

УДК 537.533

©1995

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ, ДЕСОРБИРОВАННЫХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ: I — ЛАКСАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ

*С.Ю. Давыдов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
(Поступила в Редакцию 16 ноября 1994 г.)

В рамках простой модели рассмотрен распад адсорбционного комплекса под влиянием кулоновских сил, возникающих при разрыве адсорбционной связи по механизму Кноутека-Файбельмана. Учтены эффекты релаксации заряда фрагмента, процессы ренейтрализации и влияние колебаний ионов адсорбционной системы. Показано, что как энергетическое, так и угловое распределение десорбированных ионов определяются, в основном, статистикой релаксации двухдырочного состояния, локализованного на фрагменте.

Среди вопросов, изучаемых методом электронно-стимулированной десорбции (ЭСД), особую актуальность в последнее время приобрели исследования геометрической структуры адсорбционного комплекса, т.е. системы адсорбированная молекула/подложка. Информацию о направленности связей в такой системе дает угловое распределение десорбированных ионов [1].

В работе [2], на основании идей, высказанных ранее [3,4], была предложена простая модель движения десорбированного иона. Было показано, что при разрыве адсорбционной связи 1-2 (рис. 1) угол, под которым начинает двигаться ион, определяется как направлением связи, так и электрическими полями: дипольным полем фрагмента (ион 1 плюс его изображение в металле) и силами изображения иона 2. В отличие как от традиционных моделей ЭСД [5-8], так и от расчетов углового распределения десорбированных ионов [9-11], учитывалось, что в результате релаксации двухдырочного состояния, поле фрагмента резко изменяется. Учет этого эффекта приводит к изменению как энергетического, так и углового распределений десорбированных ионов.

Существуют, однако, два принципиально важных обстоятельства, влияющих на энергетические и угловые распределения, которые в работе [2] не рассматривались. Первое связано с процессом ренейтрализации десорбируемого иона вследствие электронного обмена с металлом-подложкой [5,6,11], второе — с колебаниями ядер адсорбционного комплекса [9,12,13]. Здесь мы учтем оба этих эффекта.

Структура статьи такова: в разделе 1 кратко излагаются основные положения работы [2] и обсуждаются спектры десорбированных ионов; раздел 2 посвящен рассмотрению вопросов ренейтрализации. Влиянию движения ядер адсорбционного комплекса на энергетический спектр десорбируемых ионов рассмотрено в разделе 3. В Приложении рассмотрена далекая асимптотика движения десорбированного иона в случае отсутствия релаксации.

## 1. Энергетические и угловые распределения десорбированных ионов в релаксационной модели

В работе [2] рассматривался адсорбционный комплекс, изображенный на рис. 1. Предполагалось, что связь 1-2 имеет ионный характер и при  $t < 0$  заряд иона 1 отрицателен ( $Z_1 < 0$ ), а иона 2 — положительный ( $Z_2 > 0$ ). В момент времени  $t = 0$  под воздействием электронного пучка связь 1-2 разрывается, на фрагменте локализуются две дырки, в результате чего его заряд становится положительным ( $Z_1 > 0$ ). Ион 2 с зарядом  $Z_2 = 1$  начинает двигаться под воздействием кулоновских сил со стороны иона 1 и зарядов изображения. Отталкивательным взаимодействием электронных оболочек пренебрегали вследствие сжатия оболочки иона 1 в двухдырочном состоянии [8,14]. Весь процесс движения десорбируемого иона разбивался на два этапа: до и после момента релаксации заряда фрагмента. В приближении малых времен  $t^*$  и малых углов наклона адсорбционной связи  $\vartheta_b$  по отношению к нормали к поверхности были получены аналитические выражения для траектории иона.

Статистический аспект задачи возникает, если учесть, что вероятность существования двухдырочного состояния на фрагменте определяется экспоненциальной функцией вида  $\exp(-t/\tau)$ , где  $\tau$  — время жизни порядка  $10^{-14}$  с [1,4,14]. Вероятность бездырочного состояния фрагмента есть  $1 - \exp(-t/\tau)$ . Переход системы из двухдырочного в

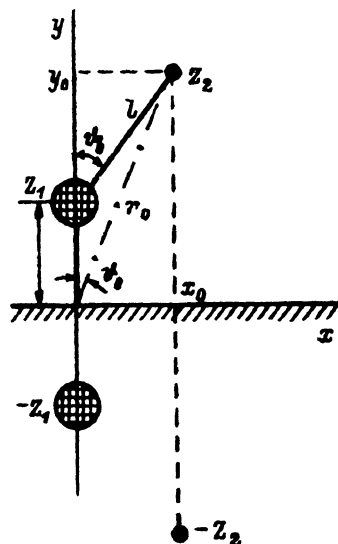


Рис. 1. Модель адсорбционного комплекса. Ион 1 — адсорбционный фрагмент, ион 2 — десорбируемый ион.

бездырочное состояние может произойти в любой момент времени  $t^*$  в интервале от нуля до бесконечности, а плотность вероятности такого перехода есть  $\tau^{-1} \exp(-t^*/\tau)$ . При  $t^* = 0$  десорбируемый ион вообще не набирает кинетической энергии и, следовательно, не может сдвинуться с места, при  $t^* \rightarrow \infty$  приобретает максимально возможную энергию  $E_{\max}$ , определяемую, как это показано в [2], выражением

$$E_{\max} = \frac{1}{2} (W_0 \cos \vartheta_0 - V_0 / \cos \vartheta_0), \quad (1)$$

где  $V_0 = Z_2^2 / (2r_0)$ ,  $W_0 = 4Z_1 Z_2 / r_0^2$ ,  $r_0$  и  $\vartheta_0$  — координаты начального положения иона 2.<sup>1</sup> Если  $E_{\max} > 0$ , то ясно, что существует некоторое минимальное время переключения системы из двухдырочного в бездырочное состояние  $t_c^*$ , позволяющее иону уйти на бесконечность. Этому времени  $t_c^*$  соответствует критическая точка траектории иона  $r_c$ , достижение которой на первом этапе движения гарантирует иону попадание на бесконечно удаленный экран. При этом энергия такого иона есть [2]

$$E_{\min} = \frac{9}{4} \vartheta_0^2 \frac{W_0 V_0}{2W_0 - V_0}. \quad (2)$$

Таким образом, спектр десорбированных ионов простирается от  $E_{\min}$  до  $E_{\max}$  (рис. 2) и имеет ширину

$$\Delta E = \frac{1}{2} (W_0 - V_0) \left[ 1 - \vartheta_0^2 \frac{2W_0^2 + 10W_0 V_0 - V_0^2}{2(2W_0 - V_0)(W_0 - V_0)} \right].$$

Для времен релаксации  $t^*$ , лишь слегка превосходящих критическое значение  $t_c^*$ , можно показать, преобразовав выражение (18) работы [2], что функция распределения ионов по энергиям в окрестности  $E_{\min}$  имеет вид

$$f_E \sim \exp(-t_c^*/\tau) \left[ 1 - \frac{r_0}{\tau} \sqrt{\frac{2V_0}{W_0(2W_0 - V_0)}} \frac{E - E_{\min}}{V_0} \right], \quad (3)$$

где

$$t_c^* = r_0 \sqrt{\frac{2V_0}{W_0(2W_0 - V_0)}} \left[ 1 + \vartheta_0^2 \frac{7W_0 - V_0}{2(2W_0 - V_0)} \right].$$

Для того, чтобы определить поведение функции распределения  $f$  в области высоких энергий ( $E \lesssim E_{\max}$ ), необходимо рассмотреть асимптотику движения десорбируемого иона при  $t \rightarrow \infty$  в поле нерелаксировавшего фрагмента, т.е. на первом этапе движения. Результаты соответствующего рассмотрения приведены в Приложении, где показано, что при  $E \rightarrow E_{\max}$

$$f_E \sim \exp \left( -\frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 \cos \vartheta_\infty}{E_{\max}(E_{\max} - E)}} \right). \quad (4)$$

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем используются безразмерные единицы, введенные в работе [2]: все расстояния измеряются в единицах длины связи  $d$  подложка-ион 1, время — в единицах  $\bar{t} = (Md^3/e^2)^{1/2}$ .

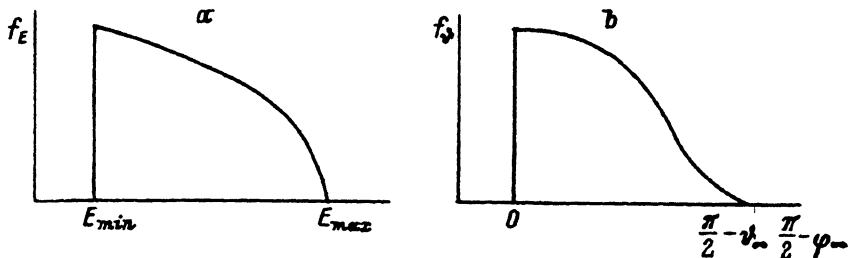


Рис. 2. Энергетическое и угловое распределение ЭСД ионов.

Зависимость  $f$  от  $E$  изображена на рис. 2, а.

Распределения десорбированных ионов по углам, соответствующее их энергетическому спектру, представлено на рис. 2, б. Воспользовавшись результатами работы [2], можно показать, что угол наклона траектории десорбируемого иона на бесконечности связан с его кинетической энергией соотношениями вида

$$\varphi_{\infty} = \frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{E - E_{\min}}{E_{\min}}}, \quad E \rightarrow E_{\min},$$

$$\varphi_{\infty} = \vartheta_{\infty} \left[ 1 + \frac{1}{8} \frac{Z_2^2}{\sqrt{2Z_1Z_2}} \frac{\sqrt{E_{\max} - E}}{E_{\max}} \right], \quad E \rightarrow E_{\max}, \quad (5)$$

что позволяет по энергетическому спектру определить распределение ионов по углам. Для этого необходимо в формуле (3), (4) подставить выражения для  $E - E_{\min}$  и  $E_{\max} - E$ , полученные из выражений (5). Тогда найдем:

при  $E \rightarrow E_{\min}$

$$f_{\varphi} \sim \exp(-t_c^*/\tau) \left[ 1 - \frac{r_0}{\tau} \sqrt{\frac{2V_0}{W_0(2W_0 - V_0)}} \frac{E_{\min}}{V_0} \left( \frac{\pi}{2} - \varphi_{\infty} \right)^2 \right], \quad (6)$$

при  $E \rightarrow E_{\max}$

$$f_{\varphi} \sim \exp \left[ -\frac{\vartheta_{\infty}}{\tau} \frac{Z_2^2}{E_{\max} \sqrt{2E_{\max}}} \frac{1}{\varphi_{\infty} - \vartheta_{\infty}} \right].$$

Из выражений (5), (6), в частности, следует, что ионы, набравшие в процессе движения максимальную энергию, отклоняются на минимальный угол, тогда как ионы, обладающие  $E_{\min}$ , движутся параллельно поверхности подложки.

Отметим, что при выводе всех вышеприведенных выражений мы полагали, что зарядом иона 1 после релаксации можно пренебречь, т.е.  $Z_1' = 0$ .

## 2. Влияние ренейтрализации на энергетический спектр десорбированных ионов

В работах по ЭСД под ренейтрализацией понимают возможность изменения заряда десорбируемого иона, т.е. его нейтрализация, в результате электронного обмена с металлической подложкой. Это могут быть как Оже-процессы, так и прямое туннелирование электронов сквозь потенциальный барьер. Именно механизм ренейтрализации

определяет вероятность процесса десорбции в традиционных моделях [5,6,8], этот же эффект влияет и на угловое распределение десорбируемых ионов [11].

В рассматриваемой здесь модели основные черты как энергетического, так и углового распределений формируются за счет статистического характера релаксационных процессов нейтрализации фрагмента, а не улетающего иона. Действительно, так как скорость нейтрализации  $R$  как за счет Оже-процессов в [15], так и за счет туннелирования [1,4-6,8,13], может быть представлена в виде

$$R = A \exp(-ay), \quad (7)$$

то можно ожидать, что гораздо легче нейтрализоваться фрагменту, для которого  $y = d$ , чем иону 2, находящемуся на большем расстоянии  $y$  от поверхности металла. При этом, однако, необходимо помнить, что на фрагменте первоначально локализируются две дырки. Как показано в работе [14], кулоновское взаимодействие между дырками увеличивает их время жизни  $\tau$  до  $10^{-13} - 10^{-14}$  s, тогда как, например, типичное время жизни одночастичного состояния атома вследствие туннельных переходов может быть оценено по формуле  $\tau_1 \sim \hbar/\Gamma$  ( $\Gamma$  — полуширина уровня атома) и составляет для  $\Gamma \simeq 1$  eV величину порядка  $10^{-16} - 10^{-15}$  s.<sup>2</sup> Тогда может реализоваться ситуация, когда заряд фрагмента еще не релаксировал, а ион 2 уже нейтрализовался. Вероятность этого процесса возрастает, если учесть, что ион 2 начинает двигаться с нулевой скоростью. Таким образом, с принципиальной точки зрения учет процессов ренеитализации в нашей модели необходим.

Вероятность  $P$  процесса, при котором ион 2 может уйти на бесконечность не будучи нейтрализованным, есть

$$P = P_1 P_2, \quad (8)$$

где

$$-\ln P_{1,2} = \int R_{1,2}(t) dt. \quad (9)$$

Здесь  $R_{1,2}$  определяется выражением (7), где нижние индексы относятся к первому и ко второму этапам движения соответственно. При этом для первого этапа интегрирование по времени идет от нуля до  $t^*$ , а для второго — от  $t^*$  до бесконечности.

Как показано в нашей предыдущей работе (см. выражение (5) в [2]), вертикальная составляющая скорости иона на первом этапе движения есть

$$v_y(t) = (t/2r_0) [2W_0 - V_0 - v_0^2(3W_0 + V_0)]. \quad (10)$$

Тогда, с учетом того обстоятельства, что

$$y = y_0 + \frac{1}{2} v_y t^2, \quad (11)$$

<sup>2</sup> Величина  $\tau_1$ , однако, экспоненциально растет при удалении иона 2 от поверхности вследствие сужения квазиуровня.

легко показать, что

$$P_1 = \exp \left[ -R_{01} \sqrt{\frac{\pi}{4\alpha}} \Phi(t^* \sqrt{\alpha}) \right], \quad (12)$$

где

$$\alpha = \alpha_0 \left[ 1 - \vartheta_0^2 \frac{3W_0 + V_0}{2W_0 - V_0} \right], \quad \alpha_0 = a \frac{2W_0 - V_0}{4r_0}, \quad (13)$$

$R_{01} = A \exp(-ay_0)$ ,  $\Phi$  — интеграл ошибок [16]. Отметим, что эти выражения справедливы для малых  $t^*$  [2].

На втором этапе движения скорость иона меняется от  $v_y \equiv v_y(t^*)$  до  $\bar{v}_y = [(v_y^*)^2 - V(t^*)]^{1/2}$ , где  $V$  — значение потенциала изображения, вычисленное в момент  $t^*$  [2]. Так как основной вклад в интеграл (9) дает начальный участок траектории второго этапа движения, допустимо использовать для оценки вероятности  $P_2$  выражение

$$y = y^* + v_y^* t, \quad (14)$$

где  $y^* \equiv y(t^*)$ . Теперь легко найти вероятность того, что и на втором этапе движения ион не будет нейтрализован

$$P_2 = \exp \left\{ -R_{01}/2\alpha t^* e^{-\alpha t^{*2}} \right\} \quad (15)$$

Таким образом, с учетом (8), получим

$$P = \exp \left\{ -\frac{R_{01}}{2\sqrt{\alpha}} \left[ \sqrt{\pi} \Phi(t^* \sqrt{\alpha}) + \frac{e^{-\alpha t^{*2}}}{\sqrt{\alpha t^*}} \right] \right\}. \quad (16)$$

Проанализируем полученные результаты с точки зрения приближения малых времен  $t^*$ , использованного в работе [2]. В соответствии с этим приближением  $y - y_0 \ll y_0$ , откуда следует, что должно выполняться неравенство

$$t^* \ll \sqrt{\frac{ay_0}{\alpha}}. \quad (17)$$

Если  $\sqrt{ay_0} \simeq 1$ , то для случая  $\sqrt{\alpha} t^* \ll 1$  имеем  $\Phi(t^* \sqrt{\alpha}) \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} t^* \sqrt{\alpha}$  и, следовательно,

$$P \simeq \exp(-R_{01}/2\alpha t^*), \quad (18)$$

т.е. главный вклад в ренейтрализацию дает второй этап движения. Если же  $\sqrt{ay_0} \gg 1$ , то возможен случай, когда  $\sqrt{\alpha} t^* \gg 1$ , но неравенство (17) выполняется по-прежнему. Тогда  $\Phi \simeq 1 - (1/t^* \sqrt{\pi \alpha}) \exp(-\alpha t^{*2})$  и

$$P \simeq \exp \left( -\frac{R_{01}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right). \quad (19)$$

Здесь основной вклад в вероятность  $P$  дает первый этап.

Для численного расчета мы выбрали значения  $A = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , что соответствует десорбции  $\text{O}^+$  с  $\text{O}_2/\text{W}$  [13]. В наших безразмерных единицах  $A = 30$ ,  $a = 3$ . Длину связи положим равной 2 ( $l = 2$ ) и  $d = 1.5 \text{ \AA}$ . Полагали  $Z_1 = Z_2 = 1$  и рассматривали два случая 1)  $\vartheta_0 = 0$  и 2)  $\vartheta_0 = 20^\circ$ . В обоих случаях величина  $P$  оставалась почти постоянной, лишь очень слабо возрастая с увеличением кинетической энергии десорбируемых ионов. Так, при изменении  $E$  от  $E_{\min}$  до  $E/E_{\max} \simeq 0.5$  в первом случае получили  $\ln P(\vartheta_0 = 0) \simeq -(0.79 \div 0.78) \cdot 10^{-2}$  ( $P \simeq 0.999$ ), во втором  $-\ln P(\vartheta_0 = 20^\circ) \simeq -(1.89 \div 1.88) \cdot 10^{-2}$  ( $P \simeq 0.98$ ). При уменьшении длины связи до  $l = 1.5$  вероятность в случае  $\vartheta_0 = 0$  понижается до  $P \simeq 0.7$ , но по-прежнему слабо зависит от энергии. Таким образом, учет процессов ренейтрализации, несколько понижая величину функции распределения десорбируемых ионов (так как теперь  $f$  переходит в  $f' = fP$ ), не может сколько-нибудь существенно изменить ее форму. Этот вывод качественно не меняется и при учете поправок для скорости ренейтрализации (7), приведенных в работе [17], хотя вероятность  $P$  при этом уменьшается.

В заключении данного раздела отметим, что при использовании выражения (7) из рассмотрения выпадает вопрос о взаиморасположении квазидискретного уровня десорбируемого иона и зоны проводимости (а также уровня Ферми) металлической подложки. Учет этого обстоятельства, на наш взгляд, может быть осуществлен в рамках подхода, развитого для описания электронных процессов перезарядки при рассеянии атомов на поверхности твердого тела [18–20].

### 3. Влияние колебаний атомов адсорбированного комплекса на энергетический спектр десорбированных ионов

Ионы, составляющие адсорбционный комплекс, колеблются с амплитудой, определяемой шириной соответствующей потенциальной ямы. Роль подобных колебаний при распаде двухатомных молекул под действием электронных возбуждений известна уже давно [12]. В работе [13] впервые было рассмотрено влияние колебаний адатома, связанных с изменением длины адсорбционной связи (валентные колебания [21]) на энергетический спектр ЭСД-ионов. Роль колебаний, вызывающих изменение углов адсорбционных связей (конфигурационные колебания [21]) изучалась в работах [9–11]. Отметим, что в рамках традиционных моделей, единственно эта, обаянная колебаниями, неопределенность начального положения согласно принципу Франка-Кондона и формирует энергетический спектр десорбированных ионов. В модели, рассматриваемой в настоящей работе, энергетическое распределение определяется релаксацией заряда на фрагменте, а колебания лишь искажают его.

Начнем с рассмотрения валентных колебаний иона 2 относительно иона 1. В соответствии с работой [13], функция распределения ЭСД-ионов по энергиям  $F_l$  (где индекс  $l$  означает, что в данной моде колебаний изменяется длина связи 1–2) может быть представлена в виде

$$F_l \sim -|\varphi_l(r_0)|^2 (\partial E / \partial r_0)^{-1}, \quad (20)$$

где  $\varphi_l$  — волновая функция иона 2 в основном состоянии, которую мы аппроксимируем волновой функцией гармонического осциллятора, т.е. будем считать, что

$$|\varphi_l(r_0)|^2 \sim \exp[-\alpha^2(r_0 - \bar{r}_0)^2], \quad (21)$$

где  $\bar{r}_0$  есть равновесное значение  $r_0$ . Разложим кинетическую энергию иона в ряд вида

$$E = \bar{E} + (\partial E / \partial r_0)_{\bar{r}_0} (r_0 - \bar{r}_0). \quad (22)$$

Тогда вместо (21) будем иметь

$$|\varphi_l(r_0)|^2 \sim \exp[-\alpha^2(E - \bar{E})^2 (\partial E / \partial r_0)_{\bar{r}_0}^{-2}]. \quad (23)$$

Подставляя (23) в (20), получим

$$F_l \sim \exp[-\alpha^2(E - \bar{E})^2 (\partial E / \partial r_0)_{\bar{r}_0}^{-2}] (-\partial E / \partial r_0)^{-1}. \quad (24)$$

Воспользовавшись полученным для  $E$  в предыдущей работе выражением (см. формулу (12) в [2]), найдем

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial r_0} = & \frac{V_0}{2r_0} \left( 1 - \vartheta_0^2 \frac{5W_0 - 2V_0}{2W_0 - V_0} \right) - \\ & - \frac{2E + V_0}{2r_0} \frac{12W_0 - 5V_0}{2W_0 - V_0} \left[ 1 + \vartheta_0^2 \frac{W_0 V_0}{(2W_0 - V_0)(12W_0 - 5V_0)} \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Если в выражении (24) сомножитель  $(-\partial E / \partial r_0)^{-1}$  аппроксимировать его значением в точке  $\bar{r}_0$ , то функция распределения  $F_l$  будет гауссовой, центрированной около точки  $\bar{E}$ . В этом случае будем обозначать ее  $\bar{F}_l$ .

Теперь определим сдвиг максимума функции распределения от  $\bar{E}$ . Подставляя (21) в (20) и дифференцируя по  $r_0$ , приравнявая производную нулю, найдем новое равновесное значение  $r_0 = \hat{r}_0$ , перенормированное за счет валентных колебаний

$$\hat{r}_0 - \bar{r}_0 = -\frac{1}{2\alpha^2} (\partial E / \partial r_0)^{-1} \partial^2 E / \partial r_0^2. \quad (26)$$

Считая эту поправку малой, найдем сдвиг максимума энергетического распределения

$$\Delta E_l = \hat{E} - E = -\frac{1}{2\alpha^2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial r_0^2} \right)_{\bar{r}_0}. \quad (27)$$

Нетрудно показать, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial r_0^2} = & -\frac{V_0}{r_0^2} \left( 1 - \vartheta_0^2 \frac{20W_0 - 7V_0}{2W_0 - V_0} \right) + \frac{3}{r_0^2} (2E + V_0) \times \\ & \times \frac{14W_0 - 5V_0}{2W_0 - V_0} \left[ 1 + \vartheta_0^2 \frac{W_0 V_0}{(2W_0 - V_0)(14W_0 - 5V_0)} \right]. \end{aligned} \quad (28)$$



Теперь перейдем к рассмотрению конфигурационных колебаний иона 2. Введем функцию распределения по углам

$$|\varphi_{\vartheta}(\vartheta_0)|^2 \sim \exp[-\beta^2(\vartheta_0 - \bar{\vartheta}_0)^2]. \quad (29)$$

Повторяя все вышеприведенные выкладки, получим

$$F_{\vartheta} \sim \exp\left[-\beta^2(E - \bar{E})^2(\partial E/\partial\vartheta_0)_{\bar{\vartheta}_0}^{-2}\right] (-\partial E/\partial\vartheta_0)^{-1}, \quad (30)$$

$$\partial E/\partial\vartheta_0 = -\frac{\vartheta_0}{2} \left[ (2E + V_0) \frac{3W_0 - V_0}{2W_0 - V_0} + V_0 \right], \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \partial^2 E/\partial\vartheta_0^2 = & -\frac{V_0}{2} \left( 1 + \frac{\vartheta_0^2}{2} \frac{3W_0 - V_0}{2W_0 - V_0} \right) - \frac{2E + V_0}{2} \times \\ & \times \frac{3W_0 - V_0}{2W_0 - V_0} \left( 1 + \frac{\vartheta_0^2}{2} \frac{3W_0 - V_0}{2W_0 - V_0} \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Таким образом, имеем

$$\bar{F}_l \sim \exp[-\tilde{\alpha}^2(E - \bar{E})^2] \tilde{\alpha}/\alpha, \quad (33)$$

$$\bar{F}_{\vartheta} \sim \exp[-\tilde{\beta}^2(E - \bar{E})^2] \tilde{\beta}/\beta, \quad (34)$$

где

$$\tilde{\alpha} = \alpha(-dE/dr_0)_{\bar{r}_0, \bar{\vartheta}_0}^{-1}, \quad \tilde{\beta} = \beta(-dE/d\vartheta_0)_{\bar{r}_0, \bar{\vartheta}_0},$$

и

$$\Delta E_l = -\frac{1}{\alpha^2 \bar{r}_0^2} \frac{\bar{V}_0(20\bar{W}_0 - 7\bar{V}_0) + 3\bar{E}(14\bar{W}_0 - 5\bar{V}_0)}{2\bar{W}_0 - \bar{V}_0}, \quad (35)$$

$$\Delta E_{\vartheta} = \frac{1}{4\beta^2} \frac{\bar{V}_0(5\bar{W}_0 - 2\bar{V}_0) + 2\bar{E}(3\bar{W}_0 - \bar{V}_0)}{2\bar{W}_0 - \bar{V}_0}. \quad (36)$$

Черта сверху означает, что параметры вычислены при  $r_0 = \bar{r}_0$ .

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов  $\tilde{\alpha}$  и  $\tilde{\beta}$  от кинетической энергии десорбированных ионов. Как и в работе [2], полагали  $l = 2$ ,  $Z_1 = Z_2 = 1$ ,  $Z_1' = 0$ . В соответствии с работой [13] приняли  $\alpha^2 = 10^3$  и, следуя [10], положили  $\beta^2 = 10^2$ . Из рис. 3 следует, что с ростом энергии  $\tilde{\alpha}$  и  $\tilde{\beta}$  уменьшаются, т.е. соответствующие распределения уширяются. Показатель экспоненты  $\tilde{\alpha}$ , отвечающий функции распределения для валентных колебаний, растет с увеличением угла  $\vartheta_0$ , тогда как  $\tilde{\beta}$ , определяющий распределение для конфигурационной моды, с ростом  $\vartheta_0$  убывает. Таким образом, увеличение угла связи сужает распределение для валентных колебаний и уширяет спектр для колебаний конфигурационных.

Физическую причину таких зависимостей легко понять, если рассмотреть потенциальную энергию иона 2 в момент возбуждения системы при  $t = 0$

$$\mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}} = \frac{2Z_1 Z_2}{r_0^2} \cos \vartheta_0 - \frac{Z_2^2}{4r_0 \cos \vartheta_0}. \quad (37)$$

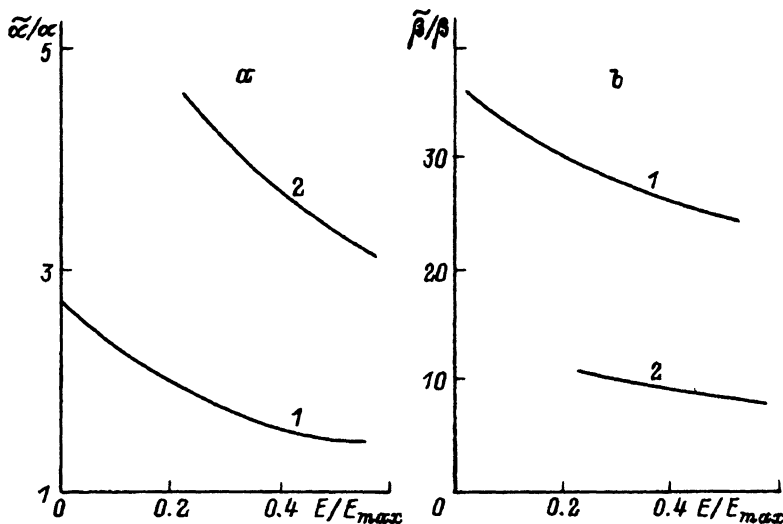


Рис. 3. Зависимости показателей экспонент для валентных (а) и конфигурационных (б) колебаний.

а) 1 —  $\bar{\vartheta}_0 = 0$ , 2 —  $\bar{\vartheta}_0 = 20^\circ$ ; б) 1 —  $\bar{\vartheta}_0 = 6.67^\circ$ , 2 —  $\bar{\vartheta}_0 = 20^\circ$ .

Продифференцировав (37) по  $\vartheta_0$ , получим

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}}}{\partial \vartheta_0} = -\sin \vartheta_0 \left( \frac{2Z_1 Z_2}{r_0^2} - \frac{Z_2^2}{4r_0 \cos^2 \vartheta_0} \right). \quad (38)$$

Для инфинитного движения иона требуется, чтобы  $\mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}}$  была величиной положительной, следовательно, с ростом  $\vartheta_0$  энергия  $\mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}}$  убывает. Для малых  $\vartheta_0$  (условие, при котором получены все формулы этого раздела) рост  $\vartheta_0$  обуславливает более крутую зависимость  $\mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}}$  от координаты  $r_0$ . В результате, в соответствии с концепцией отражения [12,13], область франк-кондоновских переходов вырезает от потенциальной кривой более широкий энергетический участок, чем в случае  $\vartheta_0 = 0$ , что как раз и соответствует уширению энергетического распределения для конфигурационных колебаний (рис. 3,б). С другой стороны величина

$$\partial \mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}} / \partial r_0 = -\frac{1}{r_0} \left( \frac{4Z_1 Z_2}{r_0^2} \cos \vartheta_0 - \frac{Z_2^2}{4r_0 \cos \vartheta_0} \right), \quad (39)$$

оставаясь для малых  $\vartheta_0$  отрицательной, убывает по модулю с ростом  $\vartheta_0$ , т.е. кривая  $\mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}}$  становится более полой. Это и приводит к сжатию энергетического распределения при валентных колебаниях.

Теперь рассмотрим сдвиги максимумов функций распределения (35) и (36). Для нашего случая ( $l = 2$ ,  $Z_1 = Z_2 = 0$ ) при  $\bar{E} = E_{\text{min}}$  легко показать, что

$$\Delta E_l^{\text{min}} / \Delta E_{\bar{\vartheta}}^{\text{min}} \simeq -2\beta^2 / \alpha^2, \quad (40)$$

Отношение частот и сдвигов максимумов энергетических распределений для валентных и конфигурационных колебаний

Молекула	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>
$\omega_{\vartheta}/\omega_l$	0.56	0.43	0.45	0.45	0.28	0.51
					0.49	0.25
$-\Delta E_l/\Delta E_{\vartheta}$	1.11	0.86	0.89	0.90	0.57	1.03
					0.98	0.51

Примечание. Для NH<sub>3</sub> и PCl<sub>3</sub> верхние значения соответствуют симметричным, а нижние — асимметричным модам колебаний.

причем  $\Delta E_l^{\min} < 0$ ,  $\Delta E_{\vartheta}^{\min} > 0$ . В рамках осцилляторной модели [13]

$$\alpha^2 = M\omega_l/\hbar, \quad \beta^2 = M\omega_{\vartheta}/\hbar, \quad (41)$$

где  $M$  — масса иона 2,  $\omega_{l,\vartheta}$  — частоты валентных и конфигурационных колебаний, и, следовательно,

$$\Delta E_l^{\min}/\Delta E_{\vartheta}^{\min} \simeq -2\omega_{\vartheta}/\omega_l.$$

Для свободных молекул отношение частот  $\omega_{\vartheta}/\omega_l$  и сдвигов приведены в таблице (частоты взяты из [22]). Из таблицы следует, что в комбинационном колебании сдвиги практически взаимокompенсируются. Так как при переходе в раствор [21] и при адсорбции [23] относительное изменение частот ( $\omega(\text{раст., адс.}) - \omega(\text{газ})$ )/ $\omega(\text{газ})$  составляет, как правило, не более 15%, то вывод о взаимокompенсации сдвигов представляется вполне оправданным.

Оценки показывают, что по порядку величины  $|\Delta E_l^{\min}|$  и  $\Delta E_{\vartheta}^{\min}$  равны  $10^{-4} \div 10^{-3}$ , тогда как для  $\vartheta_0 = 20^\circ$  величина  $E_{\min} \simeq 2.9 \cdot 10^{-2}$ . Таким образом, учет колебаний практически не изменяет оценки нижнего края энергетического распределения десорбированных ионов. Отметим, что в соответствии с выражениями (35) и (36), сдвиги  $|\Delta E_l|$  и  $\Delta E_{\vartheta}$  растут с ростом  $\bar{E}$ .

Итак, мы рассмотрели энергетический и угловой спектры ЭСД-ионов и показали, что их форма определяется, в основном, статистикой распада двухдырочного состояния, возникающего на фрагменте под действием электронного пучка. Учет процессов ренейтрализации и колебаний ионов адсорбционного комплекса не меняет сколько-нибудь существенно характер распределений. Отметим, что как энергетический, так и угловой спектры имеют ярко выраженный асимметричный характер. Следовательно, именно среди систем, проявляющих на эксперименте подобные черты, и следует искать объекты, соответствующие рассматриваемой модели. Если обратиться к обзору [1], где собрано большое число экспериментальных данных по угловым распределениям ЭСД-ионов, можно найти ряд таких объектов. Это, например, десорбция ионов O<sup>+</sup> с CO/Ni(100) при промежуточных покрытиях и особенно десорбция O<sup>+</sup> с NO/Pt(112), где реализуются так называемые эллиптические узоры. В дальнейшем мы предполагаем проанализировать соответствующие экспериментальные данные в рамках предложенной здесь модели.

Автор признателен В.Н. Агееву, Н.Д. Потехиной и А.В. Лакрисенко за обсуждение результатов работы.

Система уравнений, описывающая движение иона в поле дипольных сил и сил изображения, т.е., по терминологии работы [2], на первом этапе движения, имеет вид [2]

$$\begin{aligned} \ddot{r} - r\dot{\vartheta}^2 &= 4Z_1Z_2 \cos \vartheta / r^3 - Z_2^2 / 4r^2 \cos \vartheta, \\ r\ddot{\vartheta} + 2\dot{r}\dot{\vartheta} &= 2Z_1Z_2 \sin \vartheta / r^3 + Z_2^2 \operatorname{tg} \vartheta / 4r^2 \cos \vartheta, \end{aligned} \quad (\text{П.1})$$

с начальными условиями  $r(0) = r_0$ ,  $\vartheta(0) = \vartheta_0$ ,  $\dot{r}(0) = \dot{\vartheta}(0) = 0$ . В нулевом приближении по  $\vartheta$  из выражения (П.1.2) работы [2] в пределе  $t \rightarrow \infty$ ,  $r \rightarrow \infty$  найдем

$$r = \bar{v}t \left( 1 + \frac{Z_2^2}{4\bar{v}^3 t} \ln t \right), \quad (\text{П.2})$$

где  $\bar{v} = 4Z_1Z_2/r_0^2 - Z_2^2/2r_0$ . С учетом (П.2) в первом порядке по  $\vartheta$  из второго уравнения (П.1) получим

$$\vartheta = \vartheta_\infty - \frac{B}{t} + \frac{3}{4} B \frac{Z_2^2}{\bar{v}^3 t^2} \ln t, \quad (\text{П.3})$$

где  $\vartheta$  и  $B$  — константы.

Учитывая, что  $v_x = \dot{r} \sin \vartheta + r\dot{\vartheta} \cos \vartheta$  и  $v_y = \dot{r} \cos \vartheta - r\dot{\vartheta} \sin \vartheta$ , легко получить угол наклона траектории

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{tg}(\vartheta + \eta), \quad (\text{П.4})$$

где  $\eta = \operatorname{arctg}(r d\vartheta / dr)$ . В пределе  $t \rightarrow \infty$

$$\frac{dx}{dy} = \vartheta_\infty - \frac{B}{2} \frac{Z_2^2}{\bar{v}^3 t^2} \ln t. \quad (\text{П.5})$$

Кинетическая энергия иона, движущегося в нерелаксировавшем поле фрагмента  $E_1 = (\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2)/2$  в пределе  $t \rightarrow \infty$  определяется выражением

$$E_1 \simeq \frac{1}{2} \dot{r}^2 = \frac{1}{2} \bar{v}^2 \left( 1 + \frac{Z_2^2}{2\bar{v}^3 t} \right). \quad (\text{П.6})$$

Такова асимптотика первого этапа движения.

Рассмотрим теперь, как изменяется кинетическая энергия ионов, когда время релаксации заряда фрагмента  $t^* \rightarrow \infty$ . Пусть мы имеем два момента времени релаксации  $t_1^*$  и  $t_2^*$ , причем  $t_2^* > t_1^*$ . Исходя из закона сохранения энергии легко записать выражения для скоростей движения иона к моментам релаксации (см. [2])

$$v_i^2 = \bar{v}^2 + \frac{Z_2^2}{2r_1 \cos \vartheta_i} - \frac{4Z_1Z_2}{r_i^2} \cos \vartheta_i, \quad i = 1, 2. \quad (\text{П.7})$$

Скорости, с которыми приходят ионы на бесконечно удаленный экран, т.е. конечные скорости второго этапа движения есть [2]

$$\bar{v}_i^2 = v_i^2 - \frac{Z_2^2}{2r_i \cos \vartheta_i} = \bar{v}^2 - \frac{4Z_1 Z_2}{r_i^2} \cos \vartheta_i, \quad i = 1, 2. \quad (\text{П.8})$$

Здесь, как и в работе [2], предполагали, что после релаксации зарядом фрагмента можно пренебречь. Изменение кинетической энергии  $\Delta E = (\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2)/2$  с учетом асимптотики первого этапа движения есть

$$\Delta E = \frac{2Z_1 Z_2 \cos \vartheta_\infty}{\bar{v}^2} \frac{t_2^{*2} - t_1^{*2}}{(t_1^* t_2^*)^2}. \quad (\text{П.9})$$

Тогда, считая, что  $t_2^* - t_1^* \ll t_1^*$ ,  $t^* = (t_1^* + t_2^*)/2$ , имеем

$$dE/dt^* = 4Z_1 Z_2 \cos \vartheta_\infty / \bar{v}^2 t^{*3}. \quad (\text{П.10})$$

Отсюда получаем

$$E_{\max} - E = \frac{Z_1 Z_2 \cos \vartheta_\infty}{E_{\max} t^{*2}}. \quad (\text{П.11})$$

Так как функция распределения десорбированных ионов по энергиям  $\exp(-t^*/\tau)$ , то из (П.11) следует, что

$$f \sim \exp\left(-\frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 \cos \vartheta_\infty}{E_{\max}(E_{\max} - E)}}\right). \quad (\text{П.12})$$

### Список литературы

- [1] Ramsier R.D., Yates J.T. Surf. Sci. Rep. **12**, 6-8, 244 (1991).
- [2] Давыдов С.Ю. ФТТ **35**, 9, 2525 (1993).
- [3] Агеев В.Н., Якшинский Б.В. ФТТ **27**, 1, 99 (1985).
- [4] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. УФН **158**, 3, 389 (1989).
- [5] Menzel D., Gomer R. J. Chem. Phys. **41**, 11, 3311 (1964).
- [6] Redhead P.A. Can. J. Phys. **42**, 5, 886 (1964).
- [7] Krotek M.L., Feibelman P.J. Phys. Rev. Lett. **49**, 12, 6534 (1978).
- [8] Antoniewicz P.R. Phys. Rev. **21**, 9, 3811 (1980).
- [9] Clinton W.L. Surf. Sci. **112**, 3, 1791 (1981).
- [10] Mišković Z., Vukanić J., Madey T.E. Surf. Sci. **141**, 1, 285 (1984).
- [11] Mišković Z., Vukanić J., Madey T.E. Surf. Sci. **169**, 2/3, 405 (1986).
- [12] Мессиг Г., Бархоп Е. Электронные и ионные столкновения. М., (1958), 604 с.
- [13] Nishijima M., Propst F.M. Phys. Rev. **2**, 7, 2368 (1970).
- [14] Feibelman P.J. Surf. Sci. **102**, 2/3, L51-L53 (1991).
- [15] Hagstrum H.D. Phys. Rev. **96**, 2, 336 (1954).
- [16] Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М. (1977), 341 с.
- [17] Hübner W., Brenig W., Kasai H. Surf. Sci. **226**, 3, 286 (1990).
- [18] Brako R., Newns D.M. Rep. Prog. Phys. **52**, 3, 655 (1989).
- [19] Nourtier A. J. Phys. France **50**, 2, 311 (1989).
- [20] Давыдов С.Ю. ФТТ **33**, 9, 2594 (1991).
- [21] Бахшиев И.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л. (1987), 216 с.
- [22] Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л. (1974), 200 с.
- [23] Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П. УФН **158**, 3, 421 (1989).