

#### 4.4. Решеточные модели

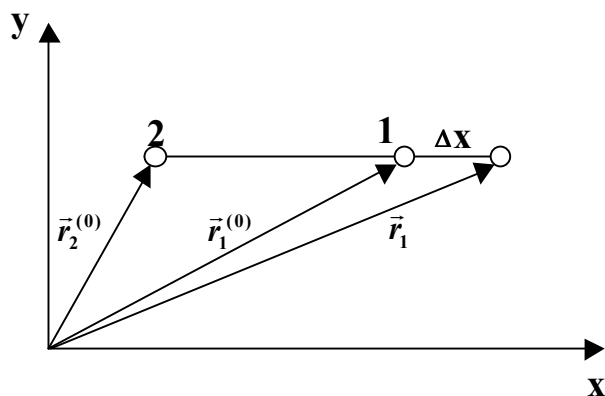
Следующим шагом по сравнению с континуальной моделью является решеточная теория, согласно которой реальный кристалл заменяется «моделью решетки», а взаимодействие атомов кристалла описывается некоторым законом межатомного взаимодействия в решетке. Решеточная теория опирается на весьма упрощенные модели решетки и межатомных сил, т.к. общие модели с произвольным взаимодействием не поддаются исследованию. При этом полагается, что элементы, выброшенные из модели, окажутся несущественными для понимания физических процессов. Кроме того, модель должна обладать минимальным числом параметров.

Наиболее простая решеточная модель основана на следующих допущениях:

- 1) решетка считается простой кубической;
- 2) межатомные силы настолько быстро падают с расстоянием, что можно учитывать лишь ближайших соседей;
- 3) гармоническое приближение; оно означает, что потенциал взаимодействия соседних атомов решетки можно разложить в ряд около положения равновесия  $r^{(0)}$  и ограничиться квадратичным членом

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2^{(0)}) = V_0 + \frac{1}{2} \kappa (\Delta x)^2, \quad (4.18)$$

где  $\kappa$  - упругая постоянная,  $\Delta x$  - смещение атома (1) от положения равновесия  $\vec{r}_1^{(0)}$  в направлении оси  $x$  (рис. 4.7).



Так как равновесному положению соответствует минимум энергии  $V_0$ , то линейного члена разложения нет. В этом случае сила межатомного взаимодействия подчиняется закону Гука

$$F(\vec{r}_1 - \vec{r}_2^{(0)}) = \kappa \Delta x \quad (4.19)$$

Рис. 4.7. Простая решеточная модель

Этот приближение применимо, когда смещения малы. Такая ситуация имеет место во многих экспериментах. Среднее межатомное расстояние обычно  $a \sim (0,1 - 0,15)$  нм. Например, для вольфрама при комнатной температуре среднеквадратичное смещение меньше 0,01 нм (т.е. приближение работает). Однако в некоторых случаях это приближение не применимо, например, при высокой температуре (около температуры плавления).

Разновидностью решеточной модели является модель цепочки линейных гармонических осцилляторов (одномерная решетка) [3]. В этой модели кристаллическая решетка заменяется полубесконечной цепочкой частиц массой  $m_s$  (рис. 4.8). Каждая частица связана с ближайшими соседями упругими силами с постоянной Гука  $\kappa$ . Взаимодействие между бомбардирующей

частицей массой  $m_g$  и первой частицей решетки описывается модифицированным гармоническим потенциалом (с силовой постоянной  $\kappa_0$ ), действие которого ограничено определенным расстоянием между этими двумя частицами. До приближения на это расстояние частица не подвергается действию каких-либо сил.

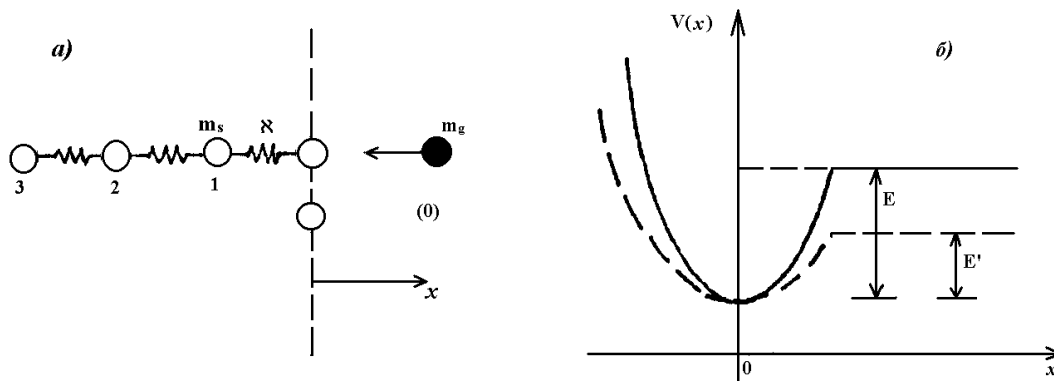


Рис. 4.8. Одномерная решеточная модель:

а) соударение атома газа (0) с одномерной линейной цепочкой;

б) вид потенциала взаимодействия для двух различных  $\kappa_0$ .

Очевидно, что для  $n$ -й частицы уравнение движения (уравнение Ньютона) будет иметь вид

$$m_s \Delta \ddot{x}_n + \kappa (2\Delta x_n - \Delta x_{n+1} - \Delta x_{n-1}) = 0. \quad (4.20)$$

Аналогично для газовой частицы

$$m_g \ddot{x} - \kappa_0 (x - \Delta x_0) = 0. \quad (4.21)$$

Решив эти уравнения, находят зависимость от  $\gamma = \frac{\kappa_0}{\kappa}$  максимальной энергии, которой может обладать бомбардирующая частица, чтобы быть удержанной (критическая энергия  $E_C$ ). При этом оказывается, что, во-первых,  $E_C$  и, следовательно, эффективность удержания частицы относительно массы частицы решетки и достигают максимального значения для случая адсорбции на решетке из таких же частиц ( $m_g = m_s$ ). Во-вторых, эффективность удержания возрастает с ростом  $\gamma$  до значения 0,75. Поскольку расстояние, на котором начинается взаимодействие частицы с решеткой, постоянно, возрастание  $\gamma = \frac{\kappa_0}{\kappa}$  соответствует увеличению глубины потенциальной ямы бомбардирующей частицы или, по крайней мере, качественному возрастанию теплоты адсорбции.

Другой вывод, который можно сделать из анализа этой модели, касается относительно перемещения соседних пар атомов цепочки как функции времени, прошедшего после первичного соударения. Колебания связи между удерживаемым атомом и первым атомом решетки продолжается в течении значительного времени, но энергия связи быстро передается решетке. Например, если силовая постоянная взаимодействия бомбардирующего атома с первой частицей решетки составляет  $\frac{3}{4}$  силовой постоянной решетки ( $\gamma=0,75$ ), то 99,5% энергии связи поглощается после двух колебаний. Таким образом, в рамках этой модели лимитирующей стадией удерживания частицы является

первичный обмен поступательной энергией. Только после того, как произошел и образовалась связь частицы с решеткой, перенос энергии связи к решетке происходит очень быстро.

В основе этой модели лежит ряд допущений, достаточно далеких от реальности. Во-первых, предполагается, что частицы решетки первоначально находятся в состоянии покоя, т.е. при нулевой температуре. Во-вторых, не учитывается ангармоничность колебаний частиц. В-третьих, решетка является одномерной, что само по себе далеко от реальности. В-четвертых, не учитываются квантовые эффекты, связанные с дискретным переходом энергии в системе газовая молекула – атом поверхности.

Эти недостатки не позволяют делать на основе этой модели количественных предсказаний, однако они не сильно влияют на качественные результаты.

Для описания взаимодействия газа с поверхностью используется также трехмерная решетчатая модель. Эта модель описывает отклик на произвольное возмущение трехмерной, полубесконечной, скалярной упругой кубической решетки (рис. 4.9).

Классический расчет в рамках решеточной теории производится следующим образом. Сначала выбирается парный потенциал  $U(r)$  для атома газа и атома решетки. Затем задаются начальные значения координат и скорости атома газа. Следующим шагом является задание функции, описывающей тепловые колебания решетки. Далее составляются уравнения движения частицы газа и твердого тела, которые затем интегрируются. Интегрирование производится до того момента, пока не выполнится некоторое условие, например, захват атома газа (т.е. энергия атома газа станет отрицательной в ходе взаимодействия). Главным результатом расчета является конечная скорость атома газа.

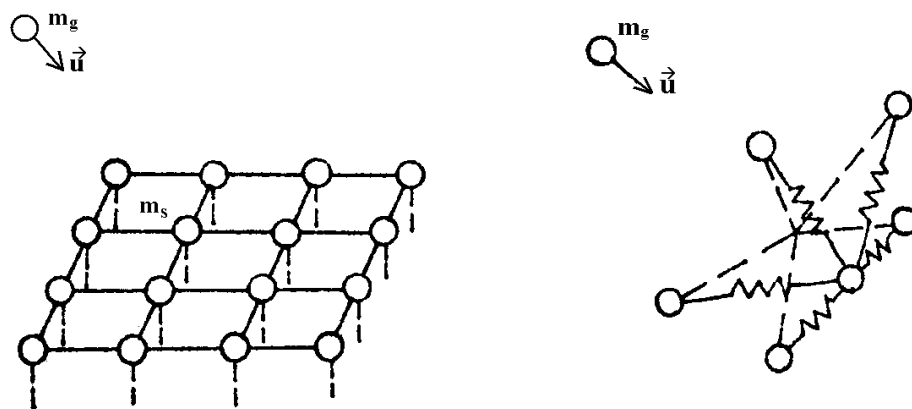


Рис. 4.9. Трехмерная решетчатая модель:

$m_g$  - масса налетающей частицы,  $\vec{u}$  - ее скорость,  $m_s$  - масса атома поверхности

Для захваченных атомов полагается, что они имеют максвелловское распределение конечных скоростей при температуре поверхности. Такой расчет повторяют много раз для различных состояний теплового движения решетки и различных начальных положений и скоростей атома газа. Для коэффициента аккомодации энергии трехмерная решетчатая модель дает удовлетворительное

совпадение с экспериментом. Характерная температурная зависимость  $\alpha_E$  от  $T$  представлена на рис. 4.10.]

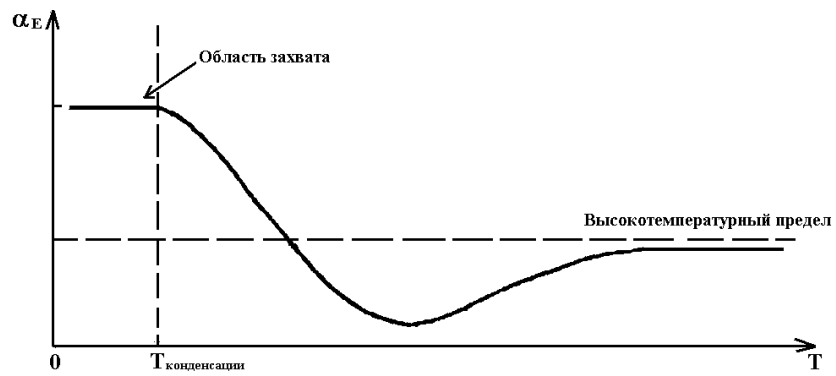


Рис.4.10. Температурная зависимость равновесного коэффициента аккомодации энергии