

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВРАЩАЮЩИХСЯ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

*А. Ю. Панков**, *В. Д. Борман†*

*Московский государственный инженерно-физический институт
115409, Москва, Россия*

С. Ю. Крылов‡

*Институт физической химии Российской академии наук
117915, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 июля 1997 г.

Построена кинетическая теория взаимодействия молекул с вращательными степенями свободы с поверхностью твердого тела, справедливая при произвольном соотношении времен поворота молекулы, пролета области действия поверхностных сил и релаксации ансамбля молекул на фонах. Введено и обосновано кинетическое уравнение для ансамбля молекул в поле поверхностных сил, получающееся из уравнения для одночастичной функции распределения молекул при его усреднении вдоль динамических траекторий в области действия поверхностных сил. Получено простое аналитическое выражение для вероятности захвата молекул с вращательными степенями свободы и обсуждаются экспериментальные данные по вращательному охлаждению и вращательной поляризации десорбирующихся молекул.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы уделяется значительное внимание изучению явлений, связанных с динамикой взаимодействия многоатомных молекул с поверхностью твердого тела. Особенности динамики адсорбции проявляются в форме распределения молекул по различным состояниям при взаимодействии с поверхностью. С применением методик лазерной спектроскопии, чувствительных к вращательному состоянию молекулы, была получена обширная информация о распределении рассеянных в тепловом режиме частиц [1–5]. Установлены эффекты вращательной поляризации и «вращательной радуги» [1–3] рассеянных молекул, поступательное охлаждение, вращательное охлаждение и поляризация [3–5] десорбирующихся молекул. Особенности распределения молекул по вращательным состояниям при взаимодействии с поверхностью проявляются в процессах переноса в разреженном газе, в частности в эффекте светоиндуцированного дрейфа [6] и в эффектах влияния магнитного поля на потоки тепла и частиц (см., например, [7, 8]).

Явления, связанные с формой неравновесного распределения молекул при взаимодействии с поверхностью, естественно описывать в рамках кинетической теории. Соот-

* E-mail: pankov_a@yahoo.com

† E-mail: borman@bvd.mephi.ru

‡ E-mail: krylov@redline.ru

ветствующие микроскопически обоснованные подходы развиты к настоящему времени лишь для одноатомных частиц [9–11]. Для молекул с внутренними степенями свободы теория сталкивается со значительными сложностями. Так, для многоатомных частиц потенциал взаимодействия с поверхностью сильно зависит от углов ориентации молекулы (см., например, [12]). Для молекул с тепловыми энергиями времени поворота и пролета через область действия поверхностных сил одного порядка (10^{-13} – 10^{-12} с), того же порядка величины и время релаксации ансамбля молекул на фонах твердого тела [11]. Успехи при описании рассеяния на поверхности пучков вращающихся молекул к настоящему времени достигнуты лишь в рамках численных экспериментов (молекулярной динамики [12, 13]). Некоторые черты распределения быстро рассеянных молекул описаны в рамках динамической теории рассеяния [14, 15].

В настоящей работе развивается последовательная кинетическая теория взаимодействия вращающихся молекул с поверхностью твердого тела (разд. 2). Она основывается на теории [11], предложенной ранее для одноатомных частиц, и является ее обобщением на молекулы с вращательными степенями свободы. Принципиально новым моментом, позволяющим описать распределение молекул в поле сил, зависящем от нескольких обобщенных координат, является использование вместо обычно принятых канонически-сопряженных переменных новых переменных, задающих траектории молекулы в среднем поле поверхностных сил. Ниже предлагается кинетическое уравнение, полученное при усреднении вдоль динамических траекторий точного уравнения для одночастичной функции распределения молекул. Оно содержит члены, описывающие приход частиц из газа (пучка молекул) в область действия поверхностных сил и уход обратно в газовую фазу, осуществляющиеся при движении молекул вдоль траекторий над адсорбционной ямой, и интеграл столкновений молекул с фонами, приводящий, в частности, к переходам в связанные (адсорбированные) состояния.

Решение кинетического уравнения для ансамбля поверхностных частиц позволяет определить функцию распределения молекул, движущихся от поверхности после взаимодействия (граничное условие на поверхности для функции распределения газа). В приближении времени релаксации для интеграла столкновений удастся также получить (разд. 3) простое аналитическое выражение для вероятности захвата молекул с вращательными степенями свободы и дать микроскопическое обоснование феноменологическому описанию ряда эффектов, предложенному авторами ранее [16]. В рамках полученных результатов обсуждаются общие закономерности наблюдаемых эффектов поступательного и вращательного охлаждения и поляризации десорбирующихся молекул и поляризации рассеянных частиц.

2. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Будем учитывать зависимость потенциала V взаимодействия между молекулой и твердым телом от координат всех атомов твердого тела \mathbf{r}_j и координат молекулы x, y, z (ось z направлена по нормали к поверхности, x, y — координаты в плоскости поверхности) и Ω — других обобщенных координат. Набор Ω включает углы ориентации главных осей молекулы относительно поверхности: для линейной молекулы $\Omega = \{\vartheta, \phi\}$ — полярный и азимутальный углы оси молекулы; для нелинейной молекулы $\Omega = \{\vartheta, \varphi, \psi\}$ — три угла Эйлера. Обозначим через $\{\alpha_k\}$ совокупность обобщенных координат, $\{\beta_k\}$ — совокупность отвечающих им обобщенных импульсов молекулы, $k = 1 \dots K$, где K —

число степеней свободы молекулы.

Следуя известным методам построения кинетических уравнений для системы из $N + 1$ частиц [17,18], запишем классическое кинетическое уравнение для одночастичной функции распределения $F(t, \alpha, \beta)$ молекул, взаимодействующих с поверхностью равновесного твердого тела, как

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{k=1}^K \left(\dot{\alpha}_k \frac{\partial F}{\partial \alpha_k} + \dot{\beta}_k \frac{\partial F}{\partial \beta_k} \right) = I[F], \quad (1)$$

$$\dot{\alpha}_k = \frac{\partial H_M}{\partial \beta_k}, \quad \dot{\beta}_k = -\frac{\partial H_M}{\partial \alpha_k}. \quad (2)$$

Здесь $H_M = H_M(\{\alpha_k\}, \{\beta_k\})$ — функция Гамильтона молекулы, равная сумме кинетической энергии поступательного и вращательного движений и потенциальной энергии $V^{(1)}(\{\alpha_k\})$, усредненной по состояниям равновесного твердого тела (см., например, [18]). Правая часть (1) вызвана оставшейся частью взаимодействия $V^{(2)} = V - V^{(1)}$, зависящей от тепловых смещений $\delta \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j$ частиц твердого тела в узлах \mathbf{R}_j решетки. При учете взаимодействия $V^{(2)}$, меняющегося во времени при колебательном движении поверхностных атомов, энергия молекулы, движущейся в области действия поверхностных сил, очевидно, может меняться, передаваясь твердому телу. Соответствующий этому взаимодействию обмен можно описывать в терминах рождения и уничтожения фононов твердого тела; иначе говоря, $I[F]$ можно назвать интегралом «столкновений» молекул с фононами. Взаимодействием молекул между собой будем пренебрегать, полагая, что степень заполнения поверхности адсорбатом мала.

Слагаемые в левой части (1) отвечают явной зависимости функции распределения от времени и изменению F при движении в потенциале $V^{(1)}$. Потенциал показан на рис. 1. В зависимости от знака E — полной (кинетической и потенциальной) энергии молекулы — движение по z финитно при $E < 0$ и полуфинитно при $E > 0$. Интеграл столкновений учитывает как переходы молекул между состояниями одного знака E , так и обмен между состояниями $E > 0$ и $E < 0$.

Уравнение (1) содержит детальную информацию об изменении функции распределения молекул в области действия поверхностных сил. Между тем в экспериментах в настоящее время измеряются (см., например, [1]) средние значения величин, сохраняющихся при свободном движении молекул вне области взаимодействия с поверхностью. Для определения функции распределения молекул, движущихся от поверхности после взаимодействия, будем следовать работе [11] и перейдем к огрубленному описанию, усреднив уравнение (1) по области действия поверхностных сил. Для этого перейдем сначала от переменных $\{\alpha, \beta\}$ к новым независимым переменным. В качестве них используем переменные, задающие траектории молекулы в потенциале $V^{(1)}$ и положение молекулы на траектории.

В силу уравнений движения (2) значения всех обобщенных координат и импульсов в произвольный момент времени однозначно задаются их начальными значениями. Проведем плоскость $z = L$, ограничивающую область действия поверхностных сил (рис. 1), и выберем начальное значение $z = \tilde{z}$: $\tilde{z} = L$ при $E > 0$ и произвольное \tilde{z} в области действия поверхностных сил при $E < 0$. Начальные значения всех переменных $\{\alpha, \beta\}$

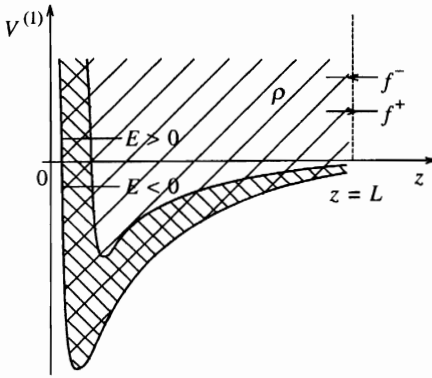


Рис. 1

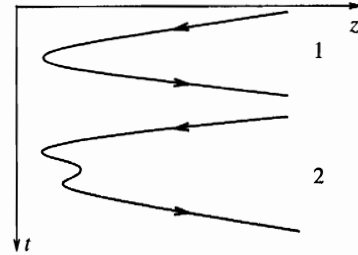


Рис. 2

Рис. 1. Потенциал $V^{(1)}$ взаимодействия молекулы с поверхностью; значения $V^{(1)}$ внутри потенциальной полосы отвечают различным ориентациям молекулы относительно поверхности и разным положениям ее центра масс в плоскости поверхности; f^- , f^+ и ρ — функции распределения молекул, движущихся к поверхности, от поверхности и ансамбля молекул в поверхностной области $0 < z < L$

Рис. 2. Траектории ($E > 0$) в потенциале $V^{(1)}$: 1 — для $\Xi = 2$, 2 — для $\Xi > 2$

кроме z при $z = \bar{z}$ обозначим как γ ($\gamma = \{\gamma_i, i = 1, \dots, 2K - 1\}$). Если решить уравнения движения с начальными условиями $\{\alpha, \beta\}|_{t=0} = \{\bar{z}, \gamma\}$ и выразить время через координату z , переменные $\{\alpha, \beta\}$ можно выразить через переменные $\{z, \gamma\}$:

$$\alpha_1 = z, \quad \alpha_2 = A_1^{(\xi)}(\gamma_1, \dots, \gamma_{2K-1}, z), \dots, \alpha_K = A_{K-1}^{(\xi)}(\gamma_1, \dots, \gamma_{2K-1}, z),$$

$$\beta_1 = B_1^{(\xi)}(\gamma_1, \dots, \gamma_{2K-1}, z), \dots, \beta_K = B_K^{(\xi)}(\gamma_1, \dots, \gamma_{2K-1}, z).$$

При этом значения обратных функций

$$\Psi_1^{(\xi)}(\alpha_1, \dots, \alpha_K, \beta_1, \dots, \beta_K) = \gamma_1, \dots, \Psi_{2K-1}^{(\xi)}(\alpha_1, \dots, \alpha_K, \beta_1, \dots, \beta_K) = \gamma_{2K-1}$$

не меняются во времени и являются независимыми интегралами движения [19]. Любой фиксированный набор переменных γ задает траекторию молекулы в потенциале $V^{(1)}$, в то время как координата z и индекс ξ , пробегающий значения $\xi = 1, \dots, \Xi(\gamma)$, задают положение молекулы на траектории. Происхождение индексов ξ связано с тем обстоятельством, что для каждой траектории имеется не менее двух ветвей преобразования от $\{z, \gamma\}$ к $\{\alpha, \beta\}$, отвечающих движению молекулы к поверхности ($\beta_1 \equiv p_z < 0$ для $\xi = 1$) и от поверхности ($p_z > 0$ для $\xi = 2$). Число ветвей Ξ равно двум, однако, только в простейшем случае, когда потенциал $V^{(1)}$ зависит лишь от z ; в потенциале, зависящем, кроме z , от других обобщенных координат молекулы, имеются также траектории с $\Xi > 2$. Такие траектории отвечают появлению дополнительных точек поворота при движении молекулы в потенциале $V^{(1)}$ (при прохождении молекулой очередной точки

поворота значение ξ увеличивается на единицу, см. рис. 2) вследствие обмена кинетической энергией между поступательным движением по нормали к поверхности и другими степенями свободы молекулы¹⁾. В частности, для потенциала, зависящего от z и углов ориентации молекулы, это — поступательно-вращательный обмен; если учитывать зависимость $V^{(1)}$ от координат x и y в плоскости поверхности, аналогичную роль играет корреляция между нормальным и тангенциальным движением. Для траекторий с $E > 0$ число Ξ можно считать конечным, так как движение по нормали к поверхности полуфинитно. Не теряя общности, будем для простоты считать траектории ($E < 0$) замкнутыми, тогда Ξ конечно и при $E < 0$.

Поскольку переход от переменных $\{\alpha, \beta\}$ к $\{z, \gamma\}$ взаимно однозначен для каждого заданного значения ξ , любая функция переменных $\{\alpha, \beta\}$ при этом сводится к набору функций от $\{z, \gamma\}$, нумеруемых индексами ξ . Элемент фазового объема в переменных $\{z, \gamma\}$ имеет вид

$$d\alpha d\beta = |J^{(\xi)}(z, \gamma)| dz d\gamma, \tag{3}$$

где при записи $d\alpha, d\beta, d\gamma$ подразумеваются произведения дифференциалов соответствующих переменных (см. Приложение), $J^{(\xi)}(z, \gamma)$ — якобиан перехода, который можно интерпретировать как плотность состояний в новых фазовых переменных. Независимо от числа степеней свободы молекулы

$$|J^{(\xi)}(z, \gamma)| = |v_z^{(\xi)}(z, \gamma)|^{-1} |\tilde{v}_z|. \tag{4}$$

Здесь \tilde{v}_z — начальное значение скорости на траектории γ при $z = \tilde{z}$ ($\tilde{z} = L$ при $E > 0$). Выражение (4) можно получить, если, принимая во внимание теорему Лиувилля о сохранении величины фазового объема, продифференцировать левую и правую части равенства (3) по времени и учесть, что при $z = \tilde{z}$ значения переменных $\{\alpha, \beta\}$ совпадают с их начальными значениями $\{\tilde{z}, \gamma\}$.

Переходя в уравнении (1) от канонически-сопряженных переменных $\{\alpha, \beta\}$ к интегралам движения $\{\gamma\}$ в потенциале $V^{(1)}$ и координате z , учитывая при этом, что $\dot{\gamma}_i = 0$, получим

$$\frac{\partial F_\xi(t, z, \gamma)}{\partial t} + v_z^{(\xi)}(z, \gamma) \frac{\partial F_\xi(t, z, \gamma)}{\partial z} = I_\xi [F_\xi]. \tag{5}$$

Как видно из (5), с использованием траекторий в переменных $\{z, \gamma\}$ кинетическое уравнение значительно упрощается, так как сумме $2K$ слагаемых в левой части (1) соответствует лишь один (второй) член в (5). Он соответствует изменению одночастичной функции распределения при движении молекул вдоль траекторий.

Сделаем естественное предположение, что функция распределения неразрывна вдоль траекторий, и дополним уравнения (5) граничными условиями в точках поворота $z_0^{(\xi)}$ (рис. 2):

$$F_\xi(t, z = z_0^{(\xi)}, \gamma) = F_{\xi+1}(t, z = z_0^{(\xi)}, \gamma).$$

при $E < 0$ добавим также дополнительное условие

$$F_1(t, z = z_0^{(1)}, \gamma) = F_\Xi(t, z = z_0^{(1)}, \gamma),$$

¹⁾ При $E > 0$ траектории с $\Xi > 2$ можно сопоставить наличие короткоживущих столкновительных комплексов, см., например, [20].

отражающее периодичность движения вдоль замкнутых траекторий.

Ниже уравнения (5) будут усреднены вдоль траекторий в области действия поверхностных сил. Прежде чем проводить усреднения, уточним набор переменных, которыми дальше будет удобно задавать траектории. Заметим, во-первых, что при $E > 0$ набор переменных γ , определенных при $z = L$, можно выбрать либо на входе в поверхностную область ($\dot{v}_z < 0$) — переменные γ^- , либо на выходе из нее ($\dot{v}_z > 0$) — переменные γ^+ . Для описания эффектов, связанных с распределением молекул после их взаимодействия с поверхностью, естественно использовать переменные γ^+ .

Во-вторых, для задания траекторий можно использовать вместо $2K - 1$ начальных значений координат и импульсов $2K - 1$ их независимых комбинаций. При $E > 0$ переменные γ можно выбрать таким образом, чтобы часть из них, переменные Γ , совпали при $z = L$ с величинами, сохраняющимися при свободном движении молекулы вне области действия поверхностных сил. Так, для линейной молекулы это — переменные $\Gamma = \{\mathbf{v}, \mathbf{J}\}$ — компоненты векторов скорости и момента вращения молекулы. Остальные переменные γ_{\sim} при этом являются начальными значениями величин, меняющихся при свободном движении; для линейной молекулы это — начальные значения координат x, y в плоскости поверхности и угла ориентации оси молекулы в плоскости перпендикулярной \mathbf{J} . Более детально представление величин γ в виде $\gamma = \{\Gamma, \gamma_{\sim}\}$ для линейных и нелинейных молекул рассмотрено в Приложении. При $E < 0$ выберем (далее это не принципиально) переменные γ так же, как и при $E > 0$.

Отметим, что информация о значениях переменных γ_{\sim} при $z = L$ теряется при свободном движении молекулы от области действия поверхностных сил до детектора. Это связано с тем, что фазовые переменные, начальными значениями которых являются γ_{\sim} , меняются в конечных пределах, и за время движения они много раз пробегают пределы своего изменения. Ниже будет проведено усреднение по γ_{\sim} . Заметим, что это усреднение аналогично усреднению по быстропеременным фазам в кинетической теории газа с вращательными степенями свободы [21].

Усредним уравнение (5) вдоль траекторий в поверхностной области $0 < z < L$. Умножая (5) на

$$|J^{(\xi)}(z, \gamma)| \left(\omega^{-1} \int d\gamma_{\sim} \sum_{\xi=1}^{\infty} \int_0^L dz |J^{(\xi)}(z, \gamma)| \right)^{-1}$$

и проводя в получающемся уравнении интегрирование по z и суммирование по ξ с учетом (4), а также проводя дополнительное усреднение по γ_{\sim} , получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \theta(E) t_{fl}^{-1} (f^+ - \hat{A} f^-) = \langle I \rangle. \quad (6)$$

Здесь $\theta(E) = 1$ при $E > 0$ и 0 при $E < 0$; f^+ и f^- — функции распределения молекул, движущихся от поверхности и к поверхности вне области взаимодействия:

$$\begin{aligned} f^+ &\equiv f^+(t, \Gamma^+) = \omega^{-1} \int d\gamma_{\sim}^+ F_{\xi=\infty}^+(t, z = L, \gamma^+), \\ f^- &\equiv f^-(t, \Gamma^-) = \omega^{-1} \int d\gamma_{\sim}^- F_{\xi=1}^-(t, z = L, \gamma^-). \end{aligned} \quad (7)$$

Функция

$$\rho \equiv \rho(t, \Gamma) = \frac{\omega^{-1} \int d\gamma_{\sim} \sum_{\xi=1}^{\Xi} \int_0^L dz |J^{(\xi)}(z, \gamma)| F_{\xi}(t, z, \gamma)}{\omega^{-1} \int d\gamma_{\sim} \sum_{\xi=1}^{\Xi} \int_0^L dz |J^{(\xi)}(z, \gamma)|} \quad (8)$$

является усредненной функцией распределения молекул в поверхностной области $0 < z < L$. Она описывает распределение молекул по состояниям Γ , которые задаются совокупностью величин, сохраняющихся при свободном движении молекулы, ω — фазовый объем, отвечающий переменным γ_{\sim} (см. Приложение). В силу (8) функция ρ в равновесии имеет обычный больцмановский вид $\rho_0(E) \propto \exp(-E/T)$ и вследствие нормировки функции распределения F на число молекул

$$\int d\alpha d\beta F = N$$

нормирована на число молекул в поверхностной области $0 < z < L$,

$$N_s = \int d\Gamma g(\Gamma) \rho(t, \Gamma), \quad g(\Gamma) = \int d\gamma_{\sim} \sum_{\xi=1}^{\Xi} \int_0^L dz |J^{(\xi)}(z, \gamma)|. \quad (9)$$

Функция $g(\Gamma)$ имеет смысл плотности состояний в переменных Γ . Возникновение оператора \hat{A} ,

$$\hat{A}f^- \equiv f^-(t, \Gamma^+) = \omega^{-1} \int d\gamma_{\sim}^+ F_{\xi=1}(t, z = L, \gamma^+), \quad (10)$$

связано с тем, что функция распределения падающих на поверхность молекул, которая естественным образом зависит от переменных γ^- на входе в область действия поверхностных сил, выражена через набор γ^+ на выходе преобразованием вдоль траекторий в потенциале $V^{(1)}$.

Уравнение (6) содержит также величину t_{fl} , имеющую смысл времени пролета области $0 < z < L$ вдоль траекторий, усредненного по x, y и по углам ориентации молекулы, меняющимся при ее свободном движении:

$$t_{fl} \equiv t_{fl}(\Gamma) = \omega^{-1} \int d\gamma_{\sim} t_{fl}(\gamma), \quad (11)$$

где

$$t_{fl}(\gamma) = \sum_{\xi=1}^{\Xi} \int_0^L \frac{dz}{|v_z^{(\xi)}(z, \gamma)|} \quad (12)$$

— время пролета вдоль траектории γ . Усредненный интеграл столкновений $\langle I \rangle$ в (6) определяется выражением, отличающимся от (8) заменой F_{ξ} на I_{ξ} (см. (5)).

Отметим, что уравнение (6) является строгим. Для получения замкнутого уравнения для функции распределения ρ перейдем, следуя работе [11], к приближенному

описанию взаимодействия молекул с поверхностью. Будем полагать, что распределение f^+ частиц, покидающих область взаимодействия с поверхностью, определяется усредненным распределением ρ поверхностных частиц [11]:

$$f^+ = \theta(E)\rho. \quad (13)$$

Заметим, что соотношение (13) разумно на временах $t > t_{fl}$. Используя (13), перепишем (6) как

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \theta(E)t_{fl}^{-1} \hat{A} f^- - \theta(E)t_{fl}^{-1} \rho + \tau^{-1}(\rho_0 - \rho). \quad (14)$$

Уравнение (14) является искомым приближенным кинетическим уравнением для молекул с внутренними степенями свободы. Два первых слагаемых в правой части (14) описывают приход молекул из газовой фазы (пучка молекул) в поверхностную область и уход из поверхностной области. Согласно (14), приход и уход частиц происходят за (усредненное по «неизмеряемым» переменным γ_{\sim}) время пролета области действия поверхностных сил вдоль траекторий ($E > 0$). В отличие от соответствующих членов в левой части (6) члены прихода и ухода в (14) не меняют знак при обращении времени и являются дополнительным к интегралу столкновений источником диссипации (роста энтропии) в ансамбле поверхностных частиц. Их диссипативность связана с соотношением (13), нарушающим симметрию левой части (6) относительно обращения времени. Заметим, что уравнение (14) по структуре аналогично кинетическому уравнению, предложенному ранее (формула (8) в [11]) для описания взаимодействия одноатомных частиц с поверхностью. В отличие от упомянутого уравнения, которое было выведено для потенциала, зависящего лишь от одной координаты z , уравнение (14) учитывает зависимость потенциала взаимодействия от произвольного числа обобщенных координат молекулы.

При переходе к (14) интеграл столкновений записан в приближении времени релаксации, т. е. полагалось, что

$$\langle I \rangle = \tau^{-1}(\rho_0 - \rho). \quad (15)$$

В работах [11, 16] было продемонстрировано, что в рамках такого τ -приближения удается удовлетворительно описать ряд эффектов, наблюдаемых в процессах переноса в разреженном газе и при рассеянии на поверхности молекулярных пучков. Введенная выше частота τ^{-1} описывает релаксацию на фононной подсистеме твердого тела функции распределения молекул ρ , усредненной по поверхностному слою. Заметим, что в реальных системах молекула-поверхность частота «столкновений» с фононами существенно зависит от z , так как потенциал $V^{(2)}$, описывающий это взаимодействие, исчезает вне области действия поверхностных сил. Таким образом, τ^{-1} имеет смысл средней по поверхностной области частоты столкновений. Полагая также (как это обычно делается, см., например, [10, 22]), что определена средняя вероятность перехода с траектории на траекторию молекулы при взаимодействии с твердым телом, частоту релаксации можно определить как

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &\equiv \tau^{-1}(\Gamma) = \sum_{\Gamma'} \dot{W}(\Gamma \rightarrow \Gamma'), \\ \dot{W}(\Gamma \rightarrow \Gamma') &= \omega^{-1} \int d\gamma_{\sim} \int d\gamma'_{\sim} \dot{w}(\gamma \rightarrow \gamma'), \end{aligned} \quad (16)$$

здесь $\dot{\psi}(\gamma \rightarrow \gamma')$ и $\dot{W}(\Gamma \rightarrow \Gamma')$ — вероятности перехода в единицу времени с траектории γ на траекторию γ' и из состояния Γ в Γ' .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ В τ -ПРИБЛИЖЕНИИ

3.1. Согласно (14), форма распределения частиц в области действия поверхностных сил устанавливается на временах порядка t_{fl} и τ , в реальных системах для физически адсорбирующихся частиц эти времена имеют порядок величины 10^{-13} – 10^{-12} с [11]. На временах много больших 10^{-12} с временной производной можно пренебречь по сравнению со слагаемыми в правой части (14). Для указанного квазистационарного режима взаимодействия, решая (14), получим

$$\rho = \begin{cases} S\rho_0 + (1 - S)\hat{A}f^-, & E > 0, \\ \rho_0, & E < 0, \end{cases} \quad (17)$$

$$S \equiv S(\Gamma) = \left(1 + \frac{\tau(\Gamma)}{t_{fl}(\Gamma)}\right)^{-1}. \quad (18)$$

Согласно (17), распределение в связанных состояниях при $E < 0$ равновесно, в то время как молекулы в несвязанных состояниях разделяются на две группы. Частицы первой группы являются полностью прорелаксировавшими, а распределение остальных зависит от функции распределения f^- падающих на поверхность частиц и определяется трансформацией этого распределения при прохождении области действия поверхностных сил согласно (10). В соответствии с (17) и (18) S имеет смысл вероятности релаксации.

3.2. Получим уравнения, описывающие перенос частиц в рассматриваемой системе. Интегрируя уравнения (14) и (13) по состояниям Γ с весовыми функциями $g(\Gamma)$ и $g(\Gamma)t_{fl}^{-1}(\Gamma)$ соответственно (см. (9)), используя при этом (4) и (17), получим

$$\frac{dN_s}{dt} = S^-G^- - S_0(t_a^{(0)})^{-1}N_s, \quad (19)$$

$$G^+ = (1 - S^-)G^- + S_0(t_a^{(0)})^{-1}N_s. \quad (20)$$

Здесь

$$G^\mp = \omega \int d\Gamma |v_z| f^\mp(\Gamma)$$

— потоки молекул, движущихся к поверхности и от нее вне области взаимодействия; коэффициенты S_0 и S^- в (19) и (20) представляют различным образом усредненную вероятность релаксации,

$$S_0 = \left(\int d\Gamma \theta(E) |v_z| \rho_0(E) \right)^{-1} \int d\Gamma \theta(E) |v_z| S(\Gamma) \rho_0(E). \quad (21)$$

Выражение для S^- отличается от (21) заменой равновесной функции распределения $\rho_0(E)$ на функцию распределения $f^-(\Gamma)$ падающих на поверхность молекул. Величина $t_a^{(0)}$, имеющая, как следует из (20), смысл среднего времени жизни частиц на поверхности в равновесии (при этом $G^+ = G^- = (t_a^{(0)})^{-1}N_s$), определяется выражением

$$(t_a^{(0)})^{-1} = \left(\int d\Gamma g(\Gamma) \rho_0(E) \right)^{-1} \int d\Gamma g(\Gamma) \theta(E) t_{fl}^{-1}(\Gamma) \rho_0(E). \quad (22)$$

Согласно этой формуле равновесная частота вылета определяется средним по всему ансамблю частиц в области действия поверхностных сил временем пролета вдоль траекторий ($E > 0$). Из (22) следует, что для глубокой потенциальной ямы (при $V_m \gg T$) формула для $t_a^{(0)}$ принимает вид Френкеля–Аррениуса, $t_a^{(0)} = t_0 \exp(V_m/T)$, а в частном случае потенциала, зависящего лишь от z , предэкспонента имеет смысл периода колебательного движения вблизи дна ямы и равна

$$t_0 \approx m^{1/2} (d^2 V^{(1)} / dz^2)^{-1/2}$$

(m — масса молекулы).

Уравнения (19) и (20) совпадают по форме с уравнениями феноменологической теории адсорбции. Время адсорбции в соответствии с (20) имеет вид $t_a = t_a^{(0)} / S_0$, это выражение зависит (см. (21) и (18)) от отношения характерных времен релаксации и пролета. В предельных случаях имеем

$$t_a = \begin{cases} (\tau/t_{fl}) t_a^{(0)}, & \tau/t_{fl} \gg 1, \\ t_a^{(0)}, & \tau/t_{fl} \ll 1. \end{cases}$$

Отметим, что выражение для времени жизни при $\tau/t_{fl} \gg 1$ согласуется с теорией Крамерса в случае слабого трения [23]. В то же время, оставаясь правильным для промежуточного трения ($\tau/t_{fl} \leq 1$), ответ не совпадает с крамерсовским в пределе $\tau/t_{fl} \rightarrow 0$, согласно которому с увеличением трения время жизни неограниченно возрастает. Расхождение связано с тем, что предельный случай сильного трения теряется при усреднении кинетического уравнения по z , а принятое выше приближение (13), очевидно, игнорирует факт потери подвижности частиц при сильном трении. Как известно, в этом случае число частиц может быть найдено из уравнения Смолуховского. Поэтому построенное описание взаимодействия частиц с поверхностью ограничено случаем не слишком сильного трения. Однако форма распределения молекул, которая только и будет нас интересовать, независимо от числа вылетающих частиц описывается правильно в обоих предельных случаях. Действительно, согласно (17) и (18) имеем $f^+ = \rho = \hat{A}f^-$ при $\tau/t_{fl} \gg 1$, в то время как при $\tau/t_{fl} \ll 1$ получим $f^+ = \rho = \rho_0$. Отметим также, что режим сильного трения, как известно, не реализуется при взаимодействии реальных молекул с поверхностью [10]. Так, отношение τ/t_{fl} не может быть сколь угодно мало, так как время релаксации на фонах, очевидно, ограничено снизу колебательным периодом частиц твердого тела ($\sim 10^{-13}$ с), а время пролета через область взаимодействия размером в несколько ангстрем имеет порядок величины $10^{-13} - 10^{-12}$ с.

3.3. Подставляя (17) в (13), найдем функцию распределения молекул, движущихся от поверхности, на временах много больших t_{fl} и τ :

$$f^+ = S\rho_0 + (1 - S)\hat{A}f^-. \quad (23)$$

В применении к рассеянию пучка молекул на поверхности соотношение (23) устанавливает связь между функциями распределения f^+ вылетающих с поверхности и f^- падающих на поверхность частиц вне области действия поверхностных сил. При этом функции распределения ρ_0 и f^+ нормированы в соответствии с уравнениями (19), (20), описывающими перенос частиц. Запись (23) поэтому подразумевает, что ρ_0 может меняться на временах порядка времени адсорбции. Так, для рассеяния на изначально

чистой (не покрытой адсорбатом) поверхности решение уравнений (19), (20) позволяет записать $N_s \simeq 0$, $G^+ \simeq (1 - S^-)G^-$ при $t \ll t_a$ и $N_s \simeq S^-G^-t_a$, $G^+ \simeq G^-$ при $t \gg t_a$. При этом первое слагаемое (23) в основном пренебрежимо для $t \ll t_a$, но становится существенным на временах, сопоставимых с временем адсорбции. В другом частном случае, когда падающий на поверхность поток равен нулю, (23) сводится к простому выражению для функции распределения десорбирующихся молекул:

$$f_{des}^+ = c(t)S(\Gamma) \exp(-E/T_s), \quad c(t) = \text{const} \cdot \exp(-t/t_a). \quad (24)$$

Важно также отметить, что равенство (23) можно использовать в качестве граничного условия к уравнению Больцмана при описании неравновесных явлений в газовой фазе. Действительно, толщина области действия поверхностных сил (1–5 Å), как правило, мала по сравнению с длиной свободного пробега, а времена t_{fl} и τ поверхностных процессов много меньше характерных времен релаксации в газе. Поэтому в качестве граничного условия можно использовать соотношение (23), соответствующее квазистационарному решению кинетического уравнения (14) для поверхностной фазы, где может меняться число частиц. Для чисто стационарного режима, реализующегося при условии $t \gg t_a$, функции распределения f^+ и ρ_0 можно нормировать (см. (19), (20)) исходя из равенства потоков падающих на поверхность и отраженных от поверхности молекул.

Распределение вида (23) можно интерпретировать, выделяя два канала взаимодействия молекул с поверхностью. Часть молекул оказывается в равновесии с поверхностью вследствие переходов (сопровождающихся поглощением и испусканием фононов твердого тела) между различными состояниями в области действия поверхностных сил, другие упруго, без обмена энергии с твердым телом, рассеиваются вдоль траекторий ($E > 0$). Полученный простой результат, очевидно, является следствием использованного приближения времени релаксации для интеграла столкновений.

Отметим теперь следующее. Модельные представления о двух компонентах функции распределения отраженных от поверхности молекул используются в литературе еще со времен Максвелла (зеркально-диффузное граничное условие в динамике разреженных газов [24, 25]). В недавних экспериментах с использованием техники молекулярных пучков двухкомпонентная структура распределения рассеянных молекул действительно была установлена для целого ряда систем [26–32]. При этом происхождение наблюдаемой диффузной компоненты рассеяния обычно связывают с захватом частиц в потенциальную яму. Фактически это утверждение верно лишь отчасти: действительно, для достаточно глубокой потенциальной ямы диффузная компонента играет заметную роль при условии, что адсорбированные состояния заполнены частицами. Однако функция $S(\Gamma)$ в соотношениях (23), (24) имеет смысл вероятности релаксации, и захват частиц в связанные состояния не является при этом обязательным, так как частоту τ^{-1} для молекул с $E > 0$ можно сопоставить, используя (16), как переходам в связанные состояния ($E' < 0$), так и в состояния над потенциальной ямой ($E' > 0$). Другой особенностью развитой теории является то, что наличие при $E > 0$ траекторий с $\Xi > 2$ и связанных с ними короткоживущих столкновительных комплексов не является альтернативным каналом «захвата» частиц, как иногда полагают (см., например, [15]), а лишь увеличивает вероятность релаксации S . Последнее связано с тем, что более «длинным» траекториям с $\Xi > 2$ отвечает большее по величине время пролета (12). Заметим, что при качественном обсуждении вопроса на это указывалось ранее в [20].

3.4. Зависимости вероятности «захвата» от величин, задающих состояние молекулы, проявляются в ряде наблюдаемых эффектов, связанных с формой неравновесного распределения молекул при их взаимодействии с поверхностью. К ним, в частности, относятся поступательное охлаждение десорбирующихся молекул [28, 30, 33] и отклонение распределения потока десорбирующихся частиц от косинусоидального закона [33], а также вращательное охлаждение и вращательная поляризация десорбирующихся молекул и вращательная поляризация рассеянных частиц (см., например, [3]). Эти эффекты заключаются в следующем. Наблюдаемые средние поступательная и вращательная энергии десорбирующихся молекул оказываются меньше соответствующих равновесных величин. Распределение по углам вылета характеризуется избытком частиц, десорбирующихся под большими углами относительно нормали. При десорбции молекул с поверхности имеет место преимущественная ориентация вектора \mathbf{J} момента вращения параллельно нормали к поверхности (или, как принято говорить [3], вращательное выстраивание молекул с преобладанием *helicopters*), при рассеянии, напротив, вектор \mathbf{J} ориентирован преимущественно перпендикулярно нормали (выстраивание типа *cartwheels*).

Переходя к обсуждению перечисленных наблюдаемых закономерностей, отметим, что вероятность «захвата» S может быть вычислена с использованием выражений (11), (12) и (16) для t_{fl} и τ . Оставляя в стороне вычисления, выходящие за рамки настоящей полуфеноменологической теории, ниже ограничимся качественным объяснением и ссылками на феноменологический анализ, проведенный нами ранее.

Как правило, потенциал взаимодействия слабо зависит от координат молекулы в плоскости поверхности (см., например, [12]). Для линейных молекул в приближении идеально гладкой поверхности t_{fl} , τ и S существенно зависят лишь от двух величин: v_z и J_t (где J_t — проекция вектора \mathbf{J} на плоскость поверхности). Происхождение наблюдаемых эффектов поступательного охлаждения и «некосинусной десорбции» можно связать, в соответствии с (24), с убывающей зависимостью вероятности релаксации от компоненты скорости v_z . Уменьшение S с увеличением v_z легко понять, так как время пролета (12), очевидно, уменьшается с увеличением скорости. С использованием выражения (18) для вероятности релаксации («захвата») соответствующие экспериментальные данные удается удовлетворительно описать [11, 34].

Вращательное охлаждение и поляризацию десорбирующихся молекул с преобладанием для *helicopters* можно понять как следствие убывающей зависимости $S(J_t)$. Кроме того, уменьшение S с ростом J_t дает возможность понять (см. (23)), почему каналу рассеяния соответствует поляризация с преобладанием *cartwheels*. В работе [16] нами был проведен анализ эффектов, связанных с вращательной поляризацией молекул. При этом полагалось, что параметры взаимодействия t_{fl} и τ являются функциями вращательного состояния. Эти зависимости извлекались из данных одних экспериментов для предсказания результатов других. Было показано, что с использованием выражения (18) для вероятности релаксации можно описать совместно экспериментальные данные [35, 36] о вращательном охлаждении и поляризации десорбирующихся молекул, а также связать зависимость вращательной поляризации молекул сильно разреженного газа от температуры, восстановленную ранее при изучении эффектов влияния магнитного поля на поток тепла в разреженном многоатомном газе между двумя поверхностями [37], с температурной зависимостью коэффициента аккомодации энергии.

Авторы благодарят Л. А. Максимова за обсуждение работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приведем здесь замечания, детализирующие описание вращательного движения молекулы в потенциале, зависящем от углов (Ω) ориентации ее главных осей.

1. Для двухатомной (линейной) молекулы $\Omega = \{\vartheta, \phi\}$ — полярный и азимутальный углы оси молекулы относительно поверхности; для нелинейной молекулы $\Omega = \{\vartheta, \varphi, \psi\}$ — три угла Эйлера. Выберем их следующим образом: оси x, y, z неподвижны и связаны с поверхностью, оси x', y', z' жестко связаны с вращающейся молекулой и направлены по главным осям инерции; углы Эйлера ϑ, φ, ψ задают соответственно ориентацию оси z' относительно z и ориентацию оси узлов ζ , направленной по векторному произведению $[\mathbf{n}_z, \mathbf{n}_{z'}]$, относительно осей x и x' ; ϑ и $\phi = \varphi - \pi/2$ — полярный и азимутальный углы оси z' относительно осей x, y, z . Выбор осей и углов соответствует рис. 16.2 в [38].

Обобщенными импульсами, сопряженными углам Эйлера ϑ, φ, ψ являются проекции вектора \mathbf{J} момента вращения молекулы на оси ζ, z и z' [39]. Соответственно, для линейной молекулы углам ϑ и ϕ сопряжены проекции J_ζ и J_z .

Элемент фазового объема для канонически-сопряженных переменных имеет вид

$$d\Gamma = d\Gamma_{tr} d\Gamma_{rot}, \tag{П.1}$$

$$d\Gamma_{tr} = dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

$$d\Gamma_{rot} = d\vartheta d\phi dJ_\zeta dJ_z \tag{П.2}$$

для линейной молекулы и

$$d\Gamma_{rot} = \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi dJ_\zeta dJ_z dJ_{z'} \tag{П.3}$$

для нелинейной молекулы. Происхождение фактора $\sin^2 \vartheta$ связано с неортогональностью неподвижной оси z и вращающейся оси z' .

2. Переход от переменных γ к переменным $\{\Gamma, \gamma_\sim\}$ поясним на примере состояний с $E > 0$; индекс (+) при перечислении переменных, задающих траектории, будем опускать. Для линейной молекулы $\Gamma = \{\mathbf{p}, \mathbf{J}\}$ — компоненты векторов импульса и момента вращения молекулы; $\gamma_\sim = \{\varphi', x, y\}$, где φ' — угол ориентации оси молекулы в плоскости перпендикулярной \mathbf{J} . При этом

$$d\gamma = d\Gamma d\gamma_\sim, \tag{П.4}$$

$$d\Gamma = dp_z dp_x dp_y J dJ dO_J, \quad d\gamma_\sim = d\varphi' dx dy;$$

фазовый объем, отвечающий переменным γ_\sim , равен $\omega = 2\pi s$, где s — элемент площади поверхности.

Для нелинейной молекулы $\{\Gamma, \gamma_\sim\} = \{\mathbf{p}, \mathbf{J}, \vartheta', \varphi', \psi', x, y\}$, где $\vartheta', \varphi', \psi'$ — три угла Эйлера, отвечающие выбору неподвижной оси в направлении вектора \mathbf{J} . В частности, для симметричного волчка $\Gamma = \{\mathbf{p}, \mathbf{J}, \vartheta'\}$ (угол ϑ' сохраняется в силу прецессии оси молекулы относительно вектора \mathbf{J} при свободном движении), $\gamma_\sim = \{\varphi', \psi', x, y\}$; для шарового волчка $\Gamma = \{\mathbf{p}, \mathbf{J}, \vartheta', \psi'\}$ имеем $\gamma_\sim = \{\varphi', x, y\}$. В новых переменных

$$d\gamma = dp_z dp_x dp_y J^2 dJ dO_J \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi' d\psi' dx dy. \tag{П.5}$$

В общем случае $d\gamma = d\Gamma d\gamma_\sim$, где разбиение на $d\Gamma$ и $d\gamma_\sim$ следует из предыдущей записи. Фазовый объем равен $\omega = (2\pi)^2 s$ для симметричного волчка и $\omega = 2\pi s$ для шарового волчка.

Литература

1. J. A. Barker and D. J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.* **4**, 1 (1985).
2. A. W. Kleyn and T. C. M. Horn, *Phys. Rep.* **199**, 192 (1991).
3. D. C. Jacobs, K. W. Kolasinski, S. F. Shane, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **91**, 3182 (1989).
4. M. C. Lin and G. Ertl, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 587 (1986).
5. D. S. King and R. R. Cavanagh, *Adv. Chem. Phys.* **76**, 45 (1989).
6. R. W. M. Hoogeveen, R. J. C. Spreeuw, and L. J. F. Hermans, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 447 (1987).
7. В. Д. Борман, Л. А. Максимов, Б. И. Николаев, В. И. Троян, *ЖЭТФ* **64**, 526 (1973).
8. J. J. G. M. Van der Tol, L. J. F. Hermans, S. Yu. Krylov, and J. J. M. Beenakker, *Physica A* **131**, 545 (1985).
9. W. Brenig, in *Springer Ser. Surface Sci.* (1986), Vol. 8, p. 19.
10. H. J. Kreuzer and Z. W. Gortel, *Physisorption Kinetics*, Springer, Berlin (1986).
11. В. Д. Борман, С. Ю. Крылов, А. В. Просянов, *ЖЭТФ* **94**(10), 271 (1988).
12. C. W. Muhlhausen, L. R. Williams, and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **83**, 2594 (1985).
13. D. C. Jacobs and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **91**, 3196 (1989).
14. T. Brunner, R. Brako, and W. Brenig, *Phys. Rev. A* **35**, 5266 (1987).
15. C. Haug, W. Brenig, and T. Brunner, *Surf. Sci.* **265**, 56 (1992).
16. V. D. Borman, S. Yu. Krylov, L. J. F. Hermans, and A. Yu. Pankov, in *Rarefied Gas Dynamics*, ed. by A. E. Beylich, VCH, Weinheim (1991), p. 1434.
17. W. L. Schaich, *J. Chem. Phys.* **60**, 1087 (1974).
18. К. Хир, *Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы*, Мир, Москва (1976), с. 492.
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, Москва (1988), с. 24.
20. R. V. Gerber, *Chem. Rev.* **87**, 29 (1987).
21. Ю. Каган, А. М. Афанасьев, *ЖЭТФ* **41**, 1536 (1961).
22. Л. А. Максимов, А. В. Ильин, *Лекции по физической кинетике*, МФТИ, Москва (1974), с. 33, 34.
23. H. A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
24. J. C. Maxwell, *The scientific papers of James Clerk Maxwell*, ed. by W. D. Niven, Dover, New York (1972), Vol. 2, p. 706.
25. Дж. Фершгер, Г. Капер, *Математическая теория процессов переноса в газах*, Мир, Москва (1976), с. 455.
26. J. E. Hurst, C. A. Becker, J. P. Cowin et al., *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1175 (1979).
27. K. C. Janda, J. E. Hurst, C. A. Becker et al., *J. Chem. Phys.* **72**, 2403 (1980).
28. W. L. Guthrie, T.-H. Lin, S. T. Ceyer, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **76**, 6398 (1982).
29. K. C. Janda, J. E. Hurst, J. P. Cowin et al., *Surf. Sci.* **130**, 395 (1983).
30. F. Budde, A. Modl, A. V. Hamza et al., *Surf. Sci.* **192**, 507 (1987).
31. Y. Matsuo, H. Vach, M. Châtelet et al., *J. Chem. Phys.* **93**, 4368 (1990).
32. J. L. W. Siders and G. O. Sitz, *J. Chem. Phys.* **101**, 6264 (1994).
33. J. E. Hurst, L. Wharton, K. C. Janda, and D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **83**, 1376 (1985).
34. A. Yu. Pankov, V. D. Borman, and S. Yu. Krylov, in *Europhysics Conference Abstracts, ECOSS 16*, Genova (1996), Vol. 20F, WeAP50.
35. M. Asscher, W. L. Guthrie, T.-H. Lin, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **78**, 6992 (1983).
36. D. C. Jacobs, K. W. Kolasinski, R. J. Madix, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **87**, 5038 (1987).
37. В. Д. Борман, Д. И. Талызин, в сб. *Труды IX Всесоюз. конф. по динамике разреженных газов (Свердловск, 1987)*, Изд-во Уральского Унив., Свердловск (1988), том 2, с. 67.
38. И. И. Ольховский, *Курс теоретической механики для физиков*, Наука, Москва (1970), с. 144.
39. И. И. Ольховский, Ю. Г. Павленко, Л. С. Кузьменков, *Задачи по теоретической механике для физиков*, МГУ, Москва (1977), с. 58.