

#### 4.6. Квантовые модели рассеяния газа поверхностью

Наиболее распространенным среди квантовых подходов к изучению рассеяния молекул газа поверхностью является подход, основанный на формализме  $T$ -матрицы рассеяния, и предложенный Гелл–Маном и Гольдбергером [7]. Первоначально этот подход был реализован с помощью первого борновского приближения, которое состоит в нахождении реального уравнения для  $T$ -матрицы в виде ряда по интенсивности взаимодействия системы газ – поверхность. Этот подход был развит в работах Леннарда-Джонса, Девоншайра и Страхана. Затем он был усовершенствован Кабрерой, Гудманом и Мэнсоном (теория КЦГМ).

Рассмотрим сначала точную и полную постановку задачи. Наиболее удобным для этой цели является так называемый двухпотенциальный формализм  $T$ -матрицы рассеяния («двухпотенциальный» – означает разбиение взаимодействия на два потенциала).

Полный гамильтониан системы атом газа – твердое тело записывается в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}, \quad \hat{U} = \hat{U}_0 + \hat{U}_1. \quad (4.24)$$

где  $\hat{H}_0$  – невозмущенный гамильтониан (свободный атом газа плюс невозмущенное твердое тело),  $\hat{U}_0$  – «сильный» потенциал, имеющий смысл потенциала газ – поверхность,  $\hat{U}_1$  – «слабый» потенциал, связанный с движением решетки.

Согласно теории рассеяния, уравнение для  $T$ -матрицы в операторной форме может быть записано следующим образом:

$$\hat{T} = \hat{U} + \hat{U} \hat{R} \hat{T}, \quad (4.25)$$

где  $\hat{R} \left( E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon \right)^{-1}$  – функция Грина уравнения Шредингера,  $E$  – собственное значение энергии гамильтониана  $\hat{H}_0$ .

$$\hat{H}_0 \Psi = E \Psi_a, \quad (4.26)$$

где  $\Psi_a$  – волновая функция свободной частицы газа и невозмущенного твердого тела, собственная для  $\hat{H}_0$ .

Вводятся также собственные функции  $\chi_a$  гамильтониана  $(\hat{H}_0 + \hat{U}_0)$  и собственные функции  $\Psi$  полного гамильтониана  $\hat{H}$ .

Очевидно, что функция по переменным газовой частицы является плоской волной (поскольку это свободная частица)

$$\Psi_a = (L_x L_y L_z)^{-\frac{1}{2}} |\{n_{ma}\}\rangle \exp(i\vec{k}_a \vec{R} + ik_{az}), \quad (4.27)$$

где  $\vec{k}_a$ ,  $k_{az}$  – тангенциальный и нормальный векторы частицы;  $\vec{R}$  – радиус-вектор;  $|\{n_{ma}\}\rangle$  – собственные колебательные функции гамильтониана  $\hat{H}_0$  для твердого

тела;  $n_{ma}$  - фоновые числа заполнения нормальных мод  $m$ ;  $L_x, L_y, L_z$  - размеры системы в соответствующих направлениях.

Функции  $\chi_a$ , очевидно, представляют собой плоские волны по координатам  $x, y$  (т.к.  $U = U(z)$ ) и некоторые стационарные состояния типа стоячих волн по координате  $z$

$$\chi_a^\pm = (L_x L_y)^{-\frac{1}{2}} \{n_{ma}\} e^{ik \bar{R}} \chi^\pm(k_{az}, z), \quad (4.28)$$

где  $\chi^+$  - соответствует стационарным падающим ( $k_{az} > 0$ ), а  $\chi^-$  - стационарным отраженным ( $k_{az} < 0$ ) волнам. При  $z \rightarrow \infty$  функции  $\chi^\pm$  переходят в обычные  $\sin k_{az}z$  или  $\cos k_{az}z$ .

Переобозначим для краткости  $|\Psi_a\rangle = |a\rangle$ , тогда в матричном виде уравнение для  $T$ -матрицы можно записать следующим образом:

$$T_{fi} = \langle f | \hat{T} | s \rangle = \langle f | \hat{U} | s \rangle + \sum_a (E_i - E_a + i\epsilon)^{-1} \langle f | \hat{U} | a \rangle T_{ai}, \quad (4.29)$$

где  $|i\rangle$  - состояние падения,  $|f\rangle$  - состояние отражения,  $|s\rangle$  - зеркальное состояние, которое отличается от  $|i\rangle$  заменой  $k_{iz}$  на  $-k_{iz}$ . Причем можно показать, что

$\langle a | \hat{U} | a' \rangle = \langle \chi_a^- | \hat{U}_1 | \chi_{a'}^+ \rangle$ . В суммирование по  $a$  входят суммы как по свободным состояниям  $E_a > 0$ , так и по связанным состояниям  $E_a < 0$ .

Таким образом, зная  $T$ -матрицу, мы можем найти связь между волновой функцией падающей частицы и волновой функцией рассеянной частицы.

Предположим, что в момент  $t = \infty$  частица описывается волновой функцией  $|i\rangle = \chi_i^-$ . Эта частица описывается стоячей волной, поскольку она находится в поле «замороженной» поверхности  $U_0$  ( $U_0$  - не зависит от времени), т.е. мы уже решили задачу рассеяния частицы на стационарной поверхности.

Затем в момент времени  $t = 0$  включается взаимодействие со слабым потенциалом  $U_1(t)$ . Частица начинает взаимодействовать с колебаниями решетки. Это означает, что молекула приблизилась на достаточное расстояние к поверхности, чтобы чувствовать «слабый» потенциал  $U_1$ . По истечению некоторого времени взаимодействия, которое конечно, частица перестает чувствовать «слабый» потенциал ( $U_1 = 0$ ). В результате взаимодействия она переходит в некоторое новое стационарное состояние  $\chi_f^+$  (состояние отражения,  $t = +\infty$ ). Задача состоит в том, чтобы установить связь  $\chi_f^+$  и  $\chi_f^-$ .

Если решетка «заморожена» ( $T = 0$ ), то фононов нет, т.е.  $U_1 = 0$ . Тогда отражение будет просто зеркальным  $\chi_f^+ = \chi_s^-$  ( $\chi_s^-$  отличается от  $\chi_f^-$  только обратным знаком  $k_{iz}$ ). Если же решетка находится при ненулевой температуре, то

$$\chi_f^+ = S_{fi} \chi_f^-, \quad (4.30)$$

где  $S_{fi} = \langle f | \hat{S} | s \rangle$  - так называемый  $S$ -оператор рассеяния, который связан с  $T$ -оператором следующим образом

$$S_{fi} = \delta(f, i) - 2\pi i \delta(E_f - E_i) T_{fi}, \quad (4.31)$$

где  $\delta(f, i)$  - дельта-функция Кронекера.

Таким образом, зная  $\hat{T}$  мы находим через  $\chi_f^-$  волновую функцию отраженной частицы.

Простейшим методом решения уравнения для  $T$ -матрицы является первое борновское приближение

$$T_{fi} = \langle f | \hat{U} | s \rangle. \quad (4.32)$$

Это приближение справедливо, когда  $U_1 \ll U_0$  (т.к.  $\langle f | \hat{U} | s \rangle = \langle \chi_f^- | \hat{U}_1 | \chi_i^+ \rangle$ ). Оно

означает, что мы ограничились первой итерацией уравнения Липпмана-Швингера. Если проинтегрировать это уравнение, получится ряд по кратности столкновений частиц газа с поверхностью. Первая итерация (4.32) учитывает лишь однократные столкновения, что является большим недостатком, т.к. при низкой температуре газа частица достаточно долго находится в поле притягивательного потенциала и успевает несколько раз провзаимодействовать с фононами. Другим недостатком приближения является неунитарность  $S$ -матрицы, что приводит к несохранению числа частиц газа.

Теория КЦГМ также основана на первом борновском приближении, но в ней вводится поправка на унитарность. Однако многократные столкновения учесть все-таки не удается.

Наиболее важной характеристикой с практической точки зрения является вероятность рассеяния из начального состояния  $|\vec{k}_i, \{n_{mi}\}\rangle$  в конечное состояние  $|\vec{k}_f, \{n_{mf}\}\rangle$  ( $\vec{k}_i$  - волновой вектор частицы газа). Вероятность рассеяния определяется через вероятность перехода в единицу времени из состояния  $|i\rangle$  в состояние  $|f\rangle$ , т.е.

$$P(\vec{k}_i, \{n_{mi}\} \rightarrow \vec{k}_f, \{n_{mf}\}) = \dot{P}_{fi} / \dot{\sigma}_i, \quad (4.33)$$

где  $\dot{P}_{fi}$  - вероятность перехода,  $\dot{\sigma}_i$  - поток частиц газа на поверхность, который определяется выражением

$$\dot{\sigma}_i = \frac{\hbar k_{sz}}{m_g L_z} = -\frac{\hbar k_{iz}}{m_g L_z}. \quad (4.34)$$

Вероятность рассеяния - это функция распределения потока отраженных частиц при условии, что падающая частица имела импульс  $\vec{k}_i$ .

Вероятность перехода определяется «золотым правилом», известным из квантовой механики

$$\dot{P}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.35)$$

Тогда вероятность рассеяния всей системы с учетом фононов запишется следующим образом:

$$P(\vec{k}_i, \{n_{mi}\} \rightarrow \vec{k}_f, \{n_{mf}\}) = \frac{2\pi}{\hbar^2 k_{sz}} |T_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.36)$$

Следует принять во внимание, что, во-первых, начальное фононное состояние  $\{n_{mi}\}$  твердого тела не может контролироваться в рамках современного эксперимента (обычно задается только температура поверхности) и во-вторых, измерение конечного фононного состояния  $\{n_{mf}\}$  твердого тела также невозможно в современном эксперименте. Поэтому определим вероятность рассеяния  $P(k_i \rightarrow k_f)$  атома газа из начального состояния  $|\vec{k}_i\rangle$  в конечное состояние  $|\vec{k}_f\rangle$  при помощи суммирования по начальным и конечным состояниям с соответствующими статистическими весами и запишем

$$P(k_i \rightarrow k_f) = \frac{2\pi L_z m_g}{\hbar^2 k_{sz}} \sum_{\{n_{mi}\}} \sum_{\{n_{mf}\}} \rho(\{n_{mi}\}) |T|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.37)$$

В этом выражении  $\rho(\{n_{mi}\})$  - плотность распределения начальных фононных состояний.

Таким образом, мы решили задачу рассеяния, т.к. вероятность рассеяния содержит в себе всю информацию о характеристиках рассеяния, в частности, о коэффициентах аккомодации, коэффициентах «прилипания» и т.д.

Гудман в рамках КЦГМ нашел вероятность рассеяния молекул на чистой поверхности (без учета адсорбции), используя для твердого тела приближение сплошной среды. Учитывая лишь однофононные процессы и рассматривая только объемные фононы, он получил следующее выражение

$$P^{(1)}(k_i \rightarrow k_f) = (1 - P^{(1)}(\vec{k}_i)) \delta(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + P^{(1)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f), \quad (4.38)$$

где  $P^{(1)}(\vec{k}_i) = \int P^{(1)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) d\vec{k}_f$  - полная вероятность неупругого рассеяния,  $P^{(1)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  - вероятность неупругого рассеяния,  $(1 - P^{(1)}(\vec{k}_i))$  - вероятность упругого рассеяния. Символ (1) означает первый порядок по кратности столкновений.

Коэффициент аккомодации энергии определяется следующим образом

$$\alpha(T_g, T_s) = \frac{1}{2k(T_g - T_s)} \int (E_i - E_f) P^{(1)}(\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f) f^{(-)}(\vec{k}_i) d\vec{k}_i d\vec{k}_f, \quad (4.39)$$

где  $f^{(-)}(\vec{k}_i)$  - функция распределения потока падающих частиц, а выражение для энергии имеет вид

$$E_a = \frac{\hbar^2 \vec{k}_a^2}{2m_g}. \quad (4.40)$$

Для равновесного коэффициента аккомодации энергии (КАЭ) Гудман получил зависимость от температуры, которая представлена на рис. 4.13. на этом

же рисунке представлены экспериментальные данные для системы гелий – вольфрам.

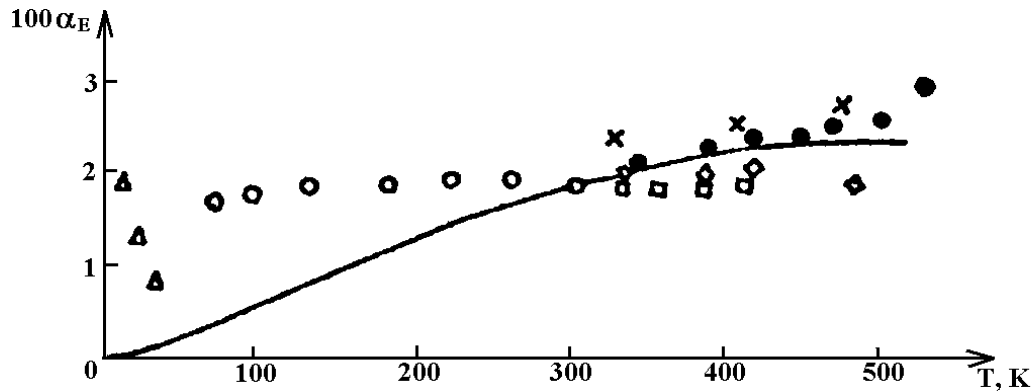


Рис. 4.13. экспериментальные и теоретические зависимости для равновесного КАЭ (система He – W при  $T_s \approx T_g = T$ )

В области высоких температур удается добиться удовлетворительного согласия с экспериментом, т.к. в этой области частица взаимодействует, в основном, с отталкивательным потенциалом и это взаимодействие однократно. При низких температурах теория принципиально дает неверный результат. Причина заключается в неучете многократных столкновений.

Квантовая теория рассеяния, безусловно, является перспективной, однако она требует дальнейшего развития, прежде, чем может быть применена для описания эксперимента. Развитие квантовомеханического подхода тесно связано с проблемой получения надежных экспериментальных данных о взаимодействии с поверхностью газов с поверхностями, покрытыми адсорбированными молекулами.