

Результаты численного расчета демонстрируют хорошее согласие с экспериментами [6, 9], проведенными при тех же условиях, хотя имеется некоторое смещение теоретической кривой, рис. 2, относительно экспериментальных данных [6]. Расчетные резонансные кривые (рис. 1, 2) имеют четко выраженную дублетную структуру, обусловленную, как указано выше,

тонкой структурой первого возбужденного состояния. Наличие третьего пика на экспериментальных кривых [6, 9] требует дополнительного изучения. Возможно, его появление связано с влиянием кильватерного потенциала, возникающего в результате действия электрического поля иона на электроны кристалла. Этот вопрос будет исследован в дальнейшем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okorokov V.V., Tolchenkov D.L., Tolchenkov I.S. et al. The Coherent Excitation of Atoms Moving Through a Crystal Experimental Results // *Physical Letters A*. – 1973. – V. 43. – № 6. – P. 485–490.
2. Shindo S., Ohtsuki Y.H. Theory of the Okorokov Effect // *Physical Review B*. – 1976. – V. 14. – № 9. – P. 3929–3932.
3. Оцуки Ё.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. – М.: Мир, 1985. – 280 с.
4. Okorokov V.V. Comments on the Coherent Excitation: Some Problems // 8-th Japan-Russia Intern. Symp. on Interaction of Fast Charged Particles with Solids, Kyoto, Japan, 24–30 November 2002. – Kyoto: Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, 2003. – P. 207–211.
5. Кривошеев О.Е., Пивоваров Ю.Л. Резонансное когерентное возбуждение быстрых ионов  $\text{Ne}^{+9}$  в кристалле – компьютерный эксперимент // *Письма в ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 56. – Вып. 5. – С. 246–250.
6. Azuma T., Ito T., Takabayashi Y. et al. Resonant Coherent Excitation of Hydrogen-Like Ar Ions to the  $n=3$  States // *Physica Scripta*. – 2001. – V. 92. – P. 61–65.
7. Pivovarov Yu.L. Coherent Excitation of Hydrogen-Like Relativistic Heavy Ions in a Crystal: Structure of Electronic Levels and Resonance Width // *Nuclear Instruments Methods B*. – 1998. – № 145. – P. 96–101.
8. Ohtsuki Y.H., Yamashita Y. Peak Profiles of the Okorokov Effects for Heavy Ions in a Crystal // *Physical Review B*. – 1980. – V. 22. – № 3. – P. 1183–1189.
9. Azuma T., Ito T., Komaki K. et al. Impact Parameter Dependent Resonant Coherent Excitation of Relativistic Heavy Ions Planar Channeled in Crystals // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 83. – № 3. – P. 528–531.

Поступила 15.12.2006 г.

УДК 535.218

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ АДсорбЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ТВЕРДОМУ Телу ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Ю.И. Тюрин, В.Д. Хоружий, С.Х. Шигалугов\*, Ю.А. Сивов, Т.В. Смекалина

Томский политехнический университет

\*Норильский индустриальный институт

E-mail: tyurin@fnsm.tpu.edu.ru

*Рассмотрены элементарные механизмы возбуждения электронной (ионной) подсистемы твердых тел атомными частицами тепловой энергии: ионизационный механизм генерации электронно-дырочных пар, адиабатический и неадиабатический переходы, многоквантовый колебательно-электронный переход. Установлены особенности каждого из механизмов в зависимости от условий возбуждения. Получены аналитические закономерности, позволяющие сравнить эффективность генерации электронно-возбужденных состояний при различных механизмах возбуждения.*

#### Введение

Наряду с одноквантовыми механизмами колебательно-фононной, колебательно-электронной и колебательно-колебательной релаксации возбужденных вновь образованных локализованных состояний на поверхности твердого тела, имеют место конкурирующие каналы высокоэнергетического захвата твердым телом в одном элементарном акте значительной части энергии, выделившейся в актах адсорбции, рекомбинации и иных химических превращений на поверхности.

Высокоэнергетическая аккомодация особенно эффективна при передаче энергии на электронные степени свободы кристалла. Генерация электронно-возбужденных состояний в твердых телах атомами и

молекулами наглядно проявляется в явлениях гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) и хемоэмиссии, неравновесной хемопроводимости, вентильной хемоЭДС, хемомагнитоэлектрическом эффекте [1].

Рассмотрим элементарные механизмы возбуждения электронной подсистемы твердых тел атомами частицами тепловой энергии.

#### 1. Ионизационный механизм генерации электронно-дырочных пар

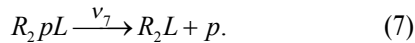
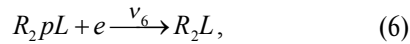
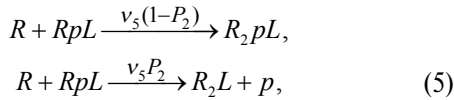
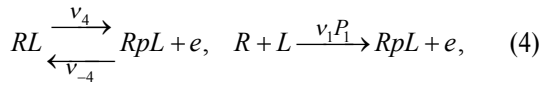
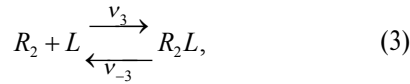
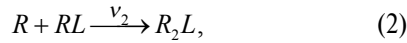
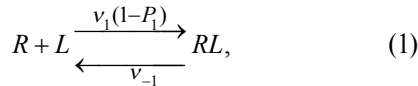
Модель ионизационного механизма генерации неравновесных электронно-дырочных пар неоднократно использовалась для объяснения наблюдавшихся экспериментально особенностей ГХЛ и родственных эффектов [1, 2].

Обнаруженные явления неравновесной адсорб- и рекомбинационной проводимости полупроводников в водородной атмосфере показали, что основные стадии ионизационного механизма – появление свободного электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне могут протекать неравновесно, за счет энергии, выделяющейся в актах адсорбции и рекомбинации.

Эффективность генерации неравновесных носителей

Оценим эффективность хемовозбуждения полупроводника  $n$ -типа при адсорбции и рекомбинации на нем атомов, обладающих донорными свойствами (или, что симметрично, полупроводник  $p$ -типа, атомы с акцепторными свойствами), по ионизационному механизму.

На узкозонном полупроводнике  $n$ -типа ионизационный механизм включает следующие адсорбционные и электронные переходы



Здесь  $R$  – газофазный атом;  $R_2$  – молекула;  $L$  – символ решетки;  $e$  – свободный электрон в зоне проводимости ( $C$ -зона);  $p$  – дырка в валентной зоне ( $V$ -зона). Над стрелками указаны вероятности реакций и переходов в единицу времени ( $v_i$ ,  $v_{-i}$ );  $P_1$ ,  $P_2$  – вероятности неравновесной ионизации в актах адсорбции и рекомбинации,  $i$  – номер перехода.

Первые три стадии (1–3) включают реакции адсорбции и гетерогенной рекомбинации атомов в нейтральной форме. Стадии (4, 5, 7) обеспечивают появление неравновесной электронно-дырочной пары. Принципиальная возможность неравновесного протекания стадий (4, 5) с вероятностями  $P_1$ ,  $P_2$  подтверждается явлениями неравновесной адсорб- и рекомбинационной проводимости [3, 4].

Введем обозначения для поверхностных ( $t$ ) и объемных ( $x$ ,  $t$ ) концентраций в момент времени  $t$ :  $N(t) \rightarrow RL$ ,  $N_1(t) \rightarrow L$ ,  $N_2(t) \rightarrow R_2L$ ,  $N_1^+(t) \rightarrow R_pL$ ,  $N_2^+(t) \rightarrow R_2pL$ ,  $n(x, t) \rightarrow e$ .

Относительные вероятности переходов  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  равны произведению сечений соответствующих реакций  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  на плотность  $j$  потока возбуждающих атомов и имеют величину порядка  $10^2 \text{ с}^{-1}$  при  $T=300 \text{ К}$  и  $j=10^{18} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ;  $v_3=\sigma_3 j_1$ , где  $j_1$  – плотность потока молекул

$$P_1 = \frac{\Gamma_{ve}}{\Gamma_{ve} + \Gamma_{vph}}, \quad P_2 = \frac{\Gamma_{vp}}{\Gamma_{vp} + \Gamma_{vph}}.$$

Здесь  $\Gamma_{ve}$ ,  $\Gamma_{vp}$  – скорости релаксации колебательно-возбужденной связи с передачей энергии колебаний локализованным электрону и дырке ( $RL$ ,  $R_pL$ ),  $\Gamma_{vph}$  – скорость многофононной релаксации.

Вероятность  $\eta$  появления неравновесной электронно-дырочной пары в ионизационном механизме на акт ударной рекомбинации, согласно (1–7)

$$\eta = \frac{v_7 N_2^+ + v_5 P_2 N_1^+}{v_2 N_2 + v_5 N_1^+}.$$

В стационарном случае имеем [3]

$$\eta = \left[ 1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_5} \cdot \frac{v_{-4} + \sigma_5 j (1 - P_1)}{v_4 + P_1 (v_{-1} + \sigma_2 j)} \right]^{-1} \times \\ \times \left[ P_2 + (1 - P_2) \left( 1 + \frac{v_{60}}{v_7} n \right)^{-1} \right].$$

Здесь  $v_{60}$  – константа скорости реакции (6).

При отсутствии равновесной ионизации адсорбционных уровней ( $v_4=0$ ,  $v_7=0$ ) выход генерации носителей заряда целиком определяется неравновесными процессами

$$\eta = P_1 P_2 \left( 1 + \frac{v_{-4}}{\sigma_5 j} \right)^{-1}.$$

Выход ГХЛ растет с увеличением уровня возбуждения  $j$ , т. к. увеличивается скорость рекомбинации с неравновесно ионизованными центрами, и этот процесс конкурирует с их нейтрализацией (обратная реакция (4)).

В отсутствие неравновесной ионизации ( $P_1=P_2=0$ ) можно пренебречь конечным временем жизни  $R_2pL$  (мелкий уровень  $R_pL$  над потолком валентной зоны:  $V^* \leq 0,4 \text{ эВ}$ ;  $n(0, t) \geq 10^{12} \dots 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $T=300 \text{ К}$ ,  $j=10^{18} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ).

Если атомы адсорбируются в заряженной форме ( $V^* < 0,2 \dots 0,4 \text{ эВ}$ ), то выход определяется конкуренцией реакций (7) – заброс электрона валентной зоны на уровень  $R_pL$  и (6) – второй канал реакции рекомбинации атомов с участием электронов зоны проводимости.

При мелких уровнях  $R_pL$  ( $V^* \leq 0,2 \dots 0,4 \text{ эВ}$ ), больших концентрациях ловушек электронов ( $n(t, 0) \leq 10^{12} \dots 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) уменьшением выхода за счет реакции (6) можно пренебречь, и выход будет приближаться к максимально возможной величине  $\eta \rightarrow 1$ .

При малой концентрации свободных электронов  $n(t, 0) \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и большой глубине энергетиче-

ского уровня  $R_pL$  ( $V^+ \leq 0,6$  эВ) выполняются неравенства  $N_2^+ \gg N_1^+$ ,  $v_4 < v_5$  и наибольшая величина выхода генерации неравновесных носителей равна  $\eta \approx 10^{-3} \dots 10^{-6}$ .

Достаточным условием получения высокого выхода генерации служит малая глубина адсорбционных уровней  $RL$ :  $V^- \leq 0,2 \dots 0,4$  эВ и  $R_pL$ :  $V^+ \leq 0,1 \dots 0,2$  эВ. «Мелкие» уровни  $RL$  и  $R_pL$  обеспечивают преимущественную адсорбцию атомов в заряженной форме и «выключают» реакцию нейтрализации. Подходящие по глубине уровни  $V^-$  атомы водорода образуют при адсорбции на узкозонных полупроводниках:  $CdS$  ( $V^- \leq 0,1$  эВ),  $ZnO$  ( $V^- \leq 0,13$  эВ),  $ZnS$  ( $V^- \leq 0,1 \dots 1,0$  эВ). Увеличению выхода способствует неравновесная ионизация адсорбционных и взаимодействующих с ними уровней ( $P_1 \neq 0$ ,  $P_2 \neq 0$ ).

Зависимость  $\eta(j, T)$  выхода ГХЛ от плотности потока атомов и температуры образца представляет немонокотонную функцию  $j$  (максимум) и  $T$  (минимум).

При низких температурах образца ( $v_4 < P_1 v_2$ ) и наличии неравновесной ионизации ( $P_1 \neq 0$ ,  $P_2 \neq 0$ ) выход ГХЛ растет с увеличением  $j$ , стремясь к насыщению при  $j \geq v_{-4}/\sigma_2$

$$\eta = P_1 P_2 \left[ 1 + \frac{v_{-40} n(0, T, j)}{\sigma_2 j} \right]^{-1}.$$

Растущие зависимости  $\eta(j)$  с насыщением наблюдались на образцах  $ZnS-Tm$ , возбуждаемых атомами Н при  $T \leq 330$  К, где уровень адсорбата достаточно глубок для термической ионизации при низких температурах (рис. 1).

В интервале «высоких» температур, когда начинают преобладать процессы равновесной термической ионизации адсорбционных уровней ( $v_4 \gg P_1(v_{-1} + v_2)$ ), имеем

$$\eta = \left[ 1 + \frac{\sigma_2(1-P_1)j}{v_{40}} \cdot \exp\left(-\frac{V^-}{kT}\right) \right]^{-1} \times \left\{ P_2 + (1-P_2) \left[ 1 + \frac{v_{60}}{v_7} n_0 \exp\left(\frac{V^+}{kT}\right) \right]^{-1} \right\}.$$

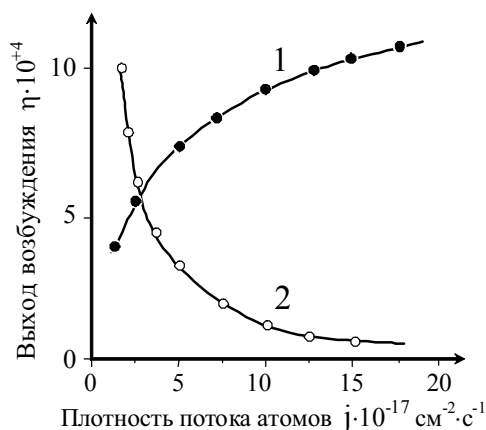


Рис. 1. Зависимость выхода хемозлектронного возбуждения люминофора  $ZnS-Tm$  от плотности потока атомов водорода при: 1) 313; 2) 288 К

Как видно из рис. 1, при увеличении плотности потока атомов при высоких температурах выход ГХЛ растет, а при низких — падает. Падающая зависимость выхода ГХЛ от плотности потока атомов  $\eta \sim j^{-1}$  является наиболее характерным признаком ионизационного механизма возбуждения при термически равновесной ионизации уровней  $RL$  (рис. 1). В механизмах прямого возбуждения выход генерации неравновесных электронно-дырочных пар не зависит от плотности потока атомов и, в ряде случаев, от температуры образца (механизм адиабатического и многоквантового колебательно-электронного перехода).

## 2. Неадиабатический переход

Локализация энергии во вновь образованной связи приводит к неадиабатическим переходам между «пересекающимися» термами в условиях заметного смещения ядер из положения равновесия (рис. 2). В случае термического равновесия данная область «пересечения» термов является практически недостижимой. Переходы, аналогичные неадиабатическим, стимулированным протеканием химической реакции (обратные безызлучательные переходы), могут наблюдаться лишь в особых условиях, например, при интенсивной лазерной накачке колебательных уровней в химических связях ИК-лазером [5]. На высших колебательных уровнях, где движение ядер квазиклассично, матричный элемент оператора неадиабатической связи термов  $m$  и  $n$  имеет вид

$$D_{mn} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \langle V_m | \frac{\partial}{\partial R_i} E_0(R_i, r) | V_n \rangle \frac{\nabla_{R_i}}{E_m(R) - E_n(R)} \cdot$$

Здесь  $E_0(R_i, r)$  и  $E_{m,n}(R)$  — соответственно потенциальная и собственная энергии валентных электронов,  $M_i$  — масса  $i$ -го осциллятора.

Частота переходов при квазиклассическом движении ядер может быть выражена через  $P_{Л-3}$  — вероятность Ландау-Зинеровского перехода между термами при однократном прохождении области неадиабатичности [1]

$$\omega = \frac{\Gamma \hbar / \pi}{(U_{V_m} - U_{V_n})^2 + \Gamma^2 \hbar^2 / 4} \cdot \frac{\omega_{V_m} \omega_{V_n}}{2p} P_{Л-3},$$

$$P_{Л-3} = (2\pi D_{mn} / \hbar) \omega_{V_m}^{-1} \omega_{V_n}^{-1} = \frac{2\pi |V_{mn}|^2}{F_{mn} \hbar \vartheta}.$$

Здесь  $\omega_{V_m}$ ,  $\omega_{V_n}$  — циклические частоты колебаний ядер;  $F_{mn}$  — относительный наклон термов в области их пересечения;  $\vartheta$  — скорость прохождения изображающей точки ядер области «пересечения» термов;  $V_{mn} = \langle m | \frac{\partial E_0}{\partial R} \Delta R | n \rangle$ . Матричный элемент  $V_{mn}$  отличен от нуля при условии  $E_{lg} \in G_m \times G_n$ , где  $E_{lg}$  — единичное полносимметричное представление группы симметрии  $G$  поверхностного хемосорбционного комплекса. Указанное условие выполняется для термов одинаковой симметрии. Если симметрия термов различна, то

$V_{mn}=0$ , и пересечение термов становится возможным. Однако с учетом более слабых взаимодействий, например, спин-орбитального или нечетной части потенциала взаимодействия, пересечение будет отсутствовать из-за снятия вырождения. Матричный элемент  $V_{mn}$  позволяет определить типы колебаний, активных в неадиабатических переходах. Матричный элемент  $\langle m | \nabla_{R_i} E_0 | n \rangle$  отличен от нуля при условии  $E_{lg} \in G_m \times G_n \times G_{R_i}$ . Если электронные состояния имеют одну четность, то  $E_{lg} \in G_m \times G_n$ , и только полносимметричные смещения частиц активны в неадиабатических переходах. Для электронных состояний  $|m\rangle$ ,  $|n\rangle$  разной четности смещения с нечетной симметрией приводят к неадиабатическим переходам.

Поскольку при хемовозбуждении неадиабатические переходы осуществляются при сильном смещении ядер из положения равновесия, становится существенной зависимость электронных волновых функций от ядерных координат — «некондоновость» перехода. Зависимость матричного элемента оператора неадиабатичности  $D_{mn}$  от  $R_i$  имеет резонансный характер [6]. Это может увеличить скорость неадиабатического перехода на высоких колебательных уровнях на 2–3 порядка. Вероятность перехода на акт химического превращения равна [1]

$$\eta = \frac{P_n \omega}{\omega + \Gamma_{VV}}, \quad P_n = \frac{g_n}{g} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right),$$

$$g = \sum_{i=0}^K g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Здесь  $P_n$  — вероятность захода в электронное состояние  $|n\rangle$ , неадиабатически взаимодействующее с электронно-возбужденным термом  $|m\rangle$ ;  $g_i$  — фактор вырождения  $i$ -го электронного уровня;  $E_i$  — энергия активации захода на  $i$ -й терм.

Если потенциальная кривая, через которую возможен переход в возбужденное состояние, единственна, то  $P_n=1$ . При величине неадиабатического взаимодействия  $|D_{mn}|=10^{-3} \dots 10^{-4}$  эВ, скорости колебательной релаксации  $\Gamma_{VV}=10^{10} \dots 10^{11}$  с<sup>-1</sup>, факторе «некондоновости»  $10^2 \dots 10^3$  и высоких локальных частотах  $\omega_{V_m V_n}=10^{14}$  с<sup>-1</sup> имеем  $\eta=10^{-1} \dots 10^{-3}$ .

### 3. Многоквантовый колебательно-электронный переход

При адсорбции и рекомбинации легких атомов (H, D), адсорбции молекул (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, HD, CO) на поверхности возможно образование долгоживущих колебательно-возбужденных состояний [7]. Скорости перехода внутримолекулярного колебания в колебания молекулы как целого ( $\Gamma_{VV}=10^7 \dots 10^9$  с<sup>-1</sup>) или диссипации энергии в адсорбционный слой ( $\Gamma_{VV}=10^{10} \dots 10^{11}$  с<sup>-1</sup>) значительно меньше частот колебания легких атомов и внутримолекулярных колебаний  $\omega_0=10^{13} \dots 10^{14}$  с<sup>-1</sup>. Атомы способны совершить до релаксации несколько сот колебаний. Во вновь образованной возбужденной связи значительно возрастают ангармонизм колебаний и дипольный момент (ионность) связи [8]. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны и ионы способны перейти в возбужденное и несвязанное (слабосвязанное) состояние с поверхностью за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений. Такой переход возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного или квадрупольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний.

Ангармонизм колебаний заметно возрастает на высоковозбужденных колебательных уровнях, которые оказываются естественно заселенными в случае образования новых связей на поверхности в экзотермических актах физико-химических превращений. Механизм многоквантового колебательно-электронного и колебательно-колебательного переходов свободен от ограничений, налагаемых ионизационным, адиабатическим и неадиабатическим механизмами возбуждения на взаимное расположение и взаимодействие коррелирующих термов основного и возбужденного состояний. В рамках механизма многоквантового колебательно-электронного перехода находят объяснение результаты опытов А. Корредо с сотрудниками [9] по изучению свечения фосфоров, активированных ионами Eu<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>, в пламенах, в кислороде, в водороде. В спектрах люминесценции данных фосфоров наблюдались лишь те линии, для возбуждения которых бы-

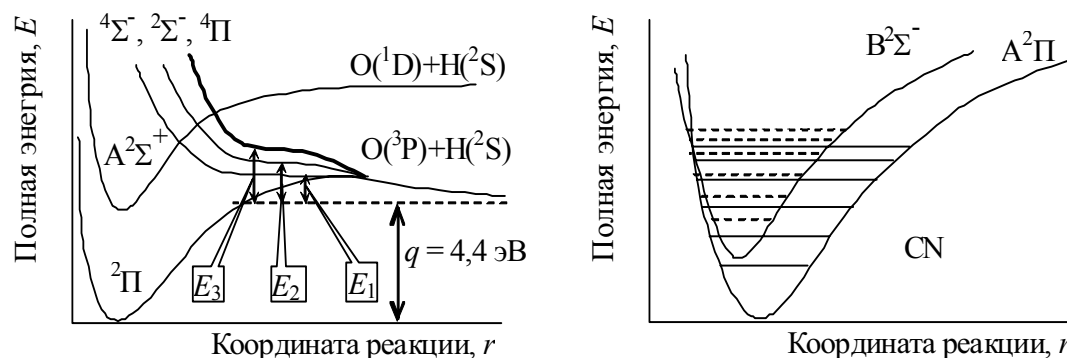


Рис. 2. Неадиабатические переходы в связях типа О-Н и CN.  $E_{1,2,3}$  — энергии активации захода на термы  $^4\Sigma^-$ ,  $^2\Sigma^-$ ,  $^4\Pi$  связи ОН

ло достаточно энергии связи  $q(r-r)$  в свободной молекуле  $R_2$ , несмотря на совершенно различную электронную структуру реагентов. Наиболее эффективными в возбуждении по многоквантовому колебательному механизму являются атомы и поляризованные молекулы водорода, обладающие малыми массами и большими энергиями колебательных квантов, а также образующиеся на поверхности соединения с заметным ангармонизмом колебаний и поляризацией (О–Н, С–О, С–Н, Ge–Н и т. п.).

Рассмотрим процессы внутрицентрового электронного возбуждения и возбуждения зона-зона по механизму многоквантового колебательно-электронного перехода (рис. 3).

Внутрицентровое возбуждение

Релаксация диполя или квадруполь, колебательно-возбужденного в акте захвата атомной частицы поверхностью, может сопровождаться одновременным электронным переходом в центре свечения. Обратный электронный переход приводит к люминесцентному излучению.

В качестве потенциала взаимодействия атома с поверхностью выберем потенциал Морзе

$$V(r) = -q + q[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2,$$

где  $q$  – глубина потенциала;  $\alpha$  – параметр;  $r_0$  – равновесное положение. Колебательные уровни будем нумеровать индексом  $v$ . Им соответствуют энергии

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar\omega_0}{2s+1}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2;$$

$$\omega_0 = \alpha\left(\frac{2q}{M}\right)^{1/2}; \quad 2s+1 = \frac{4q}{\hbar\omega_0}.$$

Здесь  $M$  – приведенная масса осциллятора.

Оператор взаимодействия электрического поля диполя  $\mathbf{E}$  с электроном центра свечения в статической области диполя ( $r \ll \lambda$ ) имеет вид [3]

$$\hat{L} = -\frac{ie}{m_e\omega}(\mathbf{E}, \mathbf{p}) =$$

$$= -\frac{ie(\varepsilon+2)}{3m_e\omega\varepsilon R^3}\left[\frac{3(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{r})(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}})}{R^2} - (\boldsymbol{\mu}, \hat{\mathbf{p}})\right].$$

Здесь  $e$ ,  $m_e$  – заряд и масса электрона;  $\omega$  – циклическая частота перехода;  $R$  – расстояние пере-

носа энергии;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость на частоте перехода;  $\boldsymbol{\mu}$  – дипольный момент возбужденной связи;  $\hat{\mathbf{p}}$  – оператор импульса электрона.

Волновые функции начального  $|I\rangle$  и конечного  $|II\rangle$  состояний системы: колебательно-возбужденный адсорбционный комплекс (донор энергии) – центр свечения (акцептор энергии) имеют вид

$$|I\rangle = |v_1, n'_\chi; i, m_\chi\rangle;$$

$$|II\rangle = |v_2, n_\chi; f, m'_\chi\rangle,$$

где  $v_1, v_2, i, f$  – колебательные и электронные числа заполнения начального и конечного состояний;  $n_\chi, n'_\chi, m_\chi, m'_\chi$  – фоновые числа заполнений колебательных и электронных уровней.

При учете ангармонизма колебаний многоквантовый колебательный переход возможен уже в первом порядке разложения дипольного момента  $\boldsymbol{\mu}$  по межъядерным координатам диполя  $\mathbf{r}$

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) + \exp[ik(\mathbf{r} + \mathbf{r}_e) - i\omega t - \frac{\Gamma}{2}t] \times$$

$$\times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \nabla_r)\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0).$$

Здесь  $\mathbf{r}_e$  – электронная координата; ( $\Gamma < \omega$ ).

В первом порядке теории возмущений вероятность перехода в единицу времени [1]

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left[ \frac{e\theta(\varepsilon+2)}{6m_e\varepsilon R^3} \right]^2 \int dE \sum_{\varepsilon_f > \varepsilon_{fi}} |\langle v_2 | (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \nabla_r) \times$$

$$\times \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) | v_1 \rangle|^2 \times$$

$$\times \frac{\Gamma\hbar}{2\pi} \prod_\chi |\langle n_\chi | n'_\chi \rangle|^2$$

$$\times \sum_{(n_\chi, n'_\chi)} \omega(n'_\chi) \frac{\prod_\chi |\langle n_\chi | n'_\chi \rangle|^2}{(E - E_v)^2 + \Gamma^2\hbar^2/4} \times$$

$$\times \sum_f \omega_{fi}^{-2} |\langle f | e^{ikr_e} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \times$$

$$\times \sum_{(m_\chi, m'_\chi)} \omega(m_\chi) \prod_\chi |\langle m'_\chi | m_\chi \rangle|^2 \delta(E - E_{fi});$$

$$\theta = 3 \cos(\boldsymbol{\mu}_{V_1V_2}, \mathbf{r}) \cos(\mathbf{p}_{if}, \mathbf{r}) - \cos(\boldsymbol{\mu}_{V_1V_2}, \mathbf{p}_{if}),$$

$$\bar{\theta}^2 = \frac{2}{3};$$

$$E_v = \varepsilon_v + \sum_\chi \hbar\omega_\omega(n'_\chi - n_\chi);$$

$$E_{fi} = \varepsilon_{fi} + \sum_\chi \hbar\omega_\omega(m_\chi - m'_\chi).$$

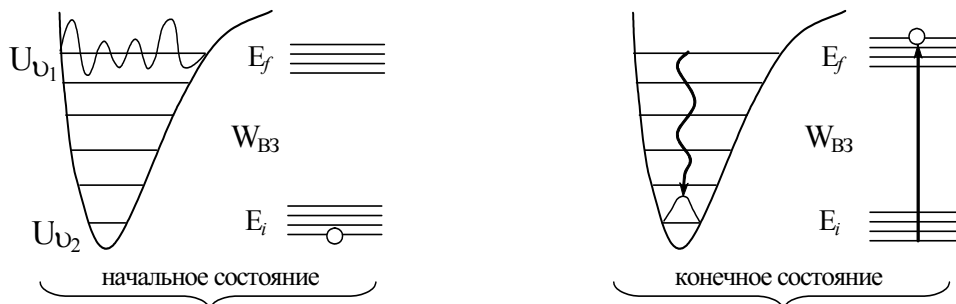


Рис. 3. Модель механизма многоквантового колебательно-электронного перехода

Здесь  $\mu_{V_i}, \mathbf{p}_{ij}$  – матричные элементы операторов  $\hat{\mu}, \mathbf{p}$ ;  $\mathbf{k}$  – волновой вектор электрического поля диполя;  $\chi$  – нормальные координаты;  $\omega(n'_\chi), \omega(m_\chi)$  – функции распределения Гиббса для фононов;  $\varepsilon_V = E_{V_i} - E_{V_j}$ ;  $E_{\bar{j}} = E_j - E_i$  – энергии чисто колебательно-го и чисто электронного переходов.

Матричный элемент оператора импульса  $\hat{\mathbf{p}}$  связан с силой  $f_{ij}$  осциллятора на частоте перехода  $\omega_{\bar{j}}$  ( $\mathbf{k}r_e \ll 1$ ) электрона соотношением

$$|\langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 = 1,5 f_{ij} m \hbar \omega_{\bar{j}}.$$

Для разрешенного дипольного перехода в центре свечения  $f_{ij}$  – порядка единицы, для дипольного перехода, запрещенного по спине и четности, например, у ионов редкоземельных элементов  $f_{ij} = 10^{-3} \dots 10^{-5}$ .

Используя матричный элемент дипольного момента возбужденной связи с волновыми функциями одноконфигурационного потенциала Морзе, получим скорость многоквантового колебательно-электронного перехода при диполь-дипольном взаимодействии между донором и акцептором энергии

$$K_{dd} = \frac{\sqrt{\pi} \hbar^2 f_{ij}}{2m_e \omega_0 \varepsilon_{\bar{j}}} \left[ \frac{e \bar{\theta} (\varepsilon + 2)}{3 \varepsilon R^3} \hat{\mu}(\mathbf{r}_0) \right]^2 \times \\ \times \Psi \left( \frac{q}{\varepsilon_{\bar{j}}} \right) \exp \left( - \frac{\varepsilon_{\bar{j}}}{\hbar \omega_0} P \right) \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{\bar{j}}).$$

Аналогично рассчитывается скорость перехода при диполь-квадрупольном взаимодействии между возбужденной неполяризованной гомоядерной молекулой, адсорбированной на поверхности, и акцептором энергии. В последнем случае имеем:

$$K_{dq} = \frac{\sqrt{\pi} \hbar^2 f_{\bar{j}}}{2m_e M \omega_0 \varepsilon_{\bar{j}}} \left[ \frac{e \chi}{2 R^4} \hat{\mathbf{D}}(\mathbf{r}_0) \right]^2 \times \\ \times \Psi \left( \frac{q}{\varepsilon_{\bar{j}}} \right) \exp \left( - \frac{\varepsilon_{\bar{j}}}{\hbar \omega_0} P \right) \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{\bar{j}}).$$

Отношение скоростей переноса

$$\frac{K_{dd}}{K_{dq}} = \left[ \frac{\dot{\mu}(r_0) R \theta}{\dot{D}(r_0) \chi} \right]^2 \approx \left( \frac{R}{a} \right)^2,$$

где  $a$  – молекулярные размеры возбужденного комплекса.

На больших расстояниях ( $R \gg a$ ) будет преобладать диполь-дипольный механизм переноса энергии. При малых  $R$  ( $R \leq a$ ) вклады обоих механизмов могут быть сравнимы, или даже будет преобладать диполь-квадрупольный механизм.

Для разрешенного дипольного перехода в центре свечения, вызванного релаксацией поляризованной поверхностью водородной связи ( $H^{\delta} - H^{\delta} - L$ ), имеем следующие оценки значений величин, определяющих скорость многоквантового колебательно-электронного перехода:  $f_{ij} = 1$ ,  $\hbar \omega_0 = 0,45$  эВ,  $\varepsilon_{\bar{j}} = 2,6$  эВ,  $q = 2,6$  эВ,  $\dot{\mu}(r_0) = 1(D/\text{\AA})$ ,  $\varepsilon = 1$ ,  $R = 3$  \AA. Тогда скорость перехода в единицу времени

$$K_{dd} = 10^{13} \exp \left( - \frac{\varepsilon_{\bar{j}}}{\hbar \omega_0} P \right) \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{\bar{j}}) \leq \\ \leq 10^8 \dots 10^9 \text{ c}^{-1}.$$

Для неполярных молекул  $\text{H}_2$  имеем:  $\dot{D}(r_0) = 2,9$  D/\AA, и при малых  $R$  ( $R \leq 3$  \AA) вклады от диполь-квадрупольного и диполь-дипольного механизмов переноса энергии сравнимы.

Скорость многоквантового колебательно-электронного перехода сравнима со скоростью колебательной релаксации возбужденных молекул  $\text{H}_2$  с передачей энергии в адсорбционный слой ( $\Gamma_{\text{tr}} = 10^{10} \text{ c}^{-1}$ ) и со скоростью многофононной релаксации ( $\Gamma_{\text{ph}} = 10^7 \dots 10^9 \text{ c}^{-1}$ ).

Выражения для  $K$  показывают, что возбуждение центра свечения происходит неравновесно. Возбуждение имеет активационный характер с энергией активации, равной энергии электронного перехода  $\varepsilon_{\bar{j}} = E_j - E_i$ . Стимуляция данного перехода осуществляется не за счет энергии  $kT$  термически равновесных колебаний, а неравновесными колебательными квантами  $\frac{\hbar \omega_0}{P}$  возбужденной связи (эффективная энергия кванта уменьшена из-за ангармонизма колебаний в  $P$  раз). Возбуждение возможно при перекрытии колебательного спектра неравновесно-возбужденной ангармоничной связи в оберточной области со спектром поглощения центра свечения. Скорость перехода тем выше, чем больше энергия колебательного кванта и чем меньше энергия чисто электронного перехода. Скорость перехода возрастает с увеличением поляризации (ионности) связи. Выполнению последнего условия способствует введение в приповерхностный слой атомов примеси, обладающих заметным сродством к электрону и (или) образующих сильно-поляризованные гетероядерные связи.

При изотопическом замещении атомов осциллятора его приведенная масса  $M$  заменится на  $M_1$  ( $M_1 > M$ ). Это уменьшает скорость перехода в  $\alpha$  раз [3],

$$\text{где } \alpha = \left( \frac{M_1}{M} \right)^{3/4} \exp \left\{ \frac{\varepsilon_{\bar{j}}}{\hbar \omega_0} P \left[ \left( \frac{M_1}{M} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\}.$$

При замене в связи (Н-Н) $^v$  атомов Н на D  $\alpha = 4$ , в случае замены в связи (О-Н) $^v$  атома Н на D  $\alpha = 15$ .

Для эффективного возбуждения центров свечения в многоквантовом переходе необходимо отсутствие в энергетическом интервале  $(1 \dots 3) \hbar \omega_0$  около терма основного состояния центра свечения близлежащих электронных уровней. В противном случае в основном будут происходить одно-, трехквантовые переходы с возбуждением электронных уровней в области основного терма (ИК-область) без возбуждения в видимой области спектра.

Выход электронно-возбужденных состояний при многоквантовом механизме

$$\eta = \frac{K_{dd,dq}}{K_{dd,dq} + \Gamma_V} \cdot \frac{q_n}{q} \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right).$$

Скорость  $\Gamma_V$  релаксации определяется не только разменом квантов локальных колебаний на фононы и в адсорбционный слой, но и процессами неравновесной десорбции колебательно-возбужденных молекул.

Механизм многоквантового колебательно-электронного перехода позволяет объяснить результаты исследования люминесценции фосфоров CaO–Bi и CaO–Mn, возбуждаемой атомарным водородом [10, 11] (радикалорекомбинационная люминесценция в водороде – РРЛ<sub>Н</sub>). В спектре РРЛ<sub>Н</sub> фосфора CaO–Bi фиолетовая полоса с  $\lambda_{\max}=402$  нм ( $T=443$  К) соответствует внутрицентровому переходу  $^3T_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$  в ионе  $Bi^{3+}$  в поле кубической симметрии  $O_h$ . В спектрах РРЛ<sub>Н</sub> фосфора CaO–Bi нет дополнительных полос, связанных с понижением симметрии кристаллического поля на поверхности CaO ( $O_h \rightarrow C_{4v}$ ), которое должно приводить к расщеплению терма возбужденного состояния иона  $Bi^{3+}$ :  $^3T_{1u} \rightarrow ^3A_1 + ^3B_1 + ^3B_2$ . Отсутствие дополнительных полос, вероятно, связано с невозможностью выхода ионов  $Bi^{3+}$  на поверхность CaO в зарядовом состоянии  $3+$ . Вместе с тем в зависимости ширины спектра от температуры для центров  $Bi^{3+}$  в приповерхностной области проявляются локальные колебания с энергией  $\hbar\omega_0=0,124$  эВ, превышающей предельную энергию  $\hbar\omega_0=0,072$  эВ фононов CaO.

Высокочастотные поверхностные колебания вероятнее всего связаны с адсорбированными молекулами  $H_2$ . Колебательно-электронное взаимодействие между адсорбированными молекулами водорода и центрами свечения  $Bi^{3+}$  в приповерхностной области обеспечивает возбуждение фосфора CaO–Bi по механизму многоквантового колебательно-электронного перехода. Возбуждение зона-зона в CaO невозможно из энергетических соображений ( $E_g(CaO)=7,7$  эВ  $>$   $q(H-H)=4,48$  эВ). Механизмы адиабатического и неадиабатического переходов в возбуждении РРЛ<sub>Н</sub> фосфора CaO–Bi маловероятны ввиду «бедной» электронной структуры связей, образуемых атомами Н с поверхностью CaO. Квантовый выход РРЛ<sub>Н</sub> CaO–Bi ( $B \sim \eta$ ) не зависит от плотности потока возбуждающих атомов [12], что согласуется с найденным теоретически выражением.

В спектре РРЛ<sub>Н</sub> фосфора CaO–Mn, наряду с основной полосой  $\lambda_{\max}=596$  нм, присутствующей и в спектрах фотолюминесценции, есть две дополнительные ( $\lambda_{\max}=685$  нм,  $\lambda_{\max}=640$  нм) [10]. Появление дополнительных полос в спектре РРЛ<sub>Н</sub> связано с расщеплением электронного терма возбужденного состояния  $^4T_{2g} \rightarrow ^4E + ^4B_2$  в ионе  $Mn^{2+}$  на поверхности фосфора. С повышением температуры все три полосы смещаются в коротковолновую область, что характерно для марганцевых центров с незаполненной  $3d^5$  оболочкой. В основной и второй дополнительных полосах проявляются высокочастотные локальные колебания адсорбированных молекул  $H_2$

с энергией  $\hbar\omega_0=0,09$  эВ, превышающей предельную энергию колебаний решетки CaO. Полоса  $\lambda_{\max}=640$  нм, вероятно, возбуждается при непосредственной адсорбции и рекомбинации атома Н на поверхностном центре  $Mn^{2+}$  по механизму многоквантового колебательного перехода и излучается ионом  $Mn^{2+}$  вместе с еще не успевшей десорбироваться с него молекулой  $H_2$ . Одним из экспериментальных подтверждений реализации многоквантового колебательно-электронного механизма возбуждения зона-зона служит полученная [13] зависимость интенсивности РРЛ<sub>Н</sub> фосфора ZnSCdS–Cu от долевого содержания (C) CdS (ширины запрещенной зоны фосфора –  $E_g$ ), (рис. 4, б и в) ( $C(CdS)=0...0,4$ ,  $E_g(ZnSCdS)=3,60...3,16$  эВ).

Интенсивность РРЛ<sub>Н</sub> определяется сечением возбуждения РРЛ и пропорциональна выходу  $\eta$  генерации неравновесных носителей

$$I = \frac{\eta(1-\alpha)}{1+\tau w} j \sigma_2 N_1.$$

Здесь  $\sigma_2$  – сечение рекомбинации атомов;  $N_1$  – концентрация адсорбированных атомов. Эти величины слабо или вовсе не зависят от  $E_g$ . Множитель  $(1+\tau w)^{-1}$  учитывает концентрационное тушение и перенос энергии, а  $(1-\alpha)$  – температурное тушение.

В этом случае имеем [2, 13]

$$I(C) \sim \frac{1}{E_g} \Psi\left(\frac{q}{E_g}\right) \exp\left(-\frac{E_g}{\hbar\omega_0} P\right),$$

$$E_g = [3,6 - 1,1C(CdS)],$$

где  $E_g$  – в эВ.

Теоретическая кривая  $I(C)$  в пределах погрешности опыта точно проходит через экспериментальные точки (рис. 4, в) ( $\hbar\omega_0=0,3$  эВ,  $q=4,0$  эВ). Рост  $I(C)$  сверхэкспоненциален и существенно определяется множителем  $\frac{1}{E_g} \Psi(q/E_g)$ .

При большом содержании CdS ( $C>0,6$ ) выход и интенсивность РРЛ<sub>Н</sub> будут уменьшаться. Это вызвано ростом концентрационного тушения люминесценции  $(1+\tau w)$  и увеличением скорости  $\Gamma_V$  низкоэнергетической релаксации колебательно-возбужденной связи  $(H-H)_{\text{адс}}^v$ . Увеличение  $(1+\tau w)$  и  $\Gamma_V$  объясняется неустойчивостью CdS в атомарном водороде и металлизацией поверхности сульфида кадмия под действием атомов Н ( $2H+CdS \rightarrow H_2S\uparrow + Cd$ ).

#### 4. Адиабатический переход

Образование на поверхности электронно-возбужденного состояния по адиабатическому пути реакции, если последний существует, наиболее эффективно. Вероятность хемозлектронного возбуждения на акт захвата [3]

$$\eta = \frac{g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{g}, \quad g = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Здесь  $g_i$  – фактор вырождения  $i$ -го терма, получающегося из  $g$ -кратно вырожденной электронной конфигурации при бесконечном разделении реагентов. Примером двухатомной «поверхностной молекулы», способной возбуждаться по адиабатическому пути реакции, является  $(\text{Ge}-\text{H})_s$ , образующаяся при адсорбции атома Н на поверхности Ge. Энергия  $q=3,34$  эВ связи  $(\text{Ge}-\text{H})_s$  для плоскости (111) значительно превышает энергию связи  $(\text{Ge}-\text{Ge})_s$  на поверхности (0,9 эВ [14]). Это позволяет рассматривать  $(\text{Ge}-\text{H})_s$  на поверхности германия как квазимолекулу. В системе Ge–Н (рис. 4) в начальный момент возможен адиабатический заход системы с терма исходного состояния Ge–Н:  $\text{H}(\Sigma^-)+\text{Ge}(\Sigma^-)$  при бесконечном разделении реагентов в электронно-возбужденное состояние  $\text{GeH}:\Sigma^-$ . Вероятность захода [1, 3]

$$\eta = g(\Sigma^-)[g(\Sigma^-) + g(\Sigma^+)]^{-1} = \frac{4}{2+4} = 0,66.$$

Это значение очень близко к экспериментальному  $\eta=0,6\pm 0,2$  (при условии, что существует эффективный канал делокализации возбуждения в кристалл [14]).

Другим примером генерации электронно-возбужденных состояний по адиабатическому пути реакции является рекомбинация атомов кислорода. Экспериментально наблюдалось образование электронно-возбужденных молекул при рекомбинации атомов О на поверхности никеля [15]. В спектрах люминесценции, сопровождающей рекомбинацию, имеются строго запрещенные полосы, соответствующие переходам  $\sigma^1\Sigma_g^+ \rightarrow \sigma^2\Sigma_g^-$  и герцберговские полосы  $A^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  молекул  $\text{O}_2$ . Молекулы  $\text{O}_2$  образуются в возбужденном состоянии при адиабатическом заходе изображающей точки ядер на термы  $B^1\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Sigma_g^+$  в актах гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности никеля. Квазимолекулярное рассмотрение справедливо для молекулярного иона  $\text{O}_2^-$ , адсорбированного на поверхности оксидов и ШГК [16], где он образует изолированное состояние отрицательного иона. При рекомбинации атома О с адсорбированным радикалом  $(\text{O}_2)_s$  вероятен адиабатический заход на термы

возбужденных электронных состояний  $^2\Sigma_u^-, ^2\Pi_u, ^4\Sigma_u^-$  иона  $(\text{O}_2)_s^-$ :  $\text{O}(\Sigma^-)+\text{O}_s(\Sigma^-) \rightarrow (\text{O}_2)_s^- (^2\Sigma_u^-, ^2\Pi_u, ^4\Sigma_u^-)$  (рис. 5). Наиболее интересен заход на терм  $^2\Pi_u$ , идущий с вероятностью

$$\eta = g(^2\Pi_u)[g(^2\Sigma_u^-) + g(^2\Pi_u) + g(^4\Sigma_u^-)]^{-1} = 0,2.$$

Переход с терма  $^2\Pi_u$  на терм основного состояния  $x^2\Pi_g$  разрешен по четности и мультиплетности и может приводить как к собственной люминесценции молекулярных центров свечения в ШГК и оксидах щелочно-земельных металлов, так и к эффективному безызлучательному переносу энергии к центрам свечения, например, ионам  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{CaO}$  с последующей излучательной релаксацией.

Электронно-возбужденные состояния  $N_2(A^1\Sigma_g^+)$  также образуются при рекомбинации атомов N на ряде поверхностей [16] (рис. 5). Последующий излучательный переход  $N_2^e$  из состояния  $B^3\Pi_g$  катализируется присутствием на поверхности небольшого количества кислорода. Свечение наблюдается над поверхностью образца.

При рекомбинации атомов N и О на поверхности никеля образуются электронно-возбужденные молекулы  $\text{NO}(B^3\Pi_1)$  без участия  $a^4\Pi_1$  и  $b^4\Sigma^-$ -состояний молекулы NO [17].

В случае возбуждения твердых тел азотом и кислородом для эффективной электронной аккомодации необходимо подбирать образцы, обладающие достаточно прочной связью с продуктами реакции, чтобы до десорбции успевал произойти безызлучательный перенос энергии центрам свечения твердого тела или возбуждение зона-зона. В то же время связь не должна быть чрезмерно прочной, приводящей к необратимой блокировке поверхности продуктами реакции. В ряде случаев следует предусмотреть в процессе рекомбинации атомов стадию, способствующую удалению продуктов с поверхности образца. Удачной, в этом смысле, является система Н–Ge, где при образовании связей  $\text{H}-\text{Ge} \left( - \text{ и } \text{H} \right) \text{Ge} \left( \text{H} \right)$  эффективно происходит электронное возбуждение и появляются летучие

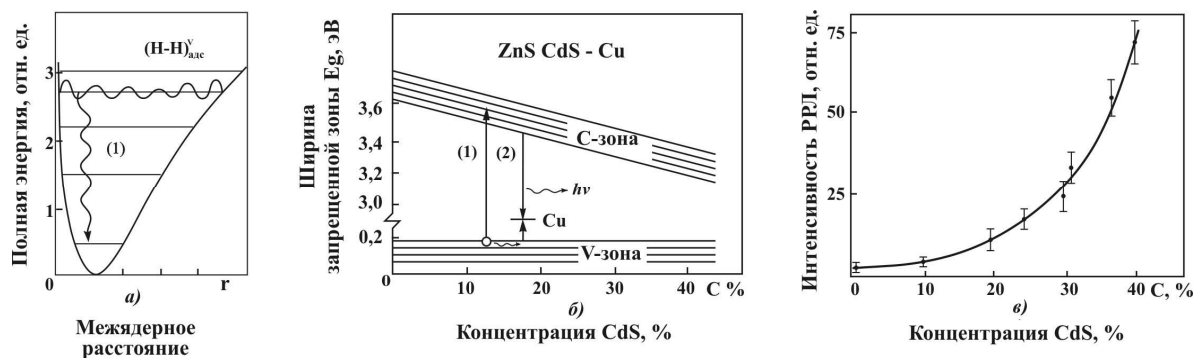


Рис. 4. Модель многоквантового колебательно-электронного механизма возбуждения зона-зона фосфора  $\text{ZnSCdS}-\text{Cu}$ : а) релаксация колебательно-возбужденной молекулы  $\text{H}_{\text{дас}}$  с одновременным электронным возбуждением зона-зона; б) излучательная релаксация; в) зависимость интенсивности РРЛ фосфора  $\text{ZnSCdS}-\text{Cu}$  от процентного содержания  $\text{CdS}$  (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет)

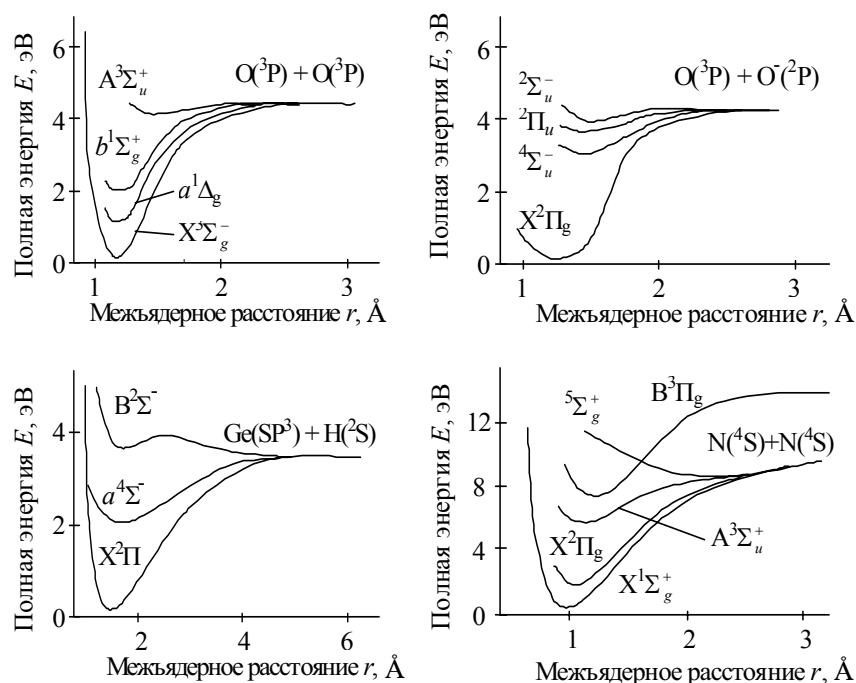


Рис. 5. Примеры химических превращений с адиабатическими механизмами образования электронно-возбужденных состояний

продукты  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Ge}$ ,  $\text{H}_3\text{Ge}$ ,  $\text{H}_4\text{Ge}$ . Идет постоянная очистка поверхности, и реакция рекомбинации протекает стационарно [18].

Адиабатический механизм возбуждения твердых тел – один из наиболее эффективных, с элементарным выходом, приближающимся к единице. Однако для его осуществления требуется благоприятная корреляция электронных термов исходных реагентов с термами возбужденных состояний продуктов реакции и благоприятное расположение электронных уровней последних относительно энергетических зон твердого тела для делокализации возбуждения в кристалл.

### Заключение

Захват атомных частиц тепловой энергии поверхностью твердых тел приводит к возникновению люминесцентного свечения кристаллофосфоров, неравновесной эмиссии электронов и ионов с поверхности, генерации электронно-дырочных пар в полупроводниках. Электронные, эмиссионные, излучательные, безызлучательные процессы локализованы непосредственно на поверхности или в приповерхностной области твердого тела. Выделяющаяся при адсорбции и рекомбинации атомов на поверхности твердых тел энергия передается электронной и ионной подсистемам твердого тела. При ионизационном механизме генерации электронно-дырочных пар с увеличением плотности потока атомов и высоких температурах выход люминесценции растет, а при низких – падает.

В механизмах прямого возбуждения выход генерации неравновесных электронно-дырочных пар не зависит от плотности потока атомов и, в ряде случа-

ев, от температуры образца (механизм неадиабатического, адиабатического и многоквантового колебательно-электронного переходов). Неадиабатический и адиабатический механизмы хемовозбуждения твердых тел в наибольшей степени применимы к реагентам с богатой электронной структурой образующихся связей. При адиабатическом пути реакции, если таковой реализуется, эффективность генерации «высокоэнергетических» электронных возбуждений приближается к единице, так как с ними не конкурируют процессы многофононной и одноквантовой колебательно-электронной релаксации. Однако для делокализации возбуждения в кристалл требуется благоприятная корреляция электронных термов исходных реагентов с термами возбужденных состояний продуктов реакции и благоприятное расположение электронных уровней последних относительно энергетических зон твердого тела.

Наибольшей универсальностью обладает многоквантовый колебательно-электронный механизм возбуждения, в котором энергия колебательно-возбужденных адсорбционных и внутримолекулярных связей может безызлучательно передаваться на электронные степени свободы кристалла. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны и ионы способны перейти в возбужденные и несвязанные (слабосвязанные) состояния за счет преобразования нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений. Такой переход оказывается возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний. Ангармонизм колебаний особенно сильно возрастает на высоковозбужден-

ных колебательных уровнях. В элементарном акте из-за сильного ангармонизма колебаний возможна передача энергии сразу нескольких колебательных квантов электронам центров свечения, валентной зоны, примесных поверхностных состояний, а также ионам поверхности.

Наиболее эффективными в возбуждении по многоквантовому колебательному механизму являются атомы и поляризованные молекулы водорода, обладающие малыми массами и большими энергиями колебательных квантов, а также образующиеся на поверхности соединения с заметным ангармонизмом колебаний и поляризацией (О–Н, С–О, С–Н, Ge–Н и т. п.). Механизм многоквантового колебательно-электронного и колебательно-коле-

бательного перехода свободен от ограничений, налагаемых в ионизационном, в адиабатическом и неадиабатическом механизмах на взаимное расположение и взаимодействие коррелирующих термов основного и возбужденного состояний. При достаточно больших скоростях колебательно-электронной релаксации энергии ( $\Gamma_e = 10^7 \dots 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) механизм многоквантового колебательного перехода позволяет с единой точки зрения описать всю совокупность хемозлектронных эффектов при возбуждении твердых тел легкими атомами, образующими связи с большими локальными частотами, и вести целенаправленный поиск гетерогенных систем с эффективным каналом аккомодации энергии гетерогенных химических реакций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 507 с.
2. Хоружий В.Д., Сивов Ю.А., Горбачев А.Ф., Тюрин Ю.И. Гетерогенная хемилюминесценция ZnS-Mn, возбуждаемая атомами водорода // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1988. – № 2. – С. 115–120.
3. Тюрин Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2001. – 622 с.
4. Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Сивов Ю.А. Механизмы возбуждения люминесценции кристаллофосфоров на основе ZnS атомами тепловой энергии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 8. – С. 37–40.
5. Амбарцумян Р.В., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. Обнаружение обратных безизлучательных переходов при возбуждении многоатомных молекул ИК лазерным излучением // Письма в «Журнал экспериментальной и теоретической физики». – 1978. – Т. 28. – Вып. 11. – С. 696–699.
6. Бикбаев Н.Х., Иванов А.И., Ломакин Г.С., Пономарев О.А. Теория безизлучательных переходов в «некондоновском» приближении // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1978. – Т. 74. – Вып. 6. – С. 2154–2166.
7. Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K. High-efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of the monocrystal ZnS // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 328. – № 1–2. – P. 10–16.
8. Казанский В.Б. Современные возможности и перспективы изучения элементарных стадий каталитических реакций // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1977. – Т. 22. – № 5. – С. 506–513.
9. Corredo A., Tsong I.S. Flame excited luminescence and radical recombination luminescence of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in rare earth oxide phosphors and silicate glasses // Rare Earths Mod. Sci. and Technol. – 1978. – № 4. – P. 573–580.
10. Измайлов Ш.Л., Стыров В.В. Поверхностная люминесценция кристаллофосфора CaO-Mn // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27. – Вып. 3. – С. 435–441.
11. Стыров В.В. Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ – твердое тело и проблема аккомодации энергии в химических реакциях // Известия АН СССР. Сер. Физическая. – 1987. – Т. 51. – № 3. – С. 524–530.
12. Tench A.J., Kibblewhite J.E. Surface Oxygen Species on Isotopically Labelled Oxide Surfaces // J.C.S. Chem. Comm. – 1973. – № 24. – P. 955–956.
13. Стыров В.В., Тюрин Ю.И., Хоружий В.Д., Горбачев А.Ф., Сивов Ю.А. Возбуждение твердых тел атомами водорода // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – № 5. – С. 84–90.
14. Гранкин В.П., Гранкина Н.Д., Стыров В.В. Гетерогенная хемилюминесценция. Механизмы возбуждения. I. Атомный зонд для диагностики адсорбированных атомов // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 8. – С. 1669–1674.
15. Горбачев А.Ф., Стыров В.В., Толмачев В.М., Тюрин Ю.И. Электронная аккомодация при адсорбции атомов водорода на ювенильной поверхности монокристалла сульфида цинка // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1986. – Т. 91. – Вып. 7. – С. 172–189.
16. Weinreb M.P., Manella G.G. Effect of oxygen in the surface – catalyzed excitation of nitrogen // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – № 11. – P. 4973–4977.
17. Caubet Ph., Dearden S.J. The specific production of NO (B <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) from the recombination of NO a nickel surface // Chem. Phys. Lett. – 1984. – V. 108. – № 3. – P. 217–221.
18. Кабанский А.Е. Калориметрические исследования взаимодействия атомов водорода в химических реакциях // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – № 4. – С. 1065–1068.

Поступила 05.11.2007 г.