

538.971

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АДсорбАТОВ**О. М. Браун, А. И. Волокитин, В. П. Жданов**(Институт физики АН УССР, Киев; Куйбышевский политехнический институт;
Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	421
2. Форма спектральной линии	422
3. Энергообмен при колебаниях адсорбатов	424
3.1. Фононный механизм. 3.2. Электромагнитный механизм. 3.3. Электронно-дырочный механизм. 3.4. Межмодовый энергообмен.	
4. Динамическое взаимодействие между адсорбированными молекулами	437
5. Неоднородное уширение линии	440
6. Дефазировка колебаний	442
7. Роль колебательной релаксации в динамических процессах на поверхности	445
8. Заключение	447
Список литературы	448

1. Введение. В физике поверхности важное место занимают экспериментальные методы исследования колебательных спектров адсорбатов. Эти методы включают: неупругое рассеяние нейтронов и электронов, неупругое рассеяние молекулярных пучков, отражательную ИК спектроскопию, спектроскопию поверхностных поляритонов, гигантское комбинационное рассеяние и спектроскопию с временным разрешением, использующую сверхкороткие импульсы. Подробное описание экспериментальных методик колебательной спектроскопии (КС) адсорбатов приведено в коллективной монографии [1]. Традиционно использование КС для идентификации типов связей в молекулах. Так как характеристические частоты связей зависят от расположения адсорбированной молекулы, в частности, от того, с каким из атомов подложки эта молекула связана, то открываются пути анализа состояний, положений, ориентации молекул на поверхности. При этом распределение интенсивности по спектру дает возможность судить о концентрациях тех или иных адсорбированных молекул. Например, при адсорбции молекулы H_2O на поверхности $Si(100)-(2 \times 1)$ наблюдаются частоты, характеризующие связи $Si-H$ и $O-H$, что указывает на диссоциацию молекулы H_2O при адсорбции [2]. Число колебательных мод говорит о месте адсорбции молекулы. Например, для системы $H/W(100)$ при покрытии $\theta=2$ имеется три различные моды [3], что однозначно свидетельствует о В-типе адсорбции, когда атом H расположен между двумя поверхностными атомами подложки. С другой стороны, для системы $H/Ru(100)$ имеются две различные колебательные моды, что говорит о с-типе (центрированном) адсорбции [4]. Зависимость частоты колебаний от волнового вектора дает информацию о силовых константах взаимодействия между адсорбированными молекулами. Сдвиг частоты от ее значения в газовой фазе свидетельствует об изменении химических связей в результате хемосорбции на поверхности. Многочисленные примеры получения инфор-

мации о свойствах адсорбатов из измерения частоты приведены в монографии [1].

В настоящее время большое внимание уделяется анализу формы спектральных линий. Это связано с тем, что форма спектральной линии содержит важную информацию о времени жизни колебаний, механизмах энергообмена, неоднородности мест адсорбции, механизмах взаимодействия между адатомами и процессах дефазировки колебаний. В свою очередь информация о колебательной релаксации адсорбатов оказывается полезной для интерпретации других динамических процессов на поверхности, таких как диффузия, адсорбция и десорбция. Глубокое понимание природы колебательных спектров адсорбатов имеет принципиальное значение для многих областей физики и химии поверхности, в частности для гетерогенного катализа. За последние десять лет в области интерпретации формы спектральных линий накоплен обширный материал, отразить который составляет цель настоящего обзора. Имеющиеся в настоящее время обзорные статьи [5] не дают полного представления об этой быстроразвивающейся области.

2. Форма спектральной линии. В настоящем разделе приводится и обсуждается выражение для отражательной способности адслоя. Рассмотрим р-поляризованный свет с частотой ω , напряженностью $E(t) = E_0 \operatorname{Re} \exp(i\omega t)$ и интенсивностью $I_0 = cE_0^2/8\pi$, падающий на поверхность под углом β к нормали (рис. 1). В низшем порядке по неадиабатичности отклика электронов металла действие р-поляризованных падающих и отраженных волн описывается квазистатическим полем $E_{\perp}(t)$, которое на больших расстояниях от поверхности перпендикулярно поверхности. Для того чтобы вычислить отражательную способность адслоя, необходимо знать пространственное изменение электростатического поля вблизи поверхности. В низшем порядке по $q = \omega/c$ можно положить

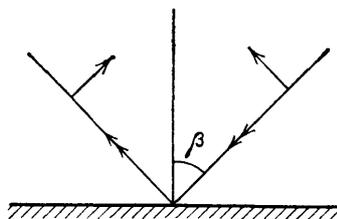


Рис. 1 Падение света на поверхность

$$E_{\perp}(t) = 2E_0 \sin \beta \operatorname{Re} \exp(i\omega t).$$

Это выражение справедливо при углах $\beta < 85^\circ$; при $\beta > 85^\circ$ следует учитывать интерференцию падающих и отраженных волн [6]. Энергия взаимодействия внешнего поля с дипольным моментом адсорбата равна $H_{\text{int}} = -\hat{\mu} E_{\perp}(t)$, где $\hat{\mu}$ — оператор дипольного момента. Согласно теории линейного отклика энергия, поглощаемая колебаниями в единицу времени на поверхности единичной площади, равна [7]

$$W = -\frac{1}{2} (2E_0 \sin \beta)^2 \omega N \operatorname{Im} \alpha(\omega), \quad (2.1)$$

где N — число адсорбатов на единице площади, а обобщенная восприимчивость $\alpha(\omega)$ определяется выражением

$$\alpha(\omega) = -i \int_0^{\infty} \exp(i\omega t) \langle [\hat{\mu}(t) \hat{\mu}(0)] \rangle dt, \quad (2.2)$$

где $\hat{\mu}(t)$ — оператор дипольного момента в представлении Гайзенберга, $\langle \dots \rangle$ — усреднение по большому каноническому ансамблю. Учитывая, что интенсивность отраженного света уменьшается на величину $W/\cos \beta$, для отражательной способности адслоя получим

$$\delta R = \frac{I_0 - I}{I_0} = -\frac{16\pi}{c} \frac{\sin^2 \beta}{\cos \beta} N \omega \operatorname{Im} \alpha(\omega). \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) справедливо в пределе низких покрытий. При больших покрытиях в формуле (2.3) надо положить $N=1$, а под $\alpha(\omega)$ понимать обобщенную восприимчивость всей системы. Так как $\hat{\mu} = e^*Q$, где e^* — динамический заряд адмолекулы, Q — нормальная координата колебаний, то $\alpha(\omega) = \mu^2 D^R(\omega)$, где μ — динамический дипольный момент адмолекулы, который может быть, вообще говоря, комплексной величиной [8], т. е. $\mu = \mu_1 + i\mu_2$. Мнимая часть μ_2 связана с неадиабатичностью отклика электронов на движение ядер. $D^R(\omega)$ — запаздывающая фоновая функция Грина, которая может быть записана в виде [9]

$$D^R \omega = 2\omega_0 (\omega^2 - \omega_0^2 - 2\omega_0 \Pi(\omega))^{-1}, \quad (2.4)$$

где ω_0 — частота колебаний без учета взаимодействия, которое включено в поляризационный оператор $\Pi(\omega)$. Действительная часть поляризационного оператора определяет сдвиг частоты, а мнимая часть — полную ширину пика на половине высоты:

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \text{Re } \Pi(\omega_0), \quad (2.5)$$

$$\Gamma = 2 \text{Im } \Pi(\omega_0). \quad (2.6)$$

Благодаря принципу причинности величины $\text{Im } \Pi(\omega)$ и $\text{Re } \Pi(\omega)$ связаны соотношением Крамерса — Кронига, поэтому любой механизм уширения уровня приводит также к сдвигу частоты. Если ширина линии определяется процессами энергообмена, то $\Gamma = 1/\tau$, где τ — время жизни колебаний. Помимо этого существенными могут быть процессы чисто фазовой релаксации. Упругое рассеяние электронов и фононов на локальных колебаниях адмолекул может приводить к сбою фазы колебаний, т. е. к их дефазировке. Если рассмотреть систему идентичных осцилляторов, которые в момент времени $t=0$ имели одинаковую фазу, то по истечении времени t за счет случайного сбоя фазы они будут иметь различные фазы колебаний. При усреднении по времени коррелятор $\langle Q(t)Q(0) \rangle$ будет убывающей функцией времени. Если это убывание происходит по экспоненциальному закону

$$\langle Q(t)Q(0) \rangle \sim \exp\left[-i(\omega_0 + \Delta\omega)t - \frac{\Gamma}{2}t\right], \quad (2.7)$$

то форма линии

$$L(\omega) \sim \text{Re} \int_0^{\infty} \exp(i\omega t) \langle Q(t)Q(0) \rangle dt \quad (2.8)$$

будет лоренцевой с шириной Γ . Важно отметить, что при этом нет изменения энергии колебаний, т. е. их амплитуда остается постоянной. Уширение линии, связанное с затуханием и дефазировкой колебаний, часто называют соответственно продольной и поперечной релаксацией, или T_1 - и T_2 -процессами.

Уширение линии возникает также при наличии пространственного беспорядка в системе. Например, поверхность кристалла обычно имеет дефекты — ступеньки, вакансии, примесные атомы и т. д. Взаимодействие между дефектом и находящимися вблизи него адмолекулами приводит к изменению частоты колебаний адмолекул, а при усреднении по ансамблю возникает уширение колебательной линии. Аналогичен механизм уширения линии из-за взаимодействия между адмолекулами при наличии дефектов в структуре адпленки. В эксперименте важно уметь различать вклады различных механизмов в измеряемую ширину линии. Для этого надо знать особенности спектральных линий, связанные с каждым конкретным механизмом уширения. Эти особенности рассматриваются в следующих разделах обзора.

Прямой метод измерения времени жизни — это метод наведенной лазерной флюоресценции, использующий пикосекундные лазерные импульсы [10]. В настоящее время чувствительность метода позволяет исследовать адсорбцию только на обладающей большой площадью поверхности коллоидной окиси кремния. Получено, что при адсорбции радикалов OH, OD, VOH и OCH, отношение $\Gamma\tau$ составляет 200—2000. Например, для системы OH/SiO₂: $\Gamma \approx 8 \text{ см}^{-1}$, $1/\tau \approx 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

ИК свет может возбуждать только дипольно-активные моды, к которым относятся поперечные (перпендикулярные поверхности) колебания. Продольные (параллельные поверхности) колебания обычно не являются дипольно-активными, что связано с тем, что в ИК области спектра электрическое поле перпендикулярно поверхности, и дипольный момент адмолекулы экранируется дипольным моментом зеркального изображения. Поэтому для продольных колебаний с помощью ИК спектроскопии нельзя наблюдать пик поглощения на основной частоте $\omega = \omega_0$. Однако можно наблюдать пик на оберточной частоте [11].

В настоящее время наиболее обширные спектральные данные собраны для колебаний адсорбированных H и молекул CO. Эти данные суммированы в табл. I и II.

Таблица I Частота колебаний, ширина линии и динамический заряд для колебаний адсорбированного водорода (в скобках дейтерия)

Субстрат	Мода	ω_0 , мэВ	Γ , мэВ	e^*/e	Метод	Литература
Ni (111)		88 (67)			СПЭЭ *)	[105]
		139 (90)			—	—
Ni (110), $\theta=1$		76		0,025	СПЭЭ	[106]
		117			—	—
		140			—	—
Ni (100)-c (2×2)	⊥	74 (52)			СПЭЭ	[107]
Ru (100), $\theta=1$	⊥	141 (101)	20—30		СПЭЭ	[108]
		102 (74)	20—30		—	—
Pd (100)-c (2×2)	⊥	64			СПЭЭ	[109]
W (111)		160			СПЭЭ	[110]
W (110)		95			СПЭЭ	[110]
		157			—	—
W (100), $\theta=2$	⊥	133 (95)	11	0,053	ИК	[65]
		80			СПЭЭ	—
		118			—	—
Pt (111)		68			СПЭЭ	[111]
		153			—	—
Si (111)-(7×7)	⊥	257		0,02	ИК	[112]
Si (100)-(2×1)		258		0,04	ИК	[2]

*) СПЭЭ — спектроскопия потерь энергии электронами.

3. Энергообмен при колебаниях адсорбатов. В вакууме затухание колебаний молекулы происходит по единственному механизму — радиационному (с излучением фотона), при этом, как известно, $\tau^{-1} \approx \mu^2(\omega_0/c)^3$. При адсорбции время жизни колебаний уменьшается на много порядков, что указывает на то, что основные механизмы затухания колебаний в этом случае связаны с возбуждением квазичастиц подложки — фононов, электронно-дырочных пар, плазмонов и т. д. Если частота колебаний молекулы $\omega_0 > \omega_m$, где ω_m — максимальная частота колебательного спектра подложки, то затухание колебаний адмолекулы за счет возбуждения фононов возможно только благодаря энгармонизму колебаний. Электронно-дырочные пары рождаются при неупругом рассеянии

Таблица II. Частота и ширина линии С=О-колебаний при адсорбции молекул СО на поверхности некоторых металлов при низких покрытиях (результаты измерений методом ИК спектроскопии высокого разрешения ($1 \text{ см} = 0,124 \text{ эВ}$))

Металл	Покрытие	$\omega_0, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma, \text{ см}^{-1}$	Литература
Ni (111)	0,16	1838	25	[113]
Ni (100)	$<0,2$	2030	50	[114]
Cu (111)	$<0,2$	2080	15	[115]
Cu (110)	0,1	2090	15	[116]
Cu (100)	0,17	2077	5	[117]
Ru (100)	0,05	1992	12	[118]
Pd (100)	0,14	1920	25	[119]
Pt (111)	0,32	2105	25	[120]
Pt (110)	0,1	2080	10	[121]
Pt (100)	$<0,2$	2082	7	[122]

электронов проводимости на осциллирующем потенциале молекулы. Этот потенциал может быть разделен на короткодействующую и дальнедействующую части. Механизм затухания, связанный с рассеянием на короткодействующем потенциале, называют просто электронно-дырочным. Этот механизм может играть основную роль при хемосорбции. Рассеяние электронов на дальнедействующем потенциале приводит к электромагнитному механизму затухания, который играет важную роль при физической адсорбции. Для металлов частота плазмонов $\omega_p \gg \omega_0$, поэтому плазмонный механизм затухания неэффективен при адсорбции на металлах. Однако этот механизм может оказаться эффективным при адсорбции на полупроводниках, для которых может быть $\omega_p \approx \omega_0$ [12].

3.1. Фоновый механизм. В случае слабой ангармоничности колебаний адсорбата для вычисления восприимчивости $\alpha(\omega)$ можно воспользоваться диаграммной техникой для температурных функций Грина [9]. Полный гамильтониан ангармоничного кристалла запишем в виде *)

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (3.1)$$

где H_0 — гамильтониан в гармоническом приближении, а H_{int} обозначает ангармоническую часть потенциала. Проиллюстрируем технику функций Грина на простейшем примере — перпендикулярных поверхностях колебаний адатома при А-типе адсорбции, когда учитывается взаимодействие только с ближайшим атомом подложки. В этом случае H_{int} зависит только от разности $u = Q_A - Q_s$, где Q_A и Q_s — смещения адатома и атома подложки из положения равновесия, поэтому H_{int} можно разложить в ряд по u :

$$H_{\text{int}} = \sum_{s=3}^{\infty} \lambda_s u^s. \quad (3.2)$$

Введем температурную функцию Грина [9]

$$D(\omega_n) = \int_0^{\beta} \exp(i\omega_n \tau) D(\tau) d\tau, \quad (3.3)$$

$$D(\tau) = -\langle T_{\tau} u(\tau) u(0) \rangle, \quad \omega_n = \frac{2\pi n}{\beta},$$

*) Далее везде используется атомная система единиц $\hbar = m_e = e^2 = 1$.

где T_τ — оператор временного упорядочивания, $\beta=1/k_B T$. Для функции Грина справедливо уравнение Дайсона [9]

$$D = D_0 + D_0 \Pi D, \quad (3.4)$$

где $\Pi(\omega)$ — поляризационный оператор, определяемый диаграммами без внешних линий, для вычисления которых применимы следующие правила:

- 1) каждой фоновой линии соответствует функция $D_0(\omega_n)$;
- 2) в каждой вершине, в которой сходится k фоновых линий, ставится в соответствие множитель λ_k ;
- 3) по свободным энергетическим параметрам проводится суммирование $\left(\beta^{-1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \right)$.

В гармоническом приближении функция Грина $D_0(\omega_n)$ определяется формулой [12]

$$D_0(\omega_n) = \frac{1}{m_A} \frac{1 - m_A \omega_n^2 D_s(\omega_n)}{\omega_n^2 + \omega_A^2 - m_A \omega_n^2 \omega_A^2 D_s(\omega_n)}, \quad (3.5)$$

где $D_s(\omega_n)$ — функция Грина для атома подложки

$$D_s(\omega_n) = - \int_0^\beta \exp(i\omega_n \tau) \langle T_\tau Q_s(\tau) Q_s(0) \rangle d\tau, \quad (3.6)$$

ω_A — частота колебаний адатома на жесткой подложке. Запаздывающая функция Грина $D^R(\omega)$ может быть найдена путем аналитического продолжения функции $D(\omega_n)$ с дискретного множества точек $z_n = 2\pi n i / \beta$ на действительную ось в верхней полуплоскости комплексной плоскости [9]. Из формулы (3.5) следует, что учет колебаний атомов подложки приводит к перенормировке частоты колебаний, так что

$$\omega_0^2 = \omega_A^2 (1 + m_A \omega_0^2 \text{Re} D_s^R(\omega_0)). \quad (3.7)$$

При $\omega_0 < \omega_M$ колебания адатома являются виртуальными и характеризуются шириной

$$\Gamma = -\omega_0 \omega_A^2 m_A \text{Im} D_s^R(\omega_0) = \frac{\pi}{2} \frac{m_A}{m_s} \omega_A^2 \rho_s(\omega_0), \quad (3.8)$$

где $\rho_s(\omega)$ — поверхностная плотность фоновых состояний. Диаграммная техника удобна тем, что она позволяет выписать любой член теории возмущений. Для описания колебаний адсорбатов она использовалась в работах [13, 14]. Однако при высоких температурах она становится слишком громоздкой, так как приходится учитывать много членов ряда теории возмущений. Поэтому ниже излагается другой подход [15–18], который позволяет учесть компактным способом наиболее важные члены ряда теории возмущений во всех порядках.

Гамильтониан системы запишем в виде:

$$H = H_l + H_p + H_{\text{int}}, \quad (3.9)$$

$$H_l = \sum_\lambda \omega_\lambda b_\lambda^\dagger b_\lambda, \quad (3.10)$$

$$H_p = (P^2/2m) + \langle V(Q, Q_A) \rangle, \quad (3.11)$$

$$H_{\text{int}} = V(Q, Q_A) - \langle V(Q, Q_A) \rangle, \quad (3.12)$$

где H_l — гамильтониан решетки, H_p — гамильтониан, описывающий движение адчастицы в усредненном потенциале $\langle V(Q, Q_A) \rangle$, H_{int} — гамиль-

тониан взаимодействия, Q_A — координата адатома, Q — совокупность фононных координат кристалла, m — приведенная масса. Усреднение производится по фононным координатам подложки:

$$\langle V(Q, Q_A) \rangle = \text{Sp}_i(\rho_i V(Q, Q_A)), \quad (3.13)$$

$$\rho_i = \exp(-\beta H_i) Z_i^{-1}, \quad Z_i = \text{Sp}[\exp(-\beta H_i)]. \quad (3.14)$$

В случае слабой ангармоничности потенциала $\langle V(Q, Q_A) \rangle$ гамильтониан H_p можно записать в гармоническом приближении,

$$H_p = \omega_0 b^+ b, \quad (3.15)$$

а в H_{int} учесть только члены, линейные по координате колебаний адатома:

$$H_{\text{int}} = Q_A V'(Q). \quad (3.16)$$

В этом случае теория линейного отклика [7] приводит к следующему результату для поляризационного оператора:

$$\Pi(\omega) = -i \int_0^{\infty} \exp(i\omega t) \langle [(H_{\text{int}}(t))_{01} (H_{\text{int}}(0))_{10}] \rangle dt, \quad (3.17)$$

$$(H_{\text{int}})_{01} = \langle 0 | H_{\text{int}} | 1 \rangle, \quad H_{\text{int}}(t) = \exp(iH_i t) H_{\text{int}} \exp(-iH_i t),$$

где $|0\rangle$ и $|1\rangle$ обозначают основное и первое возбужденное состояние для колебаний адатома. Ширина уровня определяется формулой

$$\Gamma = (1 + n(\omega_0))^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega_0 t) c(t) dt, \quad (3.18)$$

$$c(t) = \langle (H_{\text{int}}(t))_{01} (H_{\text{int}}(0))_{10} \rangle, \quad n(\omega) = [\exp(\beta\omega_0) - 1]^{-1}.$$

Если в качестве $V(Q, Q_A)$ использовать потенциал Морзе и учитывать взаимодействие только с ближайшими атомами подложки (в этом случае Q — координата колебаний поверхностного атома подложки в направлении нормали к поверхности), то функция $c(t)$ имеет вид [16]

$$c(t) = D^2 \{ B^2 [\exp(4\alpha^2 \langle Q(t) Q(0) \rangle) - 1] + 4A^2 [\exp(\alpha^2 \langle Q(t) Q(0) \rangle) - 1] - 4AB [\exp(2\alpha^2 \langle Q(t) Q(0) \rangle) - 1] \}, \quad (3.19)$$

где D — энергия адсорбции, $\alpha^2 = m\omega_0^2/2D$, $A = (1/2k)(2k-3)^{1/2}$, $B = A(2k-1)/k$, $k = (2mD)^{1/2}\alpha^{-1}$. В гармоническом приближении корреляционная функция подложки $\langle Q(t) Q(0) \rangle$ определяется выражением

$$\begin{aligned} \langle Q(t) Q(0) \rangle &= \\ &= \frac{1}{2m_s} \int_0^{\omega_M} \frac{\rho_s(\omega)}{\omega} [(1 + n(\omega)) \exp(-i\omega t) + n(\omega) \exp(i\omega t)] d\omega, \quad (3.20) \end{aligned}$$

где m_s — масса атома подложки, $\rho_s(\omega)$ — плотность фононных состояний для поперечных колебаний поверхностного атома подложки. Член $\langle Q(t) Q(0) \rangle$ стоит в показателе экспоненты выражения (3.19), поэтому формула (3.18) для Γ учитывает все многофононные процессы во втором порядке по H_{int} , что соответствует суммированию наиболее важных диаграмм во всех порядках. Одно-, двух-, трехфононные вклады в ширину уровня могут быть получены разложением функции $c(t)$ в ряд по $\langle Q(t) Q(0) \rangle$. При $\omega_0 \gg \omega_M$ интеграл (3.18) можно приближенно вычислить методом перевала [18, 19]. Для этого надо сместить контур интегрирования по t в верхнюю полуплоскость комплексной плоскости, где имеется бесконечное число точек перевала. Учитывая только бли-

жайшую к действительной оси точку перевала, которая лежит на мнимой оси для модели Дебая, получим [18]

$$\Gamma = \frac{2\pi D^2}{(\omega_D \omega_0)^{1/2}} \exp \left[-\frac{\omega_0}{\omega_D} (y - 1) \right], \quad (3.21)$$

где $z = iy = i\omega_D \tau$ — координата перевальной точки, которая находится из уравнения

$$\frac{\exp y}{y} = \frac{1}{3} (1 + n(\omega_D))^{-1} \frac{m_s D}{m \omega_0}. \quad (3.22)$$

Из формул (3.21), (3.22) следует, что при высоких температурах $\Gamma \sim T^n$, где $n = \omega_0/\omega_D$ [18, 20]. Оценки [18] с использованием формулы (3.21) для поперечных колебаний S ($\omega_0 = 360 \text{ см}^{-1}$) и O ($\omega_0 = 430 \text{ см}^{-1}$) на поверхности Ni (100) при $T = 80 \text{ К}$ дают величины $\Gamma_s = 34 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma_o = 30 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с полученным при той же температуре экспериментальным значением ширины линии $\Gamma \approx 40 \text{ см}^{-1}$ [21].

Численный расчет интегралов (3.18) и (3.20) с использованием реалистической функции $\rho_s(\omega)$ (рис. 2) для поперечных колебаний молекулы CO как целой на поверхности Ni (100) при А-типе адсорбции проведен в [17] (рис. 3). При комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) теоретическое значение Γ ($13,7 \text{ см}^{-1}$) хорошо согласуется с экспериментальным ($15,3 \text{ см}^{-1}$) [22]. Интересно, что хотя возможен распад на два фонона ($\omega_0/\omega_D \approx 1,6$), основной вклад в ширину линии дает трехфононный процесс. Это объясняется тем, что функция $\rho_s(\omega)$ имеет резкий пик при энергии $\approx 135 \text{ см}^{-1}$.

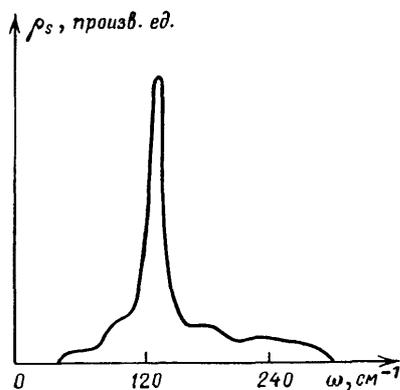


Рис. 2. Спектральная плотность нормального к поверхности движения атомов поверхности Ni(111)

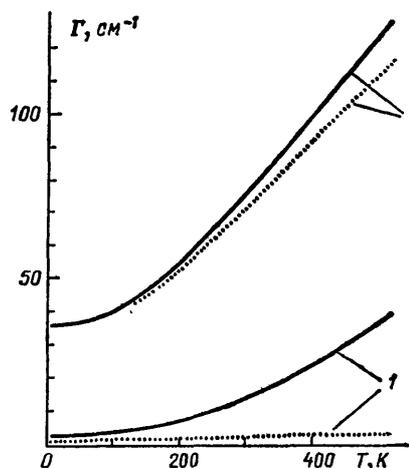


Рис. 3. Ширина линии CO=Ni-колебаний для системы CO/Ni(100) [17]. 1 — при учете спектральной плотности $\rho_s(\omega)$, рассчитанной в [26]; 2 — дебаевская модель. Пунктиром показан вклад двухфононных процессов

В случае сильного энгармонизма при описании колебательной релаксации необходимо учитывать сдвиг положений равновесия атомов решетки, сопровождающий релаксацию колебаний адсорбированной частицы. Обычная теория возмущений в этом случае неудобна, требует, вообще говоря, учета многих членов ряда теории возмущений. Для описания эффектов «сдвига» традиционно используется адиабатическая теория возмущений [23]. Обычную и адиабатическую теории возмущений иногда противопоставляют друг другу на том основании, что они

приводят к различным результатам [23]. Однако, как показано в [24, 25], это различие является кажущимся и связано с тем, что в обычной теории возмущений и адиабатической теории возмущений традиционно учитываются различные члены ангармонического потенциала, связывающего колебания. Оценки [25] показывают, что учет «сдвига» важен уже при $n \geq 3$.

Суммируя изложенные результаты, можно отметить, что скорость распада локального колебания на фононы подложки определяется в первую очередь отношением $n = \omega_0/\omega_M$, а также степенью ангармонизма колебаний. Фононный механизм характеризуется сильной температурной зависимостью и положительным частотным сдвигом $\Delta\omega > 0$. С повышением температуры резко возрастает вклад многофононных процессов $\Gamma \sim T^n$. Имеется также сильный изотопический эффект. Фононный механизм затухания является основным при $n \leq 3$. Для высокочастотных колебаний $n > 3$ более эффективным оказывается рассматриваемый ниже электронно-дырочный механизм.

3.2. Электромагнитный механизм. Если молекула физически адсорбирована, или находится достаточно далеко от поверхности металла, электрическое поле от колеблющегося диполя молекулы проникает вглубь металла, что приводит к рождению электронно-дырочных пар. Гамильтониан взаимодействия колебаний молекулы с электронами металла имеет вид

$$H_{\text{int}} = Q_A \int g(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (3.21')$$

где Q_A — нормальная координата колебаний, $Q_A g(\mathbf{r})$ — изменение потенциальной энергии молекулы при смещении нормальной координаты из положения равновесия на величину Q_A , $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ — оператор электронной плотности металла. В приближении линейного отклика поляризационный оператор можно представить в виде

$$\Pi(\omega) = \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) \chi(z, z', \mathbf{x} - \mathbf{x}', \omega) \varphi(\mathbf{r}'), \quad (3.23)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал точечного диполя с дипольным моментом

$$\mu = e^* Q_0 = e^* (2m\omega_0)^{-1/2}.$$

Функция отклика заряд — плотность для полубесконечного металла ($\mathbf{r} = (\mathbf{x}, z)$, металл предполагается расположенным при $z < 0$) определяется формулой

$$\chi(z, z', \mathbf{x} - \mathbf{x}', \omega) = -i \int_0^\infty \exp(i\omega t) \langle [\hat{\rho}(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}(\mathbf{r}', 0)] \rangle dt. \quad (3.24)$$

Если ввести функцию

$$g(q_{\parallel}, \omega) = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \int d\mathbf{z} \int d\mathbf{z}' \exp[q_{\parallel}(z + z')] \chi(z, z', \mathbf{q}_{\parallel}, \omega), \quad (3.25)$$

где

$$\chi(z, z', \mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \int \exp(i\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{x}) \chi(z, z', \mathbf{x}, \omega) d^2\mathbf{x}, \quad (3.26)$$

то после двумерного преобразования Фурье под знаком интеграла в формуле (3.23), получим [27, 28]

$$\Pi(\omega) = \left(\frac{\mu_{\parallel}^2}{2} + \mu_{\perp}^2 \right) \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty q_{\parallel}^2 \exp(-2q_{\parallel} d) g(q_{\parallel}, \omega) dq_{\parallel}, \quad (3.27)$$

где d — расстояние точечного диполя до поверхности металла μ_{\parallel} и

μ_{\perp} — параллельная и перпендикулярная поверхности составляющие дипольного момента; $g(g_{\parallel}, \omega)$ — функция линейного отклика, используемая при описании многих процессов на поверхности, включая силы Ван-дер-Ваальса между атомом и поверхностью металла, поверхностный фотоэффект, силы трения при движении заряженных частиц вблизи поверхности [29] и т. д. Как показано в [30], функция $g(q_{\parallel}, \omega)$ может быть определена экспериментально с помощью неупругого рассеяния медленных электронов.

Большое число работ [28, 31–35], анализирующих электромагнитный механизм затухания, различаются видом аппроксимации функции $g(q_{\parallel}, \omega)$. Если пренебречь пространственной дисперсией, т. е. описывать металл локальной диэлектрической проницаемостью, равной объемному значению $\epsilon(\omega)$ для $z < 0$ и единице для $z > 0$, то функция отклика выражается через диэлектрическую проницаемость [36]

$$g(q_{\parallel}, \omega) = (\epsilon(\omega) - 1)(\epsilon(\omega) + 1)^{-1}. \quad (3.28)$$

В приближении Друде $\epsilon(\omega) = 1 - [\omega_p^2 / \omega(\omega + i\tau)]$, где ω_p — объемная плазменная частота, $\tau = l/v_F$, l — длина свободного пробега электрона со скоростью v_F на поверхности Ферми. При $\omega_0 \ll \omega_s$ ($\omega_s = \omega_p / \sqrt{2}$ — частота поверхностных плазмонов) получим

$$\Gamma = \frac{2\mu^2}{d^3} \frac{\epsilon_F}{\omega_p} \frac{1}{k_F l} \frac{\omega_0}{\omega_p}, \quad (3.29)$$

где предполагается $\mu_{\parallel} = 0$. Формула (3.29) описывает затухание не только колебательных, но и электронных возбуждений молекулы. Согласно (3.29) $\tau \sim d^3$; это предсказание проверено в эксперименте [37]. Описанный объемный вклад в Γ соответствует возбуждению электронно-дырочной пары в объеме металла, причем избыточный импульс $\Delta k = k_1 - k_2 \sim k_F(\omega_0 / 2\epsilon_F)$ поглощается при рассеянии электронов на фононах, примесях или кристаллическом потенциале (межзонные переходы) металла.

Существует также чисто поверхностный вклад в Γ . Во-первых, избыточный импульс может быть поглощен при рассеянии электрона на поверхности (процесс S_1). Во-вторых, на малых расстояниях от осциллятора до поверхности

$$d < \frac{2\epsilon_F}{k_F \omega_0}$$

возможно непосредственное возбуждение электронно-дырочных пар (затухание Ландау), поскольку поле осциллятора содержит компоненты с волновыми векторами вплоть до $1/d$ (процесс S_2). Из-за необходимости учитывать пространственную дисперсию расчет оказывается достаточно сложным [31–35], а результаты — чувствительными к используемой модели (выбранному профилю электронного распределения). В частности, для модели «желе» получено [33]

$$\Gamma_{S_1} = \frac{3[(\mu_{\parallel}^2/2) + \mu_{\perp}^2]}{2d^3} \frac{\omega_0}{\omega_p} \frac{1}{k_F d}, \quad (3.30)$$

$$\Gamma_{S_2} = \frac{9[(\mu_{\parallel}^2/2) + \mu_{\perp}^2]}{2d^3} \frac{\epsilon_F \omega_0}{\omega_p^2} \frac{1}{k_F d}, \quad (3.31)$$

где ξ_F — некоторая постоянная (≈ 1). Из выражений (3.30) — (3.31) следует, что $\Gamma_s \sim d^{-4}$. Поскольку для металлической подложки в инфракрасной области $l \sim 100$ Å, основным является «поверхностный» вклад в Γ . Оценки [28, 32] показывают, что при адсорбции молекул СО и N_2

на поверхности металлов Cu и Pt электромагнитное уширение спектральной линии составляет менее 10% от экспериментально наблюдаемого. Электромагнитный механизм приводит также к малому сдвигу частоты. Для колебаний связи C=O при адсорбции CO на поверхности Cu (100) $\Delta\omega_{e1} = -2 \text{ см}^{-1}$ [35]. Изложенная теория, вообще говоря, ограничена процессами, которые включают малые q_{\parallel} (и таким образом большие d , так как $q_{\parallel} \ll 1/d$). Поправки, возникающие от компонент с большими q_{\parallel} , оценены в [38].

Электромагнитный механизм может играть важную роль при адсорбции на поверхности полупроводника или полуметалла, когда частота ω_0 близка к одной из собственных частот коллективных возбуждений подложки, в частности, к частоте поверхностных плазмонов ω_s (для поверхности полупроводника $\omega_s = (4\pi e^2 n / (\epsilon_0 + 1) m^*)^{1/2}$, где n — концентрация электронов проводимости (дырок) с эффективной массой m^* , ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость). В этом случае [12]

$$\Gamma = \frac{\mu^2 \omega_s \delta_s^{-1}}{8 (\epsilon_0 + 1) d^3}, \quad (3.32)$$

где δ_s — декремент затухания поверхностных плазмонов. При выполнении условия $\delta_s \ll \omega_s$ электромагнитный механизм затухания будет основным.

В заключение раздела отметим, что для электромагнитного механизма затухания имеется изотопический эффект ($\Gamma \sim m_A^{-1}$, так как $\mu^2 \sim m_A^{-1}$), а температурная зависимость оказывается слабой.

3.3. Электронно-дырочный механизм. При хемосорбции взаимодействие колебаний адсорбата с электронами металла описывается хорошо разработанной теорией электрон-фононного взаимодействия [39]. Выражение для поляризационного оператора по-прежнему определяется формулой (3.2), в которой под $\Phi(\mathbf{r})$ надо понимать изменение потенциала адсорбата при увеличении нормальной координаты колебаний Q на величину, равную матричному элементу перехода $Q_0 = (1/2m\omega_0)^{1/2}$, т. е.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{\partial V(Q, \mathbf{r})}{\partial Q} Q_0,$$

где $V(Q, \mathbf{r})$ — потенциал адсорбата. Для практических расчетов формулу (3.3) удобно переписать в виде

$$\Pi(\omega) = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) \tilde{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\Phi}(\mathbf{r}'), \quad (3.33)$$

где $\tilde{\Phi}(\mathbf{r})$ — экранированное изменение потенциала, $\tilde{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — неприводимая часть функции отклика заряд — плотность, которая определяет отклик электронов металла на экранированное изменение потенциала (неприводимая часть не содержит диаграмм, которые могут быть разделены на две части, разделенных одной кулоновской линией). В приближении случайных фаз

$$\tilde{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{k, k'} \frac{\Psi_k(\mathbf{r}) \Psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{k'}(\mathbf{r}') \Psi_k^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_k - \epsilon_{k'} + i\delta} f(\epsilon_k) (1 - f(\epsilon_{k'})) + (\omega \rightarrow -\omega), \quad (3.34)$$

где $\Psi_k(\mathbf{r})$ и ϵ_k — одноэлектронные волновые функции и энергии, $f(\epsilon_k)$ — функция распределения Ферми, множитель 2 возникает из-за суммиро-

вания по спинам электронов. Подставляя (3.34) в формулу (3.31), для ширины уровня получаем [40]

$$\Gamma = \frac{2\pi}{m} \sum_{k,k'} \left| \int d^3r \psi_k(\mathbf{r}) \frac{\partial V(Q, r)}{\partial Q} \psi_{k'}(\mathbf{r}) \right|^2, \quad \varepsilon_k = \varepsilon_{k'} = \varepsilon_F. \quad (3.35)$$

Для однородной среды формула для Γ может быть представлена в виде [40, 43]

$$\Gamma = \left(\frac{9}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{3}{mr_s^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\delta_{l+1} - \delta_l), \quad (3.36)$$

где δ_l — фазовые сдвиги для рассеяния электрона с энергией Ферми на потенциале атома, r_s — параметр электронной плотности ($4\pi r_s^3/3 = n$; n — плотность электронов). Выражение (3.36) пригодно для грубой оценки Γ на поверхности, если в качестве δ_l использовать локальные значения фаз [41].

Формула (3.35) служит основой для численных расчетов скорости колебательной релаксации в модели «желе» в рамках метода функционала плотности [40–42] (см., например, рис. 4). Для расчета Γ использовался также метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) [44].

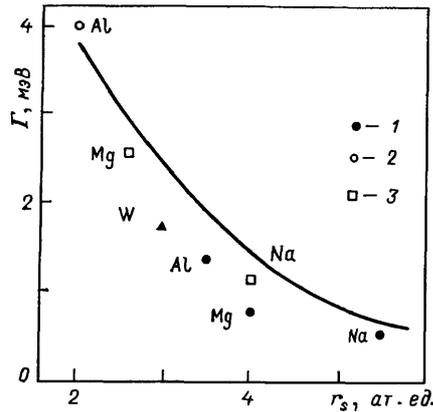


Рис. 4. Скорость релаксации перпендикулярных к поверхности колебаний атома водорода в результате возбуждения электронно-дырочных пар (расчет [40] в рамках модели желе). Сплошная линия — расчет для однородного электронного газа, отдельные точки соответствуют различным расстояниям от протона до границы желе: 1 — равновесное расстояние, 2 — $d=2$ ат. ед., 3 — $d=14$ ат. ед.; для вольфрама приведено экспериментальное значение

Несмотря на важность расчетов из первых принципов, в понимании физической сущности электронно-дырочного механизма затухания и установления корреляции с экспериментальными данными большую роль играет полуэмпирическая модель Андерсона — Ньюнса [14, 17, 45–48]. Гамильтониан Андерсона — Ньюнса имеет вид [49]

$$H = \sum_{\sigma} \varepsilon_a(Q) n_{a\sigma} + \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{ak}(Q) c_{k\sigma}^+ c_{a\sigma} + \text{э. с.}) + U n_{a\sigma} n_{a-\sigma} + \omega_0 b^+ b, \quad (3.37)$$

где $n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$, $n_{a\sigma} = c_{a\sigma}^+ c_{a\sigma}$, $c_{k\sigma}^+$ и $c_{a\sigma}^+$ — операторы рождения электрона в состояниях металла $|k\rangle$ и атома $|a\rangle$ с энергиями ε_a и ε_k , V_{ak} — матричный элемент гибридизации, U — энергия кулоновского отталкивания электронов с противоположными спинами σ на атоме, $Q = (1/2m\omega_0)^{1/2} (b^+ + b)$, b^+ — оператор рождения фонона для локального колебания атома. При колебаниях происходит изменение положения электронного уровня атома ε_a и меняется его ширина

$$\Delta = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k),$$

что в свою очередь приводит к осцилляции заряда адатома. Неадиабатичность осцилляции заряда приводит к затуханию колебаний. Ограничиваясь в разложении $\epsilon_a(Q)$ и $V_{ak}(Q)$ линейными по Q членами, с помощью теории линейного отклика в квазиadiaбатическом пределе, когда $\Delta \gg \omega_0$, для ширины колебательного уровня можно получить формулу [17]

$$\Gamma = \frac{4}{\pi m} \left\{ \sin^2 \delta(\epsilon_F) \left[\frac{\langle |V'_{ak}|^2 \rangle_{\epsilon_F}}{\langle |V_{ak}|^2 \rangle_{\epsilon_F}} - \left(\frac{\Delta'}{2\Delta} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} (\delta'_{\epsilon_F})^2 \right\}, \quad (3.38)$$

где $\langle \dots \rangle_{\epsilon_F}$ означает усреднение по поверхности постоянной энергии с $\epsilon = \epsilon_F$, $\delta(\epsilon_F)$ — фазовый сдвиг, который даже для случая $U \neq 0$ определяется выражением

$$\delta(\epsilon) = \text{arctg} \frac{\Delta(\epsilon)}{\epsilon_a - \epsilon - \Lambda(\epsilon)},$$

где

$$\Lambda(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(\epsilon')}{\epsilon - \epsilon'} d\epsilon'.$$

При выводе [17] формулы (3.38) использовалось соотношение [17, 41] между шириной линии и коэффициентом трения

$$\Gamma = \eta \quad (3.39)$$

для возбуждения электронно-дырочных пар, справедливое при $\Delta \gg \omega_0$, а также коэффициент трения, рассчитанный в [50].

Тот факт, что формула (3.38) для Γ имеет одинаковый вид как для $U=0$ так и для $U \neq 0$, связан с тем, что мнимая часть собственно энергетической части электронной функции Грина адатома, связанной с кулоновским взаимодействием U , обращается в нуль при энергии, равной энергии Ферми [51].

В формулу (3.38) входят два существенно разных члена. Для поперечных колебаний первый член оказывается малым; в частности, первый член тождественно обращается в нуль, если $V_{ak}(Q) = f(Q) V_{ak}$. Для продольных колебаний, для которых $\epsilon'_a = \Delta' = 0$, в нуль обращается второй член. Можно заметить, что первый член напоминает хорошо известную формулу для сопротивления металла [52]. Действительно, обе формулы эквивалентны, если поверхность является гладкой, зеркально рассеивает электроны и поверхность Ферми сферическая. Механизм затухания колебаний, связанный со вторым членом, получил название механизма с переносом заряда, а с первым членом — механизма потенциального рассеяния.

Из формулы (3.38) можно заметить, что механизм с переносом заряда и механизм потенциального рассеяния связаны с взаимодействием орбитали адатома с орбиталями атомов подложки, имеющих различную симметрию. В частности, если орбиталь адатома имеет σ -симметрию, то механизм с переносом заряда связан со взаимодействием с орбиталями атомов подложки, имеющих также σ -симметрию, а механизм с переносом заряда — с орбиталями, имеющими π -симметрию, которые не участвуют в образовании хемосорбционной связи.

Для невзаимодействующих электронов ($U=0$) зависимость Γ от температуры имеет вид

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) (1 + O(k_B T \Delta^{-1}))^2,$$

т. е. оказывается слабой при $k_B T \ll \Delta$ [17]. Однако температурная за-

висимость может оказаться сильной, если адатом находится в кондовском режиме (большое значение U , симметричное расположение уровней адатома относительно уровня Ферми и $T \sim T_k$, где T_k — температура Кондо). Оценки [14, 17, 47] показывают, что при хемосорбции водорода на поверхности переходных металлов $\Gamma_{\perp} \approx \Gamma_{\parallel} \approx 2-5$ мэВ.

Для поперечных колебаний формулы для ширины уровня и сдвига частоты могут быть записаны в виде [17, 45, 46]

$$\Gamma = 2\pi\omega_0(\delta n)^2, \quad (3.40)$$

$$\Delta\omega = -\lambda\delta n, \quad (3.41)$$

где $\lambda = (1/2m\omega_0)^{1/2} |e'_a|$, δn — изменение заряда адмолекулы при смещении ее из положения равновесия на величину $Q_0 = (1/2m\omega_0)^{1/2}$, m — приведенная масса. Отметим, что электронно-дырочный механизм характеризуется «красным» смещением частоты колебаний ($\Delta\omega < 0$). Для колебаний связи С=О при адсорбции СО на поверхности Cu(100), согласно экспериментальным данным $\delta n = 0,3$ [46], $|e'_a| = 11$ эВ/А [53], $\omega_0 = 2084$ см⁻¹ [54]. Используя эти значения и учитывая спиновое и орбитальное вырождение $2\pi^*$ -орбитали молекулы СО, получим $\Gamma = 3$ см⁻¹ [46], $\Delta\omega = -88$ см⁻¹ [17, 55]. Теоретическое значение для Γ хорошо согласуется с экспериментом: $\Gamma_{\text{exp}} = 4,6$ см⁻¹ [54]. Для вычисления суммарной составляющей сдвига частоты надо также учесть электромагнитную составляющую сдвига $\Delta\omega_{e1} = -2$ см⁻¹ [35] за счет взаимодействия диполя молекулы СО со своим изображением, а также сдвиг частоты за счет взаимодействия колебаний связи С=О с колебаниями молекулы СО как целой относительно поверхности $\Delta\omega_{ph} = 33 \pm 6$ см⁻¹ [56]. Отсюда суммарная составляющая $\Delta\omega_{\text{tot}} = -67 \pm 6$ см⁻¹ [17, 55], что также хорошо согласуется с экспериментом $\Delta\omega_{\text{exp}} = -60 \pm 10$ см⁻¹ [57, 76].

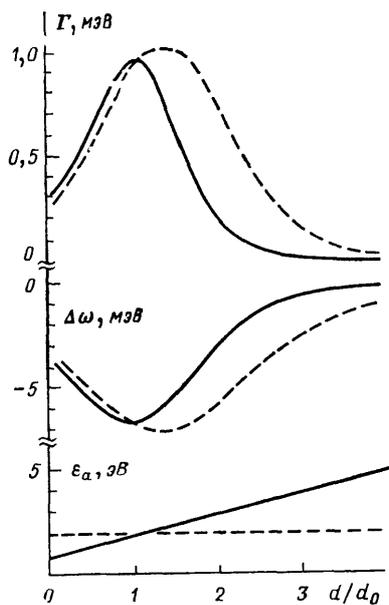


Рис. 5. Зависимость ширины линии Γ , сдвига частоты $\Delta\omega$ и положения электронного уровня ϵ_a для С=О-колебаний при адсорбции СО/Ni(111) от расстояния молекулы до поверхности [17]. Сплошные линии — $\epsilon_a(d) = \text{const}$, штриховые — $\epsilon_a(d) = \epsilon_A(d_0) + \alpha(d/d_0 - 1)$; $\alpha = 1$ эВ

Формулы (3.38), (3.40) и (3.41) получены в квазиadiaбатическом пределе, когда $\Delta \gg \omega_0$. При удалении молекулы от поверхности происходит переход от квазиadiaбатического предела к сильному неadiaбатическому пределу $\Delta \ll \omega_0$. Формулы, описывающие этот переход, получены в [48]. Из этих формул следует, что в квазиadiaбатическом пределе ($\Delta \gg \omega_0$) $\Gamma \sim \Delta^{-2}$, $\Delta\omega \sim \Delta^{-1}$, если $|\epsilon_a - \epsilon_F| \ll \Delta$. В противоположном пределе ($\Delta \ll \omega_0$) $\Gamma \sim \Delta$, $\Delta\omega \sim \Delta^2$. В этом пределе необходимо учитывать поляронное сужение электронного уровня. Теория поляронного сужения может быть построена по аналогии с теорией потенциала изображения для флуктуационного заряда адатома [58]. При удалении от поверхности ширина Δ быстро убывает, поэтому при малых

расстояниях от адмолекулы до поверхности Γ меняется быстрее, чем $\Delta\omega$, а на большом расстоянии справедливо противоположное утверждение. Зависимость Γ и $\Delta\omega$ от расстояния d до поверхности для случая колебаний связи С=О при адсорбции СО на поверхности Ni(111) при-

ведены на рис. 5. Из рисунка видно, что Γ и $|\Delta\omega|$ имеют резкий максимум, когда электронный уровень адмолекулы пересекает уровень Ферми.

Отметим, что пересечение уровня Ферми электронным резонансом адмолекулы является фундаментальной концепцией, используемой для описания разнообразных поверхностных явлений, таких как диффузия [59], прилипание [60], адсорбция [61], десорбция [62], рассеяние атомов на поверхности [63], перестройки в адсорбированном слое [64] и т. д.

Неадиабатичность движения электронов приводит не только к затуханию колебаний, но и к мнимой составляющей динамического дипольного момента, т. е. $\mu = \mu_1(1 + i\omega\tau)$, где μ_1 — действительная составляющая динамического дипольного момента, а $\omega\tau$ — параметр неадиабатичности [8]. Поляризуемость адатома определяется выражением

$$\alpha(\omega) = \alpha_e(\omega) + 2\mu^2\omega_0(\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma)^{-1}, \quad (3.42)$$

где α_e — электронная часть поляризуемости, γ — параметр затухания колебаний. В модели Андерсона — Ньюнса [8]

$$\alpha_e(\omega) = -\bar{\mu}^2(\rho_a(\epsilon_F) + i\pi\omega\rho_a^2(\epsilon_F)), \quad (3.43)$$

$$\gamma = 2\pi\omega(\rho_a(\epsilon_F)\delta\epsilon)^2, \quad (3.44)$$

$$\mu_1\tau = -\pi\bar{\mu}\rho_a^2(\epsilon_F), \quad (3.45)$$

где $\bar{\mu} = er_0$, r_0 — расстояние от адатома до плоскости зеркального отображения, $\rho_a(\epsilon_F)$ — плотность электронных состояний для адатома, $\delta\epsilon$ — смещение электронного уровня адатома при смещении адатома из положения равновесия на величину $Q_0 = (1/2m\omega_0)^{1/2}$. Форма спектральной линии определяется выражением [8]

$$L(\omega) = -\text{Im} \alpha(\omega) = 2 \frac{\omega_0\mu_1^2(1 - xy)^2}{\omega\gamma(1 + x^2)}, \quad (3.46)$$

где $x = (\omega^2 - \omega_0^2)/\gamma\omega$, $y = \omega\tau$. Для колебаний связи C=O при адсорбции CO на поверхности Cu(100) предсказываемая форма линии имеет заметную асимметрию с низкочастотным крылом [8]. Однако в эксперименте наблюдается более слабая асимметрия в противоположном направлении [54]. Согласно [54], основная причина различия состоит в том, что в теории рассматривается изолированная хемосорбированная молекула и не учитываются латеральные взаимодействия между молекулами. В общем случае это взаимодействие приводит к сильной передаче интенсивности высокочастотным модам за счет диполь-дипольного взаимодействия [76]. Другой метод проверки электронно-дырочного механизма затухания связан с изотопическим эффектом. Согласно формуле (3.38), ширина линии обратно пропорциональна приведенной массе. Для структуры с (2×2) различие в ширине линии для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ составляет $0,3 \text{ см}^{-1}$, что находится в пределах разрешающей способности эксперимента. Однако в настоящее время не удается выделить $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ с изотопической чистотой большей, чем 90%. Из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия изотопные примеси приводят к добавочному неоднородному уширению линии $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, маскируя изотопический эффект [54].

Сильно асимметричная форма линии, описываемая формулой (3.46), наблюдалась для «веерных» колебаний Н на поверхности W(100) с помощью ИК спектроскопии при покрытии $\theta=2$ [65]. Для колебаний Н на поверхности W(100) наблюдаются три моды с частотами 645 см^{-1} (веерная), 950 см^{-1} (асимметричная) и 1060 см^{-1} (симметричная). Из симметрии следует, что из всех фундаментальных мод

только симметричная может наблюдаться в ИК спектроскопии. Однако первый обертоном на веерной частоте $\omega=2\omega_0$ можно наблюдать. Природа формирования обертонового пика обсуждалась в [66]. Показано, что форма обертона также определяется формулой (3.46). Сравнение экспериментальных и теоретических данных представлено на рис. 6. Из обработки экспериментальных данных были определены параметры

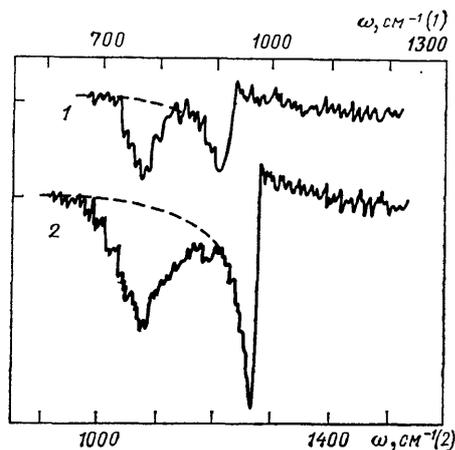


Рис. 6. Спектры колебаний атомов D (1) и H (2), адсорбированных на поверхности W(100). Сплошные линии — эксперимент [65], штриховые — теория [65, 66]

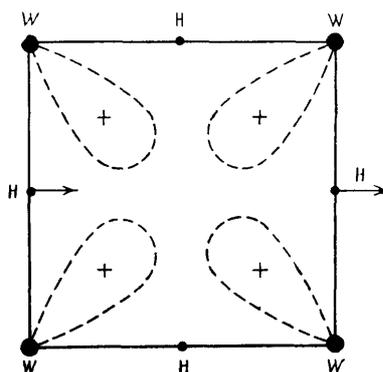


Рис. 7. Схематическое изображение поверхностных электронных состояний (штриховые линии), с которыми взаимодействует атом H при «веерных» колебаниях. Эти состояния имеют d_{xy} -симметрию (ось z перпендикулярна поверхности) и не участвуют в образовании связи водорода с вольфрамом

теории (табл. III). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что затухание веерных колебаний H на поверхности W(100) определяется электронно-дырочным механизмом. От-

Таблица III. Параметры затухания для H- и D-колебаний на поверхности W(100) [65]

Атом	ω , см ⁻¹	γ , см ⁻¹	$\omega\tau$
H	1270	26	0,44
D	915	22	0,46

сутствие изотопического эффекта, которое наблюдалось в [65], может быть, как и в случае системы CO/Cu(100), связано с изотопическим беспорядком, который приводит к неоднородному уширению линии. Сильное затухание веерных колебаний H на поверхности W(100) связано с взаимодействием орбитали водорода с поверхностными состояниями. Согласно расчетам [67], вблизи ϵ_F имеются состояния с d_{xy} -симметрией (рис. 7). Эти состояния не участвуют в образовании связи ($V_{ak}=0$), но дают большой вклад в скорость колебательной релаксации ($V'_{ak} \neq 0$).

3.4. Межмодовый энергообмен. Адсорбированный атом имеет три степени свободы, поэтому из-за ангармоничности потенциальной ямы, в которой движется адатом, возможен энергообмен между различными колебательными модами. При учете взаимодействия только между двумя модами A и B энергия моды A может передаваться моде B, а избыток энергии $\Delta\omega = (\omega_A - \omega_B)$ передается фононам или электронно-дырочным парам подложки. Например, расчет [68] для адсорбированных на никеле атомов S и O показал, что скорость энергообмена между поперечной и продольной модами составляет при комнатной

температуре $\Gamma \approx (0,5-5) \cdot 10^{-2} \omega_0$. Аналогичный результат получен и для системы Н/W(100) [69]. Температурная зависимость Γ в этом случае является существенной [69]. Так, при $\omega_A > \omega_B$

$$\frac{\Gamma(T)}{\Gamma(0)} = 1 + n(\omega_B) + n(\omega_A),$$

а при $\omega_A < \omega_B$

$$\frac{\Gamma(T)}{\Gamma(0)} = n(\Delta\omega) - n(\omega_A).$$

Последний процесс возможен только при $T > 0$. В случае двухатомной молекулы иногда может быть существенной релаксация внутримолекулярного колебания путем возбуждения колебаний молекулы как целой. Так механизм релаксации рассмотрен в [70].

Если взаимодействие между колебательными модами является сильным, то использование теории возмущений неправомерно. Численный расчет [71], проведенный в рамках классической механики, показал, что в этом случае происходит стохастизация движения адчастицы за время $\tau \approx 10^2 \omega_0^{-1}$. Строго говоря при сильной связи нельзя выделить отдельные моды, а необходимо сразу решать двух- или трехмерное уравнение Шредингера. Такая ситуация, возможно, имеет место в системе Н/Ni [72]. Таким образом, скорость энергообмена между колебательными модами может быть того же порядка, что и между локальной модой и подложкой. Важно отметить, что в этом процессе, как и в рассматриваемом ниже энергообмене между соседними адмолекулами, колебательное возбуждение остается в адсорбированном слое.

4. Динамическое взаимодействие между адсорбированными молекулами. Если на поверхности кристалла в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 адсорбированы две одинаковые молекулы, то они взаимодействуют между собой с некоторой энергией $E_{int}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Основные механизмы взаимодействия между адсорбированными молекулами — прямое, не прямое, электростатическое (диполь-дипольное) и упругое — подробно описаны в [73]. Это взаимодействие приводит к двум эффектам. Во-первых, происходит сдвиг частоты локальных колебаний адмолекулы в поле другой молекулы на величину

$$\Delta\omega \approx Q_0^2 \left(\frac{\partial^2 E_{int}}{\partial Q_1^2} \right)_{Q_1=Q_2=0}. \quad (4.1)$$

Во-вторых, происходит расщепление частот: $\omega_{\pm} = \omega_0 + \Delta\omega \pm \beta$, где

$$\beta = Q_0^2 \left(\frac{\partial^2 E_{int}}{\partial Q_1 \partial Q_2} \right)_{Q_1=Q_2=0}. \quad (4.2)$$

При этом, если одна адмолекула возбуждена, а другая — нет, то величина $\tau = \beta^{-1}$ определяет время перехода с первой адмолекулы на вторую.

Формулы (4.1) и (4.2) дают адиабатический вклад во взаимодействие осцилляторов. Кроме того, существуют неадиабатические добавки, обусловленные запаздыванием в формировании отклика подложки на колебания адмолекулы. Такое неадиабатическое взаимодействие в асимптотическом пределе ($R \rightarrow \infty$, R — расстояние между молекулами) может превышать адиабатическое. Неадиабатическое взаимодействие изучалось для электростатического [12, 74] и для непрямого [75] механизмов взаимодействия.

Если на поверхности кристалла адсорбирована пленка с дефектной структурой, то взаимодействие между адчастицами приводит к неоднородному уширению колебательной линии (см. раздел 5). Если же пленка упорядочена, то из-за взаимодействия возникает дисперсия колебаний, т. е. зависимость частоты колебаний ω от параллельной поверхности компоненты волнового вектора q_{\parallel} . Например, для простой квадратной решетки адатомов

$$\omega^2(\mathbf{q}_{\parallel}) = (\omega_0 + \Delta\omega)^2 + 4\beta\omega_0(\cos q_x a + \cos q_y a), \quad (4.3)$$

где a — постоянная решетки. Дисперсия колебаний может быть измерена с помощью метода энергетических потерь электронов (EELS) с разрешением по углам. Особый интерес представляет эволюция дисперсионных характеристик с изменением степени покрытия подложки θ . Однако часто основной вклад в изменение частот колебаний при изменении покрытия θ дает перестройка поверхности. Отметим, что инфракрасные фотоны имеют волновой вектор $q \ll 2\pi/a$, поэтому вследствие закона сохранения импульса в методе ИК спектроскопии наблюдаются только фононные моды с $q_{\parallel} \approx 0$.

Энергия электростатического взаимодействия адмолекул имеет вид [73]

$$E_{int} = 2\tilde{\mu}(Q_1)\tilde{\mu}(Q_2)R^{-3}, \quad (4.4)$$

где $\tilde{\mu}$ — дипольный момент, образованный заряженным адатомом вместе со своим изображением. Используя выражения (4.1) и (4.2), для поперечных колебаний получаем

$$\Delta\omega_{\perp} \approx 2Q_0^2 \frac{\partial^2 \mu(Q)}{\partial Q^2} E_{int}, \quad (4.5)$$

$$\beta_{\perp} \approx \left(\frac{\mu}{\tilde{\mu}}\right)^2 E_{int}, \quad (4.6)$$

где μ — динамический дипольный момент, а для продольных колебаний

$$\Delta\omega_{\parallel} \approx -\beta_{\parallel} \approx 12 \left(\frac{Q_0}{R}\right)^2 E_{int}. \quad (4.7)$$

Отсюда следует, что электростатическое взаимодействие наиболее существенно для продольных колебаний адмолекул, обладающих большим статическим дипольным моментом $\tilde{\mu}$, как, например, для системы Cs/W(100). Отметим, что $\beta_{\perp} \neq 0$ даже при $\tilde{\mu} = 0$. Электростатическое взаимодействие играет основную роль при адсорбции CO на поверхности Cu(100) [76, 77]. При расчете восприимчивости в этом случае необходимо учитывать экранировку, возникающую из-за электронной поляризуемости молекул.

В инфракрасной области восприимчивость изолированной молекулы равна [76]

$$\alpha_A(\omega) = \alpha_e(\omega) + \alpha_i \omega_A^2 [\omega_A^2 - \omega(\omega + i\gamma)]^{-1}, \quad (4.8)$$

где α_e и α_i — электронная и ионная поляризуемости. Пусть молекула с дипольным моментом $\tilde{\mu}$ расположена в точке \mathbf{R}_1 , создает в точке \mathbf{R}_2 поле $E(\mathbf{R}_2) = -U(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)\tilde{\mu}(\mathbf{R}_1)$, где $U(R) \sim R^{-3}$. Тогда, выполняя преобразование Фурье уравнения

$$\tilde{\mu}(\mathbf{R}_i) = \alpha_A \left[E(\mathbf{R}_i) - \sum_{i \neq j} U(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \tilde{\mu}(\mathbf{R}_j) \right], \quad (4.9)$$

можно получить

$$\alpha(\omega, \mathbf{q}) = \tilde{\mu}E^{-1} = \alpha_A(1 + \alpha_A\tilde{U}(\mathbf{q}))^{-1}, \quad (4.10)$$

$$\tilde{U}(\mathbf{q}) = \sum_i \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_i) U(\mathbf{R}_i).$$

Отсюда следует выражение [76] для отражательной способности поверхности (полагаем $\gamma \rightarrow 0$):

$$\delta R \sim \text{Im } \alpha(\omega, 0) = \frac{\pi\alpha_1\omega_A^2}{2\omega_0(1 + \alpha_e\tilde{U})^2} \delta(\omega - \omega_0), \quad (4.11)$$

где сдвиг частоты определяется формулой

$$(\omega_0\omega_A^{-1})^2 = 1 + \alpha_1\tilde{U}(0)[1 + \alpha_e\tilde{U}(0)]^{-1}. \quad (4.12)$$

Для системы CO/Cu(100) оценки дают $\alpha_e\tilde{U}(0) \approx 1$ [76], т. е. экранировка за счет поляризуемости молекул оказывается существенной. Для этой системы диполь-дипольное взаимодействие объясняет наблюдаемую дисперсию $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ [52], а не прямое взаимодействие дает малый вклад [78].

Непрямое взаимодействие имеет асимптотику [73]

$$E_{\text{int}} \sim f(Q_1)f(Q_2) \cos(2k_F R) R^{-5}, \quad (4.13)$$

где функция $f(Q)$ определяется взаимодействием адмолекулы с подложкой за счет перекрытия орбиталей молекулы и атомов подложки. Если уровень Ферми пересекает зону поверхностных состояний, то $E_{\text{int}} \sim \cos(k_F R)/R^2$ [79], т. е. в этом случае не прямое взаимодействие оказывается более дальнедействующим, чем диполь-дипольное. Непрямое взаимодействие является основным при адсорбции Н и О на поверхности переходных металлов [73, 80]. Оценки [14] для системы Н/W(100) дают $\Delta\omega_{\perp} \approx \beta_{\perp} \approx 40 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\omega_{\parallel} \approx \beta_{\parallel} \approx 400 \text{ см}^{-1}$. В эксперименте для системы Н/Pd(100) при $\theta=1$ наблюдалось $\Delta\omega_{\perp} = 28 \text{ см}^{-1}$ [81]. Наконец, в работе [68] оценивалась энергия упругого взаимодействия между адатомами S и О на поверхности Ni(100). Оно приводит к значению $\Delta\omega_s = 8 \text{ см}^{-1}$.

Описанная выше картина дисперсии справедлива лишь при малых отклонениях адатомов от положения равновесия, когда можно пренебречь конечностью высоты потенциального рельефа вдоль поверхности и нелинейностью взаимодействия между молекулами. Нелинейность взаимодействия, возможно, играет важную роль для поперечных колебаний Н на поверхности W(100) при покрытии $\theta=2$. Для этих колебаний с помощью ИК спектроскопии наблюдалась необычайно большая ширина линии $\Gamma \approx 100\text{--}120 \text{ см}^{-1}$ [82]. Столь большая ширина не может быть связана ни с неоднородным уширением, ни с возбуждением электронно-дырочных пар или фононов подложки. Сдвиг частоты и сужение спектральной линии при изменении изотопического состава адпленки указывает на то, что имеется сильное динамическое взаимодействие между адсорбированными атомами водорода. В то время как линейное взаимодействие между осцилляторами приводит к сдвигу частоты, нелинейность взаимодействия может привести к уширению линии. Природа динамического взаимодействия между атомами водорода в настоящее время не ясна. Диполь-дипольное взаимодействие не может объяснить изменение спектральных линий при изотопическом замещении и слишком слабо, чтобы объяснить наблюдаемый сдвиг частоты. Упругое взаимодействие должно быть мало из-за малости массы Н по сравнению с массой W. Другими альтернативами являются диффузия и не прямое взаимодействие. Отметим, что большая ширина оптических

пиков $\Gamma \approx 160\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ наблюдается также для колебаний водорода в сплавах переходных металлов [83]. Возможно, что уширение оптических пиков для колебаний атома водорода в объеме и на поверхности имеет одинаковую природу.

При больших амплитудах продольных колебаний кроме делокализованных мод с дисперсией $\omega(q_{\parallel})$, всегда имеются локализованные вдоль поверхности моды. Например, в случае одномерной цепочки атомов, которая описывается известным уравнением синус-Гордон, локальным модам соответствуют бийонные (бризерные) решения уравнений [84]. При дальнейшем увеличении энергии колебаний бийон разрывается на пару кинк—антикинк и в структуре адпленки возникает дефект. Экспериментальное наблюдение таких бийонных мод, несомненно, представляло бы большой интерес.

5. Неоднородное уширение линии. Неоднородное уширение линии обусловлено различием локального окружения поглощающих адсорбированных частиц, расположенных в различных местах поверхности.

Теоретически наиболее хорошо изучен [76] случай адсорбции на однородной поверхности, когда изменение локального окружения связано с изменением числа соседних адсорбированных частиц. Пусть адслой состоит из частиц А и В, которые случайным образом распределены по адсорбционным местам. В случае изотопического беспорядка под А и В надо понимать различные изотопы одного элемента. Если же под А понимать адмолекулу, а под В — вакансию, то получим описание структурного беспорядка. Если адчастицы не взаимодействуют между собой, то отражательная способность равна

$$\Delta(\omega) = c_A \Delta_A(\omega) + c_B \Delta_B(\omega), \quad (5.1)$$

где S — площадь поверхностной зоны Бриллюэна, $U(q)$ — фурье-компонента $\alpha(\omega)$ в приближении когерентного потенциала (ПКП) для смеси молекул, взаимодействующих по диполь-дипольному механизму, описан в [76]. В ПКП предполагается, что все адсорбционные места заполнены одинаковыми частицами со «средней» восприимчивостью $\alpha_0(\omega)$, определяемой из уравнения

$$\alpha_0 = \sum_{j=A,B} c_j \alpha_j \left[1 + (\alpha_j - \alpha_0) \int_S \frac{d^2 q_{\parallel} \tilde{U}(q_{\parallel})}{S (1 + \alpha_0 \tilde{U}(q_{\parallel}))} \right]^{-1}, \quad (5.2)$$

где S — площадь поверхностной зоны Бриллюэна, $\tilde{u}(q)$ — фурье-компонента потенциала взаимодействия. Форма линии пропорциональна мнимой части восприимчивости

$$L(\omega) \sim \text{Im} \alpha(\omega) = \text{Im} [\alpha_0(\omega) (1 + \alpha_0(\omega) U(0))^{-1}]. \quad (5.3)$$

Расчет [76] отражательной способности адслоя, состоящего из изотопической смеси $A = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $B = {}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, при адсорбции на поверхности $\text{Cu}(100)$ показывает, что при уменьшении концентрации ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ширина высокочастотного пика увеличивается. В частности, для смеси с $c_A = 0,5$ увеличение составляет 1 см^{-1} , что находится в хорошем согласии с экспериментом [76]. В случае изотопического беспорядка наблюдается интересный эффект — уменьшение интенсивности поглощения низкочастотного пика В и увеличение интенсивности высокочастотного пика А при увеличении взаимодействия между молекулами. Это связано с тем, что за счет диполь-дипольного взаимодействия большая часть интенсивности поглощения передается от низкочастотного пика к высокочастотному. При $\omega \approx \omega_B$ молекулы А больше излучают энергии, чем поглощают. Отметим, что для изотопического беспорядка теория предсказывает асимметричную форму линии с низкочастотным крылом.

Экспериментальные и теоретические [76] данные для ИК спектра для изотопической смеси $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ при адсорбции на $\text{Cu}(100)$ при полном заполнении структуры (2×2) приведены на рис. 8. Видно, что согласие теории с экспериментом очень хорошее.

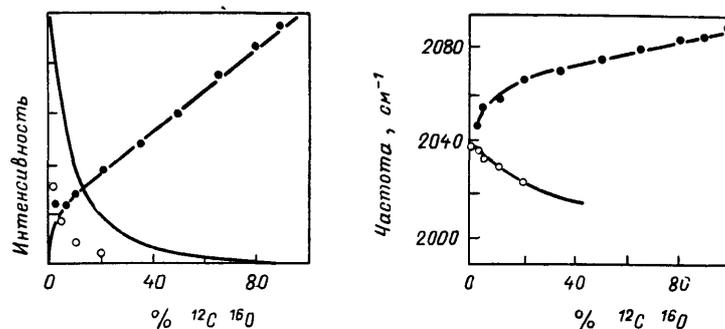


Рис. 8. Положения и интенсивности пиков поглощения $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}/\text{Cu}(100)$ при покрытии, соответствующем структуре (2×2) в зависимости от содержания $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ [76]. Значки — эксперимент, сплошные линии — расчет

ПКП использовалось [76] также для расчета спектра поглощения для структурно-неупорядоченного монослоя CO при адсорбции CO на поверхности $\text{Cu}(100)$. Предполагалось, что молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ случайно распределены по местам решетки с (2×2) . В этом случае форма спектральной линии также имеет асимметричную форму с низкочастотным крылом. Ширина пика непрерывно увеличивается при уменьшении покрытия вплоть до очень малых покрытий. Это является следствием дальнего действия диполь-дипольного взаимодействия.

При неполном монослое $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ при адсорбции на $\text{Cu}(100)$ в эксперименте [76] наблюдается положительный сдвиг частоты колебаний $\text{C}=\text{O}$ от 2077 см^{-1} при низких покрытиях до 2086 см^{-1} при полном покрытии структуры с (2×2) , т. е. общий сдвиг равен 9 см^{-1} , что не согласуется с предсказаниями ПКП [76], согласно которому должен быть сдвиг $\sim 43 \text{ см}^{-1}$. Это связано с тем, что существует «красный» сдвиг частоты $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ за счет изменения хемосорбционной связи (химический сдвиг). Хорошее согласие между теорией и экспериментом получено [76] для неполного монослоя CO при адсорбции на $\text{Ru}(100)$. Это согласуется с тем, что при адсорбции CO на переходных металлах наблюдается большой ($\sim 40 \text{ см}^{-1}$) положительный сдвиг частоты, который объясняется диполь-дипольным взаимодействием. В то же время при адсорбции CO на благородных металлах Ag , Au и Cu наблюдается отрицательный сдвиг частоты, т. е. в этом случае преобладает химический сдвиг.

В случае однородной поверхности неоднородное уширение возможно также при почти полном покрытии поверхности адсорбированными частицами одного сорта, если адсорбционный слой состоит из упорядоченных доменов. Причиной неоднородного уширения в этом случае служат вариации локального окружения частиц, расположенных на границах доменов.

Другими очевидными и важными причинами неоднородного уширения являются неоднородность самой поверхности, наличие на однородной поверхности различных дефектов или присутствие на поверхности примесей. В последнем случае форма линии чувствительна к методу приготовления поверхности.

Итак, следствием изменения локального окружения поглощающих адсорбированных частиц является сдвиг, уширение и асимметрия фор-

мы линии. В настоящее время эти эффекты хорошо изучены лишь в случае изменения локального окружения, связанного с изменением числа соседних адсорбированных частиц.

6. Дефазировка колебаний. Согласно экспериментальным данным форма линии С=О-колебаний при адсорбции СО на Pt(111) [85] и Ni(111) [86] сильно зависит от температуры. Эта зависимость не может быть связана с многофононной релаксацией, которая имеет пренебрежимо малую вероятность для этих систем ($\omega_0/\omega_M \gg 1$). Затухание за счет возбуждения электронно-дырочных пар дает практически независимую от температуры форму линии. Таким образом, естественно предположить, что температурная зависимость этих колебательных линий связана с фазовой релаксацией. Например, в случае ангармонической связи высокочастотных колебаний А с низкочастотными колебаниями В чисто фазовая релаксация высокочастотных колебаний обусловлена случайной модуляцией их частоты низкочастотными модами, что составляет основу обменной модели [87—90]. В случае двухатомной молекулы мода А связана с внутримолекулярными колебаниями, а мода В может быть связана с колебаниями молекулы как целого. Гамильтониан, описывающий обменную модель, имеет вид [89]

$$H = \omega_a a^+ a + \omega_b b^+ b + \sum_k \omega_k b_k^+ b_k + \delta \omega a^+ a b^+ b + \sum_k (V_k b^+ b_k + \text{э. с.}), \quad (6.1)$$

где a^+ , b^+ , b_k^+ — бозонные операторы рождения фонона мод А, В и подложки. Отметим, что оператор $n_a = a^+ a$ коммутирует с гамильтонианом, т. е. энергия моды А сохраняется. В то же время мода В может обмениваться энергией с подложкой, поэтому число квантов моды В меняется со временем, что приводит к случайной модуляции частоты колебаний высокочастотной моды А. В низшем порядке теории возмущений можно получить [89]

$$\Delta\omega = \delta\omega n_b, \quad (6.2)$$

$$\Gamma = 2(\delta\omega)^2 n_b (1 + n_b) \eta_B^{-1}, \quad (6.3)$$

$$\eta_B = 2\pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\omega - \omega_k), \quad n_b = [\exp(\beta\omega_b) - 1]^{-1}. \quad (6.4)$$

Из этих формул следует, что $\Delta\omega$ и $\Gamma \sim \exp(-\beta\omega_b)$ при $T \rightarrow 0$. Формулы справедливы, когда $\eta_B \gg \delta\omega$. Более общее решение проблемы приводится в [88, 90]. При высоких температурах для описаний процессов фазовой релаксации можно использовать классические подходы, в частности, уравнение Ланжевена. В этом случае классический аналог гамильтониана (6.1) имеет вид [89]

$$\ddot{x}_a + \omega_a^2 x_a + \alpha x_a x_b^2 = 0, \quad (6.5)$$

$$\ddot{x}_b + \omega_b^2 x_b + \alpha \frac{m_a}{m_b} x_a^2 x_b + \eta_b \dot{x}_b = f(t), \quad (6.6)$$

где $f(t)$ — случайная сила с $\langle f \rangle = 0$ и коррелятором

$$\langle f(t) f(0) \rangle = 2\eta_b k_B T m_b^{-1},$$

$$\alpha = 2m_b \omega_b \omega_a \delta\omega.$$

Обменная модель привлекалась к анализу спектральных данных для колебаний связи С=О при адсорбции СО на поверхности Ni(111) [88—90]. При адсорбции СО/Ni(111) при достаточно низких температурах сначала наблюдалась структура с (4×2) , которая соответствует покрытию $\theta = 0,5$. Все молекулы СО в этом случае находятся в мости-

ковом положении. Более длительная экспозиция дает структуру $(7/2 \times 7/2)R19^\circ$ ($\theta=0,57$), с каждой четвертой молекулой в положении над поверхностным атомом, а остальные молекулы — в мостиковой позиции. Для молекулы в положении над поверхностным атомом большая часть пика поглощения связана с переносом излучения от молекулы в мостиковой позиции за счет диполь-дипольного взаимодействия (см. раздел 5). Следовательно, уменьшение ширины и положения пика поглощения молекулы в мостиковой позиции также оказывает влияние на высокочастотный пик. экспериментальные и теоретические [88]

зависимости ширины и положения пика поглощения от температуры для колебаний C=O при адсорбции в мостиковой позиции на поверхности Ni (111). В расчете использовались значения $\omega_0 = 220 \text{ см}^{-1}$, $\eta_0 = 37,5 \text{ см}^{-1}$, $\delta\omega = 34,4 \text{ см}^{-1}$. Согласие между теорией и экспериментом очень хорошее. Для низких температур низкочастотная мода заморожена, поэтому $\Delta\omega$ и Γ практически не зависят от T . Из кластерных расчетов следует [91], что частота вращательного колебания $\omega_{\text{rot}} = 184 \text{ см}^{-1}$, а частота колебаний молекулы как целого $\omega_{\text{tr}} = 76 \text{ см}^{-1}$, т. е. частота ω_0 близка к ω_{rot} . Согласно [88], для чистых вращений $\eta_{\text{rot}} = 40 \text{ см}^{-1}$, что также находится в согласии с использованным значением для η_0 . Отсюда можно сделать вывод, что фазовая релаксация в рассматриваемом случае связана с взаимодействием высокочастотных колебаний с вращательными. Для молекул CO в положении над поверхностным атомом наблюдалась более слабая зависимость Γ и $\Delta\omega$ от температуры, что связано с меньшим значением $\delta\omega$ в этом случае.

Другой пример — это поперечные колебания H с частотой $\omega_0 = 2097 \text{ см}^{-1}$ в пленке водорода ($\theta=1$), адсорбированной на поверхности

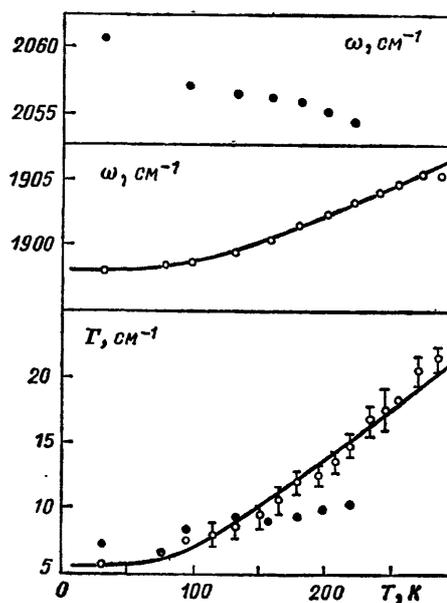


Рис. 9. Положение и ширина пиков поглощения C=O-колебаний при адсорбции на грани Ni(111) [88]. Значки — мостиковое и терминальное положения CO, сплошные линии — расчет

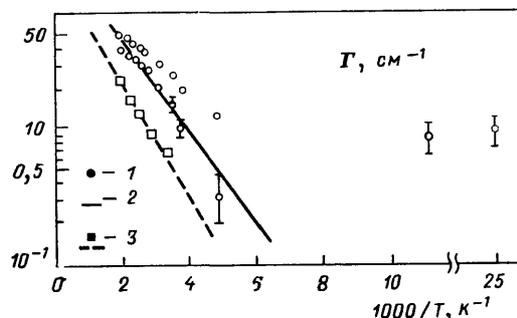


Рис. 10. Ширина линии H=Si-колебаний для системы Si(100)—(2×1)H [92]. 1—эксперимент, 2 — эксперимент после вычитания вклада неоднородного уширения (9 см^{-1}) значки 0у сплошной кривой 2), 3—расчет

сти Si(100)—(2×1) [92]. На рис. 10 приведено сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей ширины линии от температуры. Расчет выполнен методом молекулярной динамики для кластера из

44 атомов с граничными условиями Ланжевена. Из расчета следует, что $\tau^{-1} \ll 10^{-2} \text{ см}^{-1} \ll \Gamma$. Экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией, наклон которой $680 \pm 50 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с теоретической частотой изгибных колебаний связи $\text{H}=\text{Si}$. Отсюда можно сделать вывод, что дефазировка перпендикулярных к поверхности колебаний $\text{H}=\text{Si}$ обусловлена взаимодействием этих колебаний с вращательными колебаниями связи $\text{H}=\text{Si}$. Аналогичная ситуация имеет место и для системы $\text{Ge}(100) - (2 \times 1) - \text{H}$, для которой также при $T > 250 \text{ К}$ зависимость логарифма ширины линии от обратной температуры хорошо аппроксимируется прямой линией с наклоном $\sim 500 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с частотой вращательных колебаний $\sim 550 \text{ см}^{-1}$ [92].

Дефазировка колебаний может происходить также за счет упругих «столкновений» с фононами подложки. Для колебаний CO как целого при адсорбции на $\text{Ni}(111)$ соответствующий расчет проведен в [93]. Гамильтониан взаимодействия, ответственный за дефазировку, в этом случае имеет вид $H_{\text{int}} = c O_a^2 Q_s^2$, где c — константа, Q_a — координата атома поверхности, Q_s — координата колебаний локальной моды адмолекулы. Получено, что вклад дефазировки в ширину линии $\approx 1 \text{ см}^{-1}$, что значительно меньше экспериментально наблюдаемой ширины $\approx 15 \text{ см}^{-1}$, связанной с затуханием колебаний за счет ангармонизма. Аналогично для системы $\text{H}/\text{W}(100)$ дефазировка за счет упругого столкновения с фононами подложки дает в ширину линии вклад $\sim 10^{-6} \omega_0$. Из проведенных расчетов следует, что дефазировка высокочастотных колебаний эффективна, если локальная плотность фононных состояний низкочастотной моды имеет узкий резонанс.

Чисто фазовая релаксация колебаний адсорбированных частиц может быть обусловлена также взаимодействием с электронами проводимости. Такой процесс в рамках модели Андерсона — Ньюнса рассматривался в [94]. Получено, что ширина линии в этом случае $\sim T^3$. Оценки [94] дают $\Gamma \approx 20 \text{ см}^{-1}$ для CO колебаний на грани $\text{Ni}(111)$, что хорошо согласуется с экспериментом [95].

Рассмотренная выше дефазировка связана со стохастическим характером движения в системе, имеющей много степеней свободы. Стохастическое движение может иметь место также в системах с малым числом степеней свободы [95], в частности, в системе из двух ангармонически связанных осцилляторов. В этой системе при малой энергии E колебания являются гармоническими. С ростом энергии E возрастает роль взаимодействия между модами ($H_{\text{int}} \sim E^n$, $n \geq 3/2$), которое приводит к «биениям» — обмену энергией между модами. При дальнейшем повышении энергии, когда E превышает некоторую критическую величину E_c , в системе возникает стохастическое движение. Подробнее этот эффект описан в [95]. Здесь только отметим, что при стохастизации, во-первых, резко возрастает энтропия Колмогорова — Синая h , характеризующая скорость разбегания близких траекторий движения системы в фазовом пространстве, а во-вторых, появляется экспоненциальный спад временной корреляционной функции

$$\langle Q_A(t) Q_A(0) \rangle \sim \exp\left(-\frac{\Gamma}{2} t\right), \quad \Gamma \sim h, \quad (6.7)$$

что приводит к уширению спектральной линии. Такой механизм дефазировки при двумерном движении адатома (V — тип адсорбции) рассматривался в [71]. Показано, что для системы $\text{H}/\text{W}(100)$ $\Gamma \sim 10^{-2} \omega_0 \approx \approx 10 \text{ см}^{-1}$. Естественное усложнение модели состоит в увеличении размеров кластера, т. е. в увеличении числа нелинейно связанных мод. За исключением экзотических случаев (типа парадокса Ферми — Паста — Улама [95]) это приводит к снижению порога хаотизации ($E_c \rightarrow 0$) [95].

При этом учет квантового характера движения системы не меняет качественно результаты.

7. Роль колебательной релаксации в динамических процессах на поверхности. Изучению элементарных динамических процессов на поверхности, таких как диффузия, адсорбционно-десорбционные процессы, элементарные стадии химических реакций традиционно уделяется значительное внимание, так как эти процессы играют важную роль в различных областях физики и химии, в частности, в гетерогенном катализе. Для описания динамических процессов на поверхности используются метод молекулярной динамики или уравнения неравновесной термодинамики (уравнения Ланжевена, Фоккера — Планка, Паули). Теоретический анализ динамических процессов возможен, лишь если известна форма поверхности потенциальной энергии для движения адсорбированных частиц. Информация о форме потенциальных поверхностей может быть получена из расчетов электронной структуры системы подложка + адсорбат и из экспериментов по рассеянию молекулярных пучков на поверхности. В настоящее время оба эти подхода интенсивно развиваются [96].

Элементарное представление о роли колебательной релаксации в динамических процессах можно получить, рассмотрев преодоление частицей активационного барьера. Если для описания движения частицы использовать уравнение Ланжевена, или эквивалентное ему уравнение Фоккера — Планка, то константа скорости процесса, как известно [97], имеет вид

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (7.1)$$

$$A \approx \frac{\eta E_a}{k_B T}, \quad \eta < \frac{\omega_0 k_B T}{2\pi E_a}, \quad (7.2)$$

$$\approx \frac{\omega_0}{2\pi}, \quad \frac{\omega_0 k_B T}{2\pi E_a} < \eta < \omega_*, \quad (7.3)$$

$$\approx \frac{\omega_0 \omega_*}{2\pi \eta}, \quad \eta > \omega_*, \quad (7.4)$$

где E_a — энергия активации, η — коэффициент трения, ω_0 — частота колебаний вблизи положения равновесия, ω_* — частота, соответствующая колебанию в «перевернутом» потенциале вблизи активационного барьера. Формулы (7.1) — (7.4) получены при описании одномерного классического движения частицы вдоль адиабатической поверхности потенциальной энергии. Аналогичные результаты получаются и при квантовом описании на основе уравнения Паули [62]. Учесть многомерность движения можно домножив (7.1) на статистическую сумму активированного комплекса и поделив на статистические суммы исходных реагентов; получающиеся при этом типичные значения предэкспоненциальных факторов для различных процессов на поверхности табулированы в [98]. Если процесс является неадиабатическим, то выражение (7.1) следует домножить на трансмиссионный коэффициент (о вычислении трансмиссионного коэффициента см. [99]).

В случае процессов на поверхности трение обычно не является сильным, поэтому предел (7.4), как правило, не реализуется. С другой стороны, выполнить условие (7.2) обычно также трудно, так как параметр $2\pi E_a/k_B T$ для активированных процессов велик. Таким образом, наиболее часто реализуется условие (7.3), соответствующее применимости хорошо известной [23] теории переходного состояния (эта теория в одномерном случае дает $A = \omega_0/2\pi$).

Можно, однако, ожидать, что предел слабого трения (7.2) реализуется в случае адсорбции легких частиц на поверхности металлов, когда доминирующий вклад в трение дает возбуждение электронно-дырочных пар. В этом случае любое изменение электронной структуры адсистемы, например, при фазовых превращениях [59, 100] или при обусловленном электронными корреляциями на адатоме эффекте Кондо [49] приведет к изменению η и, следовательно, и A . Поскольку при электронно-дырочном механизме трения $\eta \sim \rho_a^2(\epsilon_F)$, где $\rho_a(\epsilon_F)$ — плотность электронных состояний для адатома, то любое изменение плотности электронных состояний $\rho_a(\epsilon_F)$ также вызовет изменение A [59]. Например, при переходе Пайерлса на поверхности кристалла, который происходит, по-видимому, при перестройке грани (100) вольфрама и молибдена [101] в окрестности уровня Ферми подложки возникает щель и $\rho_a(\epsilon_F)$ обращается в нуль, так что трение будет определяться в основном фононным механизмом. С повышением температуры подложки или концентрации адатомов в точке, когда перестройка исчезает, коэффициент трения должен резко возрасти, что может быть обнаружено при экспериментальном измерении *) температурной или концентрационной зависимости коэффициента диффузии легких атомов (H, D, Li). Скорость энергообмена за счет электронно-дырочного механизма зависит от положения электронного резонанса адсорбата относительно уровня Ферми; она максимальна, когда электронный резонанс пересекает уровень Ферми. Таким образом, меняя положение электронного резонанса можно управлять скоростью протекания динамических процессов на поверхности. Положение электронного резонанса может меняться внешним полем, взаимодействием между адсорбированными частицами, либо при движении адчастицы параллельно поверхности с достаточно большой скоростью [63].

Электронно-дырочный механизм энергообмена может играть важную роль в процессах адсорбции [41, 60] и десорбции [62] легких частиц. Например, согласно [41] атом водорода, падающий на поверхность Ag с тепловой энергией ~ 25 мэВ, полностью теряет свою энергию за счет возбуждения электрон-дырочных пар на расстоянии $\sim 1-2$ Å.

Для низкочастотных колебаний с $\omega_0 \ll \omega_M$ коэффициент трения определяется однофононными процессами [88, 102]:

$$\eta_{ph} \approx \xi \frac{m_a}{m_s} \left(\frac{\omega_0}{\omega_M} \right)^3 \omega_0, \quad (7.5)$$

где $\xi \approx 1$ — численный коэффициент (в частности, в модели Дебая $\xi = 3\pi/2$). Оценки показывают, что для низкочастотных колебаний с $\omega_0 \ll \ll \omega_M$ коэффициент трения за счет электронно-дырочного механизма может быть одного порядка с фононным коэффициентом трения.

В условиях слабого энергообмена между адпленкой и подложкой система чувствительна к внешним воздействиям. Внешнее возбуждение адпленки, например лазерным излучением, пучком электронов либо при эмиссии автоэлектронного тока, может переводить систему в неравновесное состояние. При этом возможны стимулированные поверхностные процессы — диффузия, десорбция, разупорядочивание, прилипание и т. д., скорость которых будет заметно превышать термодинамически равновесную [103].

В случае химических реакций на поверхности продукты реакции непосредственно после преодоления активационного барьера обычно имеют значительный надтепловой избыток энергии. Если затем продукты

*) Следует отметить, что одновременно с изменением предэкспоненциального фактора обычно меняется энергия активации процесса, поэтому экспериментально установить изменение скорости процесса вследствие изменения коэффициента трения — это довольно трудная задача.

реакции покидают поверхность, то этот избыток можно наблюдать экспериментально при условии, что выход в газовую фазу происходит достаточно быстро по сравнению с релаксационными процессами в адсорбированном слое. Надтепловой избыток энергии наблюдался для целого ряда динамических процессов [104]. Интересно, что избыток энергии часто сосредотачивается на колебательных степенях свободы.

Рассмотренные выше примеры показывают, что информация об энергообмене между адсорбированными частицами и подложкой (в частности, данные, полученные на основе анализа колебательных спектров) имеет прямое отношение к динамическим процессам следующего уровня сложности, таким как диффузия, адсорбция, десорбция и т. д.

8. Заключение. За последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в экспериментальных методах измерения и теоретической интерпретации формы колебательных спектров адсорбированных частиц. Установлено, что на поверхности, так же как и в других средах, в ширину линии существенный вклад помимо времени жизни часто дают процессы чисто фазовой релаксации, а также неоднородное уширение. Этот факт с одной стороны показывает ограниченность метода ИК спектроскопии для определения времени жизни, но с другой стороны свидетельствует о чувствительности метода к структурным, химическим и динамическим свойствам поверхности. Следует подчеркнуть, что информативность метода ИК спектроскопии в значительной степени связана с развитием теоретических представлений о форме колебательных линий. Многочисленные примеры теоретической интерпретации экспериментальных результатов приведены в обзоре.

Дальнейшее развитие эксперимента в области колебательной спектроскопии связано с более детальным и систематическим исследованием формы линий в зависимости от температуры, степени покрытия, изотопного состава адсорбата и дефектов поверхности. Более детально экспериментально должно быть исследовано неоднородное уширение, обусловленное дефектностью поверхности, наличием на поверхности доменов и т. д. и являющееся причиной того, что часто наблюдается невозможность воспроизведения результатов даже для систем, упорядоченных с точки зрения LEED. Более детально неоднородное уширение должно быть изучено и теоретически.

Естественное уширение, обусловленное релаксацией заселенностей и чисто фазовой релаксацией, качественно понятно достаточно хорошо. В этой области теории необходимо переходить к детальным численным расчетам, имеющим точность, сопоставимую с разрешающей способностью эксперимента. Пока что число таких расчетов невелико и их появление сдерживается отсутствием надежных данных о поверхности потенциальной энергии для движения адсорбированных частиц.

С общефизической точки зрения интересным представляется экспериментальное и теоретическое изучение колебательных спектров при фазовых переходах в адсорбат, когда можно ожидать сильного изменения формы линий. Пока что такие исследования только начинают появляться.

Прогресс, достигнутый в области измерения и интерпретации колебательных спектров, свидетельствует о том, что в настоящее время колебательная спектроскопия является мощным методом исследования процессов на поверхности.

Авторы благодарны А. Г. Наумову за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Физика поверхности: колебательная спектроскопия.— М.: Мир, 1984.
2. Chabal Y. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 3677, 6974.
3. Ho W., Willis R. F., Plummer E. W.//Ibidem. 1980. V. 21. P. 4202.
4. Conrad H., Scala R., Stenzel W., Unwin R.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6371.
5. Gadzuk J. W., Luntz A. C.//Surf. Sci. 1984. V. 144. P. 429; Avouris P., Persson B. N. J.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 837; Langreth D. C.//Phys. Scripta. 1987. V. 35; P. 185. Tobin R. G.//Surf. Sci. 1987. V. 183. P. 226.
6. Persson B. N. J.//Sol. State Commun. 1979. V. 30. P. 163.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
8. Langreth D. C.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 126.
9. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.
10. Casassa M. P., Heilweil E. J., Stephenson J. C., Cavanagh R. R.//J. Vac. Sci. and Technol. 1985. V. 3A. P. 1655; Heilweil E. J., Casassa M. P., Cavanagh R. R., Stephenson J. C.//J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 5216; Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. P. 185.
- [11] Ibach H., Mills D. L.//Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations.—New York: Academic Press, 1982.—P. 188.
12. Браун О. М., Пашицкий Э. А.//Укр. физ. ж., 1986. Т. 31. С. 1839.
13. Metiu H.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 1453.
14. Metiu H., Palke W. E.//Ibidem. V. 69. P. 2574.
15. Браун О. М., Пашицкий Э. А.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 1973; Поверхность. 1984. № 6. С. 5.
16. Степанов Б. Е., Тапилин В. М.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1376.
17. Efrima S., Jedrzejek C., Freed K. F., Hood E., Metiu H.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 2436.
18. Volokitin A. I., Braun O. M., Yakovlev V. M.//Surf. Sci. 1986. V. 172. P. 31.
19. Волокитин А. И., Браун О. М.//Поверхность. 1987. № 2. С. 11.
20. Волокитин А. И.//Ibidem. 1988. № 2. С. 41.
21. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах.— М.: Наука, 1983.
22. Zhdanov V. P., Zamaraev K. I.//Catal. Rev.—Sci. Eng. 1982. V. 24. P. 373; Ж. физ. хим. 1985. Т. 59. С. 1112.
- [21] Andersson S., Karlsson P. A., Persson M.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2378.
22. Chiang S., Tobin R. G., Richards P. L., Thiel P. A.//Ibidem. 1984. V. 52. P. 648.
23. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики.— М.: Мир, 1983.
24. Жданов В. П.//Теор. и эксп. хим. 1984. Т. 20. С. 244.
25. Zhdanov V. P.//Surf. Sci. 1988. V. 197. P. 35.
26. Black J. E.//Ibidem. 1981. V. 105. P. 59.
27. Morawitz H.//Phys. Rev. 1969. V. 187. P. 1792; Chance R. R., Prock A., Silbey R.//Adv. Chem. Phys. 1978. V. 37. P. 1.
28. Persson B. N. J.//J. Phys. Ser. C. 1978. V. 11. P. 4251.
29. Feibelman R. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 14B. P. 762; 1980. V. 22. P. 3654; Prog. Surf. Sci. 1982. V. 12. P. 287.
30. Mehl M. J., Schaich W. L.//Surf. Sci. 1980. V. 99. P. 553.
31. Persson B. N. J.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1089. Persson B. N. J., Andersson S.//Ibidem. P. 2028; Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 50. P. 4382.
- [31] Агранович В. М., Мальшуков А. Г., Мехтиев М. А.//ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 2274.
32. Persson B. N. J., Persson M.//Surf. Sci. 1980. V. 97. P. 609.
33. Persson B. N. J., Lang N. D.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 26. P. 5409. Persson B. N. J., Zaremba E.//Ibidem. 1985. V. 31. P. 1863.
34. Kozhushner M. A., Kustarev V. G., Shub B. R.//Surf. Sci. 1979. V. 81. P. 261.
35. Apell P.//Sol. State Commun. 1983. V. 47. P. 615.
36. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.
37. Champion A., Gallo A. R., Harris C. B., Robota H. J., Whitmore P. M.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. P. 447.
38. Equiluz A. G.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1907.
39. Liebse A.//Ibidem. 1985. V. 54. P. 67.
40. Ваум Г.//Ann. of Phys. 1961. V. 14. P. 1.
41. Бровман Е. Г., Каган Ю.//ЖЭТФ. 1967. Т. 52. С. 557.
42. Persson M., Hellsing B.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 662.

- [41] Hellsing B., Persson M., Lundquist B. I.//Surf. Sci. 1983. V. 126. P. 147.
42. Hellsing B., Persson M.//Phys. Scripta. 1984. V. 29. P. 360; Hellsing B.//Surf. Sci. 1985. V. 152/153. P. 826.
43. Agliano E. G., Kumar P., Schaich W., Suhl H.//Phys. Rev. Ser. B. 1975. V. 11. P. 2122.
44. Blandin A., Nourtier A., Hone D. W.//J. de Phys. 1976. T. 37. P. 369.
44. Brivio G. P., Grimley T. B.//Surf. Sci. 1979. V. 89. P. 475; 1983. V. 131. P. 475.
- Rantala T. T., Rosen A.//Phys. Rev. Ser. B. 1986. V. 34. P. 837.
45. Мальшуква А. Г.//ФТТ. 1974. Т. 16. С. 2274.
46. Persson B. N. J., Persson M.//Sol. State Commun. 1980. V. 36. P. 175.
47. Ueba H.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 3759; J. Electron. Spectr. and Rel. Phen. 1983. V. 29. P. 157.
- Zhdanov V. P.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 119. P. 550.
48. Волокитин А. И.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 155.
49. Anderson P. W.//Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 41.
- News D. M.//Ibidem. 1969. V. 178. P. 1123.
50. Nourtier A.//J. de Phys. 1977. T. 38. P. 479.
- Yoshimori A., Motchane J.//J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. P. 1826.
- [51] Langreth D. C.//Phys. Rev. 1966. V. 150. P. 516.
52. Schaich W. L.//Phys. Lett. Ser. A. 1974. V. 50. P. 155.
53. Davenport J. W.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. P. 45.
54. Ryberg R.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 32. P. 2671.
55. Волокитин А. И.//Поверхность. 1986. № 5. С. 36.
56. Ford G. W., Weber W. H.//Surf. Sci. 1983. V. 129. P. 123.
57. Hollins P., Pritchard J.//Surf. Sci. 1979. V. 89. P. 486. Ryberg R.//Surf. Sci. 1982. V. 114. P. 627.
58. Браун О. М., Волокитин А. И.//ФТТ. 1981. Т. 23. С. 3530; 1983. Т. 25. С. 304; Surf. Sci. 1983. V. 131. P. 148.
59. Браун О. М., Волокитин А. И.//ФТТ. 1986. Т. 28. С. 1008.
60. Schönhammer K., Gunnarsson O.//Many-Body Phenomena at Surface.—New York: Academic Press, 1984.—P. 421.
- [61] Эйнштейн Т., Герц Дж., Шриффер Дж.//Теория хемосорбции.—М.: Мир, 1983.—С. 256.
62. Hellsing B.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 1371.
63. Волокитин А. И.//Поверхность. 1987. № 7. С. 30.
64. Большов Л. А., Напартович А. П.//ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 1404.
- Кравцов В. Е., Мальшуква А. Г.//ЖЭТФ. 1978. Т. 7Б/С. 691.
- Волокитин А. И., Карпушин А. А.//ФТТ. 1980. Т. 22. С. 2319.
65. Chabal Y. J.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 845; J. Electron. Spectr. and Rel. Phenom. 1986. V. 36. P. 159; J. Vac. Sci. and Technol. 1986. V. 4A. P. 1324.
66. Волокитин А. И.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 75.
67. Richter R., Wilkins J. W.//Surf. Sci. 1983. V. 128. P. 4190.
68. Ariyasu J. C., Mills D. L., Lloyd K. G., Hemminger J. C.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 30. P. 507.
69. Браун О. М.//Поверхность. 1987. № 11. С. 5.
70. Жданов В. П.//Теор. и эксп. хим. 1980. Т. 16. С. 229. Miclavc A.//Mol. Phys. 1985. V. 54. P. 525.
- [71] Браун О. М.//Радиофизика. 1987. Т. 30. С. 788.
72. Puska M. J., Nieminen R. M., Manninen M. et al.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1081.
73. Einstein T. L.//Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. 1978. V. 7. P. 261. Браун О. М., Медведев В. К.//УФН. 1989. Т. 157. С. 631.
74. Браун О. М., Пашицкий Э. А.//Поверхность. 1986. № 6, С. 5.
75. Волокитин А. И.//Поверхность. 1985. № 12. С. 127.
76. Persson B. N. J., Ryberg R.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 24. P. 6954.
- Persson B. N. J.//J. Electron. Spectr. and Rel. Phen. 1983. V. 29. P. 43.
77. Schefter M.//Surf. Sci. 1979. V. 81. P. 562; Persson B. N. J., Ryberg R.//Sol. State Commun. 1980. V. 36. P. 613.
78. Persson B. N. J.//Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 585.
79. Волокитин А. И.//ФТТ. 1979. Т. 13. С. 1648.
80. Браун О. М.//ФТТ. 1980. Т. 20. С. 2079.
- [81] Nyberg C., Tengstäl C. G.//Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 209.
82. Adnot A., Carette J. D.//Ibidem. P. 209. Riffe D. M., Hanssen L. M., Sievers A. J., Chabal Y. J., Christmann S. B.//Surf. Sci. 1985. V. 161. P. L559.
83. Гельд П. В., Рябов Р. А., Махрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов.— М.: Наука, 1985.
84. Солитоны в действии — М.: Мир, 1981.
85. Hayden B. E., Brandshaw A. M.//Surf. Sci. 1983. V. 125. P. 787.
86. Trenary M., Vram K. J., Bozso F., Yates T. J.//Ibidem. 1984. V. 146. P. 269.

87. Harris C. B., Shelby R. M., Cornelius P. A.//Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 1415.
Shelby R. M., Harris C. B., Cornelius P. A.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 34
88. Persson B. N. J., Ryberg R.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 32. P. 3586.
89. Nitzan A., Persson B. N. J.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5610.
90. Persson B. N. J., Hoifmann F. M., Ryberg R.//Phys. Rev. Ser. B., 1986. V. 34 P. 2266
- [91] Richardson N. V., Brandshaw A. M.//Surf. Sci. 1979. V. 88. P. 255.
92. Tully J. C., Chabal Y. J., Rayhavanahari K., Browman J. M., Hucchesse R. R.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 1184.
93. Persson B. N. J.//J. Phys. Ser. C. 1984. V. 17. P. 4741.
94. Morawits H.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2778.
95. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика.— М.: Мир, 1984.
96. Lundqvist B. I.//Vibrations at Surface.—New York: Plenum, 1982.—P. 541; Many-Body Phenomena at Surface.—Orlando: Academic Press, 1984.—P. 93, 453, Tully J. C.//Ibidem.—P. 377.
97. Крамерс Н. А.//Physica. 1940. V. 7. P. 284.
98. Жданов В. П., Павличек Я., Кнор З.//Поверхность. 1986. № 10. С. 41.
99. Жданов В. П.//Ibidem. № 12. С. 5.
100. Борман В. Д., Пивоваров А. Н., Троян В. И.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 458.
- [101] Estrup P. J.//J. Vac. Sci. and Technol. 1979. V. 16. P. 635, Tosatti E.//Sol. State Commun. 1978. V. 25. P. 637.
102. Жданов В. П.//Поверхность. 1986. № 4. С. 32; Кинет, и катализ. 1987. Т. 28. С. 247.
103. Браун О. М., Пашицкий Э. А.//Поверхность. 1984. № 7. С. 49.
104. Жданов В. П.//Поверхность. 1987. № 2. С. 14.
105. Ho W., DiNardo N. J., Plummer E. W.//J. Vac. Sci. and Technol. 1980. V. 17. P. 134.
106. DiNardo N. J., Plummer E. W.//Ibidem. 1982. V. 20. P. 890.
107. Andersson S.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 55. P. 185.
108. Conrad H., Scala R., Stenzel W., Unvin R.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6371.
109. Nyberg C., Tengstal C. G.//Sol. State Commun. 1982. V. 44. P. 251.
110. Backx C., Feuerbacher B., Fitton B., Willis R. F.//Phys. Lett. Ser. A. 1977. V. 60. P. 145.
- [111] Baro A. M., Ibach H., Bruchmann H. D.//Surf. Sci. 1979. V. 88. P. 384.
112. Chabal Y. J., Higashi G. S., Christmann S. B.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 28. P. 4472.
113. Trenary M., Uram K. J., Yates J. T.//Surf. Sci. 1985. V. 157. P. 512.
114. Tobin R. G., Chiang S., Thiel P. A., Richards R. L.//Ibidem. 1984. V. 140. P. 393.
115. Hayden B. E., Kretzschmar K., Bradshaw A. M.//Ibidem. 1985. V. 155. P. 553.
116. Woodruff D. P., Hayden B. E., Prince K., Bradshaw A. M.//Ibidem. 1982. V. 123. P. 397.
117. Ryberg R.//Ibidem. V. 114. P. 627.
118. Pfnu r H., Menzel D., Hoffmann F. M., Ortega A., Bradshaw A. M.//Ibidem. 1980. V. 93. P. 431.
119. Ortega A., Hoffmann F. M., Bradshaw A. M.//Ibidem. 1982 V. 119. P. 79.
120. Hayden B. E., Bradshaw A. M.//Ibidem. 1983. V. 125. P. 787.
- [121] Bare S. R., Hoffmann P., King D. A.//Ibidem. 1984. V. 144. P. 347.
122. Banholzer W. F., Masel R. I.//Ibidem. V. 137. P. 339.