r)$

На больших расстояниях энергия взаимодействия между двумя нейтральными атомами обычно считается обратно пропорциональной шестой степени расстояния, т.е.

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6}, \quad \frac{r}{r_0} \gg 1, \quad (4.2)$$

где C_6 - положительная постоянная.

Вообще говоря, это выражение представляет собой только главный член (для больших r) в разложении энергии Ван-дер-Ваальса

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad (4.3)$$

На коротких расстояниях взаимодействие вызывает энергию отталкивания; происхождение ее можно объяснить перекрыванием электронных оболочек двух взаимодействующих атомов, при котором в соответствии с принципом запрета Паули электроны стремятся принять различные пространственные состояния. «Перекрывание» электронных оболочек приближенно описывается экспоненциальной зависимостью от r , поэтому принято аппроксимировать отталкивание функцией вида

$$\frac{U(r)}{D} = \exp[2a(r_0 - r)], \quad \frac{r}{r_0} \ll 1, \quad (4.4)$$

где D - положительная энергия, a - положительный параметр, размерность которого обратна длине.

На промежуточных расстояниях, в окрестности минимума потенциала ($\frac{r}{r_0} \approx 1$), адекватным представлением считается потенциал Морзе

$$\frac{U_M(r)}{D} = \exp[2a(r_0 - r)] - 2 \exp[a(r_0 - r)], \quad \frac{r}{r_0} \approx 1. \quad (4.5)$$

Записанные соотношения (4.2), (4.4) и (4.5) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Потенциал Морзе можно записать следующим образом

$$\frac{U(r)}{D} = x_M^2 - 2x_M, \quad (4.6)$$

где

$$x_M = \exp[a(r_0 - r)].$$

Такой потенциал особенно полезен, т.к., во-первых, соответствующие квантовомеханические функции (а также некоторые матричные элементы) выражаются в аналитической форме, и, во-вторых, некоторые связанные с этим потенциалом уравнения движения классической механики решаются точно.

Потенциал 6-12 Леннарда-Джонса описывает вклад дальнедействующего притяжения в более реалистической форме r^{-6} , сохраняя форму записи потенциала Морзе. Это достигается подстановкой в (4.6) $x_{LJ} = \left(\frac{r_0}{r}\right)^6$. Таким образом получаем

$$\frac{U_{LJ}(r)}{D} = \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6. \quad (4.7)$$

Потенциал Леннарда – Джонса имеет только два регулируемых параметра (r_0 и D), тогда как потенциал Морзе содержит три параметра (a , r_0 и D). Однако он имеет недостаток, заключающийся в том, что соответствующие квантовомеханические волновые функции не выражаются в аналитической форме.

Силы отталкивания настолько больше сил притяжения, что их можно представить бесконечной потенциальной стенкой. На основе этой качественно верной идеи строится потенциал Сюзерленда

$$\frac{U_S(r)}{D} = \infty, \quad r < r_0; \quad \frac{U_S(r)}{D} = -\left(\frac{r_0}{r}\right)^m, \quad r > r_0. \quad (4.8)$$

Потенциал типа Сюзерленда получается заменой степенного закона притяжения экспоненциальным, т.е.

$$\frac{U(r)}{D} = \infty, \quad r < r_0; \quad \frac{U(r)}{D} = -\exp\left(\frac{r}{r_0} - 1\right), \quad \frac{r}{r_0} > 1. \quad (4.9)$$

Эта форма оказывается предпочтительнее, чем более распространенный потенциал Сюзерленда, т.к. в этом случае соответствующие волновые функции выражаются аналитически, что достигается в потенциале Сюзерленда лишь при $m = 1, 2$ и 4 .

Вид потенциала Сюзерленда представлен на рис. 4.3. особенно полезен в квантовомеханических расчетах и широко распространен потенциал вида прямоугольной потенциальной ямы. Соответствующие волновые функции в данном случае являются просто синусоидальными и экспоненциальными. Для этого потенциала характерны три области

$$\begin{aligned} U_{sw}(r) &= \infty, \quad r < \zeta; \\ U_{sw}(r) &= -D, \quad \zeta < r < \chi; \\ U_{sw}(r) &= 0, \quad r > \chi. \end{aligned} \quad (4.10)$$

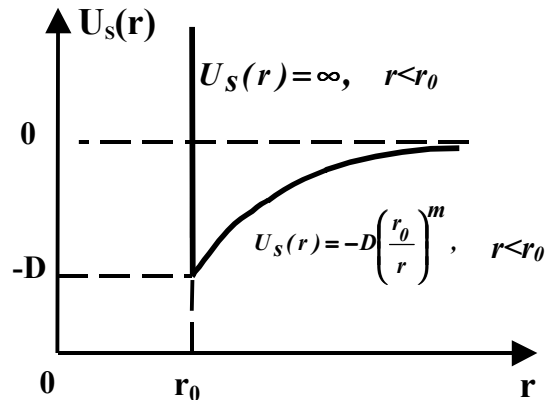


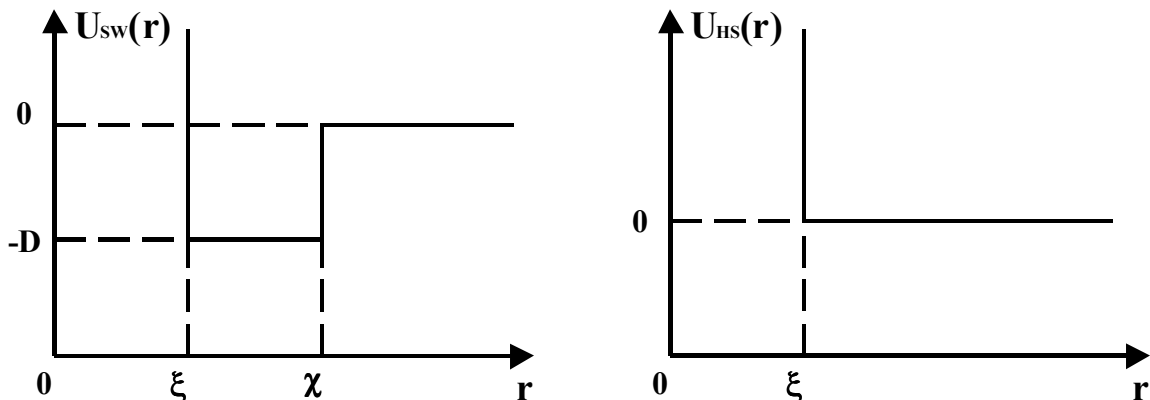
Рис. 4.3. Вид потенциала Сюзерленда

Характер зависимости $U(r)$ для прямоугольной потенциальной ямы представлен на рис. 4.4.

Простейшей из возможных моделей является потенциал твердых сфер. Эта модель получается из предыдущей модели при нулевой глубине потенциальной ямы, т.е.

$$\begin{aligned} U_{HS}(r) &= \infty, \quad r < \zeta, \\ U_{HS}(r) &= 0, \quad r > \zeta. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Вид потенциала твердых сфер представлен на рис. 4.5.



Потенциал твердых сфер используется в квантовомеханических задачах, когда связанные состояния несущественны, а также в классической теории столкновений при энергиях, намного превышающих глубину ямы (например, случай рассеяния высокоэнергетических молекулярных пучков). Все квантовомеханические функции для этой модели являются синусоидальными.

Для описания взаимодействия газа с поверхностью иногда используется потенциал Юкавы. Потенциал имеет следующий вид:

$$U_{\gamma}(r) = \beta r^{-1} \exp(-2ar), \quad (4.12)$$

где β и a подбираемые параметры. Он удобен для Фурье – преобразований.