### московский государственный университет имени М.В. ЛОМОНОСОВА ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

### ГАЙНУЛЛИН ИВАН КАМИЛЕВИЧ

### Трехмерный неадиабатический подход к расчетно-теоретическому описанию электронного обмена ионных пучков с металлическими поверхностями

1.3.5. Физическая электроника

1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва, 2022 г.

Оглавление

литературный обзор по теме 1. Расширенный диссертационного 1.1. Неупругие процессы при взаимодействии ионов с поверхностью ...... 38 1.1.2. 1.1.3. Основные концепции и методы исследования электронного обмена60 1.2. 1.2.1. Классификация процессов электронного обмена, основные понятия и модели60 1.2.2. Некоторые особенности экспериментального исследования 1.2.3. Подходы к расчетно-теоретическому исследованию электронного обмена86 1.3. Направления исследования, основные результаты и актуальные вопросы 113 1.3.1. Общие закономерности электронного обмена с металлами в модели свободных электронов ...... 117 реалистичной электронной структуры металлов 1.3.2. Учет И 1.3.3. Влияние скорости атомной частицы на электронный обмен ...... 126 1.3.4. Электронный обмен с наносистемами ...... 134 1.3.5. Электронный обмен с поверхностями, содержащими дефекты или Выводы по обзору литературы ......145 1.4. 2. Трехмерный неадиабатический подход к решению задачи электронного обмена......148 2.1. Постановка задачи......151 2.2. Физическая модель формирования конечного зарядового состояния Основные физические принципы, лежащие в основе модели 2.2.1. формирования конечного зарядового состояния ...... 154 Учет неоднородного рельефа поверхности ...... 158 2.2.2. 2.2.3. Учет скорости движения атомной частицы......162 2.2.4. Электронный обмен при скользящем рассеянии ионов ...... 165

2.3.	Физическая	методика	трехмерного	моделирования	электронного
обмена	а ионов с поверу	кностью ме	таллов		
2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 2.3.4. положо 2.3.5. 2.4.	Математическа Используемые Построение тр Вычисление ения атомной ча Алгоритм расч Численный м	ая модель псевдопоте ехмерных г заселенное астицы и эф ета конечно астод	енциалы севдопотенци сти атомной офективности з ого зарядового	алов частицы, эн электронного пер- состояния	
2.4.1. 2.4.2. 2.4.3. Шреди 2.4.4. Шреди 2.5.	Численная схел Гибридная чис Численный ме нгера для цили Численный ме нгера Комплекс пр	ма в декарт ленная схен етод решен ндрически- етод реше ограмм: арх	овых координа ма в цилиндрич ия двумерног симметричных ния трехмерн китектура и па	атахческих координат ческих координат о нестационарно к систем ого стационарно раллельная реали	182 ах185 ого уравнения 194 ого уравнения 
2.5.1. 2.5.2. Шреди 2.6.	Архитектура ко Параллельная ј нгера на графич Верификация	омплекса п реализация ческих выч н использу	рограмм программного ислителях чемых физиче	о пакета для реше ских подходов	
методов 207					
2.6.1. функци 2.6.2. электро 2.6.3. 2.6.4. положо	Влияние нача ии Адиабатическо онный обмен Верификация т Вычисление ения уровня ато 217	льного зар ое приближ трехмерных заселенноо омной част	оядового сост ение и влияни псевдопотени сти атомной ицы и эффекти	ояния и началы е скорости атомн циалов частицы, эн ивности электрон	<ul> <li>ной волновой</li> <li>208</li> <li>ой частицы на</li> <li>211</li> <li>214</li> <li>сергетического</li> <li>ного перехода</li> </ul>
2.6.5.	Сходимость чи 223	исленной с	хемы и вериф	икация метода ре	шения задачи
2.6.6.	Производитель	ьность расч	етов		
3. C	собенности, п	роявляющи	еся при трех	мерном рассмот	рении задачи
электронного обмена					
3.1.	Влияние атом	мной струк	гуры на электр	онный обмен	
3.1.1. 3.1.2. 3.1.3. скользя 3.1.4.	Иллюстрация з Влияние латера Распространен ящем рассеянии Анизотропия р	электронно ального пол ие электро аспростран	го обмена в тре пожения атомн она в металле ения электрон	ехмерном случае. юй частицы е и эффект тор а на поверхности	

3.2. Дискретная электронная структура металлических наносистем и ее					
влияние на электронный обмен					
3.2.1. Описание рассматриваемой модели       258         3.2.2. Электронная структура тонких металлических пленок       259         3.2.3. Общее описание электронного обмена между атомной частицей и наносистемой       270         3.2.4. Факторы, влияющие на эффективность электронного обмена       294         3.2.5. Условия проявления квантово-размерных эффектов       303         3.2.6. Сопоставление с экспериментальными данными       309         3.3.       Скользящее рассеяние на тонких металлических пленках       316					
4. Моделирование экспериментов по электронному обмену при рассеянии					
ионов					
4.1. Особенности нейтрализации ионов щелочных металлов на					
металлических нанокластерах					
4.1.1. Оценка увеличения вероятности нейтрализации ионов на нанокластерах вследствие изменения энергетического положения иона					
4.3. Влияние угла вылета ионов на электронный обмен					
4.4. Электронный обмен при скользящем рассеянии					
<ul> <li>4.4.1. Общие закономерности электронного обмена при скользящем рассеянии; эффект параллельной скорости</li></ul>					
4.5. Оценка толщины образца, участвующей в формировании конечного					
зарядового состояния атомной частицы 373					
4.6. Оценка точности расчетов					
5. Рекомендации по использованию научных выводов и практическому					
применению результатов диссертации					
5.1. Учет нейтрализации при анализе состава поверхности с помощью					
рассеяния медленных ионов					
5.1.1. Анализ элементного состава поверхности методом эталонных образцов 378					

5.1.2.       Соединение Cu <sub>3</sub> Pt(111)				
Заключение				
Список публикаций автора 406				
Список цитируемой литературы				
Приложение 1 – Список сокращений 455				
Приложение 2 – Словарь терминов				
Приложение 3 – Пример входного файла с параметрами для Программного				
пакета решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера 459				

#### Введение

#### Актуальность и текущее состояние по теме исследования

Ионные пучки применяются для диагностики поверхности твердых тел, свойств, контролируемой модификации ee создания функциональных покрытий, лечения онкологических заболеваний и решения прочих задач, связанных с анализом и изменением физических свойств объектов на атомном уровне [1-7]. Советские и российские ученые, включая сотрудников МГУ имени М.В. Ломоносова, внесли весомый вклад в развитие данной области науки. Физические процессы, происходящие при взаимодействии ионов с твердым телом, принято подразделять по форме передачи энергии на упругие (рассеяние ионов, распыление атомов твердого тела, модификация приповерхностной области) и неупругие (электронный обмен, перестройка электронной подсистемы, электронная эмиссия).

Электронный (или зарядовый) обмен атомных частиц (т.е. ионов или нейтральных атомов) с поверхностью представляет интерес как ДЛЯ фундаментальной, так и для прикладной науки [8-14]. С фундаментальной точки зрения, понимание механизмов и правильное численное описание закономерностей электронного обмена актуально для физики поверхности, атомной физики и смежных областей [С31]. В прикладном плане электронный обмен атомных частиц с поверхностью используется для создания газовых сенсоров, источников отрицательных ионов<sup>1</sup> [15] и диагностики элементного состава поверхности методом рассеяния медленных<sup>2</sup> ионов (РМИ). Метод РМИ обладает наилучшей поверхностной чувствительностью и незаменим при измерении состава самого верхнего слоя поверхности. В силу особенностей экспериментального оборудования (времяпролетные анализаторы ДЛЯ

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Источники ионов H<sup>-</sup>/D<sup>-</sup> являются важным звеном в разработке термоядерных реакторов, т.к. для нагрева плазмы до температуры горения используются пучки нейтральных атомов H/D, ускоренные до ~1 МэВ. Для получения нейтральных пучков необходимы высокоэффективные источники H<sup>-</sup>, т.к. эффективность нейтрализации H<sup>+</sup> при таких энергиях близка к нулю.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Медленными принято считать ионы с энергией до 10 кэВ.

регистрации нейтральных атомов дорогие и громоздкие), в большинстве установок регистрируются положительно заряженные ионы. Поэтому для количественной диагностики, т.е. определения состава поверхности по измеренным спектрам рассеянных ионов, требуется измерять или вычислять сечение рассеяния и вероятность нейтрализации [С23]. Расчет траекторий и сечения рассеяния ИОНОВ изучен достаточно хорошо, аналитические потенциалы взаимодействия количественно описывают экспериментальные данные [С23]. Электронный обмен изучен в существенно меньшей мере; имеется множество необъясненных экспериментальных закономерностей. При этом игнорирование или некорректный учет электронного обмена приводят к кратным (!) ошибкам в определении концентрации элементов [С23]. Необходимо отметить, что в большинстве экспериментов исследуется электронный обмен с металлическими поверхностями, т.к. диэлектрики быстро заряд и отражают пучок ионов. В случае отсутствия накапливают энергетических ограничений, резонансное электронное туннелирование доминирует над остальными каналами электронного обмена, такими как двухэлектронные Оже-процессы и нерезонансные переходы. Для большинства элементов таблицы Менделеева электронный обмен с металлическими поверхностями осуществляется резонансно. Исключение составляют ионы инертных газов, нейтрализация которых происходит через Оже-процессы и при непосредственном соударении с атомами решетки [12].

Информация, получаемая из эксперимента ограничена, поэтому расчетное моделирование электронного обмена важно для понимания его фундаментальных закономерностей. Например, мы можем детектировать вероятность электронного перехода между атомной частицей и поверхностью, но не можем измерить пространственное распределение электронов, перешедших в металл. Расчет резонансного электронного обмена является сложной квантово-механической задачей, поэтому для ее решения применяется ряд приближений. Часто используется *адиабатическое приближение*, в котором эффективность электронного туннелирования Г считается зависящей

только от расстояния до поверхности, но не учитываются движение атомной частицы и фаза волновой функции [12].

Наиболее простой физический подход к расчету зарядового состояния рассеянной атомной частицы основан на интегрировании полуклассического кинетического уравнения (или уравнения баланса):  $dP/dt = \Gamma_{capture}(z)(1-P)$  - $\Gamma_{loss}(z)P$ . Скорости подхвата и потери электрона  $\Gamma_{capture}(z)$  и  $\Gamma_{loss}(z)$ , задаются эмпирически или вычисляются в рамках определенных моделей. Относительно строгое формальное описание резонансного электронного обмена было предложено в 80-х годах Р. Брако и Д.М. Ньюнсом – так называемая модель Андерсона-Ньюнса, в которой рассматривается переход электрона между состояниями атомной частицы и твердого тела [16]. Однако, практическая применимость данной модели ограничена необходимостью задавать матричные элементы взаимодействия, при вычислении которых применяются существенные допущения, включая адиабатическое приближение. Следует отметить, что неадиабатические эффекты электронного обмена оказывают существенное (до 2-х раз) влияние на конечное зарядовое состояние [17]. В последние десятилетия был разработан метод распространения волновых пакетов (РВП), который в отличие от двух предыдущих подходов, не опирается на адиабатическое приближение. Суть метода РВП состоит в расчете эволюции волновой функции активного (переходящего) электрона в потенциальном рельефе, описывающем атомную частицу и металл [11,12,17,С21,С23].

Большинство экспериментов по рассеянию ионов и изучению электронного обмена проводится в трехмерной геометрии<sup>1</sup>. Однако, в силу численной сложности трехмерных расчетов, при моделировании электронного обмена, как правило, используется двумерная постановка задачи<sup>2</sup> (цилиндрическая симметрия при движении атомной частицы вдоль нормали к поверхности [11,17]). Двумерная постановка задачи может учитывать

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Т.к. сложно установить и источник, и детектор ионов над одной точкой вдоль нормали к поверхности.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> В последние годы была представлена трехмерная реализация модели Андерсона-Ньюнса, но она не учитывает неадиабатические эффекты [14].

зависимость электронного обмена от расстояния до поверхности, времени взаимодействия (скорости иона), а также атомную/электронную структуру поверхности вдоль нормали. При этом двумерная постановка пренебрегает неоднородностью поверхности и требует цилиндрической симметрии волновой функции электрона на атомной частице, что в общем случае выполняется только для s-состояний. Для описания реальных "трехмерных" экспериментов применяется адиабатическое приближение: 1) вначале рассчитывается эффективность электронного туннелирования  $\Gamma(z)$  при фиксированном расстоянии до поверхности (двумерная постановка); 2) далее вероятность изменения зарядового состояния определяется путем интегрирования кинетического уравнения вдоль траектории движения атомной частицы. Существующие адиабатические расчетно-теоретические модели описывают базовые закономерности электронного обмена для металлов в приближении свободных электронов и для малых нормальных скоростей ионов (энергия ионов ~100 эВ или скользящие траектории), но не учитывают реальную атомную/электронную структуру поверхности и неадиабатические эффекты, что может приводить к кратным ошибкам<sup>1</sup> [12,C21,C23].

"Несмотря на то, что основные механизмы электронного обмена известны, на текущий момент не существует универсального способа определения вероятности электронного обмена для проведения количественного анализа" с помощью рассеяния медленных ионов [21]. В настоящее время ряд практически значимых классов экспериментальных закономерностей электронного обмена не описывается существующими адиабатическими моделями. К ним относятся: 1) влияние атомной структуры кристалла (например, зависимость от азимутального направления движения ионов [12]); 2) влияние неоднородности поверхности (дефекты, рельеф и адсорбаты) и дискретной электронной структуры в наносистемах (например,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Для рассмотренных в диссертации 17 экспериментов, средняя **погрешность расчетов в оригинальных статьях составляет 120%**. Даже после линейной калибровки для наилучшего соответствия данным эксперимента погрешность расчетов составляет 23,5%, что не является приемлемой точностью.

сильное увеличение вероятности нейтрализации на нанокластерах [8]); 3) неадиабатические эффекты электронного обмена и влияние реальной электронной структуры (например, немонотонная зависимость вероятности нейтрализации от энергии [13]). Для их объяснения **требуется полноценное трехмерное неадиабатическое рассмотрение** задачи электронного обмена с учетом неоднородной атомной и электронной структуры поверхности.

#### Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются ионные пучки и отдельные атомные частицы, взаимодействующие с металлическими поверхностями. Предметом исследования является резонансный электронный обмен между атомной частицей и металлической поверхностью.

#### Цели и задачи исследования

Учитывая текущее состояние по теме диссертационного исследования, общей целью работ являлось совершенствование существующих расчетнотеоретических моделей и построение методов трехмерного моделирования электронного обмена ионов с поверхностью, учитывающих неадиабатические эффекты, реальную электронную и атомную структуру поверхности. Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

1. Физическая модель формирования конечного зарядового состояния усовершенствована с учетом неоднородного рельефа поверхности и скорости движения атомной частицы.

2. Построена физическая методика трехмерного моделирования электронного обмена с учетом неадиабатических эффектов, неоднородной электронной и атомной структуры поверхности.

3. Разработаны численная схема и *комплекс программ* для трехмерного моделирования электронного обмена в больших пространственных областях (до 10<sup>5</sup> нм<sup>3</sup>).

4. Методика трехмерного моделирования и усовершенствованная физическая модель применены к решению новых классов задач, включающих влияние: атомной структуры поверхности и ее неоднородности, неадиабатических эффектов, дискретной электронной структуры наносистем.

#### Научная новизна

Принципиальная научная новизна диссертационного исследования заключается в создании трехмерного неадиабатического подхода к расчетнотеоретическому описанию электронного обмена ионных пучков с поверхностью твердых тел с учетом их неоднородной электронной и атомной структуры. Следует подчеркнуть основные составляющие научной новизны:

1. Физическая методика трехмерного моделирования И обеспечивают усовершенствованная физическая модель полноценное трехмерное рассмотрение задачи электронного обмена, учетом с неадиабатических эффектов, реальной электронной и атомной структуры поверхности.

2. Комплекс использующий программ, графические вычислители, позволяет проводить трехмерное моделирование электронного обмена в больших пространственных областях (до 10<sup>5</sup> нм<sup>3</sup>), тогда как раньше трехмерное "атомных" объемов, моделирование проводилось только для a ЛЛЯ моделирования электронного обмена ионов с поверхностью применялись двумерные методики.

3. За счет трехмерного рассмотрения, дано количественное объяснение ряда важных классов экспериментальных закономерностей электронного обмена, включая зависимость от азимутального направления движения ионов, немонотонную зависимость вероятности нейтрализации положительных ионов от энергии, сильное увеличение вероятности нейтрализации на нанокластерах.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в переходе от двумерного к трехмерному рассмотрению задачи электронного обмена, что позволило отказаться от использования адиабатического приближения, учитывать неоднородность поверхности, ее реальную электронную и атомную структур. Благодаря этому точность расчетов была улучшена в несколько раз и стало возможным количественное описание экспериментов по зарядовому обмену ионных пучков с поверхностью металлов. Был рассмотрен ряд новых задач и показана важность трехмерных и неадиабатических эффектов электронного обмена, учет которых в ряде случаев дает кратное отличие от результатов двумерного/адиабатического рассмотрения задачи и позволяет объяснить экспериментальные данные.

С практической точки зрения показано, что игнорирование или некорректный учет электронного обмена приводит к кратным ошибкам в определении концентрации элементов методом РМИ. Даны рекомендации по практическому использованию трехмерного моделирования электронного обмена для повышения точности анализа состава поверхности методом РМИ и повышения эффективности источников отрицательных ионов.

#### Методология диссертационного исследования

Диссертационное исследование является расчетно-теоретическим. Методология исследования включает в себя использование современных вычислительных технологий (параллельные расчеты на графических вычислителях), применение апробированных подходов к моделированию (теория функционала плотности, метод распространения волновых пакетов) и совершенствование существующего расчетно-теоретического базиса.

#### Защищаемые положения

1. Усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы учитывает неоднородный рельеф поверхности и направление скорости иона в трехмерном пространстве, что позволило объяснить ряд важных закономерностей, в том числе:

- существенное увеличение вероятности нейтрализации положительных ионов на металлических нанокластерах при уменьшении размера нанокластеров до ~1 нм (с 3 до 50% при нейтрализации Na<sup>+</sup> на кластерах Au), которое происходит из-за ослабления взаимодействия с зарядом изображения.

- немонотонную энергетическую зависимость вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов при рассеянии на поверхностях с большой работой выхода, которая возникает из-за конкуренции между увеличением времени взаимодействия иона с поверхностью и уменьшением расстояния, с которого начинается нейтрализация иона.

2. Построенная физическая методика трехмерного моделирования электронного обмена между атомными частицами и металлическими поверхностями за счет применения теории функционала плотности и трехмерных вычислений позволяет изучать динамику электронного перехода без применения адиабатического приближения, с детализацией на атомном уровне и учетом неоднородности поверхности. Впервые был обнаружен важный трехмерный эффект - анизотропия распространения электрона; показано, что электрон, туннелирующий с атомной частицы, распространяется вдоль направления <001> поверхности Cu(110) в ~2 раза быстрее, чем вдоль ортогонального направления.

3. За счет использования разработанной гибридной численной схемы и эффективного распараллеливания расчетов на графических вычислителях, производительность и масштабируемость комплекса программ для моделирования электронного обмена минимум в 3 раза превышают существующие аналоги, что позволило впервые реализовать трехмерное

моделирование электронного обмена между движущейся атомной частицей и поверхностью в большой расчетной области (до 10<sup>5</sup> нм<sup>3</sup>).

4. Физическая методика трехмерного моделирования позволила впервые теоретически изучить и объяснить ряд новых физических эффектов, включая:

- квантово-размерный эффект, заключающийся в немонотонной зависимости эффективности туннелировании электрона в наносистему от радиуса островковой пленки или кластера атомов. Квантово-размерный эффект объясняется энергетическим резонансом, при возникновении которого эффективность электронного обмена с наносистемами увеличивается до 5 раз по сравнению со случаем макроскопического образца.

- зависимость вероятности электронного обмена от азимутального направления ионного пучка, экспериментально обнаруженную при скользящем рассеянии ионов водорода на поверхности Cu(110). Азимутальная зависимость объясняется анизотропией распространения электрона, вследствие чего вероятность подхвата электрона будет зависеть от азимутального направления движения атомной частицы.

5. Трехмерный неадиабатический подход к расчетно-теоретическому описанию электронного обмена, основанный на усовершенствованной физической модели и физической методике трехмерного моделирования, описывает широкий спектр экспериментальных данных с точностью ~10%, что в ~2,5 раза улучшает точность расчетов по сравнению с ранее применяемыми подходами.

Совокупность разработанных теоретических положений и полученных прикладных результатов позволяют сформулировать суть научного достижения – создание трехмерного неадиабатического подхода к расчетно-теоретическому описанию электронного обмена ионных пучков с поверхностью твердых тел с учетом их неоднородной электронной и атомной структуры. Что в ~2,5 раза повысило точность расчетов по сравнению с ранее применяемыми адиабатическими подходами и позволило количественно (с точностью 10%) описывать экспериментальные данные.

#### Степень достоверности и апробация результатов

Верификация численных методик проводилась путем сравнения результатов расчетов с известными теоретическими данными и ранее изученными задачами. Валидация физической модели проводилась путем сопоставления с экспериментальными результатами. Основные результаты по теме диссертации изложены в 33 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Scopus, Web of Science, RSCI. Важным элементом апробации результатов диссертационного исследования было их обсуждение на международных конференциях и публикация результатов в ведущих журналах. Научные результаты докладывались на следующих конференциях:

- Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП) 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019 и 2021 гг.
- 2. Int. Conf. on Atomic Collisions in Solids (ICACS)- 2004, 2006, 2008 и 2012 гг.
- 3. Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC) 2004, 2006 и 2008 гг.
- 4. Eur. Conf. on Applications of Surface and Interface Analysis 2005 и 2007 гг.
- 5. Int. Workshop on High-Resolution Depth Profiling (HRDP) 2009 и 2013 гг.
- 6. International meeting on ion beam analysis (IBA) -2009 г.
- 7. International Nano Electronics Conference (INEC) 2010 r.
- 8. International Conference "ThinFilms" 2010 г. (приглашенный доклад).
- 9. International Conference on Atomic Physics (ICAP) 2010 и 2014 гг.
- 10.Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC) 2011 г.
- 11. International Conference on Structure of Surfaces (ICSOS) -2011 г.
- 12.Int. Symposium on Negative Ions, Beams and Sources (NIBS) -2020 r.

#### <u>Личный вклад автора</u>

Подавляющее большинство научных результатов было получено автором лично. Работы по изучению электронного обмена с наносистемами были начаты под руководством проф. И.Ф. Уразгильдина.

Личный вклад автора в большинстве публикаций является определяющим, исключения составляют совместные работы [C29,C33], где автор отвечал за теоретическую часть.

#### Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, Заключения, 5 глав и трех приложений. Объем работы: 460 страниц (в том числе расширенный литературный обзор 131 страница и список литературы 42 страницы), 192 рисунка, 14 таблиц и 438 литературных источников.

Для удобства в диссертационной работе, если явно не оговорено иное, то используется атомная система единиц, в которой  $m_e = e = \hbar = 1$ ; 1 ат. ед. расстояния равна 0,53 Å, 1 ат. ед. времени равна 2,419·10<sup>-17</sup> с., 1 ат. ед. скорости равна 2,188·10<sup>8</sup> см/с), 1 ат. ед. энергии равна 27,211 эВ.

По умолчанию, если явно не оговорено иное, на всех графиках в диссертационной работе линиями представлены результаты расчетнотеоретического моделирования, а маркерами (символами) - экспериментальные данные.

# 1. Расширенный литературный обзор по теме диссертационного исследования

Расширенный литературный обзор основан на анализе более чем 300 литературных источников, включая работы [1-91]. Среди вышеперечисленных работ следует выделить следующие книги и обзорные статьи:

- Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхностей. М.: Мир, 1989, 564с.
- Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006, 490с.
- Winter H. Collisions of atoms and ions with surfaces under grazing incidence // Physics Reports. – 2002. – V. 367. – N. 5. – P. 387-582.
- Los J., Geerlings J. J. C. Charge exchange in atom-surface collisions // Physics reports. – 1990. – V. 190. – N. 3. – P. 133-190.
- Brongersma H.H, Draxler M., de Ridder M., Bauer P. Surface composition analysis by low-energy ion scattering. Surface Science Reports. – 2007. – V. 62. – P. 63-109.
- Гайнуллин И. К. Резонансный электронный обмен при рассеянии ионов на металлических поверхностях // Успехи физических наук. – 2020. – №. 9. – С. 950. [C31]

В целях большей информативности и наглядности в данной Главе приведены иллюстрации из вышеперечисленных и дополнительных источников.

В первой части литературного обзора приводится краткое описание физических процессов, происходящих при взаимодействии ионных пучков с поверхностью твердых тел и их практического применения. Во второй части обзора подробно рассматриваются электронный обмен атомных частиц (ионы и нейтральные атомы) с поверхностью и методы его исследования. В третьей части описаны направления исследования электронного обмена, основные

известные результаты и актуальные вопросы. Учитывая тему диссертации, по умолчанию подразумевается резонансный электронный обмен с металлическими поверхностями.

#### 1.1. Общие сведения о взаимодействии ионов с поверхностью

Первые работы, посвященные взаимодействию ионов с поверхностью появились почти 100 лет назад [92,93,94,95]. Однако активное изучение взаимодействия ионных пучков с поверхностью началось в середине прошлого века [96-103]. В настоящее время ионные пучки широко применяются для диагностики твердых тел, контролируемой модификации свойств поверхности, создания функциональных покрытий, лечения онкологических заболеваний и решения прочих задач, связанных с анализом и изменением свойств физических объектов на атомном уровне.

Физические процессы, происходящие при взаимодействии ионов с твердым телом, принято подразделять по форме передачи энергии на упругие и неупругие (т.е. при которых не сохраняется кинетическая энергия системы). К процессам относятся: рассеяние ионов, распыление атомов упругим поверхности, модификация кристаллической решетки твердого тела. Неупругие процессы характеризуются взаимодействием с электронной подсистемой твердого тела, включая электронный обмен, эмиссию электронов и торможение ионов за счет возбуждения электронной подсистемы.

Общая схема исследования и модификации поверхности при помощи ионных пучков представлена на рис. 1.1, экспериментальные исследования проводятся в условиях высокого и сверхвысокого вакуума (10<sup>-9</sup>-10<sup>-11</sup> Topp). Следует подчеркнуть, что поскольку для облучения поверхности используются заряженные частицы (преимущественно однократно заряженные положительные ионы), то принято говорить о взаимодействии ионов с поверхностью. Однако физика взаимодействия с поверхностью аналогична и для нейтральных атомов. Поэтому, в контексте зарядового обмена, мы говорим

о взаимодействии атомных частиц с поверхностью, где под атомной частицей понимаем нейтральный атом или однократно заряженный положительный/отрицательный ион.



Рис. 1.1 Общая схема исследования и модификации поверхности при помощи ионных пучков.

Ha 1.2 рис. показаны фотографии некоторых установок ДЛЯ экспериментального изучения взаимодействия ионных пучков с поверхностью. Для создания сверхвысокого вакуума современные установки выполнены из металлических модулей. Основными модулями являются: 1) аналитическая камера, в которой располагается исследуемые образцы; 2) источник ионов и ионная оптика для управления параметрами первичного пучка; 3) система откачки. В экспериментах по модификации состава и структуры поверхности под воздействием ионных пучков, анализ облученных образцов, как правило, проводится на других установках (например, электронных и атомно-силовых микроскопах). Однако, для изучения свойств поверхности с помощью рассеяния или распыления ионов, требуются дополнительные приборы для регистрации и анализа рассеянных и распыленных атомов/ионов, что существенно усложняет конструкцию установки.



Рис. 1.2 Фотографии сверхвысоковакуумных установок для экспериментального исследования взаимодействия ионов с поверхностью. Слева – установка фирмы Riber, справа – комбинированная установка TOF.SIMS 5 and Qtac 100 для диагностики состава поверхности методами ВИМС и РМИ.

В подразделах 1.1.1 и 1.1.2 приводится описание основных упругих и неупругих процессов, происходящих взаимодействии при ионов с поверхностью<sup>1</sup>. Поскольку электронный обмен наиболее важен для медленных ионов (энергия порядка нескольких кэВ и ниже), то акцент сделан на низкоэнергетические ионы. Особое внимание уделяется процессам, происходящим при диагностике поверхности методом рассеяния медленных

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Резонансный электронный обмен при рассеянии атомных частиц на поверхности детально рассматривается в подразделах 1.2 и 1.3.

ионов (РМИ), а также научным результатам, полученным на кафедре физической электроники Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. В подразделе 1.1.3 рассматривается практическое применение электронного обмена.

1.1.1. Упругие процессы при взаимодействии ионов с поверхностью

Одними из первых работ, вызвавшими повышенный интерес К взаимодействию ионов с поверхностью, были эксперименты по исследованию механизма распыления монокристаллов. Согласно существовавшим ранее представлениям, процесс распыления объяснялся испарением вещества из локальных участков поверхности, расплавленных ионной бомбардировкой. Однако Г. Венер показал (в 1955 г.), что при малой энергии ионов, бомбардирующих монокристалл ( $E_0 \sim 200 \text{ эB}$ ), распыление анизотропно: частицы выходят, главным образом, в направлениях плотной упаковки атомов [102] – в отличие от испарения, для которого характерно изотропное распределение выходящих частиц. При более высоких энергиях бомбардирующих ионов ( $E_0 \ge 400 \text{ уB}$ ) Г. Венер уже не наблюдал анизотропии распыления. Однако, вскоре (в 1957г.) В.Е. Юрасовой удалось обнаружить анизотропию распыления монокристалла ионами с энергией в несколько кэВ и наблюдать появление дополнительных максимумов распыления [104,105]. Таким образом, было доказано, что распыление в области кэВ-ных энергий ионов тоже существенно отличается от испарения. Двумя годами позже, независимо, М. Томпсон [106] (Харуэлл, Англия) и В.Е. Юрасова с сотрудниками [107] показали, что анизотропия распыления сохраняется и при значительно более высоких энергиях бомбардирующих ионов – до десятков кэВ. В 1963 году расчетным путем была предсказана анизотропия рассеяния ионов монокристаллами [108], которая имеет противоположный характер по сравнению с распылением, т.е. максимумы рассеяния ионов находятся в тех кристаллографических направлениях, где наблюдаются МИНИМУМЫ распыления. В работе [109] это было подтверждено экспериментально.

#### 1.1.1.1. Рассеяние ионов

#### 1.1.1.1.1. Основные модельные представления о рассеянии ионов

Траектории движения рассеянных и распыленных ионов описываются теорией парного столкновения частиц. Рассмотрим парное соударение иона с атомом кристаллической решетки в модели твердых сфер, т.е. с сохранением кинетической энергии и импульса системы. Пусть налетающая частица имеет массу  $M_1$  и энергию  $E_0$ , атом решетки имеет массу  $M_2$  и изначально покоится; после соударения частицы получают энергию  $E_1$ ,  $E_2$  и рассеиваются под углами  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  к первоначальной траектории движения налетающей частицы (см. рис. 1.3).



Рис. 1.3 Рассеяние ионов на атоме решетки в приближении парного соударения.

Запишем законы сохранения импульса ( $p = Mv = \sqrt{2ME}$ ) и кинетической энергии:

$$E_0 = E_1 + E_2;$$
  

$$\sqrt{2M_1E_0} = \sqrt{2M_1E_1} \cdot \cos\theta_1 + \sqrt{2M_2E_2} \cdot \cos\theta_2,$$
  

$$0 = \sqrt{2M_1E_1} \cdot \sin\theta_1 - \sqrt{2M_2E_2} \cdot \sin\theta_2$$
(1.1)

После решения системы уравнений (1.1) мы получаем следующие выражения для энергий частиц в зависимости от угла рассеяния:

$$E_{1} = E_{0} \left( \frac{M_{1} \cos \theta_{1} \pm \sqrt{M_{2}^{2} - M_{1}^{2} \sin^{2} \theta_{1}}}{M_{1} + M_{2}} \right)^{2}$$

$$E_{2} = E_{0} \frac{4M_{1}M_{2} \cos^{2} \theta_{2}}{(M_{1} + M_{2})^{2}}.$$
(1.2)

Выражение (1.2) задает связь между массами частиц, углом рассеяния и энергией рассеяния. При исследовании состава поверхности методом рассеяния медленных ионов известна энергия и масса первичного иона, угол рассеяния фиксируется, а энергия рассеяния является измеряемой величиной. Поэтому масса рассевающего атома может быть найдена из выражения (1.2). Например, на рис. 1.4 четко видны пики рассеяния от различных элементов на поверхности. Однако, выражение (1.2) не подходит для количественного анализа элементного состава твердого тела (т.е. определение концентраций различных элементов), т.к. не дает вероятность рассеяния/распыления иона под определенным углом. Следует также отметить, что выражение (1.2) не учитывает электрического поля, возникающего при зарядке диэлектрических образцов [110] или образовании поверхностных диполей [111].

Для нахождения угла рассеяния иона в зависимости от прицельного параметра b нужно знать потенциал парного взаимодействия V(r), более подробно потенциалы взаимодействия рассмотрены в разделе 1.1.1.1.2:

$$\theta = \pi - 2 \int_{r\min}^{\infty} \frac{b dr}{r^2 (1 - \frac{b^2}{r^2} + \frac{V(r)}{E})^{1/2}}$$
(1.3)

В результате парных соударений, налетающая частица теряет часть своей кинетической энергии [см. выражение (1.2)]. Величина теряемой энергии зависит от отношения масс двух частиц, а также от угла рассеяния. Например, при однократном рассеянии ионов Li<sup>+</sup> на поверхности Ag на угол 135<sup>0</sup>, потеря энергии составляет около 20%.



Рис. 1.4 Типичный спектр рассеянных ионов He<sup>+</sup> с энергией 1 кэВ от загрязненной поверхности сплава; ток в пучке 3,5  $10^{-7}$  A, угол рассеяния 90° [112].

Зависимость угла рассеяния иона от прицельного параметра для медленных ионов приводят к интересному результату, известному как эффект затенения (см. рис. 1.5).



Рис. 1.5 Иллюстрация конусов затенения при рассеянии ионов He<sup>+</sup> с энергией 1 кэB, на атоме О.

Мы видим, что за рассеивающим атомом образуется конус затенения – область, в которую не попадают налетающие ионы. Ширина конуса затенения уменьшается при увеличении энергии налетающего иона и не существенна в случае ионов больших энергий. Но для медленных ионов ширина конуса затенения сопоставима по порядку величины с межатомным расстоянием в кристаллической решетке. Поэтому при падении вдоль "случайного" направления, ионы первичного пучка практически не приникают вглубь твердого тела и рассеиваются преимущественно на атомах поверхностного слоя. Это один из факторов, определяющих поверхностную чувствительность метода РМИ.

Необходимо упомянуть об эффектах многократного рассеяния. Дело в том, что при рассеянии на поверхности твердого тела, ион может испытать последовательные соударения с несколькими атомами поверхности (см. рис. 1.6).



Рис. 1.6 Иллюстрация многократного рассеяния.

В этом случае возможна регистрация ионов, рассеянных от поверхности под одним и тем же углом, но имеющих различные энергии (при фиксированном угле итогового рассеяния потери энергии меньше в случае многократного рассеяния). Эффект многократного рассеяния затрудняет количественный анализ, т.к. нарушается однозначная взаимосвязь между массой рассеивающего атома, углом и энергией рассеяния.

Если же первичный пучок ионов падает вдоль одного из кристаллографических направлений (рис. 1.7), то совокупность конусов затенения, приводит к образованию каналов (эффект *каналирования*), по которым ионы проникают вглубь твердого тела. Спектр регистрируемых отраженных ионов содержит только частицы, претерпевшие однократное

рассеяние от верхнего слоя, а большая часть ионов рассеивается вглубь кристалла и не выходит наружу. Эффект каналирования используется для диагностики кристаллической структуры твердого тела и релаксации поверхности методом РМИ.



Рис. 1.7 Иллюстрация эффекта каналирования.

## 1.1.1.1.2. Потенциалы парного взаимодействия и расчет сечения рассеяния ионов

Как было сказано в предыдущем разделе, угол рассеяния иона при парном соударении с атомом поверхности зависит от прицельного параметра следующим образом:

$$\theta = \pi - 2 \int_{r\min}^{\infty} \frac{b dr}{r^2 (1 - \frac{b^2}{r^2} + \frac{V(r)}{E})^{1/2}} \cdot$$
(1.4)

Для моделирования траекторий рассеяния ионов и сопоставления с экспериментальными данными необходимо знать дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma/d\Omega$ , которое можно найти исходя из предположения равномерной плотности ионов в первичном пучки и соответствующем распределении прицельных параметров. При рассеянии пучка ионов с плотностью потока  $I_p$  от неподвижной мишени, состоящей из однотипных атомов, дифференциальное сечение рассеяния следующим образом связано с потоком частиц *S*, рассеянных под углом ( $\theta, \varphi$ ):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E,\theta,\varphi) = \frac{1}{n_s \Delta \Omega} \frac{S(\theta,\varphi)}{I_p}, \qquad (1.5)$$

где  $n_s$  – эффективная поверхностная плотность рассеивающих атомов, а  $\Delta \Omega$  – конечный угловой размер детектора.

Потенциал парного взаимодействия зависит от типа частиц, расстояния между ними и скорости соударения. Например, для быстрых ионов (энергии порядка МэВ) траектории рассеяния хорошо описываются кулоновским потенциалом взаимодействия двух ядер. Дифференциальное сечение рассеяния при этом рассчитывается по знаменитой формуле Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2}{4E_0}\right)^2 \frac{g(\theta, m_1, m_2)}{\sin^4(\theta/2)},\tag{1.6}$$

где фактор перехода из системы центра масс в лабораторную систему  $g(\theta, m_1, m_2) = 1 - 2(m_1/m_2) \sin^4(\theta/2)$  при  $m_1 \ll m_2$ .

Для медленных ионов используются аналитические потенциалы, параметры которых определяются эмпирическим путем. Общей формой потенциалов взаимодействия атомных частиц является экранированный кулоновский потенциал взаимодействия ядер:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} \Phi(\frac{r}{a}), \qquad (1.7)$$

где Z<sub>1</sub> и Z<sub>2</sub> – атомные номера налетающего иона и атома мишени, соответственно. А параметр *a*, известный как длина экранирования Фирсова, задается следующим образом:

$$a = \frac{0,8853}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}} \,. \tag{1.8}$$

Учеными были предложены различные варианты задания функции экранирования, включая потенциалы Мольера [113] и Томаса-Ферми [114]. Но,

на сегодняшний день, "золотым стандартом"<sup>1</sup> является использование Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [115,116,117]. потенциала Функция экранирования для ZBL-потенциала представлена суммой 4-x экспоненциальных членов, полученных путем сопоставления с расчетами Хартри-Фока для комбинаций методом различных сталкивающихся атомов/ионов:

$$\Phi(x) = 0,1818 \cdot \exp(-3,2x) + 0,5099 \cdot \exp(-0,9423x) + 0,2802 \cdot \exp(-0,4029x) + 0,02817 \cdot \exp(-0,2016x)$$
(1.9)

Дифференциальное сечение рассеяния медленных ионов, как и для быстрых ионов (см. формулу Резерфорда), зависит от угла рассеяния, заряда ядер и соотношения масс ядер. Для расчета дифференциального сечения упругого рассеяния медленных ионов удобно использовать специализированный "калькулятор РМИ", представленный на интернет-сайте: <u>https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/leis</u> [118].

Следует отметить, что ZBL-потенциал является универсальным, т.к. не содержит "подгоночных" параметров, зависящих от конкретных типов ионов. Изначально ZBL-потенциал для расчета торможения ионов и их проникновения в твердое тело. Функция экранирования была получена эмпирическим путем на основе сопоставления с большой выборкой экспериментальных данных. Несмотря на отсутствие подгоночных параметров, ZBL-потенциал весьма хорошо описывает экспериментальные данные при парных столкновениях атомных частиц (см. работы [119,120,121] и рис. 1.8). Следует отметить, что путем калибровки парных потенциалов взаимодействия для конкретных пар атомов величину погрешности можно существенно сократить [119].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По данным <u>https://scholar.google.com</u> количество цитирований оригинальной работы, в которой был предложен ZBL-потенциал, превышает 16 тысяч. В подавляющем большинстве современных статей и программ для расчета траекторий рассеяния ионов применяется именно ZBL-потенциал.



Рис. 1.8 Сравнение аналитических потенциалов взаимодействия с экспериментальными данными в универсальных координатах. Подробности см. в работе [119].

ZBL-потенциал также хорошо описывает экспериментальные данные по однократному рассеянию ионов от поверхности. Например, из рис. 1.9 видно, помощью ZBL-потенциала ЧТО результаты расчета с воспроизводят экспериментальные значения критического угла рассеяния И пика однократного рассеяния с погрешностью не превышающей 10% [202,206,435], что соответствует экспериментальной точности.



Рис. 1.9 Слева – зависимость критического угла от угла рассеяния ионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> на поверхности Mo(001). Справа – энергетический спектр ионов K<sup>+</sup> отраженных от поверхности Mo(001). Открытые круглые маркеры – результаты эксперимента, сплошные линии (с подписью ZBL) – результаты расчета с помощью ZBL-потенциала. Подробности см. в работе [435].

Следует отметить, что расчеты с помощью универсальных аналитических потенциалов парного взаимодействия хуже описывают эффекты, связанные с многократным рассеянием. См. например, пик двукратного рассеяния на рис. 1.9 (справа), азимутальные зависимости на рис. 1.10 и энергетический спектр рассеянных ионов рис. 1.11 слева. Погрешность в этом случае может достигать 30%, причем на величину ошибки влияет не только точность аналитического потенциала парного взаимодействия, но и адекватность задания атомной структуры поверхности, учета колебаний атомов решетки и ряда других факторов. Однако, при корректном учете вышеописанных факторов и калибровке длины экранирования Фирсова на множитель 0,5-1 [122,123], хорошего совпадения удается достичь результатов расчетов с экспериментальными данными (см. рис. 1.11 справа).





Рис. 1.11 Энергетический спектр ионов Na<sup>+</sup> отраженных от поверхности Cu(100) [122]. Слева – результаты расчета без калибровки потенциала взаимодействия, справа – с калибровкой потенциала взаимодействия и заданием корректных амплитуд колебаний атомов решетки.

1.1.1.1.3. Влияние структуры кристаллической решетки на рассеяние ионов

При взаимодействии пучка ионов с монокристаллами наблюдается влияние структуры кристаллической решетки на пространственное распределение вторичных частиц: нейтральных атомов, вторичных ионов и электронов, а также отраженных ионов.

Первые расчеты рассеяния ионов поверхностью монокристалла, как упоминалось выше, были выполнены в [108] и показали сильную анизотропию

пространственного распределения. Это было подтверждено экспериментально в работе [109] где в направлениях плотной упаковки наблюдались минимумы отражения (рис. 1.12 слева), в отличие от случая распыления.



Рис. 1.12 Слева - распределение по азимутальным углам  $\varphi$  ионов Ar ( $E_0$  = 1,5 кэВ), отраженных от поверхности (001) монокристалла меди с энергией *E*<sub>0</sub> > 200 эВ при нормальном падении; пунктирные линии показывают направления плотной упаковки в плоскости (001). Полярный угол наблюдения  $\theta = 20^{\circ}$ , отсчитываемый от поверхности (001), [109]. Справа спектр энергетический ИОНОВ  $Ar^+$ , отраженных от грани (100)монокристалла меди под углом 20° к поверхности. По оси абсцисс и ординат отложены, соответственно, энергия и количество частиц в относительных единицах (нормированных на максимальное значение), [125].

Компьютерное моделирование пространственного распределения ионов, отраженных от грани (001) монокристалла меди, было проведено впервые в [124,125]. Было показало, что, как и в эксперименте [109], наилучшие условия для отражения ионов создаются в направлениях, находящихся между плотно упакованными рядами, и там наблюдаются максимумы отражения (рис. 1.13 слева) В тех же кристаллографических направлениях, где атомы расположены близко друг к другу, возникают области запрещенного рассеяния, области "тени" [126].

В работе [125] было проведено моделирование рассеяния ионов при наклонном падении на монокристалл. На рис. 1.13 (справа) показаны результаты моделирования рассеяния ионов Ar гранью (001) Cu при падении в плоскости (100) под углом 200 к поверхности. В отличие от случая нормального

падения (рис. 1.13 слева), здесь не наблюдается симметрия 4-го порядка, так как много частиц выходит вблизи плоскости падения. Большая часть ионов рассеивается в результате 2-3 соударений с атомами решетки. Рассеянные ионы движутся в основном в пределах конуса вокруг направления [110] с угловым раствором в 20°, в область, ограниченную полярными углами 60-80°. Это говорит о том, что при падении первичного пучка вдоль одного из кристаллографических направлений, эффективно реализуется принцип зеркального отражения. Такой вывод подтверждают данные расчетов рассеяния при падении под другими углами. На рис. 1.13 (справа) четко видны минимумы отражения в направлении осей [100] и [110].



Рис. 1.13 Слева - пространственное распределение ионов Ar с начальной энергией  $E_0 = 3$  кэВ, отраженных от грани (001) Си при нормальном палении (полярная проекция — по радиусу от центра отложен угол  $\theta$ , по дуге окружности от [100] — угол  $\varphi$ ; цена делений 3°). Интервал энергий ионов после отражения  $E_1=(0,335-0,204)\cdot 10^{-3}E_0$ . Число отраженных ионов пропорционально плотности штриховки [124]. Справа - пространственное распределение ионов Ar ( $E_0=2,2$  кэВ), отраженных от грани (001) монокристалла меди при наклонном падении в плоскости (100) под углом  $\alpha = 20^{\circ}$  (отсчет от поверхности). Данные показаны в полярных координатах: полярный угол отложен по радиусу от центра, азимутальный угол – по дуге окружности. Темные области соответствуют большей вероятности рассеяния иона, [125].

В энергетическом спектре наклонно рассеянных ионов проявляются два пика, соответствующие одно- и двукратному рассеянию (рис. 1.12 справа). В последнем случае энергетические потери меньше, и пик расположен при большей энергии рассеянного иона. Относительная интенсивность и расположение пиков зависит от кристаллической структуры мишени, атомных масс частиц мишени и первичного пучка, а также от углов падения и регистрации рассеянных частиц.

## 1.1.1.1.4. Рассеяние ионами поверхностными цепочками атомов и полуканалами

Многие закономерности рассеяния медленных ионов могут быть адекватно описаны с помощью простейших моделей. Это, прежде всего, модель одной и двух цепочек атомов на поверхности мишени и модель поверхностных полуканалов, информация о которых приводится далее [125,127-131].

Двукратное и многократное рассеяние медленных ионов успешно описывается посредством последовательного использования приближения парных столкновений для цепочек атомов на поверхности мишени. При этом энергетические и угловые зависимости рассеяния наглядно представляются, так называемыми, "петлями рассеяния" от цепочек атомов кристалла. Такое рассмотрение детально обсуждалось в работах [132] и [133]. Данные [132,134] для энергетической зависимости рассеяния показаны на рис.6.

Для петель рассеяния, показанных на рис. 1.14 (а), верхняя дуга соответствует однократному рассеянию (основная энергия теряется при одном рассеянии), а нижняя дуга – двукратному рассеянию (энергия теряется в результате двух столкновений с атомами мишени). Из рис. 1.14 (б) видно, что максимальная интенсивность рассеяния наблюдается при  $\theta = \theta_{\min}$  и вблизи  $\theta = \theta_{\max}$ . Поэтому кривая  $N_{\Sigma}(\theta)$  рис. 1.14 (б) содержит два максимума – при минимальном и максимальном угле рассеяния, что не противоречит данным экспериментов.



Рис. 1.14 (а) Угловая зависимость энергии рассеянных ионов Ar с начальной энергией  $E_0 = 2,2$  кэB, отраженных от грани (001) Cu в плоскости падения {110} (угол падения  $\alpha = 20^\circ$  от поверхности). Кривая 1 и 2 - расчет рассеяния на одной и на двух соседних атомных цепочках <110>, соответственно. (б) Общее количество рассеянных ионов, в зависимости от угла рассеяния  $\theta$  для кривой 1 рис.(а), [134].

Роль рассеяния ионов поверхностными полуканалами особенно четко проявляется при наклонном падении ионов на поверхность. В работе [127] изучалось отражение ионов Ar энергией 4,5 эВ от грани (001) монокристалла меди. Было рассмотрено два направления падения первичного пучка в плоскостях (110) и (100). В обоих случаях, рассеяния происходило вдоль направления плотной упаковки на полуканалах рассеяния (рис. 1.15, слева). В первом случае азимутальный угол между первичным пучком и полуканалом рассеяния составлял 0°. Во втором было два взаимно перпендикулярных канала рассеяния, ориентированных под углом 45° к направлению падения пучка.

Было проведено сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов и показано, что модель полуканала адекватно описывает экспериментальные зависимости рассеяния (рис. 1.15, справа).

Проведенный анализ траекторий рассеянных ионов показал, что пространственное распределение (по азимутальному углу выхода) на рис. 1.15 (справа), действительно формируется за счет рассеяния в направлении полуканалов, и минимумы выхода рассеянных ионов расположены в направлении стенок полуканалов рассеяния.



Рис. 1.15 В левой части - полуканал рассеяния, образованный вдоль направления <110> монокристалла меди тремя атомными цепочками: двумя цепочками верхнего слоя и одной цепочкой второго слоя [127]. В правой части - сравнение экспериментальных данных (слева) по зависимости интенсивности рассеяния ионов от азимутального угла выхода с результатами расчета (справа); пучок ионов 4,5 kэB Ar падает на поверхность Cu(001) под скользящим углом  $\alpha = 15^{\circ}$  [127].

Важным результатом компьютерных расчетов является также двойная фокусировка в полуканалах падающих и рассеянных ионов. В работе [134] показано, что падающий пучок концентрируется при входе в канал, а ионы фокусируются при выходе из канала рассеяния. Согласно [132], этот эффект фокусировки чувствителен к виду потенциала взаимодействия иона с атомами решетки, что может быть использовано, в частности, для уточнения констант в потенциале взаимодействия.

#### 1.1.1.2. Распыление и модификация поверхности

Падающие ионы могут напрямую выбивать атомы и/или возбуждать каскады столкновений в твердом теле, что приводит к распылению как нейтральных, так и заряженных атомов и кластеров из облучаемого образца.

Вторичная ионная эмиссия представляет собой сложный многочастичный квантовый процесс, для теоретического описания которого, естественно, необходимы определенные модельные упрощения. Обычно ВИЭ рассматривают как процесс распыления атомной частицы из твердого тела с последующей ионизацией (или нейтрализацией) этой частицы. Основные закономерности распыления частиц с поверхности наиболее адекватно
описываются каскадной теорией Зигмунда [135]. Детальное рассмотрение каскадной теории Зигмунда выходит за рамки настоящего литературного обзора. В общем случае, спектр нейтральных частиц, покидающих образец с энергией E под углом  $\theta$  к поверхности, имеет следующий вид:

$$S(E,\theta) \sim \frac{E \cdot \cos\theta}{(E+U)^3},$$
 (1.10)

где *U* – энергия связи атома на поверхности. Следует отметить, что для многокомпонентных мишеней на энергетические и пространственные распределения эмитированных частиц оказывают влияние такие факторы как селективное распыление и поверхностная сегрегация [136,137,138].

Основной величиной, характеризующей процесс перезарядки при образовании вторичных ионов, является вероятность ионизации  $P^+(E, \theta)$ , т.е. доля заряженных частиц в полном потоке распыленных атомов:

$$S^{+}(E,\theta) = S(E,\theta) \cdot P^{+}(E,\theta) . \qquad (1.11)$$

Здесь  $S^+(E, \theta)$  — спектр однократно заряженных ионов (т.к. доля многократно заряженных частиц в общем потоке атомов из вещества очень мала и может быть отброшена).

Следует отметить, что каскадная теория Зигмунда применима к однокомпонентным аморфным и поликристаллическим мишеням, но не учитывает эффекты каналирования в кристаллических образцах.

В общем случае значение коэффициента распыления возрастает при увеличении массы налетающего иона и зависит от угла падения пучка (см. рис. 1.16). Также оно зависит от кристаллической структуры и энергии связи атомов в распыляемом образце. Например, характерное значение коэффициента распыления ионами Ar 600 эB составляет 2,3 для Cu, 3,4 для Ag и 1,2 для Al [139]. Для легких ионов, таких как H<sup>+</sup>, коэффициент распыления существенное уменьшается и составляет, например, 0,025 для Cu при энергии H<sup>+</sup> 7 кэB [140].

Также коэффициент распыления существенно уменьшается при скользящих углах рассеяния.



Рис. 1.16 Коэффициент распыления поверхности Cu(100) при облучении ионами Ar<sup>+</sup> с разными энергиями в зависимости от угла падения в азимутальном направлении <110>[141].

С точки зрения численного моделирования, закономерности распыления атомов и модификации поверхности могут быть получены путем последовательного применения модели парных соударений к каждому из столкновений в каскаде, либо с помощью метода молекулярной динамики.

1.1.2. Неупругие процессы при взаимодействии ионов с поверхностью

#### 1.1.2.1. Торможение ионов

При движении заряженной частицы вблизи или внутри твердого тела происходит возбуждение его электронной подсистемы. Энергия, затрачиваемая возбуждение на электронной подсистемы, компенсируется за счет кинетической энергии частицы (иона), т.е. происходит торможение иона. способность Тормозную твердого тела, т.е. энергетические потери движущегося иона на длину пути, часто рассчитывают на основе теории линейного отклика [142]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2Z_1^2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \,\omega \,\mathrm{Im}\left\{\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right\},\tag{1.12}$$

где v – скорость движения иона,  $Z_1$  – его заряд, а  $\varepsilon(k,\omega)$  - диэлектрическая функция вещества. Диэлектрическая функция описывает экранирование, т.е. отклик электронной подсистемы вещества на переменное электрическое поле; в общем случае она зависит от частоты и волнового вектора.

Начиная с 1980-х годов для описания нелинейного экранирования применяется теория функционала плотности [143-146].

Для быстрых ионов (скорость более одной атомной единиц) хорошей аппроксимацией является формула Бете [147]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{Z_1^2 \omega_p^2}{v^2} \ln\left(\frac{2v^2}{\omega_p}\right),\tag{1.13}$$

где  $\omega_p$  - классическая плазменная частота.



Рис. 1.17 Расчетная (линии) и экспериментальная (круглые маркеры) тормозная способность как функция скорости иона. Слева показаны данные для торможения H<sup>+</sup> в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [145], справа для торможения He<sup>+</sup> в Al [144].

Характерный вид зависимости тормозной способности от скорости иона представлен на Рис. 1.17. Общей закономерностью является линейный рост энергетических потерь при малых скоростях. Максимум энергетических потерь

приходится на интервал скоростей 1-2 ат. ед., после чего функция плавно уменьшается.

#### 1.1.2.2. Электронная эмиссия

Прямая передачи кинетической энергии при столкновении иона атомами и возбуждение электронной подсистемы твердого тела за счет торможения ионов могут приводить к кинетической ионно-электронной эмиссии. Поскольку масса иона много больше массы электрона, то при столкновении ион может передать электрону только малую часть своей кинетической энергии. Следовательно, кинетическая энергия иона должна быть много больше энергии связи электрона. Например, для ионизации К и L оболочек, с энергий связи ~100-1000 эВ, кинетическая энергия протонов должна составлять порядка МэВ [21]. Также атом поверхности, возбужденный в результате взаимодействия с ионом, может релаксировать за счет эмиссии Оже-электрона или фотона.

Также эмиссия электронов может происходить за счет передачи потенциальной энергии иона. В основе потенциальной ионно-электронной эмиссии лежат Оже-процессы [148] (см. раздел 1.2.1). На практике для инициации Оже-процессов часто используются ионы инертных газов или многозарядные ионы, которые обладают большим потенциалом ионизации.

Характерное значение коэффициента ионно-электронной эмиссии составляет 1-3 для ионов He ~1 кэВ, 10 для ионов ~100 кэВ и достигает сотен единиц для ионов ~5 МэВ [12,149].

## 1.1.2.3. Формирование зарядового состояния распыленных частиц

Для описания формирования вторичных ионов необходимо понимать процессы, происходящие в возмущенной области твердого тела, а также знать свойства электронной подсистемы в период развития каскада (порядка 10<sup>-13</sup> сек.). Поскольку прямые экспериментальные исследования в этой области в настоящее время практически не осуществимы, было создано немало

упрощающих моделей и приближений, которые описывают физическое состояние распыляемой области. На основании этих модельных представлений получаются определенные выражения для вероятности ионизации  $P^+(E, \theta)$ , которые и используются для объяснения закономерностей спектров вторичных ионов. Рассмотрим наиболее употребительные на сегодняшний день модели.

Модель электронного туннелирования

Как следует из названия, данная модель базируется на концепции туннелирования электронов между распыленным атомом и поверхностью твердого тела.

Эмитированная из твердого тела атомная частица, обменивается зарядом (электронами) с твердым телом. Для описания данного процесса часто используется нестационарная модель Андерсона-Ньюнса [258]. Конечное зарядовое состояние эмитированной частицы определяется совокупностью электронных переходов.

Следует отметить, что в результате взаимодействия с зонными состояниями твердого тела происходит уширение атомного уровня. Как правило, полуширина уровня  $\Delta(z)$  экспоненциально зависит от расстояния z до поверхности

$$\Delta(z) = \Delta_0 \cdot \exp(-\gamma z), \qquad (1.14)$$

где  $\gamma$  - характерная обратная длина затухания электронных волновых функций вне металла (обычно принимают  $\gamma \sim 0.5$ -1.0 Å-1,  $\Delta_0 \sim 1$  эВ).

Модель электронного туннелирования предсказывает экспоненциальную зависимость вероятности ионизации распыленного атома  $P^+$  от обратной нормальной скорости частицы  $V_{\perp}$ .

$$P^{+} = \exp(-\frac{2 \cdot \Delta(z_0)}{\gamma \cdot V_{\perp}}), \qquad (1.15)$$

здесь  $z_0$  — расстояние от поверхности металла до точки, в которой энергетическое положение иона  $E_a(z)$  пересекает уровень Ферми [85,150].

Модель электронного туннелирования дает качественное описание многих закономерностей вторичной ионной эмиссии из металлов и полупроводников [9,151,152]. Но наблюдается количественное расхождение с экспериментом, особенно при малых скоростях отлетающей частицы [150,152-155].

### Модель Шрубека

В 1982 г. З. Шрубек предложил полуфеноменологическую модель зарядового обмена при ВИЭ, которая частично объясняет расхождение предсказаний модели электронного туннелирования с экспериментом [156,157].

Модель Шрубека основывается на предположении о том, что электроны в области каскада столкновений возбуждаются и занимают свободные состояния с энергией *E* выше уровня Ферми с вероятностью  $\exp(-E/T_e)$ , где  $T_e$ . – эффективная электронная температура в области каскада столкновений, измеряемая в электрон-вольтах. Вероятность ионизации описывается следующей формулой:

$$P^{+} = \exp(-\frac{\left|E_{a}(z^{*})\right|}{T_{e}}), \qquad (1.16)$$

где  $z^* = \frac{1}{\gamma} \cdot \ln \frac{2z_0}{\gamma V_\perp}$ .

Модель Шрубека предполагает, что в области эмиссионного каскада, ионная и электронная подсистемы не находятся в состоянии теплового равновесия. Т.е. происходит локальное электронное возбуждение. Поскольку вероятность ионизации зависит и от скорости эмитируемой частицы, то неявным образом учитывается неадибатичность процесса перезарядки.

Путем задания функции  $E_a(z)$  можно достичь адекватного описания экспериментальных данных по вероятности ионизации и по форме энергетического распределения вторичных ионов при малых энергиях [158,159,368]. Однако в области больших значений энергии ионов возникает

существенное расхождение с экспериментальными данными. Также модель Шрубека не объясняет зависимости энергетического спектра от угла эмиссии.

Объединенная модель

Модель электронного туннелирования и модель Шрубека имеют ограниченные области применения. Они объясняют некоторые закономерности ВИЭ, но в то же время модель электронного туннелирования дает нереальные формы энергетических спектров вторичных ионов, а модель Шрубека не объясняет сдвиг энергетических спектров при изменении угла эмиссии. Однако не стоит говорить о приоритете одной из этих моделей над другой, наоборот, модели правильнее считать взаимодополняющими друг друга.

И.Ф. Уразгильдин показал, что в общем случае для описания процесса перезарядки необходимо использовать обе модели формирования зарядового состояния: модель электронного туннелирования и модель Шрубека [44]. В результате вычислений было получено следующее выражение для вероятности ионизации *P*<sup>+</sup>:

$$P^{+} = \exp(-\frac{2\Delta(z_{0})}{\gamma \cdot V}) + \Gamma(\frac{\left|E_{a}'(z^{*})\right|}{\gamma \cdot T_{e}} + 1) \cdot \exp(-\frac{\left|E_{a}(z^{*})\right|}{T_{e}}), \qquad (1.17)$$

где  $\Gamma(\xi)$  - Гамма-функция,  $z^* = \frac{1}{\gamma} \cdot \ln \frac{2z_0}{\gamma V_{\perp}}$ ,  $E_a'(z)$  – производная функции  $E_a$  по пространственной переменной z.

Формула (8) не противоречит ни одной из рассмотренных выше моделей. В случае, когда  $\frac{|E_a(z^*)|}{T_e} > \frac{2\Delta(z_0)}{\mathcal{N}_{\perp}}$ , она совпадает с результатом модели электронного туннелирования. Наоборот, если  $\frac{|E_a(z^*)|}{T_e} < \frac{2\Delta(z_0)}{\mathcal{N}_{\perp}}$  и при этом  $\frac{|E_a'(z^*)|}{\mathcal{N}_e} <<1$ , то получается предельный переход формулы (1.17) к выражению для  $P^+$  в рамках модели Шрубека.



Рис. 1.18 Характерный вид вероятности ионизации *P*<sup>+</sup>, соответствующий основным моделям перезарядки при вторичной ионной эмиссии.

Исходя из вышесказанного, можно выделить два механизма формирования зарядового состояния при ВИЭ: туннельный механизм (важен при больших скоростях) и механизм термализации (преобладает при малых скоростях). В итоге, результирующее выражение (1.17) правильно описывает не только форму зависимости  $P^+(1/V_{\perp})$ , но и дает верные абсолютные значения вероятности ионизации  $P^+$ , совпадающие с экспериментом, см. рис. 1.18 и работы [160,161,162].

## 1.1.2.4. Формирование зарядового состояния рассеянных частиц

Механизмы и основные закономерности формирования зарядового состояния рассеянных частиц подробно рассмотрены в разделах 1.2 и 1.3.

#### 1.1.3. Практическое применение электронного обмена

В прикладном плане электронный обмен атомных частиц с поверхностью преимущественно используется для диагностики элементного состава поверхности и создания высокоэффективных источников отрицательных ионов [18].

Одним из важнейших применений электронного обмена является количественная диагностика элементного состава поверхности И кристаллической структуры твердых тел с помощью рассеяния медленных ионов. Метод РМИ обладает наилучшей поверхностной чувствительностью, он позволяет определять состав самого верхнего слоя поверхности [91,163-170]. Сравнение поверхностной чувствительности РМИ с другими методами приводится в разделе 1.1.3.4. Детальное описание метода РМИ приводится далее. В разделе 5.1 представлены примеры, демонстрирующие, что игнорирование электронного обмена может приводить к кратным ошибкам в определении химического состава поверхности. Также нейтрализация должна учитываться в режиме обратно рассеянных ионов сканирующих ионных микроскопов [171,172].

Высокая поверхностная чувствительность и скорость измерений обуславливают применение РМИ в областях, где требуется знать состав поверхности и наблюдать за процессами, происходящими на поверхности. Необходимо подчеркнуть, что в сложных материалах поверхностный химический состав поверхности может существенно отличаться от объемного состава, что оказывает влияние на функциональные свойства поверхности. Примерами практических задач, для решения которых необходим метод РМИ, являются изучение: 1) состава поверхности катализаторов, анализ и совершенствование катализа; 2) диффузии в тонкопленочных структурах полупроводниковых приборов; 3) состава поверхности топливных элементов; а

также все прочие задачи, требующие определения состава самого верхнего слоя [164,173,174].

При электронном обмене с поверхностями металлов с низкой работой выхода наблюдается высокая вероятность выхода отрицательных ионов. Поэтому данный процесс представляет практический интерес для создания эффективных источников отрицательных ионов (см. раздел 1.1.3.5), которые являются важным звеном в разработке термоядерных реакторов. Также электронный обмен может использоваться для генерации возбужденных атомов, подхвата и эмиссии спин-поляризованных электронов (см. обзор [12]) и создания газовых сенсоров [37,38,39,299].

Резонансный электронный обмен очень чувствителен к положению уровня Ферми металла, что особенно проявляется при нейтрализации ионов щелочных металлов (см. раздел 1.3.5). Это может использоваться для определения работы выхода металлов [175]. Также резонансный электронный обмен применяется для оценки поверхностной реакционной способности катализаторов, поскольку электронные переходы вблизи уровня Ферми соответствуют условиям протекания химических реакций [176]. В разделе 1.3.4 описаны эксперименты по нейтрализации ионов щелочных металлов на нанокластерах золота, которые демонстрируют высокие каталитические свойства при малых размерах (1-3 нм).

1.1.3.1. Роль электронного обмена в методе РМИ и особенности экспериментального оборудования

В принципе, электронный обмен можно не учитывать при анализе состава поверхности методом РМИ, если регистрировать полную зарядовую фракцию рассеянных частиц (т.е. ионы и нейтральные атомы). Для этой цели применяются времяпролетные анализаторы [177-181]. Но их использование ограничено следующими факторами:

- 1. Времяпролетные анализаторы дорогие (около 10 млн. руб. [182]) и громоздкие (длина порядка 1-2 метров), что затрудняет их использование в режиме углового сканирования.
- Детекторы во времяпролетных анализаторах имеют различную чувствительность к нейтральным и заряженным атомам, что требует нетривиальной процедуры калибровки [91].

Поэтому реальная ситуация такова, что в большинстве РМИ-установок с помощью электростатических анализаторов регистрируются только положительные ионы. В качестве ионов первичного пучка, преимущественно используются однократно заряженные положительные ионы. Регистрируемый сигнал рассеянных ионов можно представить в следующем виде:

$$S^+ \sim P^+ \, d\sigma/d\Omega \,, \tag{1.18}$$

где  $P^+$  - вероятность сохранения ионом положительного зарядового состояния, а  $d\sigma/d\Omega$  - дифференциальное сечение рассеяния иона (атома) в заданный телесный угол, соответствующий расположению детектора рассеянных ионов.

Анализ состава и структуры поверхности методом РМИ в общем случае требует решения обратной задачи [183]. Необходимо построить модель кристаллической структуры и подобрать концентрацию элементов, которые дают угловые и энергетические спектры рассеянных ионов, соответствующие экспериментальным. Для количественной диагностики, требуется знать (измерять или вычислять): 1) сечение рассеяния ионов  $d\sigma/d\Omega$ ; 2) вероятность сохранения ионом положительного зарядового состояния  $P^+$  [91,184]. Первая задача относительно хорошо изучена теоретически; разработанные парные потенциалы взаимодействия описывают экспериментальные данные С погрешностью в пределах 10% (см. раздел 1.1.1.1.2 и работы [185-191]). В то время как электронный обмен изучен в меньшей степени и количественные теоретические/расчетные модели имеются только для сравнительно простых систем, а во многих случаях имеет место кратное расхождение расчетно-

теоретических и экспериментальных данных (см. раздел 1.3 и работы [197,192-195]).



Рис. 1.19 Сравнение энергетических спектров K<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup> 2 кэВ, рассеянных от поверхности Pt(111) при одинаковых условиях [186]. Два пика соответствуют однократному и двукратному рассеянию. Для получения сигнала рассеянных ионов одинаковой интенсивности, ток первичного пучка Ar<sup>+</sup> был на 4 порядка выше чем для K<sup>+</sup>.

Следует отметить, что из всех элементов таблицы Менделеева в методе РМИ в качестве ионов первичного пучка преимущественно используются инертные газы и щелочные металлы [196]. Это обусловлено тем, что вероятность нейтрализации ионов остальных химических элементов близка к 100%, что критически уменьшает сигнал рассеянных положительных ионов (см. раздел 1.2.1.3.1). Преимуществом РМИ с ионами щелочных металлов является то, что типичная вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов составляет порядка 10%, в то время как для инертных газов свыше 90%. Следовательно, сигнал рассеянных ионов щелочных металлов получается

почти на порядок больше, что позволяет уменьшить дозу облучения и предотвратить разрушение поверхности [197]. Именно поэтому ионы щелочных металлов часто используются для анализа кристаллической структуры поверхности, где требуется угловое сканирование [198-207]. Рис. 1.19 наглядно иллюстрирует преимущества РМИ с ионами щелочных металлов. Во-первых, для получения необходимого сигнала рассеянных ионов, плотность тока первичного пучка ионов щелочных металлов может быть на несколько порядков ниже, чем для ионов инертных газов. Во-вторых, ионы щелочных металлов более "чувствительны" к структуре поверхности. Например, на рис. 1.19 для ионов Аг<sup>+</sup> пики однократного и двукратного рассеяния сливаются, а для ионов К<sup>+</sup> они четко различимы. Поскольку атомные массы Аг и К имеют близки значения, то большая чувствительность ионов К<sup>+</sup> обусловлена именно различиями в механизмах нейтрализации (подробнее см. раздел 1.2).

Отметим, что важность нейтрализации при анализе методом РМИ известна давно [141]. Например, вероятность нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> при рассеянии на Ag(100) меняется почти на порядок при изменении энергии вылета иона с 0,2 до 1,2 кэВ [13]. А на рис. 1.20 показано, что спектр нейтральных частиц может не только в разы отличаться от спектра заряженных ионов, но и содержать важную информацию о структуре поверхности [208]. Поэтому корректный учет электронного обмена критически важен для количественного анализа.



Рис. 1.20 Зависимость выхода  $Ne^+$  и  $Ne^0$  от угла падения при рассеянии 2 кэВ  $Ne^+$  на поверхности Pt [208].

## 1.1.3.2. Анализ элементного состава поверхности с помощью РМИ

Зная экспериментально измеренный энергетический спектр ионов рассеянных от поверхности под известным углом, по энергетическим потерям можно определить пики рассеяния от различных элементов, присутствующих на поверхности (см. раздел 1.1.1.1 и рис. 1.4). Однако количественный анализ, т.е. определение концентраций этих элементов на поверхности, затруднен в связи с тем, что величина пика рассеяния зависит не только от концентрации элемента, но и от дифференциального сечения рассеяния и вероятности сохранения ионом положительного зарядового состояния (см. раздел 1.1.3.1).

Поэтому для количественного анализа химического состава поверхности с помощью рассеяния медленных ионов был разработан метод эталонных образцов (reference samples). Суть метода заключается в калибровке элементной чувствительности на эталонных образцах с известным составом. Определение поверхностной концентрации атомов детально рассмотрено в работе [91], здесь мы опишем основные моменты. Выход ионов, рассеянных от определенного типа атома поверхности ( $S_i$ ), пропорционален концентрации этого элемента  $N_i$ :

$$S_i = I_p \cdot t \cdot \xi \cdot R \cdot \eta_i \cdot N_i, \qquad (1.19)$$

где  $I_p$  – ток первичного пучка; t – время накопления сигнала;  $\xi$  – инструментальный фактор, включающий угол сбора детектора, его чувствительность и коэффициент пропускания анализатора; R – эмпирический фактор, учитывающий неровность поверхности;  $\eta_i$  - элементная чувствительность, рассчитываемая как  $\eta_i = P_i^+ d\sigma_i/d\Omega$ , с вероятностью выхода ионов  $P_i^+$  и дифференциальным сечением рассеяния  $d\sigma_i/d\Omega$ .

Зная экспериментально измеренный выход ионов *S<sub>i</sub>*, относительная поверхностная концентрация элементов *n<sub>i</sub>* определяется следующим образом:

$$n_{i} = \frac{N_{i}}{\sum_{j} N_{j}} = \frac{S_{i}/\eta_{i}}{\sum_{j} S_{j}/\eta_{j}},$$
(1.20)

отметим, что большинство факторов из выражения (1.19) сокращаются, т.к. не зависят от типа рассеивающего атома.

Для двухкомпонентной поверхности, состоящей из элементов *A* и *B*, выражение (1.20) приводится к следующему виду:

$$n_{A} = \frac{1}{1 + \eta_{A/B} \cdot S_{B}/S_{A}},$$
(1.21)

с относительной элементной чувствительностью  $\eta_{A/B} = \eta_A/\eta_B$ .



Рис. 1.21 Энергетический спектр ионов Li<sup>+</sup> 1 кэВ, рассеянных от поверхности  $Cu_3Pt(111)$  слева, и эталонных образцов Cu(111) и Pt(111) – справа [166].

Сигнал рассеянных ионов  $S_i$  находится из эксперимента, поэтому для определения относительной поверхностной концентрации элементов  $n_i$  с помощью выражений (1.20) или (1.21) требуется знать элементную чувствительность. Суть метода эталонных образцов заключается в калибровке относительной элементной чувствительности  $\eta_{A/B}$  на эталонных образцах, т.е. чистых веществах или материалах с известным элементным составом. Поскольку экспериментальные условия одинаковы при измерениях на эталонных и исследуемом образцах, то считается, что метод эталонных образцов учитывает различия в сечении рассеяния и вероятности нейтрализации на разных химических элементах. Относительная элементная чувствительность находится из выражения (1.19):

$$\eta_{A/B} = \frac{\eta_A}{\eta_B} = \frac{I_p \cdot t \cdot \xi \cdot R \cdot S_A/N_A}{I_p \cdot t \cdot \xi \cdot R \cdot S_B/N_B} = \frac{S_A/N_A}{S_B/N_B} = \frac{N_B/S_B}{N_A/S_A}.$$
(1.22)

Рис. 1.21 иллюстрирует пример измерения концентрации атомов поверхностного слоя [166].

На основе измерений методом РМИ, в работе [166] концентрация атомов меди в первом слое поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111) была оценена в 80%, в связи с чем был сделан вывод о поверхностной сегрегации меди (см. таблицу 1).

Таблица 1 Данные измерений и расчет поверхностной концентрации атомов меди в соединении Cu<sub>3</sub>Pt(111). Данные взяты из работы [166] для зенитного угла падения 55<sup>0</sup>.  $\eta_{Cu/Pt} = (S_{Cu}/S_{Pt})_{\text{эталон}} (a_{Pt}/a_{Cu})^2$ ; где  $a_{Pt}$  и  $a_{Cu}$  – постоянные решетки для чистых Pt и Cu.

<i>Ө</i> , град	S <sub>Pt</sub> /S <sub>Cu</sub>	η <sub>Cu/Pt</sub>	N <sub>Cu</sub> , %
90	$0{,}59\pm0{,}08$	0,465	$79\pm2$
100	$0,\!48 \pm 0,\!10$	0,552	80 ± 3
110	$0,\!43 \pm 0,\!09$	0,496	83 ± 2
130	$0,63 \pm 0,12$	0,510	$76 \pm 3$

Чувствительность метода РМИ, т.е. минимальная регистрируемая поверхностная концентрация элемента, зависит от соотношения масс падающих ионов И исследуемого элемента; типичные значения чувствительности находятся в диапазоне 0,01%-1% [164,165]. Относительная точность измерения состава поверхности методом РМИ составляет около 10%. РМИ относится к неразрушающим поверхность методам исследования, т.к. за время снятия спектров на современных установках распыляется менее 0,5% монослоя атомов поверхности [209].

Метод эталонных образцов применим для определения элементной концентрации если отсутствует так называемый "эффект матрицы", т.е. элементная чувствительность  $\eta_i = P_i^+ d\sigma_i / d\Omega$ (вероятность рассеяния положительного иона в определенный телесный угол) зависит от типа рассеивающего атома, но не от его химического окружения и свойств поверхности в целом. В статье [91] приводится обоснование отсутствия эффекта матрицы для большинства поверхностей. Данная закономерность в целом выполняется для ионов инертных газов (именно они рассматриваются в статье [91]), т.к. их нейтрализация осуществляется "короткодействующими" Оже-процессами и непосредственно при соударении с атомом решетки (см. раздел 1.2.1). Дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma_i/d\Omega$  также в первую очередь определяется рассеивающим атомом и не зависит от макроскопических свойств поверхности. Поэтому метод эталонных образцов достаточно хорошо работает в случае рассеяния ионов инертных газов.

Как было показано в разделе 1.1.3.1 использование ионов щелочных металлов в методе РМИ имеет ряд преимуществ. Нейтрализация ионов щелочных металлов осуществляется резонансно. Резонансный зарядовый обмен "длиннодействующий" процесс, конечное зарядовое состояние формируется при отлете от поверхности на расстоянии 5-15 ат. ед., см. раздел 1.2.1. Поэтому вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов существенно зависит от макроскопических свойств поверхности, в первую очередь от работы выхода (см. раздел 1.2.1.3.5). Если работа выхода для эталонной и исследуемой поверхности различается, то будет значимо различаться как вероятность сохранения положительного зарядового состояния  $P^+$ , так и элементная чувствительность  $\eta_i = P_i^+ \cdot \frac{d\sigma_i}{d\Omega}$ . К сожалению, некоторые ученые, не учитывают вышеизложенные обстоятельства и применяют метод эталонных образцов при анализе состава поверхности с помощью рассеяния

ионов щелочных металлов, хотя данный метод обоснован для случая рассеяния ионов инертных газов (более подробно см. раздел 5.1).

## 1.1.3.3. Анализ кристаллической структуры методом РМИ

Для последовательности изложения проиллюстрируем анализ кристаллической структуры на примере поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111) из работы [166]. Анализ базируется на эффекте затенения, в результате которого в угловой зависимости выхода ионов образуются МИНИМУМЫ. Отметим, что В большинстве РМИ-экспериментов направление (вектор) падения первичного пучка и направление регистрации рассеянных ионов находятся в одной, перпендикулярной к поверхности, плоскости. В эксперименте выделяют режим сканирования по азимутальному углу (образец вращается относительно нормали к поверхности) и режимы углового сканирования в которых изменяется зенитный угол падения или регистрации ионов относительно поверхности.

На Рис. 1.22 показана азимутальная зависимость выхода ионов Li<sup>+</sup> рассеянных с поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111). Минимумы выхода ионов проявляются для основных кристаллических направлений, когда затенение соседних атомов проявляется наиболее заметно. На Рис. 1.23 показаны результаты сканирования по зенитному углу падения ионов. Как и для сканирования по азимутальному углу, наблюдаемые минимумы выхода рассеянных ионов соответствуют направлению падения пучка вдоль одного из кристаллических направлений, т.е. когда атомы верхнего слоя затеняют атомы более глубоких слоев. Круглыми маркерами на рисунке отмечены критические углы, т.е. когда из тени "выходят" атомы второго, третьего и т.д. слоев. Отметим, что, зная критические углы и рассчитав радиус конуса затенения, можно оценить изменение расстояния между приповерхностными плоскостями атомов (величину релаксации поверхности).



Рис. 1.22 Слева - кристаллическая структура  $Cu_3Pt(111)$ . Справа - выход ионов Li<sup>+</sup> рассеянных с поверхности  $Cu_3Pt(111)$  в зависимости от азимутального направления [166].



Зенитный угол падения α, град.

Рис. 1.23 Выход ионов Li<sup>+</sup> рассеянных с поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111) в зависимости от угла падения первичного пучка относительно поверхности [166]. На графиках приведены данные для нескольких азимутальных направлений.

На основании сопоставления экспериментальных угловых спектров (критических углов затенения) с результатами расчетов для модельной кристаллической структуры в работе [166] был сделан вывод, что в верхнем слое Cu<sub>3</sub>Pt(111) атомы Cu и Pt находятся в одной плоскости с точностью до 0,05 Å.

# 1.1.3.4. Сравнение РМИ с другими методами исследования поверхности

На сегодняшний день не существует универсальных методов диагностики поверхности, поэтому на практике РМИ часто применяется в сочетании [210] с электронной Оже-спектроскопией (ЭОС [211,212]), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС [213]) и масс-спектрометрией распыленных нейтральных частиц (time-of-flight secondary ion mass spectrometry - ToF-SIMS [214]). Каждый из этих методов обладает своими преимуществами, а их совокупность позволяет получить более полную информацию о поверхности и поверхностных процессах. Основные характеристики методов РМИ, РФЭС, ЭОС и ToF-SIMS приведены в Таблице 2.

Таблица 2 Сравнение характеристик методов РМИ, РФЭС, ЭОС и ТоF-SIMS. Данные по методам РМИ, РФЭС и ToF-SIMS взяты из обзора [164]. Данные по ЭОС взяты из работ [21,211-213].

Характеристика	РМИ	РФЭС	ЭОС	<b>ToF-SIMS</b>
Поверхностная чувствительность	Верхний слой	3-10 нм	3-10 нм	>1 нм
Матричный эффект, т.е. влияние материала (химического окружения атома) на относительную величину сигнала, получаемого от этого атома	Практически нет	Практически нет	Есть	Сильный
Количественный анализ	Возможен, высокая точность	Возможен, средняя точность	Возможен, средняя точность	Возможен, низкая точность
Информация о химических связях	Нет	Есть	Есть	Анализ молекулярн ых фрагментов
Латеральное разрешение	~ 10 мкм	~ 10 мкм	~ 10 нм	< 1 мкм
Стоимость оборудования	~ \$ 1x10 <sup>6</sup>	$\sim$ \$ 0,5x10 <sup>6</sup>	$\sim$ \$ 0,5x10 <sup>6</sup>	~ \$ 1x10 <sup>6</sup>

Сравнительный анализ показывает, что ключевыми преимуществами метода РМИ являются высокая поверхностная чувствительность и точность количественного анализа химического состава. Метод РМИ является единственным методом, позволяющим определить химический состав самого первого слоя поверхности. Также достоинством метода РМИ является относительно быстрая скорость проведения экспериментов и интерпретации результатов, что позволяет изучать динамику изменения химического состава поверхности в режиме реального времени.

#### 1.1.3.5. Создание источников отрицательных ионов

Отрицательные ионы используются для тандемных ускорителей, имплантации высокоэнергетических ионов, ускорительной массспектрометрии, получения сверхколлимированных пучков, перезарядной инжекции в циклические ускорители и накопители, перезарядного вывода пучков из циклотронов, инжекции нейтралов высокой энергии в плазменные установки, перезарядной разводки пучков и ряда других направлений [215,216,217,218,219,220].

Одной ИЗ наиболее важных областей применения источников отрицательных ионов является создание термоядерных реакторов. Актуальность получения интенсивных пучков  $H^{-}/D^{-}$ обусловлена использованием ускоренных до кинетической энергии ~1 МэВ нейтральных атомов водорода/дейтерия для нагрева плазма в токамаках до температуры горения [220]. Пучок ускоренных нейтральных атомов водорода может быть получен из пучка положительных атомов при прохождении через газовую среду. Однако, эффективность нейтрализации положительных ионов быстро уменьшается с ростом кинетической энергии и для требуемых значений энергии ~1 МэВ становится практически нулевой (см. рис. 1.24). В то же время, эффективность нейтрализации отрицательных ионов при больших энергиях

выходит на асимптотическое значение ~60%, что является приемлемым с технологической точки зрения.



Рис. 1.24 Зависимость эффективности (вероятности) нейтрализации отрицательных и положительных пучков H, D в газовой среде от энергии пучка [220].

Таким образом для обеспечения нагрева плазмы в токомаках требуются интенсивные пучки отрицательных ионов водорода. Следует отметить, что на текущий момент, получаемые плотности тока пучков отрицательных ионов существенно меньше, по сравнению с пучками положительных ионов и недостаточны для полноценной реализации технологического процесса. Это обуславливает актуальность создания и совершенствования высокоэффективных источников отрицательных ионов водорода. Современные источники отрицательных ионов основываются на двух типах процессов [220]:

1) Подхват электронов на возбужденные молекулы водорода/дейтерия в объеме водородной/дейтериевой плазмы.

 Резонансная ионизация водорода/дейтерия на границе между водородной/дейтериевой плазмой и металлической поверхностью с низкой работой выхода.

Уменьшение работы выхода металла до 2-3 эВ достигается за счет покрытия его поверхности цезием [215]. При этом существенно увеличивается вероятность формирования отрицательных ионов за счет резонансного электронного обмена [215]. Изучение факторов, влияющих на вероятность ионизации и построение количественной модели формирования отрицательных ионов водорода является принципиально важным моментом для создания высокоэффективных источников отрицательных ионов.

- 1.2. Основные концепции и методы исследования электронного обмена
- 1.2.1. Классификация процессов электронного обмена, основные понятия и модели

#### 1.2.1.1. Классификация процессов электронного обмена

В научной литературе [12] рассматриваются следующие виды электронного обмена атомных частиц с поверхностью твердых тел (см. рис. 1.25):

- Резонансный электронный переход/обмен (резонансная ионизация и нейтрализация) – электронный обмен с зоной проводимости с сохранением энергии электрона. Формирование равновесного зарядового состояния атомной частицы при резонансном электронном обмене с металлами происходит на характерных расстояниях 5-15 ат. ед. от поверхности.
- Оже-процессы двухэлектронные процессы, в которых энергия, высвободившаяся от перехода одного электрона, передается другому. Наиболее распространенными являются Оже-захват электрона положительным ионом (Оже-нейтрализация) и Оже-релаксация (Ожедевозбуждение) возбужденного нейтрального атома. Оже-ионизация

нейтрального атома происходит относительно редко. Оже-процессы происходят на характерном расстоянии 2-4 ат. ед. от поверхности. В случае многозарядных ионов расстояние может увеличиваться до десятков ат. ед.

- 3. Квазирезонансный электронный обмен с глубоким (связанным) уровнем реализуется для определенных комбинаций металлов (Pb, Au) и ионов инертных газов (He<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>).
- 4. Квазирезонансный обмен электроном, непосредственно при соударении с атомом решетки (collision induced reionization/neutralization). Происходит на расстояниях до 1 ат. ед. от поверхности, вследствие перекрытия электронных состояний атомной частицы и атома решетки. Важен при электронном обмене с диэлектрическими поверхностями.
- 5. Нерезонансный электронный переход одноэлектронный процесс электронного перехода с изменением энергии электрона. Вероятность нерезонансных переходов мала по сравнению с резонансными, поэтому они, как правило, не рассматриваются при взаимодействии ионов с поверхностью.



Рис. 1.25 Иллюстрация различных виды электронного обмена: резонансный (а), Оже-захват (б), Оже-девозбуждение (в), квазирезонансный обмен с глубоким уровнем (г).

## 1.2.1.2. Основные понятия электронного обмена

При теоретическом описании электронного обмена атомных частиц с поверхностью, как правило, используется концепция *активного электрона* и

замороженного атомного ядра (остова), активно применяемая в атомной физике. Т.е. рассматривается электронный обмен только с одним определенным активным состоянием (уровнем) электрона на атомной частице. Атомная частица в данной концепции рассматривается в виде одноэлектронного водородоподобного квази-атома, состоящего из "замороженного" ядра и активного электрона, участвующего в электронном обмене. Например, при рассмотрении потери электрона нейтральным атомом или подхвата электрона положительным ионом, ядром является соответствующий положительный ион. А при рассмотрении потери электрона отрицательным ионом или подхвата электрона нейтральным соответствующий атомом, ядром является нейтральный атом.

Ключевым понятием обмена электронного атомных частиц с поверхностью является энергетическое положение или уровень атомной частицы. Энергетическое положение атомной частицы равняется энергии локализованного на ней активного электрона. Например, энергетическое положение положительного иона относительно уровня вакуума равняется энергии ионизации соответствующего нейтрального атома. Энергетическое положение определяет возможность осуществления И направление электронных переходов (см. раздел 1.2.1.3.1). Следует отметить, что в случае металлических поверхностей, энергетическое положение зависит от расстояния до поверхности в силу взаимодействия с зарядами изображения (см. раздел 1.2.1.3.2).

Если атомная частица находится вблизи поверхности металла, то происходит перекрытие волновых функций электрона на атомной частице и в металле. В терминах квантовой механики на активный уровень атомной частицы  $|a\rangle$  действует возмущение со стороны металла. Верно и обратное, что на электронные состояния в металле  $|k\rangle$  действует возмущение со стороны атомной частицы. Время жизни состояния  $|a\rangle$   $\tau$  определяется соотношением

неопределенности Гейзенберга *г* Г≈1, где Г – *ширина уровня* атомной частицы, которая определяет эффективность электронного обмена между атомной частицей и поверхностью. В первом приближении ширина уровня определяется с помощью "золотого правила" Ферми:

$$\Gamma = 2\pi \sum_{k} \rho(E_a) \left| \left\langle a | V | k \right\rangle \right|^2.$$
(1.23)

где *ρ* - плотность электронных состояний в металле, *E<sub>a</sub>* – уровень атомной частицы, *V* – оператор возмущения.

Рисунок 1.26 иллюстрирует изменение энергетического положения (см. раздел 1.2.1.3.2) и уширение уровня положительного иона при приближении к металлической поверхности.





## 1.2.1.3. Основные модельные представления об электронном обмене

В данном разделе приведены основные модельные представления об электронном обмене, полученные в результате интерпретации

экспериментальных данных. Отдельно рассматриваются механизмы нейтрализации положительных ионов щелочных металлов, нейтрализации положительных ионов инертных газов и формирования отрицательных ионов, которые важны с практической точки зрения.

Следует отметить, что в силу малых значений тока ионных пучков, каждый акт соударения иона с поверхностью можно считать отдельным событием. Поэтому при теоретическом изучении электронного обмена рассматривается только одна атомная частица и один активный электрон.

#### 1.2.1.3.1. Условия реализации различных процессов электронного обмена

Возможность и вероятность реализации тех или иных процессов электронного обмена определяется зонной структурой твердого тела и энергетическим положением атомной частицы (см. рис. 1.27). В случае металлов, если уровень атомной частицы находится выше уровня Ферми металла, то возможен резонансный переход электрона с атомной частицы на поверхность, но не наоборот (т.к. электронные состояния выше уровня Ферми не заполнены). И напротив, если уровень иона находится ниже уровня Ферми металла, то возможен резонансный переход электрона с поверхности на ион (обратный переход запрещен, т.к. все состояния ниже уровня Ферми заполнены). Оже-процессы при взаимодействии с металлами играют существенную роль, если уровень иона находится ниже дна зоны проводимости, т.е. когда невозможен резонансный электронный обмен.



Рис. 1.27 Сравнительная иллюстрация электронного обмена с металлами и диэлектриками. RI – резонансная ионизация (потеря электрона нейтральным атомом), RN – резонансная нейтрализация (подхват электрона положительным ионом), AN – Оже-нейтрализация.

Для диэлектриков возможна резонансная нейтрализация положительного иона, если его уровень находится напротив заполненной зоны. Резонансная ионизация (потеря электрона нейтральным атомом) не происходит, т.к. энергетическое положение атомной частицы соответствует запрещенной зоне. Оже-процессы при взаимодействии ионов с диэлектриками возможны, если величина высвобождаемой энергии превышает ширину запрещенной зоны. В случае полупроводников (ширина запрещенной зоны порядка 1 эВ), могут реализовываться все виды электронного обмена.



Рис. 1.28 Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая Оженейтрализацию ионов инертных газов вблизи поверхностей KI, KCl и LiF.

Поскольку резонансный переход является одноэлектронным, то его вероятность существенно выше по сравнению с двухэлектронными Ожепроцессами. На рис. 1.28 показана энергетическая диаграмма, описывающая Оже-нейтрализацию ионов инертных газов вблизи различных поверхностей. Видно, что для представленных комбинаций, резонансная нейтрализация возможна только при взаимодействии ионов Ar<sup>+</sup> с поверхностью LiF. В остальных случаях происходит Оже-нейтрализация.



Рис. 1.29 Фракция выхода положительных ионов при их скользящем рассеянии на различных поверхностях [221].

Из верхней части рис. 1.29 видно, что ионы Ar<sup>+</sup> полностью нейтрализуются при рассеянии на поверхности LiF за счет резонансного электронного перехода. В то время как вероятность Оже-нейтрализации для ионов Ne<sup>+</sup> и He<sup>+</sup> составляет десятки процентов. Из нижней части рис. 1.29 видно, что если резонансные процессы энергетически неосуществимы (поверхности KCl, KI), то вероятность нейтрализации ионов Ar<sup>+</sup> за счет Оже-процессов существенно меньше по сравнению с вероятностью резонансной

нейтрализации на поверхности LiF. Следует отметить, что вышеописанные эксперименты выполнены при скользящем рассеянии, т.е. длительном взаимодействии ионов с поверхностью. При нормальном соударении иона с поверхностью вероятность Оже-нейтрализации существенно меньше.

Квазирезонансный обмен с глубоким уровнем наблюдается при рассеянии ионов инертных газов на некоторых металлах. Он характеризуется осциллирующей зависимостью выхода положительных ионов от их скорости (рис. 1.30). Эти осцилляции зарядового состояния рассеянных ионов имеют квантово-механическую природу. В атомной физике они известны как осцилляции Стокелберга (Stueckelberg) [222] и объясняются с помощью модели Ландау-Зинера. Квазирезонансный обмен с глубоким уровнем реализуется только для определенных комбинаций ионов инертных газов (He<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>) и металлических поверхностей (Pb, Au).



Рис. 1.30 Зависимость выхода ионов от величины скорости ионов Не при рассеянии на поверхности Pb [163].

Квазирезонансный обмен электроном, непосредственно при соударении с атомом решетки происходит как в случае металлических, так и диэлектрических поверхностей. Однако, для металлических поверхностей формирование конечного зарядового состояния происходит при отлете атомной частицы от поверхности за счет резонансных процессов (см. эффект потери памяти в разделе 1.2.1.3.3).

В разделе 1.1.3 было упомянуто, что из всех элементов таблицы Менделеева, наибольший интерес с точки зрения изучения электронного обмена представляют именно ионы щелочных металлов и инертных газов. Это обусловлено тем, что энергетический уровень остальных элементов таблицы Менделеева (энергия ионизации 5-15 эВ) находится напротив заполненной части зоны проводимости, поэтому вероятность резонансной нейтрализации таких ионов составляет почти 100%. Следовательно, изучение электронного обмена с такими элементами малоинформативно. Энергетическое положение ионов инертных газов (энергия ионизации 15-24 эВ), как правило, пересекает дно зоны проводимости металлов. Поэтому за счет резонансной нейтрализации и Оже-процессов, вероятность нейтрализации ионов инертных газов составляет 90% и выше (до 99%). А энергетическое положение ионов щелочных металлов (энергия ионизации 4,3-5,4 эВ), как правило, пересекает уровень Ферми металлов. Поэтому, для щелочных металлов реализуются резонансные процессы как потери, так и подхвата электрона, а вероятность нейтрализации составляет десятки процентов. Следовательно, ионы щелочных металлов наиболее информативны для изучения резонансного электронного обмена.

Следует отметить, что в подавляющем большинстве экспериментальных и теоретических исследований рассматривается электронный обмен с основным атомным состоянием. Это обусловлено тем, что вероятность подхвата электрона в возбужденное состояние, как-правило, значительно меньше, чем вероятность подхвата в основное состояние. Например, в работе [223] показано, что при рассеянии ионов Li<sup>+</sup> на поверхности Cu(001), покрытой адсорбатом K, максимальная вероятность формирования возбужденного состояния Li(2p) достигается при уменьшении работы выхода на 1,8 эВ и составляет всего 0,004. Это на 2 порядка меньше, чем вероятность подхвата электрона в основное состояние. Ци(2р) покрытой на 2 порядка меньше, чем вероятность подхвата электрона в основное состояние Li(2s). При "нормальных" значениях работы

выхода поверхности вероятность подхвата электрона в возбужденное состояние существенно уменьшается (рис. 1.31).



Рис. 1.31 Вероятность формирования возбужденного состояния Li(2p) при рассеянии ионов Li<sup>+</sup> 400 эВ на поверхности K/Cu(001) под углом 65° как функция работы выхода поверхности [223]. Треугольные маркеры – экспериментальные данные, сплошная линия – результаты расчетов. Максимум по шкале ординат соответствует значению 0,004.

1.2.1.3.2. Изменение энергетического положения атомной частицы вследствие взаимодействия с зарядом изображения

Энергетическое положение атомной частицы вблизи металлической поверхности зависит от расстояния до поверхности в силу взаимодействия с зарядами изображения атомного остова и активного электрона [224,225]. На рис. 1.32 приведена схема взаимодействия с зарядами изображения.



Рис. 1.32 Схема взаимодействия с зарядами изображения для положительного атомного остова и активного электрона.

В этом случае на активный электрон действует дополнительный гамильтониан

$$H_{p} = \frac{Z}{D} - \frac{1}{4R_{e}} \approx \frac{2Z - 1}{4R} - (Z - 1)\frac{z'}{4R^{2}} + \left(\left(\frac{3}{4}Z - 1\right)z'^{2} - \frac{Z}{4}r'^{2}\right)\frac{1}{4R^{3}} + \left(\frac{3}{8}Zr'^{2} - \left(\frac{5}{8}Z - 1\right)z'^{2}\right)\frac{z'}{4R^{4}} + O\left(\frac{1}{R^{5}}\right)$$

$$(1.24)$$

где Z – заряд атомного остова (может принимать как положительные, так нулевое и отрицательные значения), а *R* расстояние до плоскости локализации индуцированного заряда (так называемой мнимой плоскости).

Следовательно, энергетическое положение атомной частицы смещается на величину:

$$\Delta E_{a} = \frac{\left\langle \varphi_{a} \mid H_{p} \mid \varphi_{a} \right\rangle}{\left\langle \varphi_{a} \mid \varphi_{a} \right\rangle} \approx \frac{2Z - 1}{4R}, \qquad (1.25)$$

где  $\varphi_a$  - волновая функция активного электрона. Таким образом, энергетическое положение нейтрального атома (положительный атомный остов) при

приближении к поверхности повышается примерно, как  $E_a(z) \approx E_a(\infty) + 1/4z$  (рис. 1.26). Для отрицательного иона (нейтральный атомный остов) энергетическое положение уменьшается примерно, как  $E_a(z) \approx E_a(\infty) - 1/4z$ , где z = R – расстояние до "мнимой" плоскости. Более детально данный вопрос, включая асимптотику зависимости энергетического положения от расстояния вблизи поверхности, рассмотрен в разделе 3.3 обзора [12].

Следует отметить, что корректность применения классического заряда изображения должна быть обоснована в случае движущихся атомных частиц. Данный вопрос был подробно рассмотрен в работах [226,227]. Для заряда, приближающегося к металлической поверхности с постоянной нормальной скоростью *v*, потенциал взаимодействия зарядом изображения имеет следующий вид [227]:

$$U(z,v) = \frac{-\omega_s}{2v} f\left(\frac{2\omega_s z}{v}\right),\tag{1.26}$$

где  $f(x) = \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-tx}}{1+t^2} dt$ , а  $\omega_s$  поверхностная плазмонная частота (surface plasmon

frequency).

На рис 1.33 показан потенциал взаимодействия с зарядом изображения для одиночного заряда, вблизи поверхности A1 ( $\omega_s = 0,37$  ат. ед.). Из рисунка видно, что для v < 0,5 ат. ед. и z > 5 ат. ед. (а именно на этих расстояниях происходит формирование конечного зарядового состояния при резонансном электронном обмене), различия между потенциалом взаимодействия с зарядом изображения для неподвижного и движущегося заряда несущественны. Следует отметить, что скорость 0,5 ат. ед. соответствует кинетической энергии атома водорода ~6 кэВ и десяткам кэВ для более тяжелых атомных частиц. В обзоре [12] показано, что при скользящем рассеянии корректно применять
классический заряд изображения если расстояние до поверхности превышает 2 ат. ед.<sup>1</sup>

Таким образом, концепция классического заряда изображения применима как при рассеянии медленных ионов, так и при скользящем рассеянии быстрых ионов, если нормальная компонента скорости составляет менее 0,5 ат. ед.



Рис. 1.33 Потенциал взаимодействия с зарядом изображения для единичного заряда, находящегося рядом с поверхностью Al как функция расстояния до мнимой плоскости для различных скоростей движения заряда [228].

#### 1.2.1.3.3. Эффект потери памяти о начальном зарядовом состоянии

Эффект потери памяти о начальном зарядовом состоянии крайне важен для моделирования экспериментов по электронному обмену. Суть эффекта заключается в том, что при рассеянии медленных ионов на металлических поверхностях, конечное зарядовое состояние атомной частицы формируется при отлете от поверхности и не зависит от ее начального зарядового состояния,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Более точная формулировка критерия:  $z \ge v_{//} \omega_s$ .

энергии и угла падения первичного пучка<sup>1</sup>, а также траектории движения атомной частицы непосредственно вблизи поверхности.

Концепция потери памяти о начальном зарядовом основывается на ряде экспериментальных исследований [229]. Например, в работе [48] измерялась фракция выхода ионов H<sup>-</sup> при рассеянии на поверхности Al при различных зарядовых состояниях первичного пучка (H<sup>+</sup> или H<sup>-</sup>) и для разных углов выхода ионов (от  $0^0$  до  $40^0$  относительно поверхности). Из рис. 1.34 видно, что конечное зарядовое состояние не зависит от начального для широкого диапазона углов выхода ионов.



Рис. 1.34 Экспериментальная зависимость вероятности формирования ионов H<sup>-</sup> от угла выхода (относительно поверхности) при рассеянии на поверхности Ag [48]. На рисунке представлены данные для разных зарядовых состояний первичного пучка ионов: H<sup>+</sup> или H<sup>-</sup> (см. легенду). Энергия первичного пучка 4 кэВ, угол рассеяния фиксирован (7<sup>0</sup> или 38<sup>0</sup>, см. легенду).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Угол падения первичного пучка влияет на распределение рассеянных ионов по углам вылета.

В работе [230] экспериментально было показано, что нейтральная фракция атомов водорода, рассеянных от поверхности меди под скользящими углами, в широком интервале энергий не зависит от зарядового состояния атомов первичного пучка (см. рис. 1.35).



Рис. 1.35 Экспериментальная зависимость фракции  $H^0$  от энергии рассеянных атомов при скользящем рассеянии на поверхности Cu; Энергия первичного пучка 200 кэВ, угол падения 1°, угол рассеяния 2° [230]. На рисунке представлены данные для разных зарядовых состояний первичного пучка: (1) -  $H^+$ , (2) -  $H^0$ .

Еще в одном эксперименте, демонстрирующем эффект потери памяти, измерялась вероятность нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> на поверхности Cu(111) при фиксированной нормальной компоненте энергии рассеянных ионов, но различных энергиях и углах падения первичного пучка (см. подпись к рис. 1.36). Из рис. 1.36 видно, что вероятность нейтрализации составляет примерно 25% и не зависит от угла падения и энергии первичного пучка.



Рис. 1.36 Экспериментальная зависимость вероятности нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> на поверхности Cu(111) от нормальной компоненты энергии первичного пучка [294]. В эксперименте угол падения и энергия первичного пучка Li<sup>+</sup> варьировались таким образом, чтобы нормальная компонента энергии рассеянных ионов была постоянной (2064 эВ). Угол рассеяния фиксирован и равен 135<sup>0</sup>, поэтому угол вылета регистрируемых атомных частиц (75<sup>0</sup>-105<sup>0</sup> относительно нормали) однозначно связан с углом падения первичного пучка (30<sup>0</sup>-60<sup>0</sup> относительно нормали).

Аналитическое обоснование эффекта потери памяти в рамках моделей Андерсона-Ньюнса и кинетического уравнения было подробно рассмотрено в работах [12,16,231]. В этих работах было показано, что член, отвечающий за сохранение начального зарядового состояния стремиться к нулю (см. также разделы 1.2.3.2 и 1.2.3.3). Эффект потери памяти объясняется тем, что вблизи металлической поверхности (z < 3 ат. ед.) эффективность резонансного электронного обмена столь высока, что зарядовое состояние атомной частицы быстро приходит к равновесному значению, которое не зависит от ее начального зарядового состояния, параметров первичного пучка (энергия, угол падения) и траектории движения атомной частицы вблизи поверхности. Модельный расчет установления равновесного зарядового состояния представлен в разделе 2.6.1. Формирование конечного зарядового состояния происходит при отлете атомной частицы от поверхности на расстояниях z >3 ат. ед., как правило, за счет резонансных электронных переходов. Данный вопрос рассмотрен более детально в разделе 1.2.3.3.



Рис. 1.37 Расчетная вероятность сохранения зарядового состояния Н<sup>-</sup> при столкновении иона Н<sup>-</sup> 2 кэВ с поверхностью Cu(111), покрытой адсорбатом Na [11].

Численное моделирование резонансного электронного обмена также подтверждает эффект потери памяти. Например, в работе [11] моделировался распад иона Н<sup>-</sup> при рассеянии на поверхности Cu(111), покрытой адсорбатом Na. Точка разворота иона соответствует времени 247,5 ат. ед. Из рис. 1.37 видно, что при подлете к поверхности ион Н<sup>-</sup> полностью распадается. Дальнейшие осцилляции заселенности Н<sup>-</sup> вблизи поверхности, наблюдаемые при численном моделировании резонансного электронного обмена, соответствуют формированию равновесного зарядового состояния.

Следует отметить, что эффект потери памяти о начальном зарядовом состоянии актуален при рассеянии медленных ионов щелочных металлов и формировании отрицательных ионов, когда формирование конечного зарядового состояния осуществляется за счет резонансного электронного обмена. Поскольку нейтрализация ионов инертных газов происходит за счет других механизмов электронного обмена, а именно Оже-процессов и квазирезонансного обмена электроном, то при рассеянии ионов инертных газов, как-правило, рассматривается их нейтрализация, как при подлете к поверхности, так и при отлете от нее [91].

#### 1.2.1.3.4. Кинематический эффект (эффект параллельной скорости)

Следует также отметить, что при больших скоростях атомных частиц (порядка 0,2 ат. ед. и выше) на резонансные электронные процессы влияет так называемый *кинематический эффект*. Кинематический эффект наиболее заметно проявляется в экспериментах по скользящему рассеянию, т.к. они обеспечивают относительно длинное время взаимодействия иона с поверхностью при высоких скоростях. Поэтому для его обозначения также используется термин эффект параллельной скорости, а электронный обмен при скользящем рассеянии рассматривается как отдельное направление изучения взаимодействия ионов с поверхностью.

Основная идея заключается в преобразовании волновых функций электронов зоны проводимости металла в систему координат, связанную с движущимся ионом. Преобразование Галилея широко применяется для изучения столкновений быстрых атомов и ионов [232,233]. Используя понятие трансляционного фактора (electron translational factor) показывается, что в системе координат движущейся атомной частицы могут использоваться "статические" волновые функции металла, смещенные в *k*-пространстве на

величину параллельной компоненты скорости движения атомной частицы<sup>1</sup> [234-236].



Рис. 1.38 Иллюстрация концепции "смещенной сферы Ферми" и соответствующего ей распределения Доплера-Ферми-Дирака.

В системе координат неподвижного металла все электроны находятся внутри так называемой сферы Ферми, а  $k_F^2/2$  есть энергия Ферми (относительно дна зоны проводимости). Распределение электронов по энергиям в этом случае описывается статистикой Ферми-Дирака, т.е. все состояния ниже уровня Ферми заполнены, а все состояния выше уровня Ферми заняты. Рис. 1.38 иллюстрирует

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Размерности волнового вектора и скорости совпадают в атомной системе единиц.

смещение сферы Ферми при переходе в систему координат движущейся атомной частицы и соответствующее преобразование к распределению Доплера-Ферми-Дирака для энергий электронов, в котором появляются свободные состояния ниже уровня Ферми и занятые состояния выше [12,237].

Кинематический эффект оказывает существенное влияние на резонансный электронный обмен, делая его возможным в случаях, когда он энергетически запрещен при низких скоростях атомной частицы. Более подробно электронный обмен при скользящем рассеянии ионов рассмотрен в разделах 1.3.3.1 и 4.4.

#### 1.2.1.3.5. Нейтрализация ионов щелочных металлов

В силу относительной малой энергии ионизации атомов щелочных металлов (Li – 5,39 эВ, Na – 5,14 эВ), их энергетический уровень находится вблизи уровня Ферми большинства металлов. Оже-нейтрализация в этом случае поэтому нейтрализация маловероятна, ионов щелочных металлов осуществляется за счет резонансного электронного туннелирования. Поскольку при резонансном переходе энергия электрона не изменяется, то нейтрализация ионов щелочных металлов возможна только при условии, что уровень иона находится ниже, чем уровень Ферми металла. Напомним, что из-за взаимодействия с изображения, зарядами энергетическое положение положительного иона возрастает вблизи металлической поверхности [12].

Рис. 1.39 иллюстрирует процесс нейтрализации положительных ионов щелочных металлов. Обозначим  $z_f$  расстояние до поверхности на котором уровень иона пересекается с уровнем Ферми. На расстояниях  $z < z_f$  энергетически возможна только потеря электрона атомной частицей, поэтому вблизи поверхности формируется равновесное зарядовое состояние, в котором атомная частица является положительным ионом. Конечное зарядовое состояние от рассеянной атомной частицы формируется при отлете от

поверхности на расстояниях  $z > z_f$ , когда становится возможной резонансная нейтрализация положительного иона.



Рис. 1.39 Иллюстрация процесса нейтрализации ионов щелочных металлов.

Таким образом, вероятность нейтрализации увеличивается при уменьшении расстояния Поскольку эффективность резонансного  $Z_{f}$ . убывает экспоненциально с электронного перехода расстоянием ДО поверхности, то конечная вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов критически зависит от расстояния z<sub>f</sub>: Например, энергетическое положение К (энергия ионизации равняется 4,34 эВ) выше чем уровень Ферми большинства металлов, поэтому вероятность нейтрализации K<sup>+</sup> близка к нулю [321]. В то время как для ионов Li с энергией ионизации 5,39 эВ нейтрализация начинается на расстояниях  $z_f \sim 5-15$  ат. ед. и происходит достаточно эффективно (вероятность нейтрализации ~ 10-30%) [321].

Положение уровня Ферми или работа выхода металла<sup>1</sup> также влияют на расстояние Zf И вероятность нейтрализации. Например, вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> (энергия ионизации равняется 5,14 эВ) на поверхности Cu(110) с работой выхода 4,48 эВ в несколько раз больше чем на поверхности Cu(111) с работой выхода 4,94 эВ [238]. Весьма наглядный пример влияния работы выхода (уровня Ферми) на резонансный электронный переход представлен в работах [194,239]. Было показано, что вследствие изменения работы выхода металла при увеличении покрытия поверхности адсорбатом Cs, вероятность нейтрализации меняется на порядок величины (см. также экспериментальные данные в разделе 1.3.5). Характерная вероятность нейтрализации ИОНОВ щелочных металлов сильно зависит от ИХ энергетического положения относительно уровня Ферми металла (см. таблицу 3).

Таблица 3. Вероятность сохранения положительного заряда при облучении поверхности Cu(100) с работой выхода 5,10 эВ положительными ионами щелочных металлов с энергией 5 кэВ, угол рассеяния составляет 30<sup>0</sup> [197].

Атом	Энергия ионизации, эВ	<i>P</i> <sup>+</sup> , %
Li	5,39	$63,4 \pm 1,5$
Na	5,14	$75{,}9\pm0{,}4$
K	4,34	$99,\!4 \pm 0,\!1$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Если отсчитывать энергию от уровня вакуума  $E_{\nu}=0$ , то уровень Ферми металла совпадает по модулю с работой выхода металла, но имеет отрицательное значение.

Следует отметить, что если учитывать перекрытие волновых функций атома щелочного металла и атомов поверхности, то вблизи поверхности (z < 4 ат. ед.) энергетическое положение ионов щелочных металлов может опускаться ниже уровня Ферми [240]. Следовательно, непосредственно вблизи поверхности, ион щелочного металла может быть полностью или частично нейтрализован. Однако, при отлете от поверхности с небольшой скоростью (до 0,05 ат. ед.), атом щелочного металла однократно ионизируется<sup>1</sup> на расстояниях до 5 ат. ед. от поверхности, где его энергетический уровень находится выше уровня Ферми металла [238]. Поэтому вышеизложенная (упрощенная) модель нейтрализации ионов щелочных металлов хорошо работает для медленных ионов (до 2-х кэВ).

### 1.2.1.3.6. Нейтрализация ионов инертных газов и формирование отрицательных ионов

Т.к. энергетическое положение ионов инертных газов находится ниже дна зоны проводимости большинства металлов, то резонансный электронный обмен энергетически запрещен. Нейтрализация ионов инертных газов осуществляется за счет комбинации Оже-процессов и квазирезонансного обмена электроном, непосредственно при соударении с атомом решетки. Напомним, что это "короткодействующие" процессы, происходящие на расстояниях 2-4 и ~1 ат. ед. от поверхности. Поэтому вероятность нейтрализации ионов инертных газов зависит в первую очередь от локальных аспектов (атома решетки, на котором был рассеян ион), а не макроскопических свойств поверхности.

В случае водорода, энергия ионизации составляет -13,6 эВ и находится вблизи дна зоны проводимости многих металлов. Поэтому при нейтрализации Н<sup>+</sup> могут задействоваться как резонансные, так и Оже-процессы. В случае же Не (энергия ионизации -24,6 эВ) и других ионов с большой энергией ионизации,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Практически со 100% вероятностью.

как правило, происходит Оже-нейтрализация. Характерное расстояние, на котором нейтрализуется H<sup>+</sup> составляет порядка 3 ат. ед. от поверхности.

Во многих экспериментах, рассматриваемых в научной литературе и диссертационном исследовании, изучается фракция выхода ионов H<sup>-</sup> при первоначальном падении пучка H<sup>+</sup>. Энергия сродства к электрону для водорода (т.е. разница энергий между состояниями H<sup>0</sup> и H<sup>-</sup>) составляет 0,75 эВ. Причем, в силу взаимодействия с зарядом изображения, энергетическое положение Нзависит от расстояния до поверхности примерно, как -1/4z. Уровень H<sup>-</sup> пересекается с уровнем Ферми металлов на расстояниях ~5 ат. ед. И приближается к -0,75 эВ на больших расстояниях. Формирование H<sup>-</sup> реализуется в два этапа. Сначала происходит (практически 100%) нейтрализация H<sup>+</sup> (см. описание выше). На втором этапе происходит формирование конечного зарядового состояния отлетающего от поверхности водорода за счет конкурирующих резонансных процессов подхвата электрона атомом H<sup>0</sup> и потери электрона ионом H<sup>-</sup>. При малых скоростях отлета, формирование конечного зарядового состояния происходит на расстоянии ~9 ат. ед. от поверхности.

## 1.2.2. Некоторые особенности экспериментального исследования электронного обмена

Изучение электронного обмена атомных частиц с поверхностью твердых тел предполагает высокую чистоту условий проведения экспериментов. В частности, состав и структура поверхности должны оставаться (почти) постоянными на время проведения эксперимента, a пучки первичных/вторичных частиц не должны встречать существенных препятствий атмосферы В виде молекул И остаточных газов. Для обеспечения вышеуказанных требований эксперименты должны проводиться в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-10-11}$  Торр, 1 Торр = 133 Па).

Для корректной трактовки экспериментальных результатов по электронному обмену необходимо проводить эксперименты с "чистыми" поверхностями, удовлетворяющим следующим критериям:

- Отсутствие примесей и адсорбатов. Если целью эксперимента является изучение примесей/адсорбатов, то они наносятся на изначально чистую поверхность в контролируемых условиях.
- 2. Желательна ориентация поверхности вдоль "низкоиндексных" плоскостей.
- 3. Гладкость поверхности на атомарном уровне (в ряде экспериментов критерием гладкости поверхности является наличие не более одной ступени на 1000 атомных рядов).

Для подготовки экспериментальных образцов в сверхвысоковакуумную установку должны быть интегрированы дополнительные блоки для очистки поверхности, осаждения адсорбатов или тонких пленок/кластеров, определения ориентации поверхности, измерения работы выхода образца и т.д. в зависимости OT цели проводимого эксперимента. Подготовка образцов, проверка их "чистоты" и экспериментальных определение кристаллической ориентации с помощью дополнительных методик, достаточно кропотливый процесс, занимающий до нескольких месяцев [12].

Чтобы минимизировать разрушение поверхности ионным пучком, в современных установках используются малые токи (0,1 – 100 нА) и импульсный режим ионного пучка [91]. Также следует отметить, что экспериментальное исследование электронного обмена с диэлектрическими поверхностями осложняется эффектом зарядки образца [91,241,242].

Для экспериментального изучения электронного обмена ионов с поверхностью требуется измерять относительное количество заряженных и нейтральных частиц. Заряженные частицы (ионы) регистрируются с помощью электростатических анализаторов. Электростатические анализаторы относительно недорогие и широко используются в экспериментальных

установках. Для регистрации нейтральных атомов требуются времяпролетные анализаторы (TOF – time-of-flight). По причине более высокой стоимости (до нескольких сот тысяч долларов) и сложности калибровки относительной чувствительности к заряженным и нейтральным атомным частицам, времяпролетные анализаторы используются заметно реже. Например, по данным 2016 года серийная установка Qtac<sup>100</sup>, производимая фирмой ION-TOF, не оснащена времяпролетным анализатором [164]. Анализ научной литературы за последние 10 лет показывает, что экспериментальным изучением электронного обмена активно занимается около 7 научных групп в мире.

1.2.3. Подходы к расчетно-теоретическому исследованию электронного обмена

В общем случае электронный обмен описывается многоэлектронным нестационарным уравнением Шредингера:

$$i\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r}_{1},..\boldsymbol{r}_{N},t)}{\partial t} = \hat{H}(\boldsymbol{r}_{1},..\boldsymbol{r}_{N},t)\Psi(\boldsymbol{r}_{1},..\boldsymbol{r}_{N},t) .$$
(1.27)

Решение многоэлектронного уравнения Шредингера в общем виде задача неосуществимая и требует ряда упрощений. Важным упрощением является приближение Борна-Оппенгеймера, в котором используется тот факт, что масса электрона много меньше массы атомного ядра. Следовательно, электронные процессы происходят намного быстрее и практически не влияют на атомные. Поэтому можно разделить атомные и электронные волновые функции и представить общую волновую функцию системы в виде их произведения. Это позволяет рассматривать твердое тело, как систему неподвижно закрепленных атомов, а налетающую атомную частицу - как движущуюся по классической траектории (т.е. на траекторию движения атомной частицы не влияют электронные переходы).

Первые значимые результаты квантово-механического рассмотрения задачи зарядового обмены были получены в 1967 г. [224,225] с использованием теории возмущений. Впоследствии, с развитием численных методов, были

разработаны методы, использующие квантовую теорию рассеяния для ион-поверхность [46,47]. стационарной системы Относительно строгое квантово-механическое описание резонансного электронного обмена уравнения Шредингера с гамильтонианом основывается на решении Андерсона-Ньюнса (раздел 1.2.3.2). Однако, практическая применимость данной модели ограничена необходимостью вычислять матричные элементы взаимодействия, для чего используются существенные допущения, в частности приближение. адиабатическое Вышеупомянутые квантово-механические методы применимы для статических систем ион-поверхность, поэтому для моделирования экспериментов с их помощью также необходимо использовать адиабатическое приближение.

При обмена моделировании резонансного электронного часто адиабатическое приближение применяется В котором эффективность электронного перехода считается не зависящей от скорости и текущей заселенности уровня атомной частицы (раздел 1.2.3.3). Изменение заселенности уровня атомной частицы и вероятность электронного перехода в рамках адиабатического приближения получаются путем интегрирования полуклассического кинетического уравнения (уравнения баланса). Несмотря на существенные допущения, многие экспериментальные данные и важные обмена были закономерности электронного объяснены с помощью адиабатического приближения и кинетического уравнения. Следует отметить, что в задачах, где применимо адиабатическое приближение, основные характеристики электронного обмена (энергетическое положение и ширину уровня) можно рассчитывать путем моделирования статической системы, в которой атомная частица находится на фиксированном расстоянии от неадиабатические поверхности. Следует отметить, что эффекты электронного обмена оказывают существенное (до 2-х раз) влияние на конечное зарядовое состояние (см. раздел 1.3.2 и работу [17]).

В разделе 1.2.3.4 описан метод распространения волновых пакетов, который в отличии от двух предыдущих подходов, не опирается на адиабатическое приближение, что позволяет моделировать более сложные системы и неадиабатические эффекты электронного обмена.

Далее следует краткое описание вышеуказанных методов с акцентом на резонансный электронный обмен с металлическими поверхностями. В разделе 1.2.3.5 кратко описываются подходы к моделированию Оже-процессов и электронного обмена с диэлектрическими поверхностями. В разделах 1.2.3.6-1.2.3.7 рассматриваются важные технические особенности численной реализации методов расчета электронного обмена.

### 1.2.3.1. Квантово-механическое рассмотрение задачи резонансного электронного перехода

Задача одноэлектронного резонансного электронного перехода между движущейся атомной частицей и поверхностью является задачей трех тел, в которой переходящий электрон не является свободным, но находится в связанном состоянии. Данная задача является достаточно сложной и не рассматривается в известных соискателю учебных пособиях по квантовой механике она [243,244,263]. В ряде работ выводятся аналитические формулы быстрых потери/подхвата электрона при атомных столкновениях [245,246,247,248,249,250]. В случае квантово-механического рассмотрения задачи электронного обмена при взаимодействии медленных ионов с поверхностью решается задача рассеяния электрона в статической системе, состоящей из поверхности и неподвижной атомной частицы.



Рис. 1.40 Иллюстрация к расчету резонансного электронного обмена с металлической поверхностью. На рисунке показаны положительный ионный остов, электрон и заряды изображения.

Исторически первым (1967 г.) был предложен метод, использующий теорию возмущений [224,225]. Кратко рассмотрим его на примере взаимодействия атома щелочного металла с металлической поверхностью. Взаимодействие между металлом и атомом можно рассматривать как возмущение чистых состояний атома и металла. Атом щелочного металла рассматривается как водородоподобный одноэлектронный атом. Металл рассматривается в приближении свободных электронов. В работе [224] было показано, что в этом случае можно решать уравнение Шредингера с эффективным одноэлектронным гамильтонианом (см. рис. 1.40):

$$H_{tot} = -0.5\nabla^2 - \frac{1}{4d_1} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r}.$$
 (1.28)

Общий гамильтониан системы может быть разделен на основную часть *H*<sub>s</sub> и возмущение *V* двумя способами:

$$H_{s1} = -0.5\nabla^2 - 1/r; V_1 = -1/4d_1 + 1/R$$

$$H_{s2} = -0.5\nabla^2 - 1/4d_1 + 1/R; V_2 = -1/r$$
(1.29)

Первый способ описывает атомное состояние, возмущенное присутствием металлической поверхности, а второй описывает электрон внутри металла, возмущенный присутствием атомного ядра. Матрица перехода между начальным состоянием |i> и конечным состоянием |f> задается следующим образом:

$$V_{if} = \left\langle f \mid (1 - \pi_i) V \mid i \right\rangle, \tag{1.30}$$

где V возмущение, действующее на начальное состояние. Т.к. |i> u|f> являются собственными состояниями разных гамильтонианов, то они неортогональны друг другу. Оператор проекции на начальное на начальное состояние  $\pi_i$  устраняет нефизичную часть матричного элемента, которая возникает вследствие неортогональности.

Ширина уровня атомного состояния с точностью до первого порядка определяется из золотого правила Ферми:

$$\Delta = 2\pi \sum \rho(E_a) \left| V_{if} \right|^2, \qquad (1.31)$$

где  $\rho(E_a)$  – плотность электронных состояний в металле. В работе [224] показано, что второй способ разделения гамильтониана (1.29) упрощает вычисления. Матрица перехода с точностью до 1-го порядка выглядит следующим образом:

$$V_{ak} = \langle a | V_2 | k \rangle, \tag{1.32}$$

где |a> - атомное состояния, |k> - состояние металла. При выводе использовалось предположение, что состояния атома и металла не перекрываются. Очевидно, что такое предположение корректно только при больших расстояниях от атома до поверхности.

Метод, предложенный в работе [224], корректно описывает уширение атомного уровня и сдвиг его энергетического положения вблизи поверхности. Однако, данный метод использует теорию возмущений. Он применим, если

возмущения, создаваемые в атоме из-за присутствия поверхности твердого тела, малы по сравнению с потенциалом ионизации атома. Такое приближение не оправдано при малых расстояниях между атомом и поверхностью металла, что приводит к недостоверным результатам при моделировании экспериментов. Поэтому позднее были развиты квантово-механические методы, не использующие теорию возмущений. Исторически, наиболее значимые из них: методы "Complex Scaling" и Coupled Angular Mode (CAM), модель Андерсона-Ньюнса и метод распространения волновых пакетов. Первые два метода кратко описаны в настоящем подразделе, два других более подробно в следующих подразделах.

Метод "Complex Scaling" ранее использовался в атомной физике. Позднее он был применен к задаче взаимодействия атомной частицы с поверхностью [46,251,252,253]. Метод основан на формальном преобразовании исходного гамильтониана вращением системы координат в комплексной плоскости. Когда атомная частица помещена вблизи поверхности металла, происходит перемешивание волновых функций электронных состояний металла и атомной частицы. При этом некоторые состояния атомной частицы перестают быть стационарными и могут распадаться в зону проводимости металла. Энергии атомных резонансных состояний вблизи поверхности находятся из уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r,Z)\right]\psi = \varepsilon\psi, \qquad (1.33)$$

с граничными условиями:

$$\psi(r) \sim \frac{1}{r} \exp(ik_r r + k_i r) f(\Omega), \qquad (1.34)$$

где  $k_r$  и  $k_i$  – действительная и мнимая части волнового вектора, f – некая функция угла. Энергия резонансного состояния связана с волновым вектором следующим образом  $\varepsilon = -0.5(k_r + ik_i)^2$ , действительная часть которой равна энергетическому положению атомной частицы, а мнимая часть равняется полуширине атомного уровня  $\Gamma/2$ . Резонансные состояния находятся из

уравнения Шредингера (1.33) путем расширения координат на комплексную плоскость с помощью замены  $r \to r e^{i\theta}$ .

Метод САМ был разработан в лаборатории LCAM университета Paris SUD в 1990-1992гг. [47,293,254,255]. Метод основан на вычислении матрицы рассеяния электрона S в статической системе, состоящей из поверхности и неподвижной атомной частицы. Рассматриваемая система, включающая в себя атом и поверхность металла, обладает цилиндрической симметрией относительно оси, проходящей через центр атома перпендикулярно к поверхности. Разобьем все пространство на две области: 1 – пространство вблизи атома, где возмущения, создаваемые металлом, малы и ими можно пренебречь, 2 – остальное пространство. Вблизи атома можно использовать невозмущенный атомный потенциал, решение для которого известно точно. Решение уравнения Шредингера для области 2 ищется в виде разложения по сферическим гармоникам в сферических координатах:

$$\Psi = \sum_{l=0}^{l_M} \frac{1}{r} Y_{l0}(\theta, \varphi) F_l(r) .$$
(1.35)

При подстановке в уравнение Шредингера для радиальных функций получается следующее уравнение:

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2F_l}{dr^2} + V_a^{l0}(r)F_l + \sum_{l'} V_{ll'}(r)F_{l'} = EF_l.$$
(1.36)

где  $V_a(r)$  – потенциал взаимодействия с атомной частицей,  $V_{ll'}(r)$  – матричные элементы потенциала взаимодействия с металлом. Для задания граничных условий для уравнения (1.36) используется решение для области 1. Далее находится матрица рассеяния S и Q-матрица (lifetime matrix [256]):

$$Q = \frac{i}{2}S\frac{dS^+}{dE}.$$
(1.37)

Атомный квазиуровень проявляется, как резонанс в поведении одного из собственных значений Q-матрицы. Ширина уровня атомной частицы связана с максимальным значением Q-матрицы следующим образом:

$$\Gamma = 2/q_{\rm max} \,. \tag{1.38}$$

В работе [293] результаты расчетов методом САМ были сопоставлены с экспериментальными данными и результатами расчетов с помощью теории возмущений. Из рис. 1.41 видно, что метод САМ достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. В то время как результатами расчетов с помощью теории возмущений существенно отличаются от эксперимента, что иллюстрирует ограниченную применимость теории возмущений для расчета резонансного электронного обмена.



ионов Рис. 1.41 Зависимость вероятности формирования H-OT параллельной поверхности компоненты скорости при скользящем рассеянии ионов H<sup>+</sup> на поверхности Al(111). Круглые маркеры экспериментальные данные [425], сплошная линия – результаты расчета методом САМ, пунктирная линия – результаты расчетом с помощью теории возмущений.

В заключение раздела следует отметить, что методы, основанные на расчете рассеяния электрона в комплексной системе, состоящей из атомной частицы и поверхности, не подходят для описания неадиабатических эффектов электронного обмена, т.к. в них рассматривается статическая система ионповерхность. Также в этих методах предполагается однородная поверхность в приближении свободных электронов, что не позволяет полноценно учитывать

атомную и электронную структуру металла, неоднородность поверхности, например, наличие дефектов и адсорбатов.

#### 1.2.3.2. Модель Андерсона-Ньюнса и приближение широкой зоны

В основе данного подраздела лежит оригинальная работа [23] и обзорная статья [16]. Для описания одноэлектронных процессов электронного обмена часто используется нестационарная *модель Андерсона-Ньюнса* [257,258], которая включает в себя полубесконечную решетку твердого тела и движущуюся атомную частицу<sup>1</sup>.

В терминах вторичного квантования зависящий от времени гамильтониан системы имеет вид:

$$H(z(t)) = \sum_{k} E_{k} n_{k} + E_{a}(z(t))n_{a} + \sum_{k} \left( V_{k}(z(t))c_{a}^{+}c_{k} + V_{k}^{*}(z(t))c_{k}^{+}c_{a} \right),$$
(1.39)

где  $E_k$  - уровни энергии электрона в твердом теле,  $E_a(t)$  - энергия электрона на атомной частице,  $V_k$  - матричные элементы взаимодействия,  $n_a = c_a^+ c_a^-$  и  $n_k = c_k^+ c_k^-$  заселенность атомной частицы и состояний решетки. Спиновое взаимодействие в данном случае не учитывается.

Для решения уравнения (1.39) удобно использовать уравнения движения Гейзенберга:

$$i\frac{\partial c_a}{\partial t} = -[H, c_a(t)] = E_a(t)c_a(t) + \sum_k V_k(t)c_k(t)$$

$$i\frac{\partial c_k}{\partial t} = -[H, c_k(t)] = E_k c_k(t) + V_k^*(t)c_a(t)$$
(1.40)

Решение системы (1.40) приводит к интегро-дифференциальному уравнению

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Как правило, учитывается только движение вдоль нормали к поверхности.

$$i\frac{\partial c_a}{\partial t} = E_a(t)c_a(t) - i\sum_k V_k(t)\int_{t_0}^t dt' V_k^*(t')c_a(t') \exp[iE_k(t-t')] + \sum_k V_k(t)c_k \exp[iE_k(t_0-t)], \quad (1.41)$$

решение которого является весьма сложной задачей.

Поэтому для нахождения заселенности атомного уровня применяется так называемое приближение широкой зоны. Во-первых, предполагается, что матричные элементы взаимодействия можно представить в виде

$$V_k(t) = V_k u(t). \tag{1.42}$$

Далее предполагается, что ширина атомного уровня не зависит от его энергетического положения и скорости атомной частицы:

$$\Delta(E) = \Gamma = 2\pi \sum_{k} \left| V_k \right|^2 \delta(E - E_k) .$$
(1.43)

И, наконец, считается, что ширина атомного уровня много уже зоны состояний внутри твердого тела, а атомный уровень находится относительно далеко от границ зоны. Заметим, что вышеперечисленные предположения корректны для большинства металлов (за исключением глубоких подзон, например, 5d), но не выполняются для полупроводников и диэлектриков.

С учетом сделанных предположений, уравнение (1.41) преобразуется к виду:

$$i\frac{\partial c_a}{\partial t} = \left[E_a(t) - 0.5i\Delta(t)\right]c_a(t) + \sum_k V_k u(t)c_k \exp\left[iE_k(t_0 - t)\right],\tag{1.44}$$

где  $\Delta(t) = \Delta |u(t)|^2$  ширина атомного уровня, зависящая от времени в силу движения атомной частицы.

Решение дифференциального уравнения (1.44) приводит к следующему выражению для заселенности атомного уровня:

$$\left\langle n_{a}(t)\right\rangle = \left\langle n_{a}(-\infty)\right\rangle \exp\left(-\int_{-\infty}^{t} \Delta(t')dt'\right) + \pi^{-1}\int dEf(E,T) \times \left|\int_{-\infty}^{t} \left[0.5\Delta(t')\right]^{0.5} \exp\left(-Et' - \int_{t}^{t'} \left[iE_{a}(t'') + 0.5\Delta(t'')\right]dt''\right]^{2}$$
(1.45)

где f(E,T) - распределение Ферми. Первый член выражения (1.45) описывает распад начального зарядового состояния  $\langle n_a(-\infty) \rangle$ , т.е. отвечает за "память" о начальном зарядовом состоянии.

Выражение (1.45) является достаточно общим и относительно строго выведенным. Но степень его практической применимости ограничена необходимостью вычисления матричных элементов взаимодействия или ширины атомного уровня. Поэтому для расчета ширины уровня могут применяться модельные полуэмпирические подходы, или методы, описанные в разделах 1.2.3.1 и 1.2.3.4. Следует отметить, что в последние годы появились работы, в которых матричные элементы взаимодействия рассчитываются с помощью метода ЛКАО [294] и теории функционала плотности [14,68]. Подобные подходы позволяют учитывать атомную структуру поверхности и связанные с ней эффекты электронного обмена. Однако учет неадиабатических эффектов в рамках модели Андерсона-Ньюнса в настоящий момент (практически) нереализуем, т.к. требует вычисления матричных элементов взаимодействия, зависящих от скорости атомной частицы и ее зарядового состояния.

#### 1.2.3.3. Адиабатическое приближение и кинетическое уравнение

Многие экспериментальные данные И важные закономерности обмена были объяснены с помощью полуклассического электронного кинетического уравнения (rate equation, уравнение баланса). Данный подход к описанию резонансных электронных переходов между атомом и континуумом состояний металла основывается на концепции квантово-механического [259]. Рассматриваются туннелирования две невозмущенные системы

электронных состояний с энергиями  $\varepsilon_{\mu}$  и  $\varepsilon_{\nu}$ , с волновыми функциями  $\psi_{\mu}$  и  $\psi_{\nu}$ , и функциями заселенности уровней  $f(\varepsilon_{\mu})$  и  $f(\varepsilon_{\nu})$ . Потенциальный барьер, разделяющий две системы, предполагается достаточно широким, так что взаимосвязь между двумя системами невелика (рис. 1.42). Туннельный ток определяется следующим выражением [259,260]:

$$j = 2\pi \sum_{\mu\nu} \left| M_{\mu\nu} \right|^2 \left[ f(\varepsilon_{\nu})(1 - f(\varepsilon_{\mu})) - f(\varepsilon_{\mu})(1 - f(\varepsilon_{\nu})) \right] \delta\left(\varepsilon_{\mu} - \varepsilon_{\nu}\right) \quad , \tag{1.46}$$

где матрица переходов  $M_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \int_{S_{12}} d\vec{s} \left( \psi_{\nu}^* \vec{\nabla} \psi_{\mu} - \psi_{\mu} \vec{\nabla} \psi_{\nu}^* \right)$  получается путем интегрирования по границе раздела двух систем. Отметим, что уравнение (1.46) также используется для теоретического описания принципа туннельной микроскопии [261].

Применяя концепцию электронного туннелирования к взаимодействию атомной частицы с металлом, мы рассматриваем металл в приближении свободных электронов, с энергиями  $\varepsilon_k$  и волновыми функциями  $\psi_k$ , и атомную частицу с энергией  $\varepsilon_a$  и волновой функцией активного электрона  $\psi_a$ . Заселенность электронных состояний в металле описывается распределением Ферми-Дирака:

$$f_k(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp((\varepsilon - \varepsilon_F) / kT)} \quad . \tag{1.47}$$

Далее обозначаем заселенность атомного уровня  $P_a$ , после чего уравнение (1.46) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{d}{dt}P_a = 2\pi \sum_{k} \left|M_{ka}\right|^2 \left[f_k(1-P_a) - (1-f)P_a\right] \delta\left(\varepsilon_k - \varepsilon_a\right) \quad , \tag{1.48}$$

где первый член квадратных скобок описывает туннелирование электрона с металла на атомную частицу, а второй член туннелирование в обратном направлении.



Рис. 1.42 Иллюстрация применения концепции электронного туннелирования к задаче электронного обмена между атомом и металлом.

Обозначая скорости подхвата и потери электрона атомной частицы как:

$$\Delta^{+}(z) = 2\pi \sum_{k} f_{k} \left| M_{ka}(z) \right|^{2} \delta\left(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{a}\right)$$
  

$$\Delta^{-}(z) = 2\pi \sum_{k} (1 - f_{k}) \left| M_{ka}(z) \right|^{2} \delta\left(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{a}\right) , \qquad (1.49)$$

мы преобразуем уравнение (1.48) к следующему виду:

$$\frac{d}{dt}P_{a} = g^{+}\Delta^{+}(z)(1-P_{a}) - g^{-}\Delta^{-}(z)P_{a} = 
= \left(g^{+}\Delta^{+}(z) + g^{-}\Delta^{-}(z)\right) \left[\frac{g^{+}\Delta^{+}(z)}{g^{+}\Delta^{+}(z) + g^{-}\Delta^{-}(z)} - P_{a}\right] ,$$
(1.50)

где статистические факторы  $g^+$  и  $g^-$  эмпирически учитывают спин электрона. Например, для атомов щелочных металлов  $g^+=2$ , т.к. электрон может быть "подхвачен" в состояние как с параллельным, так и антипараллельным спином, а  $g^-=1$ , т.к. при потере конкретного электрона его спин "фиксирован". Выражение (1.50) является распространенной формой записи кинетического уравнения. Также отметим, что ширину уровня атомной частицы можно записать в как  $\Delta(z) = \Delta^+(z) + \Delta^-(z) = 2\pi \sum_k |M_{ka}(z)|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_a)$ .

Атомная частица, находящаяся на фиксированном расстоянии от поверхности, достигает своего равновесного зарядового состояния ( $dP_{\alpha}/dt=0$ )

$$P_{eq}(z) = \frac{1}{1 + \left(g^{-}\Delta^{-}(z) / g^{+}\Delta^{+}(z)\right)} \quad , \tag{1.51}$$

Теперь рассмотрим атомную частицу, удаляющуюся от поверхности с постоянной скоростью *v<sub>z</sub>*. Тогда уравнение (1.50) можно преобразовать к виду:

$$\frac{d}{dz}P_a = \frac{\Delta^s(z)}{\nu_z} \left( P_{eq}(z) - P_a(z) \right) \quad , \tag{1.52}$$

где  $\Delta^{s}(z) = g^{+}\Delta^{+}(z) + g^{-}\Delta^{-}(z)$ . Интегрирование уравнения .52) приводит к следующему выражению для конечной заселенности атомного уровня

$$P_{a}(z(t=\infty)) = P_{a}(z(t=-\infty)) \exp\left(-\int_{z(-\infty)}^{z(\infty)} \frac{\Delta^{s}(z)}{v_{z}} dz\right) + \int_{z(-\infty)}^{z(\infty)} dz \frac{\Delta^{s}(z)}{v_{z}} P_{eq}(z) \exp\left(-\int_{z}^{z(\infty)} \frac{\Delta^{s}(z')}{v_{z}} dz'\right)$$
(1.53)

Начальное зарядовое состояние входит только в первый член выражения (1.53). Первый член выражения (1.53) описывает распад начального зарядового состояния. Его значение стремиться к нулю, т.к. при резонансном электронном обмене с медленными ионами, вблизи поверхности  $\Delta^{s}(z)/v_{z} \gg 1$ . Это свойство резонансного электронного обмена известно как эффект потери памяти, который более подробно описан в разделе 1.2.1.3.3.

Для дальнейшего качественного анализа закономерностей электронного обмена предположим экспоненциальное убывание ширины уровня от расстояния до мнимой плоскости металла

$$\Delta^{s}(z) = \Delta_{0}^{s} \exp(-z/z_{c})$$
(1.54)

где  $\Delta_0^s = \Delta^s(z_0)$ ,  $z_0$  — точка разворота траектории иона,  $z_c$  — параметр аппроксимации, характеризующий расстояние взаимодействия.

Тогда уравнение (1.53) преобразуется к виду

$$P_a(\infty) = \int_{z_0}^{z(\infty)} dz P_{eq}(z) \frac{\Delta_0^s}{v_z} \exp\left(-\frac{z}{z_c}\right) \exp\left[\frac{\Delta_0^s z_c}{v_z} \exp\left(-\frac{z}{z_c}\right)\right] = \int dz P_{eq}(z) F(z)$$
(1.55)

где функция  $F(z) = \exp\left(\frac{z_s - z}{z_s + z_{im}}\right) \exp\left[-\exp\left(\frac{z_s - z}{z_c}\right)\right]$  имеет ярко выраженный

максимум в точке

$$z_s = z_c \ln\left(\Delta_0^s z_c / v_z\right) \tag{1.56}$$

Величина  $z_s$  называется *расстоянием заморозки* (freezing distance), т.к. вблизи него происходит формирование конечного зарядового состояния атомной частицы. На меньших расстояниях эффективность электронного перехода (ширина уровня) достаточно велика, поэтому система быстро приходит к равновесному зарядовому состоянию  $P_{eq}(z)$ . А на больших расстояниях вероятность электронного перехода мала, т.к. ширина уровня экспоненциально убывает. Характерное расстояние формирования конечного зарядового состояния составляет около 10 ат. ед. Поэтому резонансный электронный обмен атомной частицы с металлом иногда называют *нелокальным* процессом, т.е. происходящем на относительном удалении от поверхности.

Кинетическое уравнение задает формальный способ расчета изменения зарядового состояния атомной частицы. Однако для его интегрирования требуется знать зависящие от расстояния до поверхности скорости потери и подхвата электрона. Для определения скоростей потери и подхвата электрона применяются как полуэмпирические подходы, так и расчеты, основанные на теории функционала плотности, модели Андерсона-Ньюнса или методе распространения волновых пакетов.

Адиабатическое приближение и кинетическое уравнение достаточно хорошо описывают электронный обмен при скользящем рассеянии ионов, когда скорость отлета от поверхности мала и составляет порядка 0,02 ат. ед. Однако для более быстрых нормальных скоростей атомных частиц начинают проявляться неадиабатические эффекты электронного обмена, поэтому кинетическое уравнение может приводить к существенным погрешностям (см. работу [17] и раздел 1.3.2). Также следует отметить, что кинетическое уравнение дает относительно хорошие результаты для металлов, описываемых моделью свободных электронов (например, Al), однако оно не подходит для описания электронного обмена с металлами, имеющими более сложную электронную структуру (см. раздел 1.3.2).

#### 1.2.3.4. Метод распространения волновых пакетов

Метод распространения волновых пакетов (РВП) [262] основывается на рассмотрении туннелирования активного электрона с атомной частицы на металлическую поверхность через разделяющий их потенциальный барьер (см. раздел 1.2.3.3). Металлическая поверхность и атомная частица описываются с

помощью псевдопотенциалов, являющихся прямыми аналогами эффективного одноэлектронного потенциала в теории функционала плотности (подробные примеры и характеристики псевдопотенциалов рассмотрены в разделах 1.3.1, 1.3.2, 2.3.2). Эволюция во времени волновой функции активного электрона  $\Psi(\mathbf{r},t)$  рассчитывается путем численного решения нестационарного уравнения Шредингера:

$$i\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\Delta}{2} + V_{atom}(\boldsymbol{r},t) + V_{surface}(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r},t).$$
(1.57)

В качестве начального значения, как правило, берется основное состояние активного уровня атомной частицы  $\Psi_0(\mathbf{r})$ .



уровень вакуума



Рис. 1.43 Схематическая иллюстрация расчета резонансного электронного туннелирования методом РВП.

Рисунок. 1.43 иллюстрирует метод РВП. Потенциальный рельеф, видимый активным электроном при взаимодействии атомной частицы с поверхностью металла, получается простой суперпозицией псевдопотенциалов металла  $V_{surface}$  и атомной частицы  $V_{atom}$ , что является допустимым приближением, если расстояние между атомной частицей и поверхностью превышает 3 ат. ед. [12].

Уравнение (1.57) описывает туннелирование электрона через потенциальный барьер, разделяющий атомную частицу и поверхность (рис. 1.43). Численное решение уравнения Шредингера (1.57) дает зависимость волновой функции активного электрона от координат и времени  $\Psi(\mathbf{r},t)$  и, соответственно, плотность функции распределения активного электрона в каждый момент времени  $\rho(\mathbf{r},t)=\Psi^*(\mathbf{r},t)\cdot\Psi(\mathbf{r},t)$ . Проецируя  $\Psi(\mathbf{r},t)$  на основное состояние электрона на атомной частице, получаем автокорреляционную функцию системы или "амплитуду выживания" электрона в основном состоянии:

$$A(t) = \langle \Psi_0(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \qquad (1.58)$$

квадрат модуля которой дает заселенность атомной частицы, т.е. вероятность нахождения на ней электрона в основном состоянии:

$$P(t) = |A(t)|^2$$
. (1.59)

Отметим, что выражение (1.59) для вычисления вероятности нахождения электрона в основном состоянии, является частным случаем нахождения электрона в определенном состоянии, когда волновая функция может быть разложена по ортонормированному базису собственных функций [263]. Для вычисления вероятности электронного перехода, т.е. вероятности подхвата или потери электрона атомной частицей, необходимо корректно задать траекторию движения атомной частицы, ее начальное зарядовое состояние и определить области, в которых возможна потеря или подхват электрона. Данные вопросы подробно рассмотрены в Главе 2.

Помимо прямого моделирования потери электрона атомной частицей, метод РВП может применяться для расчета эффективности электронного

обмена (ширины уровня) для последующего решения кинетического уравнения. В грубом приближении энергетическое положение и ширина уровня атомной частицы определяются из аппроксимации распада основного состояния электрона по экспоненциальному закону:

$$A(t) = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \approx \exp(-i \cdot E \cdot t) \cdot \exp(-\Gamma/2 \cdot t), \qquad (1.60)$$

т.е. энергетическое положение (в атомной системе единиц) есть частота осцилляций автокорреляционной функции, а ширина уровня — показатель затухания квадрата ее модуля. Более точные характеристики резонансного перехода, включая плотность электронных состояний и ширину атомного уровня, получаются из преобразования Лапласа от автокорреляционной функции системы A(t):

$$\left|G(\omega)\right|^{2} \equiv \left|\int_{0}^{\infty} dt \exp(i\omega t) A(t)\right|^{2}.$$
(1.61)

Следует отметить, что согласно работе [262] конкретный вид волновой функции основного состояния активного электрона  $\Psi_0(\mathbf{r})$  (практически) не влияет на эффективность электронного перехода.

К недостаткам метода следует отнести ограниченную область применимости: в своем базовом виде метод РВП подходит для описания перехода электрона с атомной частицы на металлическую поверхность. Однако метод РВП был успешно применен и для описания подхвата электрона при нейтрализации ионов щелочных металлов [17]. Прямое моделирование подхвата электрона атомной частицей затруднено в силу того, что электронные состояния в металле сложно описать одноэлектронной волновой функцией. Поэтому ДЛЯ моделирования подхвата электрона используется полуэмпирическая концепция потери электронной дырки атомной частицей [17]. Более подробно данные вопросы рассмотрены в разделах 2.6.2 и 4.2.

Форма и параметры потенциалов, описывающих различные атомные частицы, включая отрицательный ион водорода и ионы щелочных металлов, приведены в разделе 2.3.2. Псевдопотенциал для описания металлической поверхности в общем случае является одноэлектронным эффективным потенциалом, используемым в уравнениях Кона-Шема (теория функционала плотности). По сути, он описывает потенциальный рельеф, который "видит" активный электрон в твердом теле. Однако, поскольку работа с трехмерными псевдопотенциалами затруднена из-за численной сложности, то широкое применение получили одномерные модельные псевдопотенциалы, зависящие только от расстояния до поверхности [74,75]. Помимо потенциального рельефа внутри твердого тела они учитывают приповерхностный потенциальный за счет взаимодействия электрона барьер, возникающий зарядом С изображения. Следует отметить, что параметры модельных псевдопотенциалов обоих типов подбирались путем сопоставления с результатами расчетов на основе теории функционала плотности и экспериментами по электронной эмиссии. Более детальное описание псевдопотенциалов для различных типов металлических поверхностей приведено в подразделах 1.3.1 и 1.3.2.

На рис. 1.44 представлены результаты сравнения расчетов методом РВП с результатами, полученными методами, основанными на вычислении матрицы рассеяния - САМ и Complex Scaling (см. раздел 1.2.3.1). Видно, что результаты, полученные с помощью различных методов, хорошо совпадают друг с другом. Различия в ширине уровня для методов САМ и Complex Scaling, обусловлено тем, что в работах [253, 264] использовались несколько разные потенциалы для описания взаимодействия электрона с атомом водорода. Примечательно, что при использовании соответствующего потенциала, результаты расчетов методом РВП совпадают с результатами расчетов методами САМ и Complex Scaling.



Рис. 1.44 Ширина уровня (слева) и энергетическое положение иона Н<sup>-</sup> (справа) в зависимости от расстояния до поверхности Al. (х) – расчеты методом распространения волновых пакетов [262] с потенциалом [82] для H<sup>-</sup>, (х) – расчеты методом распространения волновых пакетов [262] с потенциалом [253] для H<sup>-</sup>, сплошная линия – расчеты методом Complex Angular Mode [264], точечная линия – расчеты методом Complex Scaling [253].

Метод РВП может применяться для решения статических и динамических залач. В статической задаче, когда атомная частица находится на фиксированном расстоянии OT поверхности, помощью метода РВП С рассчитываются характеристики электронного обмена основные энергетическое положение и ширина атомного уровня, которые в последующем можно использовать при интегрировании кинетического уравнения. В этом случае важным преимуществом метода РВП является возможность учета электронной и трехмерной атомной структуры поверхности путем задания соответствующего трехмерного потенциала поверхности.

Можно также напрямую исследовать динамику процесса резонансного электронного обмена, прослеживая эволюцию волнового пакета при движении над поверхностью. Поскольку в случае рассматривается атома ЭТОМ движущаяся атомная частица, то адиабатическое приближение не применяется. Поэтому помощью метода РВП можно моделировать "тонкие" с неадиабатические эффекты [17], что является ключевым преимуществом

метода [265]. Другим преимуществом метода РВП является возможность непосредственной визуализации динамики электронного перехода (эволюции электронной плотности во времени и пространстве. Поэтому с помощью метода РВП можно изучать динамику электронного обмена на качественном уровне. Например, именно благодаря возможности визуализации электронной плотности, был обнаружен эффект анизотропии распространения электрона (см. раздел 3.1.4). Отметим, что в других подходах рассчитываются только заселенности уровней и визуализация распределения электрона в пространстве невозможна.

## 1.2.3.5. Моделирование Оже-процессов и электронного обмена с диэлектриками

Прямое моделирование двухэлектронных Оже-процессов сопряжено с большой численной сложностью задачи. Поэтому для описания электронного обмена при Оже-процессах обычно используется кинетическое уравнение, рассмотренное в разделе 1.2.3.3. Скорости потери и подхвата электрона, как правило, задаются полуэмпирически. Однако, в последнее время появились работы, в которых эти коэффициенты вычисляются исходя из реалистичного описания физической системы [266].

В случае диэлектрических поверхностей важную роль играет электронный обмен непосредственно при соударении с атомами решетки. Например, вероятность подхвата электрона при столкновении с анионом существенно выше, чем с катионом. Для оценки вероятности подхвата электрона в парном столкновении применяется феноменологическая модель Демкова [267]:

$$P_{bin} = \frac{1}{2} \sec h^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{\gamma(\Delta E + v^2/2)}{v}\right),$$
 (1.62)

где v – скорость движения иона, а  $\Delta E$  – разница энергий до и после перехода электрона.

Для описания электронного обмена с диэлектриками и полупроводниками можно также применять и модель Андерсона-Ньюнса [268,269]. Поскольку в диэлектриках электронные волновые функции локализованы на конкретных атомах, то рассматривается взаимодействие атомной частицы не с континуумом электронных состояний, а с валентными уровнями близлежащих атомов твердого тела.

# 1.2.3.6. Особенности численного моделирования экспериментов по электронному обмену

Поскольку реальные эксперименты по зарядовому обмену проводятся в трехмерной геометрии, то для их прямого численного моделирования требуются соответствующие трехмерные методики.

Следует отметить, что численное решение задачи электронного обмена требует моделирования достаточно большой области пространства. Например, для описания перезарядки с островковой пленкой, диаметром 100 ат. ед., с учетом приграничной области (halo), требуется моделировать объем порядка 200x200x200 ат. ед.<sup>3</sup> (~10<sup>6</sup> Å<sup>3</sup> или ~10<sup>3</sup> нм<sup>3</sup>). В случае скользящих траекторий рассеяния, объем моделируемой расчетной области увеличивается до 10<sup>4</sup> нм<sup>3</sup>. При этом шаг дискретизации по пространственной координате не должен превышать 0,2 ат. ед. (детализация волновой функции до нескольких долей Боровского радиуса). Отсюда получаем, что при использовании метода конечных разностей, необходимое число дискретных точек составляет  $10^9$ - $10^{10}$ , что существенно повышает техническую сложность реализации численных методов. С вычислительной точки зрения модель Андерсона-Ньюнса, обладает определенным преимуществом по сравнению с методом распространения волновых пакетов. Матричные элементы взаимодействия вычисляются с помощью метода ЛКАО или теории функционала плотности, где используется разложение по базису собственных функций или плоских волн. В этом случае задача сводится к решению уравнения Шредингера для коэффициентов
разложения в ограниченном базисе. В то время как метод распространения волновых пакетов предполагает прямое решение нестационарного уравнения Шредингера в реальном пространстве.

Трехмерные расчеты упоминались в некоторых ранних работах [11,270]. Но в первом случае трехмерность лишь декларируется, но детали расчетов полностью отсутствуют. А во втором, модельные расчеты проводились в слишком малой расчетной области (107 дискретных точек). Заслуживающие внимания трехмерные расчеты были представлены в 2001 году [63]. В них с помощью теории функционала плотности рассматривалась эффективность электронного туннелирования между ионом и кластером атомов малых размеров (недостаточным для моделирования экспериментальных данных). Полноценные трехмерные расчеты появились лишь в последние годы [14,68]. В них используется модель Андерсона-Ньюнса в комбинации с теорией функционала плотности. Следует отметить, что в этих работах учитывается атомная структура твердого тела, т.е. рассчитываемая эффективность электронного перехода зависит не только от расстояния до поверхности, но и от латерального положения статической атомной частицы. Но не учитывается скорость движения атомной частицы (см. раздел 2.6.2), т.е., по сути адиабатическое приближение, используется а задача сводится К интегрированию кинетического уравнения с учетом атомной структуры твердого тела. Отметим, что эти расчеты демонстрируют зависимость вероятности электронного перехода от азимутального угла, но в работе не производится сравнение с соответствующими экспериментальными данными. Для реализации метода распространения волновых пакетов до недавнего времени использовались приближенные одно- и двумерные методики, в которых рассматривалась В приближении сферической задача ИЛИ цилиндрической симметрии соответственно. Среди них следует отметить одномерную методику Complex Angular Mode [50] и двумерную реализацию метода распространения волновых пакетов (см. раздел 2.4.3 и [262]).

Таким образом, до недавнего времени, моделирование экспериментов по электронному обмену опиралось на адиабатическое приближение, в котором скорость электронного перехода считается независящей от скорости и заселенности уровня атомной частицы. Моделирование экспериментальных данных с помощью адиабатического приближения проводится в два этапа [12,14,17,49,66,265,341]:

- На первом этапе решается серия статических задач, в которых атомная частица находится на фиксированном расстоянии от поверхности. В результате решения статических задач рассчитывается зависимость эффективности электронного перехода (ширины уровня) и энергетического положения атомной частицы от расстояния между атомной частицей и поверхностью. Следует отметить, что поскольку атомная частица считается неподвижной, то для расчетов можно использовать одно- и двумерные методики, в предположении цилиндрической симметрии<sup>1</sup>.

- На втором этапе, рассчитывается вероятность электронного перехода путем интегрирования кинетического уравнения со "статической" эффективностью электронного перехода вдоль траектории движения атомной частицы.

Существенным недостатком адиабатического приближения является невозможность учета неадиабатических эффектов электронного обмена, что может приводить к кратным расхождениям с экспериментальными данными (см. раздел 1.3.2). Однако, в ряде случаев, особенно при рассмотрении электронного обмена при скользящем рассеянии, когда нормальная компонента скорости атомной частицы мала, адиабатическое приближение дает хорошие результаты (см. раздел 1.3.3.1).

Следует отметить, что при численном моделировании электронного обмена часто рассматриваются модельные статические системы, когда атомная

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Предположение цилиндрической симметрии корректно при рассмотрении s-состояний атомной частицы и пренебрежении неоднородностью поверхности, т.е. ее атомной структурой, наличием дефектов и адсорбатов.

частица неподвижно закреплена над поверхностью. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, в большинстве теоретических работ энергия и ширина уровня атомной частицы, полученные путем численного моделирования статической системы, используются для анализа возможного направления многих работах и электронного перехода; а BO для последующего моделирования экспериментов в рамках адиабатического приближения. Вовторых, результаты рассмотрения модельных статических систем важны для качественного изучения особенностей электронного обмена, характерных для рассматриваемой системы. Например, изучения влияния на электронный обмен атомной структуры поверхности [63], толщины пленки [54,83] или электронной структуры поверхности [12,49]. При рассмотрении динамической задачи анализ подобных особенностей электронного обмена затруднен из-за влияния скорости движения атомной частицы.

## 1.2.3.7. Особенности реализации трехмерных численных методов расчета электронного обмена

Несмотря на постоянный рост вычислительных мощностей, прямое решение нестационарного уравнения Шредингера для "больших" наносистем (размер которых существенно превышает радиус Бора) остается актуальной проблемой. Например, во многих работах рассматриваются одно- и двумерные задачи [271]. Существующие программные пакеты для решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера, как правило, предназначены для рассмотрения атомных и молекулярных систем (например, возбуждение электрона под воздействием мощного лазерного импульса). Полноценные трехмерные расчеты были проведены для атомов с одним, двумя и даже 4-мя "больших" [272-274]. электронами Ho, для наносистем активными моделировались только одноэлектронные задачи [275-278].

Существует несколько основных подходов к решению трехмерного нестационарного уравнения Шредингера. Первая группа методов использует

спектральное разложение (или разложение по базису собственных функций) зависящей от времени волновой функции системы [279,280]. Вторая группа методов использует различные техники расширения базиса (basis expansion) techniques) в сферических или сфероидальных координатах [281,282]. Третья группа методов основывается на прямом решении нестационарного уравнения Шредингера в декартовых координатах с применением метода конечных разностей [283], метода конечных объемов [275] или метода конечных элементов [276]. Следует отметить, что поскольку трехмерные вычисления необходимо весьма ресурсоемки, то использовать параллельные (многопроцессорные) вычисления. Первая группа методов плохо подходит для описания электронных переходов [284], при реализации второй группы методов возникают проблемы с распараллеливанием [275]. Зато метод конечных метод конечных объемов И разностей, метод конечных элементов распараллеливаются относительно эффективно [275]. С одной стороны, метод конечных разностей заметно проще в реализации по сравнению с методами конечных объемов и конечных элементов. Однако, у метода конечных разностей есть и существенный недостаток – использование дискретной сетки с постоянным шагом приводит к тому, что количество узлов/элементов дискретной сетки на 1-2 порядка выше по сравнению с методами конечных объемов и конечных элементов. Именно по этой причине большая часть программных кодов для решения нестационарного уравнения Шредингера в режиме параллельных вычислений базируется на методах конечных объемов и конечных элементов [275]. Однако, благодаря возможности более эффективного распараллеливания, новое направление расчетов на графических вычислителях открывает определенные перспективы использования метода конечных разностей [284].

Существуют явные и неявные численные схемы решения дифференциальных уравнений методом конечных разностей. Подробное описание их свойств и особенностей реализации можно найти, например, в

книге [285]. В рамках настоящего литературного обзора необходимо упомянуть, что существенным преимуществом большинства неявных схем является их абсолютная устойчивость, в то время как явные схемы лишь относительно устойчивы. Поэтому шаг по времени  $\tau$  для явных схем должен удовлетворять критерию Куранта-Фридрихса-Леви:  $\tau < h^2/4$ , где h - шаг по пространственным координатам. На практике шаг по времени для явных схем на 1-2 порядка меньше чем для неявных, что понижает эффективность расчетов с помощью явных схем.

Однако, реализация неявных схем требует решения системы алгебраических уравнений<sup>1</sup>. Размер разреженной матрицы, описывающей систему алгебраических уравнений, равен количеству дискретных точек. Численная сложность решения системы алгебраических уравнений кубически моделируемой области пространства зависит OT объема (количества дискретных точек). Для численного решения трехмерного уравнения Шредингера в интересующем нас объеме, на каждом шаге по времени требуется решение системы линейных алгебраических уравнений, описываемых матрицей размером 10<sup>10</sup>×10<sup>10</sup>, что является очень ресурсоемкой задачей. Поэтому для моделирования больших областей пространства более перспективными представляются явные численные схемы, численная сложность которых линейно зависит от количества дискретных точек в моделируемой области пространства.

#### 1.3. Направления исследования, основные результаты и актуальные вопросы

Электронный обмен атомных частиц с поверхностью играет важную роль как при рассеянии ионов, так и при распылении атомов поверхности. Однако, экспериментальное изучение электронного обмена, как правило, проводится именно для рассеяния ионов, т.к. в этом случае можно подбирать тип первичных ионов, варьировать их энергию и направление падения, а из

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Во многих случаях это система линейных алгебраических уравнений.

соотношения заряженных и нейтральных рассеянных атомных частиц можно получить вероятность электронного перехода. Распыление поверхности менее информативно для изучения электронного обмена, т.к. характерная фракция выхода ионов составляет всего порядка 0,1% от общего числа распыленных атомов.

B теоретических и экспериментальных работах ПО изучению электронного обмена при рассеянии медленных ионов наиболее часто рассматриваются задачи формирования отрицательного иона водорода Н<sup>-1</sup> и нейтрализации ионов щелочных металлов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>. Подобный выбор обусловлен как практическим значением данных задач, так и тем, что они наиболее информативны с точки зрения изучения электронного обмена. Практическая значимость<sup>2</sup> вышеуказанных задач связана с тем, что при диагностике поверхности с помощью рассеяния медленных ионов, как-правило, используются положительные ионы щелочных металлов и ионы инертных газов, т.к. сигнал положительных рассеянных ионов в этом случае составляет от единиц до десятков процентов<sup>3</sup>, что повышает чувствительность метода. Изучение закономерностей формирования отрицательных ионов водорода актуально для создания высокоэффективных источников отрицательных ионов, которые являются важным звеном в разработке термоядерных реакторов. Также вышеуказанные задачи позволяют изучать электронный обмен более информативно, т.к. вероятность формировании конечного зарядового состояния существенно зависит от свойств поверхности и параметров рассеяния. Дело в том, что энергетическое положение  $H^{-}$  (от -10 эВ до -0,75 эВ) и ионов щелочных металлов (от -5,4 эВ до -2 эВ)<sup>4</sup> пересекается с уровнем Ферми большинства металлов (от -6 эВ до -4 эВ). Поэтому электронный

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Формирование или распад отрицательного иона водорода часто рассматривается как "эталонная" задача при изучении электронного обмена.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Более подробно см. раздел 1.1.3

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Порядка 1% для ионов инертных газов и порядка 10-80% для ионов щелочных металлов, см. раздел 1.2.1.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Из-за взаимодействия с зарядами изображения энергетическое положение меняется при приближении к металлической поверхности, см. раздел 1.2.1.3.2.

металлической переход между поверхностью вышеозначенными И атомами/ионами может осуществляться в двух направлениях – подхват или потеря электрона атомной частицей, а вероятность формирования конечного зарядового состояния сильно зависит от свойств поверхности. Если же рассмотреть более "простую" с точки зрения теоретического описания задачу  $H^+$ на металлической нейтрализации поверхности, то вероятность нейтрализации H<sup>+</sup> составляет почти 100% вне зависимости от свойств поверхности, поэтому данная задача не подходит для выявления факторов, влияющих на электронный обмен. Примечательно, что закономерности формирования ряда других отрицательных ионов (O<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и т.д.) соответствуют закономерностям формирования Н<sup>-</sup> [49].

Основными факторами, влияющими на вероятность зарядового обмена (электронного перехода) являются свойства поверхности и скорость отлета рассеянной атомной частицы от поверхности. При фиксированном угле рассеяния скорость отлета атомной частицы определяется энергией первичного пучка. Нормальная компонента скорости отлета атомной частицы определяет время взаимодействия с поверхностью и, поэтому влияет на электронный обмен. Параллельная компонента скорости оказывает существенное влияние на электронный обмен при скользящем рассеянии ионов за счет кинематического эффекта (раздел 1.2.1.3.4). Зенитный угол вылета относительно поверхности влияет на электронный обмен в основном за счет изменения нормальной компоненты скорости атомной частицы И, соответственно, времени взаимодействия с поверхностью. Азимутальное направление движения пучка, т.е. влияние кристаллической структуры поверхности, наиболее заметно проявляется при скользящем рассеянии. Угол падения первичного пучка медленных ионов не оказывает существенного влияния на электронный обмен с металлическими поверхностями в силу эффекта потери памяти о начальном зарядовом состоянии (раздел 1.2.1.3.3).

Многоэлектронные аспекты, связанные с электронной структурой атомной частицы, обычно учитываются путем включения статистических факторов [12,194]. Следует отметить, что в сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии наносистем, многоэлектронные процессы, в частности Кулоновское взаимодействие, играют важную роль [257,286-289]. Электрон-электронное взаимодействие в металле может быть учтено путем включения искусственного поглощающего комплексного потенциала [12]. Следует отметить, что при резонансном электронном обмене, активный электрон распределяется по сотням атомов кристаллической решетки. Следовательно, изменение электронной плотности в образце мало по сравнению со "стационарной" электронной плотностью в металле. В задаче формирования Н<sup>-</sup> при скользящем рассеянии, когда конечное зарядовое состояние формируется за счет конкурентных процессов потери и подхвата электрона, спин электрона учитывается с помощью статистических факторов. В задачах же распада состояния Н<sup>-</sup> или нейтрализации ионов щелочных металлов учет спина электрона значимо не влияет на результаты расчетов [240,290].

С учетом теоретического характера диссертационного исследования, акцент в данном разделе сделан на интерпретации и расчетно-теоретическом описании экспериментальных данных в части нейтрализации ионов щелочных И формирования/распада отрицательных ионов. Первые металлов теоретические работы были посвящены рассмотрению электронного обмена с металлами, описываемыми моделью свободных электронов (раздел 1.3.1). В разделе 1.3.2 рассматривается электронный обмен с учетом реалистичной электронной структуры металла и неадиабатические эффекты электронного обмена. В разделе 1.3.3 изучается влияние энергии ионного пучка (скорости атомных частиц) на вероятность электронного обмена и связанный с этим эффект параллельной скорости. Электронный обмен с поверхностями,

содержащими наносистемы, дефекты и адсорбированные атомы, рассмотрен в разделах 1.3.4 и 1.3.5 соответственно.

1.3.1. Общие закономерности электронного обмена с металлами в модели свободных электронов

Ряд важных явлений в металлах объясняется с помощью модели свободных электронов. В рамках этой модели предполагается, ЧТО положительно заряженные ионные остовы металла эффективно экранируются оболочек, электронами внутренних атомных поэтому на электроны проводимости действует постоянный потенциал, не зависящий OT кристаллической структуры металла. Электроны проводимости рассматриваются как идеальный Ферми-газ, а их волновые функции описываются плоскими волнами. Зонная структура в этом случае соответствует параболическому закону дисперсии. В пространстве волновых векторов все занятые электронные состояния находятся внутри так называемой сферы Ферми ( $k_F = \sqrt{2E_F}$ ).

Металлическая поверхность в модели свободных электронов может быть описана с помощью потенциала Дженнингса [74]. Выражение для потенциала Дженнингса приведено в разделе 2.3.2. Потенциал Дженнингса зависит только от расстояния до поверхности. Пример потенциала Дженнингса для поверхности Cu(110) показан на рис. 1.45 (слева).

Модель свободных электронов предполагает свободное движение электронов внутри металла во всех направлениях. Поэтому, если рассматривать переход электрона с атомной частицы в металл, то электрон туннелирует вдоль нормали к поверхности и распространяется неограниченно вглубь металла (рис. 1.45, справа). Возможность обратного туннелирования электрона при этом практически отсутствует. Заселенность атомной частицы во времени является экспоненциально убывающей функцией.



Рис. 1.45 Слева - вид одномерного псевдопотенциала для системы, состоящей из поверхности Cu(110) и отрицательного иона водорода H<sup>-</sup>, находящегося на расстоянии 5 ат. ед. от поверхности. Справа – пространственное распределение плотности активного (переходящего) электрона в цилиндрических координатах  $\rho$ -*z* в момент времени 100 ат. ед. с начала взаимодействия.

В случае металлов, описываемых моделью свободных электронов, при малых энергиях атомных частиц (до нескольких кэВ), как правило, применимо адиабатическое приближение. Эффективность электронного обмена  $\Gamma(z)$  экспоненциально убывает с ростом расстояния до поверхности. Вероятность электронного перехода может быть рассчитана с помощью кинетического уравнения (раздел 1.2.3.3).



Рис. 1.46 Оригинальные экспериментальные и расчетные данные из работы [10]. На рисунке показана фракция выхода Н<sup>-</sup> как функция угла выхода (от поверхности). Энергия первичного пучка Н<sup>+</sup> составляет 1 кэВ. Сплошная линия – результаты расчетов из оригинальной статьи.

Например, на рис. 1.46 приведена экспериментальная зависимость фракции выхода (вероятности формирования) Н<sup>-</sup> как функция угла вылета относительно поверхностей Ag(110), Ag(111) и результаты расчетов с помощью кинетического уравнения (ширина уровня рассчитывалась методом Comlex Angular Mode - CAM). Из рисунка видно, что вероятность электронного перехода при этом зависит от времени взаимодействия атомной частицы с поверхностью. Если рассматривать потерю электрона ионом H<sup>-</sup> при отлете от поверхности, качественном уровне представленная то на картина интерпретируется достаточно просто. При малых углах вылета время взаимодействия с поверхностью велико, поэтому электрон практически полностью переходит в металл. При больших углах, время взаимодействия уменьшается, что отражается в меньшей степени распада состояния Н<sup>-</sup>.



Рис. 1.47 Вероятность формирования ионов Н<sup>-</sup> как функция нормальной скорости отлета ионов от поверхности W(110), покрытой адсорбатом Сs. Символами отображены экспериментальные данные, а сплошными линиями результаты расчетов в модели Андерсона-Ньюнса [192].

Результаты расчета с помощью кинетического уравнения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными для поверхности Ag(110), описываемой моделью свободных электронов. Но для поверхности Ag(111) наблюдается значительное расхождение расчетных и экспериментальных данных, т.к. в этом случае требуется учитывать реалистичную электронную структуру и неадиабатические эффекты электронного обмена. Результаты таких расчетов представлены в разделе 4.2.

Модель Андерсона-Ньюнса также дает хорошие результаты в случае электронного обмена с поверхностями, описываемыми моделью свободных электронов. На рис. 1.47 показана вероятность формирования ионов Н<sup>-</sup> в зависимости от нормальной скорости отлета атомной частицы от поверхности

W(110), покрытой адсорбатом Cs. Немонотонность представленной зависимости объясняется в оригинальной работе [192] за счет кинематического эффекта (см. раздел 1.2.1.3.4). Следует отметить, что в работе [192] энергетическое положение иона Н<sup>-</sup> не вычислялось из общих принципов, а являлось параметром аппроксимации.

1.3.2. Учет реалистичной электронной структуры металлов и неадиабатических эффектов электронного обмена

Идеализированная модель свободных электронов хорошо применима для алюминия. Но, для многих некоторых металлов, например, других металлических поверхностей требуется учитывать их настоящую электронную структуру. В силу трехмерности кристаллической структуры реальных металлов, могут возникать зоны, в которых запрещено движение электронов в некоторых направлениях в определенном интервале энергий. Отметим, что при этом электрон может двигаться в других направлениях, поэтому такие зоны не являются традиционными ("полностью") запрещенными зонами. В случае металлических поверхностей с ограниченным движением электрона вдоль нормали применяется термин спроецированная запрещенная зона (projected band gap). Движение электрона вдоль нормали ограничено для поверхностей (100) и (111) ряда металлов, например, Ag, Cu, Au.



Рис. 1.48 Иллюстрация электронной структуры поверхности Cu(111). Разрешенные энергии электрона представлены как функция параллельной поверхности компоненты волнового вектора электрона. Серая область соответствует разрешенным состояниям, красной линией показано поверхностное состояние, черной линией – мнимое состояние.

На рис. 1.48 показана электронная структура поверхности Cu(111) вблизи центра зоны Бриллюэна ( $k_z = 0, k_{||} = 0$ ). В этом случае движение электрона вдоль нормали к поверхности ограничено в интервале энергий от -0,7 эВ до -5,8 эВ относительно уровня вакуума. Для поверхностей с ограниченным движением электрона могут существовать истинные (невырожденные) поверхностные и мнимые электронные состояния [75]. Поверхностные и мнимые состояния локализуются в приповерхностной области за счет того, что с одной стороны электрон не может "проникнуть" вглубь металла в силу ограничения распространения вдоль нормали, с другой стороны электрон не может отдалиться от поверхности в зону вакуума, т.к. находится под действием притягивающего потенциала заряда изображения. На рис. 1.49 показана 1-ая зона Бриллюэна и поверхность Ферми для меди.



Рис. 1.49 Слева - макет 1-ой зоны Бриллюэна (стеклянный многогранник) и поверхности Ферми для меди [291]. Справа – соединение поверхностей Ферми меди в периодической зонной схеме [292].

Ограничение движения электрона вдоль нормали к поверхности существенно влияет на электронный обмен, т.к. нормальное направление предпочтительно для туннелирования электрона между атомной частицей и металлом. Если рассматривать переход электрона с атомной частицы в металл, то электрон изначально туннелирует вдоль нормали к поверхности, но "отражается" периодического OT псевдопотенциала И вынужден распространяться преимущественно параллельно поверхности (рис. 1.50, справа). Т.е. электрон занимает разрешенные состояния с достаточно большими значениями  $k_{\parallel}$ . Например, для электрона, находящегося на уровне Ферми Cu(111),  $k_{||}$  должно быть не менее 0,15 ат. ед. (0,3 Å<sup>-1</sup>). Также в этом случае заселяются и играют значимую роль в электронном обмене поверхностные и мнимые электронные состояния; подробно данный вопрос рассмотрен в работе [265]. В отличие от случая поверхностей со свободным движением электрона,

для поверхностей с ограниченным движением электрона может происходить туннелирование в обратном направлении, т.е. на атомную частицу. Следовательно, заселенность атомной частицы может испытывать осцилляции во времени.



Рис. 1.50 Слева - вид одномерного псевдопотенциала для системы, состоящей из поверхности Cu(111) и отрицательного иона водорода H<sup>-</sup>, находящегося на расстоянии 5 ат. ед. от поверхности. Справа – пространственное распределение плотности активного (переходящего) электрона в цилиндрических координатах  $\rho$ -*z* в момент времени 100 ат. ед. с начала взаимодействия.

Для большинства поверхностей с ограниченным движением электронов адиабатическое приближение неприменимо и приводит к существенным погрешностям. Один такой пример был показан в разделе 1.3.1, где решение кинетического уравнения давало хорошие результаты для поверхности Ag(110) со свободным движением электрона вдоль нормали, но приводило к в значительным ошибкам для поверхности Ag(111) с ограниченным движением.

Более подробно неадиабатические эффекты электронного обмена рассмотрены в работе [17] на примере нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> на поверхности

Ag(100) с ограниченным движением электронов вдоль нормали. В работе сравнивались результаты "адиабатических" расчетов с помощью кинетического уравнения и прямые расчеты методом РВП, учитывающем неадиабатические эффекты. Из рис. 1.51 видно, что результаты расчета в адиабатическом приближении существенно отличаются от эксперимента. В то время как динамический (неадиабатический) расчет методом распространения волновых пакетов с учетом реалистичной электронной структуры металла количественно описывают экспериментальные данные.



Рис. 1.51 Сравнение экспериментальной и расчетных зависимостей вероятности нейтрализации Li<sup>+</sup> от энергии при отлете от поверхности Ag(100) по нормали к поверхности [17]. Сплошной черной линией показаны результаты неадиабатического расчета с помощью метода РВП. Синей линией с круглыми маркерами показаны результаты адиабатического расчета с помощью кинетического уравнения (КУ).

Отметим, что в работе [17] моделирование проводилось с помощью двумерной реализации метода РВП в приближении цилиндрической симметрии задачи, которое применимо только при движении атомной частицы вдоль нормали к поверхности. В общем случае движения атомной частицы в произвольном направлении требуется трехмерная реализация метода РВП.

Модель Андерсона-Ньюнса, как и метод РВП, может учитывать реалистичную электронную структуру металла. Например, в относительно свежей работе [14] приведены расчеты электронного обмена с учетом трехмерной кристаллической структуры металла. Представленные расчеты, демонстрируют зависимость вероятности электронного перехода ОТ азимутального направления движения атомной частицы. Однако не проводится соответствующими экспериментами, где проявляется сопоставление с ориентационная (азимутальная) зависимость электронного обмена (см., например, работу [26] и раздел 1.3.3.1). Поскольку при вычислении матричных элементов взаимодействия в модели Андерсона-Ньюнса используется адиабатическое приближение, то эта модель не подходит для рассмотрения неадиабатических эффектов электронного обмена (см. некоторые примеры в разделе 1.3.3.2).

Таким образом, для учета реалистичной электронной структуры поверхности и моделирования неадиабатических эффектов электронного обмена актуальна трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов (раздел 2.3).

1.3.3. Влияние скорости атомной частицы на электронный обмен

Рассеяние ионов можно условно разделить на рассеяние под нормальными углами (угол падения/отражения более 30<sup>0</sup> относительно поверхности) и скользящее рассеяние (угол падения/отражения менее 30<sup>0</sup> относительно поверхности). Электронный обмен в этих случаях принято рассматривать раздельно, т.к. в них проявляются различные эффекты электронного обмена.

В случае скользящего рассеяния (раздел 1.3.3.1) применимо адиабатическое приближение, т.к. нормальная компонента скорости отлета атомных частиц составляет около 0,01 ат. ед. При рассеянии под нормальными

углами (раздел 1.3.3.2) могут проявляться неадиабатические эффекты электронного обмена.

### 1.3.3.1. Скользящее рассеяние

Типичной рассматриваемой задачей является формирование отрицательного иона водорода при рассеянии первичного пучка Н<sup>+</sup> под скользящими углами. Напомним, что нейтрализация первичного пучка Н<sup>+</sup> осуществляется за счет резонансных и Оже-процессов в непосредственной близости от поверхности с вероятностью близкой к 100%, а далее происходит формирование иона H<sup>-</sup> за счет конкурирующих резонансных процессов потери При скользящем рассеянии И подхвата электрона. атомных частиц существенную роль в электронном обмене играет кинематический эффект (см. разделы 1.2.1.3.4 и 2.2.4) или эффект параллельной скорости, заключающийся в немонотонной колоколообразной зависимости вероятности формирования Н от параллельной поверхности компоненты скорости (рис. 1.52).

Закономерности электронного обмена и эффект параллельной скорости при скользящем рассеянии хорошо описываются кинетическим уравнением (раздел 1.2.3.3), в котором весовые коэффициенты потери и подхвата электрона рассчитываются с помощью модели смещения сфер Ферми [192]. Во многих случаях результаты расчетов количественно совпадают с экспериментальными данными [26].



Рис. 1.52 Сравнение экспериментальной [425] и расчетной [293] вероятности формирования ионов Н<sup>-</sup>, при рассеянии на поверхности Al(111) в зависимости от параллельной поверхности компоненты скорости ионного пучка. Рисунок взят из статьи [26].

Модель смещения сфер Ферми качественно проиллюстрирована на рис. 1.53. Напомним, что в модели свободных электронов заполненные электронные состояния находятся внутри сферы Ферми металла (черная сплошная окружность на рисунке). Активный электрон при резонансном переходе распределен по изоэнергетической поверхности (сфере), обозначенной на рисунке пунктирной линией. При движении атомной частицы сферы Ферми металла и активного электрона смещаются относительно друг друга на величину параллельной компоненты скорости. При этом весовой коэффициент подхвата электрона пропорционален доле активного электрона, находящейся внутри сферы Ферми металла (синяя часть пунктирной линии). А весовой коэффициент потери электрона пропорционален доле активного электрона, находящейся вне сферы Ферми металла (красная часть пунктирной линии).



Рис. 1.53 Иллюстрация модели смещения сфер Ферми при скользящем рассеянии. Радиус сферы Ферми металла равен 0,9 ат. ед. (сплошная черная линия), радиус сферы активного электрона равен 1,0 ат. ед. (синяя пунктирная линия - часть, находящаяся внутри сферы Ферми металла, красным вне сферы Ферми металла). В подзаголовках указано значение параллельной компоненты скорости и доля сферы Ферми атомной частицы, находящаяся внутри сферы Ферми металла.

Колоколообразная зависимость вероятности выхода ионов H-OT величины параллельной скорости объясняется из геометрических соображений. При маленьких (<0,1 ат. ед.) и больших (> 1,5 ат. ед.) скоростях, активный электрон в *k*-пространстве находится вне сферы Ферми металла, т.е. возможна только потеря электрона, что приводит к нулевой фракции выхода отрицательных ионов. А при промежуточной скорости доля электронной плотности, попадающая в сферу Ферми металла достигает максимума. При этой осуществляется наиболее эффективно, скорости подхват электрона соответственно, максимума достигает и фракция выхода отрицательных ионов. Отметим, что выше дано несколько упрощенное объяснение модели смещения сфер Ферми, т.к. в реальности распределение активного электрона по сфере в kпространстве не равномерно, а имеет сильную анизотропию в нормальном к поверхности направлении (см. раздел 4.4.1).

При переходе электрона в атомные состояния, не обладающие сферической симметрией (например, р-состояния), может осуществляться анизотропное заселение таких состояний (подробнее см. раздел 4.4 обзора [12]).



Рис. 1.54 Копия рисунка из оригинальной статьи [26]. На рисунке показана фракция ионов Н<sup>-</sup>, рассеянных от поверхностей Cu(110) и Cu(111) как функция параллельной поверхности компоненты скорости ионного пучка. Открытыми и закрытыми маркерами показаны экспериментальные данные, соответствующие ортогональным азимутальным направлениям падения пучка. Сплошные линии – результаты расчетов из оригинальной работы.

Следует отметить, что существующее расчетно-теоретические описание электронного обмена не учитывает влияние атомной структуры металла на электронный обмен, поскольку используются одномерные модельные псевдопотенциалы. Например, на рис. 1.54 показаны экспериментальные данные, демонстрирующие зависимость фракции выхода Н<sup>-</sup> от азимутального направления падения пучка на поверхность Cu(110). Для описания подобных зависимостей требуется полноценное трехмерное моделирование с учетом атомной структуры металла, что представлено соискателем в диссертации (Методика описана в разделе 2.6.1, а результатов расчетов в разделе 4.4.2).

#### 1.3.3.2. Рассеяние под нормальными углами

Влияние скорости (энергии) атомной частицы при рассеянии под нормальными углами рассмотрим на примере нейтрализации положительных ионов щелочных металлов.



Рис. 1.55 Копия рисунка из оригинальной статьи [13]. На рисунке показана фракция выхода Li<sup>0</sup> как функция энергии рассеянных ионов для различных поверхностей. Угол падения первичного пучка Li<sup>+</sup> составляет 45<sup>0</sup> к поверхности. Спектр рассеянных атомов Li (Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>) измеряется вдоль нормали к поверхности. Сплошная линия – результаты расчетов из оригинальной статьи.

Примеры экспериментальных зависимостей вероятности нейтрализации от энергии отлета атомной частицы приведены на рис. 1.51 и рис. 1.55. Из рисунков видно, что вероятность нейтрализации уменьшается при увеличении энергии (скорости) отлета атомной частицы. Убывающий характер зависимости

логично объясняется тем, что при малых скоростях отлета время взаимодействия с поверхностью больше, поэтому вероятность подхвата электрона положительным ионом увеличивается.



Рис. 1.56 Зависимость вероятности нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> от нормальной компоненты скорости вылета при рассеянии на различных поверхностях [238]. Результаты расчетов представлены сплошными линиями.

Однако, в работе [13] был обнаружен интересный экспериментальный эффект. В отличие от поверхностей Ag(100) и Ag(111), фракция выхода Li<sup>0</sup> при электронном обмене с поверхностями Cu(111) и Au(111) немонотонным образом зависит от энергии пучка (рис. 1.55). Отметим, что рассеянные частицы детектировались вдоль нормали к поверхности, поэтому данные результаты не связаны с эффектом параллельной скорости. В оригинальной работе были представлены результаты расчетов только для поверхности Ag со свободным

движением электрона, а вопрос немонотонной энергетической зависимости фракции выхода Li<sup>0</sup> оставлен открытым.

В более поздних работах 2017 и 2012 гг. зависимость вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов от энергии вылета изучалась теоретически с помощью модели Андерсона-Ньюнса [238,294]. Для расчета матричных элементов взаимодействия в первом случае использовалась теория функционала плотности, а во втором метод ЛКАО.



Рис. 1.57 Зависимость вероятности нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> от нормальной компоненты энергии вылета при рассеянии на поверхности Cu(001) [294]. Результаты расчетов представлены сплошной черной линией с круглыми маркерами.

Результаты расчетов в работе [238] существенно разнятся с экспериментальными данными (см. рис. 1.56), хотя в отдельных случаях наблюдается качественное совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей. При этом представленные расчеты в целом не объясняют

немонотонный характер энергетической зависимости вероятности нейтрализации.

Результаты расчетов в работе [294] дают полуколичественное совпадение с экспериментальными данными для нормальной компоненты энергии отлета порядка 1 кэВ (см. рис. 1.57). Однако, представленная модель не может объяснить высокую вероятность нейтрализации (>70%) положительных ионов при малых энергиях отлета (~200 эВ).

Следует напомнить, что расчеты методом распространения волновых пакетов дают хорошее количественное описание энергетической зависимости вероятности нейтрализации (см. рис. 1.51). В частности, объясняют высокую вероятность нейтрализации при малых энергиях. Исходя из вышесказанного, для объяснения немонотонной зависимости вероятности нейтрализации положительных ионов щелочных металлов от скорости отлета актуальна доработка существующей физической модели формирования конечного зарядового состояния (раздел 2.2) и трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов (раздел 2.3).

#### 1.3.4. Электронный обмен с наносистемами

В предыдущих разделах был рассмотрен электронный обмен с массивными (полубесконечными) образцами в приближении свободных электронов и с учетом реалистичной электронной структуры металла. Ограничение размеров металлического образца также влияет на его электронную структуру - энергия электронов квантуется, а пространственное распределение электронной плотности имеет дискретный характер. Т.е. электрон в наносистеме описывается не плоскими волнами, а набором дискретных состояний, в которых он может находится. Следовательно, ограничение размеров образца будет влиять и на электронный обмен с атомными частицами.

С точки зрения фундаментальной науки, квантовое поведение наноструктур, перспективно для развития разнообразных новых технологий, например, одноэлектронных транзисторов или молекулярных компьютеров [295-298]. В части практического применения, наностуктуры уже используются в качестве газовых сенсоров и катализаторов [37,38,39,299,300]. Недавно появилось большое количество исследований, связанных с нанокластерами золота, что объясняется их уникальными свойствами [301-304]. Золото в макроскопическом виде является инертным металлом, но нанокластеры золота проявляют высокую каталитическую активность, например, могут эффективно окислять СО и гидрокарбоны [295,305]. Максимум каталитической активности проявляется для кластеров диаметром 1-3 нм [305-307]. Для понимания фундаментальных основ каталитической способности нанокластеров, необходимо знание их локальной электронной структуры и поверхностной реакционной способности [308-311].

# 1.3.4.1. Изучение дискретной электронной структуры металлических наносистем

Теоретическое изучение электронного обмена с наносистемами начиналось с одно- и двухмерного рассмотрения электронного обмена с тонкими металлическими пленками на диэлектрической поверхности [83]. На качественном уровне электронный обмен с наносистемами имеет сходство со случаем поверхностей с ограниченным движением электрона: распределение электронной плотности носит дискретный характер, электрон а распространяется преимущественно параллельно поверхности (см. рис. 1.58).

Ключевым моментом является то, что эффективность электронного обмена с наносистемами зависит не только от расстояния до поверхности, но и от выполнения резонансных условий. Наибольшую эффективность электронный обмен демонстрирует, когда энергетическое положение атомной частицы соответствует одному из дискретных уровней энергии наносистемы.

На рис. 1.59 показано, что ширина уровня (эффективность обмена) как функция расстояния до поверхности претерпевает разрыв в точке пересечения с одним из дискретных уровней пленки.



Рис. 1.58 Распределение электронной плотности в координатах  $z-\rho$  в последовательные моменты времени (0, 25, 50, 150 и 700 ат. ед.) для иона водорода Н<sup>-</sup>, находящегося на расстоянии 12 ат. ед. от пленки Al, толщиной 15 ат. ед.

В свою очередь, набор дискретных уровней энергии электрона в наносистеме зависит от ее размеров. В работе [54] был численно изучен электронный обмен иона с тонкими пленками различной толщины с помощью одномерной расчетной методики. Было показано, что ширина уровня является немонотонной функцией толщины пленки, т.е. проявляется квантоворазмерный эффект электронного обмена с бесконечной тонкой пленкой. В работе [63] изучался электронный обмен с кластером атомов и была продемонстрирована зависимость эффективности электронного обмена от латерального положения иона относительно кластера.



Рис. 1.59 Энергетическое положение и ширина уровня иона Н<sup>-</sup> (сплошная линия), в зависимости от расстояния до пленки Al, толщиной 15 ат. ед. Пунктирная линия соответствует массивному образцу Al.

Отметим, наблюдение эффектов, связанных с дискретной электронной структурой нанокластеров, в экспериментах по электронному обмену с атомными частицами затруднено (маловероятно), т.к. в процессе движения атомной частицы происходит электронный обмен с несколькими уровнями и, таким образом, дискретность электронной структуры "усредняется". Для изучения электронной структуры металлических нанокластеров широко применяется сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [312,313]. В режиме сканирующей туннельной спектроскопии при фиксированном положении иглы микроскопа зависимость дифференциальной проводимости

*dI/dV* от напряжения смещения имеет четко выраженные максимумы, соответствующие дискретной плотности электронных состояний в нанокластере [314], рис. 1.60. А при сканировании вдоль поверхности нанокластера проявляется дискретное пространственное распределение электронной плотности [315], рис. 1.61.



Рис. 1.60 Экспериментальная зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения из работы [314]



Рис. 1.61 Некоторые собственные состояния (СТМ изображения) для нанокластера Ад гексагональной формы [315].

Исходя из вышеизложенного, актуальной задачей является изучение влияния трехмерной дискретной электронной структуры металлических наносистем на электронный обмен (раздел 3.2).

## 1.3.4.2. Изучение поверхностной реакционной способности и нейтрализации ионов на металлических нанокластерах

Поверхностная реакционная способность нанокластеров сильно зависит от процессов электронного обмена с соседними молекулами/атомами/ионами [316-319]. Поэтому электронный обмен при рассеянии медленных ионов (РМИ) на поверхности является хорошим инструментом для изучения реакционной способности, поскольку РМИ позволяет варьировать время взаимодействия за счет изменения энергии пучка, и тем самым, отслеживать динамику процесса электронного перехода. Важным преимуществом метода РМИ является то, что за счет разницы в энергетических потерях рассеянного иона, в энергетическом спектре можно различить сигналы, полученные от нанокластера и материала подложки.



Рис. 1.62 Вероятность нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> как функция радиуса нанокластеров золота [8].

В экспериментах по рассеянию ионов Na<sup>+</sup> на нанокластерах золота было обнаружено сильное (на порядок) увеличение вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на нанокластерах золота на диэлектрической подложке по сравнению со случаем макроскопического образца Au (см. рис. 1.62.) [8]. Вероятность нейтрализации Na рассеянного на нанокластере золота радиусом 1 нм составляет порядка 50%, в то время как в случае массивного образца золота около 3%.

Эффект увеличения вероятности нейтрализации активно исследовался и был подтвержден экспериментально для других ионов щелочных металлов и типов подложек [8,18,55,176,320-322]. Однако, однозначное теоретическое объяснение данного эффекта на момент написания диссертации не было дано. В работах [8,18,176,322] было рассмотрено четыре фактора, которые самостоятельно или в комбинации с другими факторами потенциально объясняют увеличение вероятности нейтрализации на нанокластерах: 1) дискретность локальной электронной структуры нанокластера; 2) меньшая работа выхода для малых кластеров; 3) эффект зарядки кластера, включая неравномерное распределение заряда по поверхности кластера; 4) неровность поверхности.

В оригинальной работе [8] авторы под руководством Jory Yarmoff предложили модель, в которой дискретные уровни энергии нанокластера золота, расположенные выше уровня Ферми металла, были частично заполнены вследствие отрицательной зарядки нанокластера. Следовательно, В нанокластере уменьшалась эффективная работа выхода. Количественная оценка вероятности нейтрализации Na<sup>+</sup> от радиуса нанокластера золота была построена на изменении эффективной работы выхода при уменьшении размера кластера: 1) для оценки энергии верхнего заполненного состояния в нанокластере использовались экспериментальные данные из работы [323], где смещение зоны 6s Au измерялось в зависимости от радиуса отрицательно заряженного кластера в газовой фазе; 2) значение эффективной работы выхода в нанокластере считалось соответствующим энергии верхнего заполненного состояния<sup>1</sup>; 3) вероятность нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> как функция работы выхода измерялась для пленок золота, покрытых адсорбатом Cs.

Несмотря на хорошее совпадение представленных оценочных расчетов с экспериментом, следует учесть следующие моменты:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Для наименьших кластеров эффективная работа выхода была оценена в 2,5 эВ, что в два раза меньше чем работа выхода макроскопического образца Au.

- Во-первых, предположение отрицательного заряда нанокластера является предметом дискуссии. Например, в более поздней работе Jory Yarmoff [18], было предложено объяснение увеличения вероятности нейтрализации вследствие не отрицательной, а положительной зарядки нанокластера (см. ниже). Также зарядка нанокластера вряд ли осуществима в случае проводящих подложек, например, графита, для которых также наблюдается увеличение вероятности нейтрализации [176].

- Во-вторых, предположение о существенном (на 2,5 эВ) уменьшении работы выхода нанокластера на поверхности не подтверждается имеющимися экспериментальными данными (см. далее).

- Наконец, предложенная в оригинальной работе модель, не была принята научным сообществом в качестве однозначного объяснения открытого эффекта, т.к. в последующих публикациях ученые, включая автора оригинальной работы Jory Yarmoff, продолжали искать объяснение эффекта увеличения вероятности нейтрализации на нанокластерах [18,176,320,322].

Уменьшение работы выхода является естественным предположением для объяснения увеличения вероятности нейтрализации ПО аналогии с экспериментальными данными по зависимости вероятности нейтрализации от работы выхода металла, покрытого адсорбатом [12,194,239]. Но, изменение работы выхода должно составлять порядка 1-2 эВ, чтобы количественно объяснить увеличение вероятности нейтрализации (см. рис. 1.64 в разделе 1.3.5). В одной достаточно давней теоретической работе прогнозируется уменьшение работы выхода на величину такого порядка для малых нанокластеров [324]. Но, большинство современных экспериментальных и численных оценок уменьшения работы выхода для тонких пленок и нанокластеров дают значение 0,2-0,5 эВ [325-329], что является недостаточным для увеличения вероятности нейтрализации на порядок величины. Также отметим, что предположение уменьшения работы выхода в наносистемах не подтверждается экспериментами, в которых вероятность нейтрализации на

тонких металлических пленках соответствует вероятности нейтрализации на массивном металлическом образце [394,330].

объяснение Следующее возможное увеличения вероятности нейтрализации – зарядка кластера. Действительно, отрицательный потенциал нанокластера способствует электронной эмиссии и резонансной нейтрализации некоторым положительных ИОНОВ щелочных металлов. По данным нанокластеры золота на поверхности SiO<sub>x</sub> приобретают отрицательный заряд при напылении золота [321]. Однако, в общем случае знак и величина приобретаемого заряда зависят от комбинации металл/подложка [331]. Более того, данное объяснение не действует в случае проводящих подложек, например, графита, для которых наблюдается похожее увеличение вероятности нейтрализации [176]. В 2018 году было предложено объяснение увеличения вероятности нейтрализации, основанное на предположении, что атомы по краям кластера положительно заряжены, и вероятность нейтрализации больше при рассеянии на таких атомах. Вероятность нейтрализации увеличивается для малых кластеров, т.к. возрастает доля периферийных (заряженных) атомов [18]. Однако данное предположение было подкреплено только полуэмпирическими расчетами.

Влияние дефектов и неровности поверхности на резонансное электронное туннелирование исследовалось в работах [8,55,322]. Было показано, что на нейтрализацию ионов щелочных металлов оно существенно не воздействует.

Таким образом, ранее предложенные гипотезы не объясняют сильного увеличения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах. Следовательно, актуальны количественный анализ возможных причин и расчетно-теоретическое объяснение увеличения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах (раздел 4.1).

1.3.5. Электронный обмен с поверхностями, содержащими дефекты или адсорбаты

Изучение поверхностей, покрытых адсорбатами или содержащими дефекты (реконструкция поверхности, ступени и т.д.), представляет интерес, т.к. электронный обмен существенно зависит от структуры и электронных свойств поверхности.



Рис. 1.63 Расчетная вероятность нейтрализации Li<sup>+</sup> с энергией отлета 670 эВ, как функция прицельного расстояния до атома адсорбата на поверхности Al [332].

Влияние адсорбатов принято рассматривать на микроскопическом и макроскопическом уровнях [332]. На микроскопическом уровне, атом адсорбата меняет локальный электростатический потенциал в своей

окрестности. Поэтому вероятность электронного перехода будет зависеть от точки падения атомной частицы на поверхность [333-336]. На рис. 1.64 показаны результаты расчета вероятности нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> на поверхности Al, содержащей отдельные атомы Cs. Из рисунка видно, что вероятность нейтрализации Li<sup>+</sup> при рассеянии вблизи атома адсорбата близка к 100%. При рассеянии на больших расстояниях вероятность нейтрализации Li<sup>+</sup> уменьшается и плавно приближается к вероятности нейтрализации на чистой металлической поверхности. Следует отметить, что максимум вероятности нейтрализации Li<sup>+</sup> около X = 6 ат. ед., вероятно является артефактом примененной в расчетах одномерной численной методики CAM (Complex Angular Mode).



Рис. 1.64 Фракция выхода Li<sup>+</sup> как функция работы выхода (зависит от степени покрытия поверхности W(110) атомами Cs) [239].

На макроскопическом уровне покрытие поверхности адсорбатом может приводить к существенному изменению работы выхода металла, что значительно повышает вероятность подхвата электрона атомной частицей. На рис. 1.64 показано, что вероятность нейтрализации Li<sup>+</sup> на поверхности W(110)
изменяется от 0 до 100% при изменении работы выхода с 5,25 эВ до 3,5 эВ за счет покрытия поверхности атомами Cs.

В некоторых работах моделировалось влияние дефектов поверхности на электронный обмен [14,67,68]. Были изучено влияние траекторий ионов по отношению к атомным ступеням, а также реконструкции поверхности Si. Однако, проведение соответствующих экспериментальных исследований затруднено в силу сложности подготовки поверхностей с конкретными параметрами и регулярностью дефектов. Представленная в диссертации трехмерная методика, потенциально хорошо подходит для моделирования электронного обмена при наличии адсорбатов и поверхностных дефектов, т.к. учитывает атомную структуру поверхности. Однако данная проблематика выходит за рамки диссертационного исследования и будет изучаться в дальнейших работах соискателя и его учеников.

### 1.4. Выводы по обзору литературы

Кратко обосновать актуальность темы диссертационного исследования можно цитатой из современного учебного пособия Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006, 490с.: "Следует отметить, что несмотря на то, что основные механизмы электронного обмена известны, на текущий момент не существует универсального способа определения вероятности электронного обмена для проведения количественного анализа с помощью рассеяния медленных ионов. "

Для количественного анализа, т.е. определения состава поверхности по измеренным спектрам рассеянных ионов, требуется знать (измерять или вычислять) сечение рассеяния и вероятность нейтрализации. Расчет траекторий и сечения рассеяния ионов изучен достаточно хорошо, аналитические потенциалы взаимодействия описывают экспериментальные данные. Электронный обмен изучен в существенно меньшей мере; имеется множество

необъясненных экспериментальных закономерностей. При этом игнорирование или некорректный учет электронного обмена приводит к кратным (!) ошибкам в определении концентрации элементов.

Существующие расчетно-теоретические модели<sup>1</sup> описывают базовые закономерности электронного обмена для металлов в приближении свободных электронов и для малых нормальных скоростей ионов (энергия ионов ~100 эВ или скользящие траектории), но не учитывают реальную атомную/электронную структуру поверхности и неадиабатические эффекты, что может приводить к кратным ошибкам. Вместе с тем, в настоящее время ряд практически значимых экспериментальных закономерностей электронного обмена классов не описывается существующими двумерными моделями (кратное несоответствие расчетных и экспериментальных результатов). К ним относятся: 1) влияние атомной структуры кристалла (например, зависимость от азимутального направления движения ионов); 2) влияние неоднородности поверхности (дефекты и адсорбаты) и дискретной электронной структуры в наносистемах (например, сильное увеличение вероятности нейтрализации на нанокластерах); 3) неадиабатические эффекты электронного обмена и влияние реальной электронной структуры (например, немонотонная зависимость вероятности нейтрализации от энергии). Для их объяснения требуется полноценное трехмерное рассмотрение задачи электронного обмена, т.е. с учетом неадиабатических эффектов, атомной и электронной структуры поверхности.

Детально актуальные проблемы в расчетно-теоретическом описании электронного обмена были сформулированы в подразделах 1.3.1-1.3.5. Здесь мы приведем их краткое описание:

1. Для учета реалистичной электронной структуры поверхности и моделирования неадиабатических эффектов электронного обмена актуальна трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Преимущественно двумерные.

2. Для описания подобных азимутальных зависимостей электронного обмена требуется полноценное трехмерное моделирование с учетом атомной структуры металла.

3. Для объяснения немонотонной зависимости вероятности нейтрализации положительных ионов щелочных металлов от скорости отлета актуальна трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов и доработка существующей физической модели формирования конечного зарядового состояния.

4. Актуальной задачей является изучение влияния трехмерной дискретной электронной структуры металлических наносистем на электронный обмен.

5. Актуальны количественный анализ возможных причин и расчетнотеоретическое объяснение увеличения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах.

6. Актуально трехмерное моделирование электронного обмена при наличии адсорбатов и поверхностных дефектов.

## 2. Трехмерный неадиабатический подход к решению задачи электронного обмена

Во второй главе описана постановка и трехмерный неадиабатический подход к решению задачи электронного обмена, а также применяемые численные методы и их реализация. Изучаемая система состоит из: 1) атомной частицы; 2) металлической поверхности; 3) *активного* (переходящего) электрона.

Физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы определяет начальные условия и участок траектории ее движения, на котором проводится моделирование электронного обмена. физической Базовыми положениями модели являются: 1) Вследствие взаимодействия с зарядом изображения, энергетическое положение атомной частицы (энергия активного электрона)  $E_a(z)$  зависит от расстояния до плоской металлической поверхности примерно как +1/4z для положительных и -1/4z для отрицательных или нейтральных атомных частиц [49]; 2) Потеря электрона атомной частицей возможна, если ее энергетическое положение находится выше уровня Ферми металла, в обратном случае происходит подхват электрона; 3) Вблизи поверхности устанавливается квазиравновесное зарядовое состояние, а конечное зарядовое состояние атомной частицы формируется при ее отлете от поверхности на расстояниях 5-20 ат. ед.<sup>1</sup> Исходя из вышеизложенного, электронный обмен численно моделируется только на траектории отлета атомной частицы  $z > z_f$ , где  $z_f - z_f$ расстояние пересечения с уровнем Ферми металла ( $E_a(z_f) = E_f$ ; характерное значение *z*<sub>f</sub> составляет 5-15 ат. ед.). Зарядовое состояние атомной частицы в точке z<sub>f</sub> вычисляется или аппроксимируется из дополнительных условий

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Для медленных ионов экспериментально установлен эффект "потери памяти" о начальном зарядовом состоянии [49], заключающийся в том, что конечное зарядовое состояние рассеянной атомной частицы не зависит от ее начального зарядового состояния и траектории движения непосредственно при соударении с поверхностью (0-3 ат. ед.).

задачи, например, атомы щелочных металлов считаются в точке *z<sub>f</sub>* однократно положительно ионизированными.

Базовая физическая модель была усовершенствована диссертантом с учетом неоднородного рельефа поверхности и скорости движения атомной частицы. Для неоднородной (неплоской) металлической поверхности конфигурация зарядов, индуцированных ионом на поверхности, будет отличаться от случая плоской поверхности. Следовательно, будет меняться энергетическое положение иона  $E_a(z)$  и расстояние  $z_f$ , что может оказывать существенное влияние на вероятность нейтрализации. Суть учета скорости иона заключается в том, что мы анализируем возможность и направление электронного перехода в трехмерном пространстве волновых векторов. При моделировании статической задачи распределение активного электрона в kпространстве локализовано около определенной точки. Следовательно, можно определить волновой вектор активного электрона k; при этом величина  $E_a =$  $|k|^{2}/2$  является энергией активного электрона (энергетическим положением) атомной частицы) относительно дна зоны проводимости. В динамическом случае распределение активного электрона в k-пространстве смещается на величину скорости атомной частицы, f(k'=k+v) = f(k). Это приводит к изменению энергетического положени иона  $E_a(z)$  и, соответственно, к изменению расстояния пересечения с уровнем Ферми *z<sub>f</sub>*, что в конечном счете влияет на вероятность электронного перехода.

Для теоретического объяснения перезарядки при скользящем рассеянии ионов применяется модель пересекающихся сфер Ферми металла и переходящего электрона, в которой вероятность подхвата/потери электрона пропорциональна доле электронной плотности, находящейся внутри/вне сферы Ферми металла, соответственно. С учетом преобразования распределения электрона в *k*-пространстве из движущейся системы отсчета, связанной с ионом, в неподвижную систему отсчета, связанную с поверхностью, происходит относительное смещение двух сфер на величину скорости движения иона. Следовательно, вероятность перезарядки будет зависеть от

величины параллельной скорости иона. Модель пересекающихся сфер Ферми была усовершенствована диссертантом с учетом реального распределения электронной плотности в трехмерном *k*-пространстве.

Физическая методика трехмерного моделирования электронного обмена ионов с поверхностью металлов определяет способ описания атомной частицы и поверхности, вычисления эффективности электронного обмена и вероятности перезарядки. Физическая методика основана на трехмерной реализации метода РВП и использовании трехмерных потенциалов, описывающих металл на атомном уровне. Путем решения нестационарного уравнения Шредингера моделируется туннелирование электрона через потенциальный барьер между атомной частицей и металлом.

Трехмерная реализация метода РВП требует моделирования В относительно большой расчетной области (например, ~100x100x100 Å<sup>3</sup> для островковой пленки радиусом 50 Å и ~10<sup>7</sup> Å<sup>3</sup> для скользящих траекторий иона; что соответствует количеству дискретных точек ~10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup>). Это является технически сложной задачей, для решения которой недостаточно просто использовать стандартные программы на современных вычислительных требуется эффективное мощностях, т.к. реализовать параллельное использование вычислительных ресурсов и масштабируемость. Для численного решения нестационарного уравнения Шредингера в декартовых координатах диссертантом используется явная численная схема второго порядка, известная под названием "чехарда" или "leapfrog". Дискретизация волновой функции и гамильтониана осуществляется методом конечных разностей. Описанное сочетание позволяет эффективно распараллелить вычисления. Для рассматриваемой задачи, переход в цилиндрические координаты почти на порядок уменьшает количество дискретных точек (и сложность вычислений) за счет более грубой дискретизации периферийных областей. Но, явная численная схема в цилиндрических координатах неустойчива. Диссертантом была разработана гибридная численная схема, основанная на методе конечных

разностей. Основная часть вычислений производится явным образом, но вблизи оси  $\rho = 0$  для устранения неустойчивости применяется неявная схема.

Диссертантом был создан комплекс программ для моделирования электронного обмена. Параллельные вычисления проводятся на графических вычислителях. При использовании нескольких (многих) вычислителей, масштабируемость ~100% достигается за счет применения технологии MPI (Message Parsing Interface). Верификация проводилась на хорошо изученных задачах, таких как моделирование атома водорода, и путем сравнения с результатами двумерных расчетов в цилиндрически симметричных системах. Производительность комплекса программ в несколько раз превосходит аналоги, существующие для молекулярных масштабов, а поддерживаемый размер расчётной области до 10<sup>5</sup> нм<sup>3</sup> делает его уникальным инструментом для моделирования электронного обмена. Например, характерное время расчета задачи нейтрализации иона на нанокластере (объем расчетной области ~150x150x150 ат. ед.<sup>3</sup>, ~0.5x10<sup>9</sup> дискретных точек, 3x10<sup>5</sup> шагов по времени) составляет около 10 часов, на сервере, оснащенном 4-мя вычислителями NVidia Tesla M2090. Материалы данной главы написаны на основе публикаций диссертанта [Т16,Т17,С8,С14,С15,С18,С20,С24,С29,С31,С33].

#### 2.1. Постановка задачи

В диссертационной работе изучается резонансный электронный обмен между атомной частицей и металлической поверхностью. Рассматриваемая система состоит из трех элементов (рис. 2.1): атомная частица, металлическая поверхность и один активный электрон, участвующий в резонансном электронном обмене (см. концепцию активного электрона и замороженного атомного ядра в разделе 1.2.1.2). Варьируемыми параметрами системы могут являться: 1) состав и форма металлической поверхности; 2) тип атомной частицы, ее скорость, угол отлета от поверхности, начальное зарядовое состояние и положение атомной частицы.

В диссертации рассматривается задача электронного обмена В динамической<sup>1</sup> и статической<sup>2</sup> постановках. При решении динамической задачи, т.е. когда атомная частица движется по заданной траектории, целью является нахождение конечного зарядового состояния атомной частицы. При решении статической задачи, т.е. когда атомная частица неподвижно закреплена над поверхностью, целью является нахождение зависимости энергетического положения атомной частицы E<sub>a</sub> и ширины уровня Г от положения атомной частицы (как-правило, от расстояния до поверхности), а также особенностей электронного обмена, характерных для рассматриваемой комбинации атомная частица –поверхность.



Рис. 2.1 Иллюстрация рассматриваемой системы.

Результатом решения динамической задачи является конечное зарядовое состояние (заселенность) атомной частицы, которое можно сопоставлять с экспериментальными данными и использовать для количественного анализа состава поверхности (см. раздел 5.1). Для решения динамических задач требуется зависимость энергетического положения  $E_a$  и/или ширины уровня Г от расстояния до поверхности (см. раздел 2.2.2). Для нахождения данных величин предварительно решается серия статических задач для разных

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Разделы 3.1.3, 3.2.5, 4.1, 4.2, 4.3, 5.2. <sup>2</sup> Разделы 3.1, 3.2, 3.3, 4.4.

расстояний ион-поверхность. Кроме того, рассмотрение задачи в статической постановке, в некоторых случаях позволяет обнаружить особенности электронного обмена, которые могут остаться незамеченными при решении динамической задачи (см. например, эффект анизотропии распространения электрона в разделе 3.1.4 или квантово-размерный эффект в разделе 3.2.4).

Целесообразно отметить, что в диссертационной работе при рассмотрении статических задач, часто используется значение расстояния между атомной частицей и поверхностью равное 12 ат. ед. Это обусловлено:

1) Историческими причинами – в работах других ученых и более ранних работах диссертанта при анализе статических задач часто использовалось расстояние 10-12 ат. ед. [12,33,34,56,265].

2) Формирование конечного зарядового состояния атомной частицы происходит на расстояниях 5-15 ат. ед. от поверхности. Причем расстояние 12 ат. ед. представляется автору оптимальным для визуализации и качественного изучения динамики электронного обмена, т.к. при увеличении расстояния до 15 ат. ед. эффективность электронного обмена становится слишком малой, а при уменьшении расстояния до 9 ат. ед. эффективность значительно увеличивается и качественное изучение динамики электронного обмена становится менее информативным.

Следует отметить, что выбранное значение расстояния не накладывает ограничений на общность научных результатов, полученных при анализе статических задач. Ключевые результаты были перепроверены для различных значений расстояния между атомной частицей и поверхностью.

2.2. Физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы

При рассмотрении электронного обмена основной изучаемой величиной является вероятность формирования определенного зарядового состояния при

отлете атомной частицы от поверхности. В эксперименте эта вероятность определяется статистически, т.е. из зарегистрированного отношения количества атомных частиц в искомом зарядовом состоянии к общему количеству рассеянных атомных частиц:

$$P_{\exp}^{+,-,0} = \frac{N^{+,-,0}}{N^{+} + N^{-} + N^{0}}$$
(2.1)

При моделировании электронного обмена рассматривается рассеяние одной атомной частицы, а вероятность формирования определенного зарядового состояния или *заселенность* соответствующего состояния (уровня) атомной частицы рассчитывается с помощью методов, описанных в разделе 2.3.

2.2.1. Основные физические принципы, лежащие в основе модели формирования конечного зарядового состояния

Для расчета конечного зарядового состояния надо учитывать: зонную структуру металла, начальное зарядовое состояние атомной частицы, возможные направления электронного перехода (потеря или подхват электрона атомной частицей), траекторию движения атомной частицы и расстояния на которых формируется конечное зарядовое состояние. В данном разделе описывается базовая физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы при резонансном электронном обмене с металлическими поверхностями. Базовая модель основывается на представлениях об электронном обмене, описанных в разделе 1.2.1.3.

Иллюстрация физических принципов, лежащих в основе базовой физической модели формирования конечного зарядового состояния атомной частицы представлена на рис. 2.2-2.3, а ниже приводится их подробное текстовое описание:

1) Энергия электронов в металле соответствует распределению Ферми-Дирака. Это значит, что при нулевой температуре все электронные состояния

ниже уровня Ферми заняты, а все состояния выше – свободны. Следовательно, если энергетическое положение атомной частицы соответствует свободной зоне, т.е. находится выше уровня Ферми, то возможен только резонансный переход электрона с атомной частицы в металл - потеря электрона. И наоборот, если уровень атомной частицы соответствует заполненной зоне, т.е. находится ниже уровня Ферми, то возможен только переход электрона из металла на атомную частицу - подхват электрона. См. также раздел 1.2.1.3.1.





В большинстве случаев достаточно рассматривать только однонаправленный электронный переход (потеря или подхват электрона; см. примеры в разделах 4.1-4.3). Однако, в некоторых случаях, например при

скользящем рассеянии, требуется учитывать конкурентные процессы потери и подхвата электрона, которые происходят одновременно в силу уширения уровня атомной частицы (см. раздел 1.2.1.2) или размытия распределения Ферми-Дирака при скользящем рассеянии (см. раздел 1.2.1.3.4 и примеры в разделе 4.4).



Рис. 2.3 Иллюстрация физической модели на примере нейтрализации ионов щелочных металлов.

2) В силу взаимодействия с зарядом изображения активного электрона и атомного остова, энергетическое положение атомной частицы зависит от расстояния до поверхности (см. раздел 1.2.1.3.2). Примерный вид зависимости

 $E_a(z) \approx E_a(\infty) \pm 1/4z$ , где знак "+" применяется в случае положительного заряда атомного остова (рис2.3), а знак "-" в случае нейтрального или отрицательного атомного остова (рис. 2.2). Следовательно, энергетически разрешенное направление перехода электрона (потеря или подхват) зависит от расстояния между атомной частицей и поверхностью.

3) Конечное зарядовое состояние атомной частицы формируется при ее отлете от поверхности на характерных расстояниях 5-15 ат. ед. Это происходит благодаря тому, что вблизи поверхности ( $z \sim 1$ -3 ат. ед.) взаимодействие с металлом настолько сильное, что зарядовое состояние атомной частицы достигает равновесного значения, которое не зависит от начальных условий (см. так называемый эффект "потери памяти" в разделе 1.2.1.3.3).

В диссертации используется классическая траектория движения атомной частицы – прямолинейное движение с постоянной скоростью [337]. В ряде работ рассматривалось реалистичное движение ионов, учитывающее искривление траектории и торможение иона за счет взаимодействия с зарядом изображения. Наибольший эффект (до 10%) от учета реалистичной траектории движения проявляется при рассеянии под скользящими углами; при рассеянии под нормальными углами эффект от учета реалистичной траектории существенно уменьшается [50,64,67,338].

Т.к. в эксперименте измеряется отношение нейтральных атомов и заряженных ионов, рассеянных в определенный (небольшой) телесный угол [91], то знание конкретной траектории подлета атомной частицы и столкновения с атомами решетки не требуется, достаточно только информации об угле и энергии рассеяния.

Также следует отметить, что для рассматриваемых в диссертации задач, формирование конечного зарядового состояния атомной частицы происходит при ее отлете от поверхности за счет резонансного туннелирования электрона, находящегося в связанном (не свободном) состоянии. Электрон туннелирует

через барьер между потенциальными ямами, соответствующими атомной частице и металлической поверхности. Это означает, что на расчет конечного зарядового состояния атомной частицы не оказывают влияния такие эффекты как: 1) передача кинетической энергии иона активному электрону при соударении с поверхностью, в результате чего электрон может стать свободным; 2) отражение волнового пакета свободного электрона от потенциального барьера на поверхности; 3) подхват свободного электрона атомной частицей.

### 2.2.2. Учет неоднородного рельефа поверхности

Как было показано в разделе 1.2.1.3.2, энергетическое положение атомной частицы вблизи плоской металлической поверхности из-за взаимодействия с индуцированным зарядом изменяется на величину

$$\Delta E = \frac{2N-1}{4z},\tag{2.2}$$

где *N* – заряд экранированного атомного ядра<sup>1</sup>, а *z* расстояние между атомной частицей и мнимой плоскостью поверхности металла.

В общем случае для нахождения распределения индуцированного заряда и его влияния на энергетическое положение атомной частицы вблизи неоднородной (неплоской) поверхности, требуется численно решать трехмерное уравнение Пуассона. Однако, в некоторых практически важных случаях данная задача может быть решена аналитически.

Если точечный заряд *е* находится вблизи металлического шара (кластера), то индуцированное поле вне шара описывается полем двух зарядов изображения [339], один из них расположен в точке В, другой в центре шара О (см. рис. 2.4a; OB =  $R^2/r$ ):

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Или остова, см. раздел 1.2.1.3.2

$$e' = -e \cdot R/r$$

$$e'' = +e \cdot R/r'$$
(2.3)

где R – радиус кластера, а r = OA = R + z – расстояние от точечного заряда e до центра кластера.

Следовательно, сила взаимодействия с зарядами изображения выглядит следующим образом:

$$F = \frac{e \cdot e'}{AB^2} + \frac{e \cdot e''}{r^2}.$$
(2.4)

Потенциал взаимодействия точечного заряда с зарядами изображения получается путем интегрирования уравнения (2.4):

$$W = -\int_{r}^{\infty} dr' \cdot F(r') = \frac{e^2 R}{2} \left[ \frac{1}{r^2 - R^2} - \frac{1}{r^2} \right].$$
 (2.5)

Отметим, что в предельном случае бесконечно большого радиуса кластера, потенциал (2.5) сходится к виду  $e^2/4z$ , что соответствует взаимодействию с плоской металлической поверхностью [12].

Если мы рассматриваем атомную частицу, состоящую из экранированного атомного ядра и активного электрона, то нужно учитывать четыре заряда изображения, два из которых находятся в центре кластера (см. рис. 2.4б). Из-за взаимодействия с зарядами изображения на активный электрон дополнительно действует гамильтониан следующего вида:

$$H = \frac{Ne^2 R}{R + z} \left[ \frac{1}{BC} - \frac{1}{OB} \right] - \frac{e^2 R}{2} \left[ \frac{1}{OB^2 - R^2} - \frac{1}{OB^2} \right],$$
(2.6)

где *Ne* – заряд экранированного атомного ядра, а второй член есть потенциал взаимодействия электрона с его зарядами изображения.



Рис. 2.4 Иллюстрация взаимодействия с зарядом изображения: а) точечный заряд вблизи сферы; b) экранированное атомное ядро и активный электрон вблизи сферы; c) точечный заряд вблизи полусферы, расположенной на плоскости.

После разложения по степеням r=R+z получаем следующее выражение:

$$H = \frac{Ne^{2}R}{R+z} \left[ \frac{R+z}{z(2R+z)} \left( 1 - \frac{c}{z} \cdot \frac{R+z}{2R+z} \right) - \frac{1}{R+z} \left( 1 - \frac{1}{R+z} \right) \right] - \frac{e^{2}}{2} \left[ \frac{R}{2zR+z^{2}} \left( 1 - 2c \cdot \frac{R+z}{2zR+z^{2}} \right) - \frac{R}{(R+z)^{2}} \left( 1 - \frac{2c}{R+z} \right) \right]$$
(2.7)

Отметим, что при устремлении радиуса кластера *R* к бесконечности, выражение (2.7) сходится к формуле (2.2) для плоской металлической поверхности.

Также электростатическая задача допускает аналитическое решение для модели, состоящей из проводящей полусферы, находящейся на проводящей плоскости. В такой конфигурации, каждый точечный заряд генерирует три заряда изображения:

$$e' = -e \cdot R / r$$

$$e'' = +e \cdot R / r,$$

$$e''' = -e$$
(2.8)

расположение зарядов изображения показано на рис. 2.4в, где OA = OD и OB =  $OC = R^2/r$ .

Наконец, дополнительный гамильтониан для полусферы на плоскости имеет следующий приведенный вид:

$$H = \frac{(2N-1)e^2}{4} \left[ \frac{1}{R+z} - \frac{4 \cdot R^3}{z(2R+z)(2R^2 + 2Rz + z^2)} \right].$$
 (2.9)

В реальных экспериментах встречается ситуация, когда диэлектрическая поверхность считается покрытой плоскими металлическими островками; при этом островки не являются полностью электрически изолированными [18]. Прямой аналитический расчет индуцированного заряда в этом случае невозможен, однако мы можем оценить изменение энергетического положения

иона. Предположим, что распределение заряда на поверхности каждого островка  $\rho(x,y)$  примерно соответствует плотности заряда для бесконечной тонкой пленки. Заметим, что распределение индуцированного заряда для тонкой пленки может быть найдено аналитически. Изменение энергетического положения иона находится путем интегрирования потенциала индуцированного заряда по всей поверхности. В случае бесконечно плоской металлической поверхности энергетическое положение положительного иона смещается вверх на величину 1/4z [см. (2.2)], а для набора электрически связанных металлических островков изменение энергетического положения иона оценивается как:

$$\Delta E = \frac{C}{4z} \quad , \tag{2.10}$$

где С – доля поверхности, покрытой металлическими островками.

### 2.2.3. Учет скорости движения атомной частицы

Суть учета скорости иона заключается в том, что мы анализируем возможность и направление электронного перехода в трехмерном пространстве волновых векторов. При переходе в систему координат, связанную с металлом, волновой вектор активного электрона складывается со скоростью атомной частицы<sup>1</sup>. Энергетическое положение атомной частицы при этом изменяется. В некоторых работах [12,340] величина изменения берется равной  $+v^2/2$ , что корректно только в случае ортогональности волнового вектора электрона скорости атомной частицы; данное условие, например, выполняется при скользящем рассеянии.

Анализ изменения энергетического положения атомной частицы проводится в *k*-пространстве, т.к. это более информативно, чем простое

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Напомним, что волновой вектор и скорость имеют одинаковую размерность в атомной системе единиц.

сравнение уровней энергии. Распределение активного электрона в *k*-пространстве получается из Фурье преобразование его волновой функции:

$$f(\boldsymbol{k},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \int_{z<0} d\boldsymbol{r}^3 \cdot \psi(\boldsymbol{r},t) \cdot \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) , \qquad (2.11)$$

в случае, если для расчета цилиндрически симметричной системы используется двумерная методика в координатах  $z - \rho$ , вместо Фурье преобразования нужно применять преобразование Ганкеля нулевого порядка (Hankel transform).

На рис. 2.5 показано распределение активного электрона в *k*-пространстве для двух простых систем: 1) Н- вблизи поверхности Cu(110); 2) Li<sup>0</sup> вблизи поверхности Ag(111). Несмотря на то, что электронный обмен является динамическим процессом, для большинства систем "атомная частица – поверхность" распределение электрона в k-пространстве выходит на стационарный режим за достаточно короткое время взаимодействия (50-100 ат. ед.). Из рис. 2.5 видно, что в первом случае (поверхность со свободным движением электрона) электрон туннелирует вдоль нормали к поверхности. Во втором случае (поверхность с ограниченным движением электрона) электрон распространяется преимущественно параллельно поверхности. Заметим, что распределение электрона в *k*-пространстве локализовано и имеет простую форму пятна. Следовательно, может быть определено доминирующее значение волнового вектора k. Величина  $k^2/2$  соответствует энергии активного электрона относительно дна зоны проводимости.

Поскольку прямое трехмерное моделирование проводится в неподвижной системе отсчета, связанной с поверхностью, то требуется преобразование распределения электрона f(k) из системы координат движущейся атомной частицы. Преобразование осуществляется по формуле f(k'=k+v)=f(k), где v скорость атомной частицы (см. вкладку на рис. 2.5). При этом энергетическое положение атомной частицы изменяется на величину

$$\Delta E_{a}(z) = |k|^{2} / 2 - |k|^{2} / 2 = |v|^{2} / 2 - v \cdot k .$$
(2.12)



Рис. 2.5 Распределение активного электрона, перешедшего в металл, в двумерном *k*-пространстве. Слева - Н<sup>-</sup> вблизи поверхности Cu(110). Справа – Li<sup>0</sup> вблизи поверхности Ag(111). Расстояние между атомной частицей и поверхностью составляет 7 ат. ед., время взаимодействия 100 ат. ед. Вкладка иллюстрирует преобразование системы координат (подробности даны в тексте).

Также отметим, что для нахождения вероятности электронного перехода с помощью кинетического уравнения (2.16) в случае конкурентных процессов потери и подхвата электрона требуется знать весовые коэффициенты потери и подхвата электрона. Весовые коэффициенты потери и подхвата электрона пропорциональны части электронной плотности, находящейся вне или внутри сферы Ферми соответственно:

$$F_{loss} = \int_{|\boldsymbol{k}| > k_f} d\boldsymbol{k}^3 \cdot \left| f(\boldsymbol{k}) \right|^2, \quad F_{capture} = \int_{|\boldsymbol{k}| < k_f} d\boldsymbol{k}^3 \cdot \left| f(\boldsymbol{k}) \right|^2$$
(2.13)

#### 2.2.4. Электронный обмен при скользящем рассеянии ионов

Общей закономерностью электронный обмен при скользящем рассеянии ионов на поверхности металлов является колоколообразная или монотонно убывающая зависимость вероятности электронного перехода от скорости ионов. При рассмотрении задачи в пространстве волновых векторов, вид данной зависимости хорошо объясняется моделью пересекающихся сфер Ферми металла И переходящего электрона, В которой вероятность подхвата/потери электрона пропорциональна доле электронной плотности, находящейся внутри/вне сферы Ферми металла, соответственно. С учетом преобразования распределения электрона в *k*-пространстве из движущейся системы отсчета, связанной с ионом, в неподвижную систему отсчета, связанную с поверхностью, происходит относительное смещение двух сфер на величину скорости движения иона. Следовательно, вероятности потери и подхвата электрона зависят от величины параллельной скорости иона. А вид зависимости вероятности электронного перехода от параллельной скорости хорошо объясняется из геометрических соображений.

Модель пересекающихся сфер Ферми была усовершенствована диссертантом с учетом реального распределения электронной плотности в трехмерном *k*-пространстве, подробные примеры представлены в разделе 4.4.

# 2.3. Физическая методика трехмерного моделирования электронного обмена ионов с поверхностью металлов

Физическая методика трехмерного моделирования электронного обмена ионов с поверхностью металлов определяет способ описания атомной частицы и поверхности, задания начальных и граничных условий, вычисления эффективности электронного обмена и вероятности перезарядки. Физическая методика основана на трехмерной реализации метода распространения волновых пакетов (РВП см. раздел 1.2.3.4) и использовании трехмерных потенциалов, описывающих металл на атомном уровне. Суть метода РВП заключается в нахождении эволюции волнового пакета активного электрона  $\psi(\mathbf{r},t)$  путем численного решения нестационарного трехмерного уравнения Шредингера:

$$i\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{atom}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{a}(t)) + V_{surface}(\mathbf{r}) + V_{image}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{a}(t))\right)\psi(\mathbf{r},t)$$
(2.14)

Атомная частица и металлическая поверхность описываются с помощью псевдопотенциалов V<sub>atom</sub> и V<sub>surface</sub>, являющихся прямым аналогом эффективного потенциала, В функционала одноэлектронного используемого теории плотности. В случае, если атомный остов является заряженным, то также следует учитывать потенциал заряда изображения V<sub>image</sub>. Для рассматриваемых в работе атомных частиц и многих металлических поверхностей разработаны аналитические выражения для псевдопотенциалов (см. раздел 2.3.2). Для задач, не требующих задания псевдопотенциала на атомном уровне, в данной работе используются модельные псевдопотенциалы [74,75]. Но для полноценного трехмерного моделирования электронного обмена требуются трехмерные псевдопотенциалы, описывающие структуру поверхности металла на атомном В разделе 2.3.3 описана процедура построения уровне. трехмерных псевдопотенциалов, учитывающих атомную структуру металлических поверхностей.

Уравнение (2.14) описывает туннелирование электрона через потенциальный барьер, разделяющий атомную частицу и поверхность (рис. 2.6). Считается, что в начальный момент времени активный электрон находится на атомной частице в основном состоянии.



Рис. 2.6 Иллюстрация изучаемой задачи. На рисунке показан потенциальный рельеф системы, видимый активным электроном (серая поверхность в нижней части), плотность распределения активного электрона (цветная поверхность в верхней части) и поток вероятности (красные стрелки). Более подробные комментарии к рисунку приведены в тексте.

Следует пояснить, что в уравнении (2.14) для описания металлической поверхности используется постоянный потенциал  $V_{surface}(\mathbf{r})$  который не учитывает тепловых колебаний атомов и соответствующих потерь энергии электрона. Это может приводить к не полностью реалистичной картине распространения электрона в металле. Однако, эффективность электронного обмена и вероятность перехода электрона в первую очередь определяются величиной потенциального барьера между атомной частицей и поверхностью. Поэтому вышеуказанный фактор не должен оказывать существенного влияния на конечное зарядовое состояние атомной частицы.

Отметим, что при нейтрализации положительных ионов одноэлектронное уравнение Шредингера не подходит для расчета подхвата электрона из "первых принципов". Поэтому мы оцениваем "количество электрона" подхваченное положительным ионом как "количество электрона", потерянное соответствующим нейтральным атомом при движении по идентичной траектории. Т.е. вероятность нейтрализации положительного иона оценивается как:

где P – заселенность соответствующего нейтрального атома при отлете по идентичной траектории. Детали и применимость данного приближения обсуждаются в разделе 4.2 и работе [69]. Напомним, что в случае ионов щелочных металлов атомная частица считается однократно ионизованной в точке  $z=z_f$ , т.е.  $P_0=P(z_f)=0$  (см. раздел 1.2.1.3.5).

Если требуется учет конкурентных процессов потери и подхвата электрона, например, при скользящем рассеянии, то расчет конечной заселенности атомной частицы основывается на интегрировании кинетического уравнения (см. работы [12,26,341] и раздел 1.2.3.3). Для примера, изменение вероятности нахождения в состоянии Н<sup>-</sup> можно записать с помощью кинетического уравнения:

$$\frac{dP^{-}}{dt} = -\Gamma_{loss} \cdot P^{-} + \Gamma_{capture} \cdot (1 - P^{-}), \qquad (2.16)$$

где  $\Gamma_{loss}(z) = g_{loss}\Gamma(z) \cdot F_{loss}$ ,  $\Gamma_{capture}(z) = g_{capture}\Gamma(z) \cdot F_{capture}$  и  $\Gamma(z)$  - эффективность электронного обмена (ширина уровня). Статистические факторы  $g_{capture}, g_{loss}$  для иона H равны 0,5 и 1 соответственно. Формула расчета весовых коэффициентов потери и подхвата электрона приведена в разделе 2.2.3 (см. выражение (2.13)). Результаты расчетов конечного зарядового состояния при скользящем рассеянии приведены в разделе 4.4. Следует отметить, что в этом случае расстояние, на котором начинается расчет и начальное зарядовое состояние атомной частицы, не влияют на конечное зарядовое состояние, т.к. заселенность атомной частицы вблизи поверхности быстро приходит к равновесному значению (см. раздел 2.6.1). В разделе 4.3 приведен пример комбинированного расчета, в котором равновесное зарядовое состояние  $P_0(z_f)$ вычисляется с помощью кинетического уравнения, а далее моделируется задача потери электрона с помощью метода распространения волновых пакетов.

### 2.3.1. Математическая модель

В физической методике трехмерного моделирования численно решается задача Коши для трехмерного нестационарного уравнения Шредингера [342]:

$$i\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = H(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t); t > 0; \mathbf{r} \in G \quad ,$$
(2.17)

гамильтониан которого включается в себя оператор Лапласа и зависящий от времени трехмерный потенциал *U*(*r*,*t*):

$$H = -\frac{\Delta}{2} + U(\mathbf{r}, t)$$

$$U(\mathbf{r}, t) = V_{atom}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{a}(t)) + V_{surface}(\mathbf{r}) + V_{image}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{a}(t))$$

$$(2.18)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Областью моделирования *G* при использовании декартовых координат является прямоугольный параллелепипед, а при использовании цилиндрических координат - цилиндр. Характерный объем расчетной области составляет 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> нм<sup>3</sup>.

В качестве начального состояния задается волновая функция основного состояния электрона на атомной частице. Значение волновой функции получается ИЗ решения стационарного уравнения Шредингера для соответствующим описываемой изолированной атомной частицы. псевдопотенциалом. В разделе 2.6.1 данный вопрос рассматривается более детально и приводится оценка погрешности, возникающей из-за задания начального зарядового состояния без учета влияния поверхности. Также отметим, что для моделирования движения атомной частицы с активным электроном надо применять трансляционный фактор, заключающийся в умножении начальной волновой функции активного электрона на  $exp(-iv \cdot r)$ , где *v* – скорость движения атомной частицы [68].

В расчетах используются нулевые граничные условия Дирихле. Для подавления отражения волновой функции от границ расчетной сетки вблизи границ применяется мнимый поглощающий потенциал параболического вида:

$$V = 0.0025i \cdot (dist_{to \ boundary} - 20 \ am.ed.)^2$$
(2.19)

### 2.3.2. Используемые псевдопотенциалы

Для рассматриваемых в диссертационной работе атомных частиц потенциалы взаимодействия с электроном известны из атомной физики. Псевдопотенциал для иона Н<sup>-</sup> [82] описывает взаимодействие электрона с атомом Н<sup>0</sup>:

$$V_{H^{-}}(r) = -(1+1/r) \cdot \exp(-2r) - (\alpha_{H}/r^{4}) \cdot \exp(-r_{0}^{2}/r^{2})$$
(2.20)

где r - расстояние до центра атома в ат. ед.,  $\alpha_H = 2,25$  И  $r_0^2 = 2,547$  .

Для описания валентных электронов атомов щелочных металлов использован псевдопотенциал из работы [81]:

$$V(r) = -\frac{1}{r} - \frac{\alpha_d}{2(r^2 + d^2)^2} - \frac{\alpha_q}{2(r^2 + d^2)^2} + \sum_l A_l r^p \exp(-\xi_l r^q) \quad , \tag{2.21}$$

значения параметров для рассматриваемых в диссертации атомов щелочных металлов приведены в таблице 4.

Группа параметров	Li	Na
p / q	0 / 2	0 / 2
d	0,75	1,1
$\alpha_d{}^{I}/\alpha_q$	0,1925 / 0,112	0,945 / 5,0
$A_0$ / $\xi_0$	6,013668 / 1,293213	10,28159 / 1,294506
$A_{I}$ / $\xi_{I}$	-0,740679 / 1,410279	2,692467 / 0,681447
$A_2$ / $\xi_2$	-0,067342 / 0,8	-1,452763 / 1,0

Таблица 4. Значения параметров для вычисления псевдопотенциала атомов щелочных металлов.

Поскольку псевдопотенциалы для атомных частиц являются сингулярным в нуле, то при реализации численных схем применяется их регуляризация [262]:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Напомним, что в работе используется атомная система единиц.

$$V(r) = \frac{\gamma V(r)}{\sqrt{\mu^2 V(r)^2 + 1}},$$
(2.22)

где  $\gamma = 1,107, \mu = 0,34.$ 

Ранее лля задания поверхности металла часто использовались одномерные псевдопотенциалы [74,75]. Первая аналитические группа свободным псевдопотенциалов описывает поверхности co движением электрона (модель желе). Как правило, это поверхности металлов (110). Вторая группа описывает поверхности с ограниченным движением электрона (см. раздел 1.3.2). К данной группе, как правило, относятся поверхности (100) и (111). Основным недочетом указанных псевдопотенциалов является их "одномерность", т.е. они зависят только от расстояния до поверхности и принципиально не могут описывать трехмерные эффекты электронного обмена, такие как влияние латерального положения иона или азимутального угла падения ионного пучка. Следует отметить, что в последние годы был предложен модельный двумерный псевдопотенциал для Cu(110) [343].

Металлическая поверхность в модели свободных электронов может быть описана с помощью потенциала Дженнингса [74], представляющего из себя потенциальную яму с плоским дном внутри металла и потенциальный барьер, учитывающий взаимодействие электрона с зарядом изображения в области вакуума:

$$V_{J}(z) = \begin{cases} \frac{1 - \exp(\lambda z)}{4z}, & z < 0\\ \frac{-U_{0}}{1 + A \cdot \exp(-Bz)}, & z \ge 0 \end{cases},$$
(2.23)

где  $B = U_0 / A; A = -1 + 2U_0 / \lambda$ , а значения параметров  $U_0$  и  $\lambda$  для ряда поверхностей, включая Al(100), Ni(100), Cu(110), Ag(110), W(100), W(110), приведены в работе [74]. А в таблице 5 приведены значения параметров для используемых в диссертационном исследовании металлических поверхностей.

Таблица 5. Значения параметров потенциала Дженнингса .23) для некоторых металлических поверхностей [74].

Параметр	Al(001)	Cu(110)	Ag(110)	
λ	1,0	1,05	0,97	
$U_0$	1,08	1,11	1,01	

Для описания металлических поверхностей с ограниченным движением электрона часто используется одномерный периодический псевдопотенциал, предложенный в работе [75]. Псевдопотенциал задается следующим образом:

$$V_{1}(z) = A_{10} + A_{1} \cos(2\pi z/a_{s}), \quad z \leq 0$$

$$V_{2}(z) = -A_{20} + A_{2} \cos(\beta(z-0)), \quad 0 < z \leq z_{1}$$

$$V_{3}(z) = A_{3} \exp(-\alpha(z-z_{im})), \quad z_{1} < z \leq z_{im} , \qquad (2.24)$$

$$V_{4}(z) = \frac{\exp[-\lambda(z-z_{im})] - 1}{4(z-z_{im})} \quad z_{im} < z$$

где параметры *a<sub>s</sub>*, *A<sub>10</sub>*, *A<sub>1</sub>*, *A<sub>2</sub>*, *β* определяются путем сопоставления с экспериментальными данными, а остальные параметры находятся из условия непрерывности псевдопотенциала И его первой производной [75]. Вышеуказанный псевдопотенциал учитывает реалистичную электронную структуру металлов вдоль нормали к поверхности и корректно описывает энергию и локализацию мнимых и поверхностных состояний. В оригинальной работе [75] приведены параметры псевдопотенциала для поверхностей Cu(100), Cu(111), Ag(100), Ag(111), Au(100), Au(111), Al(111), Li(110), Na(110), Be(0001), Mg(0001). А в таблице 6 приведены значения параметров для используемых в диссертационном исследовании металлических поверхностей.

Таблица 6. Значения параметров периодического псевдопотенциала .24) для некоторых металлических поверхностей [75].

Параметр	Al(111)	Cu(100)	Cu(111)	Ag(100)	Ag(111)	Au(111)
$a_s$	4,388	3,415	3,94	3,86	4,43	4,45;
$A_{10}$	-15,7	-11,48	-11,895	-9,3	-9,64	-11,03
$A_{I}$	0,3	6,1	5,14	5,04	4,3	4,6
$A_2$	1,95	3,782	4,3279	3,8808	3,8442	4,8576
β	5,7276	2,539	2,9416	2,4222	2,5649	2,8239

При моделировании экспериментальных данных по электронному обмену атомных частиц с металлическими поверхностями важным моментом является знание уровня Ферми. Уровень Ферми *E<sub>f</sub>* связан с работой выхода металла *W* следующим соотношением:

$$E_f + W = E_v, \tag{2.25}$$

где  $E_v$  – уровень вакуума. По умолчанию, если не оговорено иное, в диссертации уровень Ферми отсчитывается от уровня вакуума, а уровень вакуума полагается равным нулю. В этом случае  $E_f = -W$ , т.е. совпадает по модулю с работой выхода металла, но имеет отрицательное значение. В диссертационном исследовании используются значения работы выхода из статей [344-347].

### 2.3.3. Построение трехмерных псевдопотенциалов

Теоретическим базисом для построения одноэлектронного псевдопотенциала кристалла, содержащего большое количество электронов, являются теоремы Кона-Шема [348,349]. При квантово-механическом рассмотрении твердых тел и молекул принято разделять атомную и электронные подсистемы. При этом часто применяется приближение Борна-Оппенгеймера, в котором движение атомной подсистемы считается заданным

(например, тепловые колебания атомов) и (практически) не зависящим от электронной подсистемы, т.к. масса атомов много больше массы электронов. В этом случае стационарное состояние электронной подсистемы, состоящей из *N* электронов, описывается стационарным уравнением Шредингера:

$$\widehat{H}\Psi = \left[\sum_{i}^{N} \left(-\frac{\hbar^{2}}{2m_{i}}\nabla_{i}^{2}\right) + \sum_{i}^{N} V_{e-I}(\boldsymbol{r}_{i}) + \sum_{i< j}^{N} V_{e-e}(\boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{j}) + U_{external}\right]\Psi = E\Psi, \qquad (2.26)$$

где первый член гамильтониана представляет собой кинетическую энергию электронов, второй - энергию притяжения электронов к атомам (ионным остовам), третий - энергию отталкивания электронов, а четвертый - произвольный внешний потенциал.

Аналитически вышеуказанная система уравнений решается только для очень физических Сложность простых систем. численного решения многоэлектронного уравнения Шредингера обусловлена двумя факторами. Вопервых, волновая функция зависит от координат всех электронов. Если для записи волновой функции одного электрона в трехмерном пространстве требуется задать порядка  $10^9$  значений (по  $10^3$  на каждую координату), то для записи волновой функции системы, состоящей из 10 электронов, требуется задать 10<sup>90</sup> значений, что больше числа атомов в наблюдаемой Вселенной и существенно превышает суммарные возможности существующих на сегодняшний день компьютерных ресурсов. Во-вторых, потенциал отталкивания электронов зависит от их положения, т.е. от волновой функции электронной подсистемы. Таким образом, требуется искать самосогласованное уравнения (2.26).решение Существуют различные приближенные (итеративные) подходы к решению вышеуказанного уравнения, например, метод Хартри-Фока, но все они применимы к системам с малым количеством электронов (до нескольких штук).

В 1964 году Хоэнберг (P. Hohenberg) и Кон (W. Kohn) показали [348,349], что электронная плотность многоэлектронной системы  $n(\mathbf{r})$  в основном

состоянии может быть найдена путем решения одноэлектронных уравнений Кона-Шэма для вспомогательной системы, в которой электрон-электронное взаимодействие учтено в так называемом эффективном потенциале:

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2\right) + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}), \qquad (2.27)$$

где эффективный одночастичный потенциал взаимодействия задается как:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = U_{external}(\mathbf{r}) + V_{e-I}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'^{3} \frac{e^{2}n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{XC}(n(\mathbf{r})), \qquad (2.28)$$

первый и второй члены данного уравнения описаны ранее, третий член отвечает за электрон-электронное отталкивание (так называемое слагаемое Хартри), а последний член – обменно-корреляционный потенциал, который отвечает за все многочастичные взаимодействия.

Для задания обменно-корреляционного потенциала, используется ряд приближений, такие как приближение локальной плотности (local density approximation - LDA) и метод обобщённого градиентного приближения (generalized gradient approximation - GGA). После решения системы уравнений (2.27) электронная плотность находится как:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} \left| \varphi_{i}(\mathbf{r}) \right|^{2} , \qquad (2.29)$$

Таким эффективного образом, для расчета одноэлектронного псевдопотенциала в кристалле необходимо определить распределение плотности. Для были электронной ЭТОГО использованы стандартные программные реализации (SIESTA [350], VASP [351], QuantumEspresso [352]) техники суперячеек (элементарных ячеек) в сочетании с периодическими граничными условиями. Для вычисления псевдопотенциала каждой из поверхностей проводилось две серии расчетов: для приповерхностной области и для неограниченного кристалла. Для расчета приповерхностных областей в

направлении кристалла, перпендикулярном поверхности задавался размер ячейки 14 монослоев, причем одна половина ячейки (7 монослоев) была заполнена атомами меди согласно рассматриваемой кристаллической структуре, а вторая соответствовала вакууму. Для расчета электронной структуры неограниченного кристалла использовалась ячейка толщиной 1 монослой. Размеры и атомная структура ячейки в плоскости поверхности задавались в соответствии с ячейкой для расчета приповерхностной области. "сшивка" Благодаря такому соответствию упрощается И репликация полученных псевдопотенциалов на весь объем кристалла, электронный обмен с которым далее моделируется с помощью уравнения Шредингера.

ТФП-расчеты проводились в базисе плоских волн с использованием приближения локальной плотности (local-density approximation) для задания обменно-корреляционного потенциала. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдров (tetrahedron method) с учетом поправок Блохла (Blochl corrections). Зона Бриллюэна аппроксимировалась сеткой из 11x11x11 точек в *k*-пространстве по алгоритму Монхорст-Пака (Mankhorst-Pack grid). При расчетах использовалась энергия отсечения (cutoff energy), равная 1000 эВ. Комбинация вышеприведенных параметров расчета обеспечивает сходимость численной схемы при расчете электронной структуры кристалла меди. Далее одноэлектронный псевдопотенциал вычислялся как сумма потенциалов ионных остовов, потенциала отталкивания электронов и обменнокорреляционного потенциала [см. ур-ие (2.28)]. Более подробно процедура вычисления одноэлектронного псевдопотенциала кристалла описана в работах [14,68,353].

Для расчета псевдопотенциалов использовалась заданная кристаллическая структура меди (гранецентрированная решетка с длиной ребра куба 3,61 Å) без учета релаксации и реконструкции поверхности. Расчеты электронной структуры выполнялись для изолированной поверхности, т.е. без находящейся рядом атомной частицы. Можно заметить, что для проведения

первопринципных ТФП-расчетов необходимо рассчитывать полностью совместный псевдопотенциал поверхности и находящейся рядом атомной частицы. Но, такой подход не оправдан для моделирования задачи электронного обмена, т.к. расчет псевдопотенциала придется выполнять в каждой траектории движения атомной частицы. точке Поэтому В диссертационном исследовании используется общепринятое приближение, в котором совместный псевдопотенциал рассчитывается как сумма псевдопотенциалов поверхности и атомной частицы [12]. Для корректного учета индуцированного электроном заряда, к нулевому псевдопотенциалу поверхности в области вакуума добавляется потенциал взаимодействия с изображения электрона, подробно работах зарядом описанный В [12,14,68,74,75]. Описанное приближение является корректным и широко используется для моделирования электронного обмена, если расстояние от атомной частицы до поверхности превышает 3 ат. ед. [12]. Необходимо отметить, что с практической точки зрения интерес представляет диапазон расстояний 5-15 ат. ед., т.к. именно в нем происходит формирование зарядового состояния атомной частицы (см. раздел 1.2.1).

# 2.3.4. Вычисление заселенности атомной частицы, энергетического положения атомной частицы и эффективности электронного перехода

Численное решение уравнения Шредингера (2.14) дает зависимость волновой функции активного электрона  $\psi(\mathbf{r},t)$  от координат и времени и, соответственно, плотность функции распределения активного электрона в каждый момент времени  $\rho(\mathbf{r},t) = \psi^*(\mathbf{r},t) \cdot \psi(\mathbf{r},t)$ . Проецируя  $\psi(\mathbf{r},t)$  на основное состояние электрона на атомной частице, получаем *автокорреляционную функцию* системы:

$$A(t) = \left\langle \psi_{g}(\boldsymbol{r}) | \psi(\boldsymbol{r}, t) \right\rangle \quad , \tag{2.30}$$

квадрат модуля которой дает *заселенность* атомной частицы, т.е. вероятность нахождения на ней электрона в основном состоянии:

$$P(t) = \left|A(t)\right|^2 \tag{2.31}$$

Учитывая, что в начале расчета (на расстоянии  $z = z_f$ ), заселенность атомной частицы может быть меньше 1, вероятность (2.31) трактуется как вероятность сохранения зарядового состояния при отлете от поверхности. А конечное зарядовое состояние (заселенность атомного уровня) получается путем умножения заселенности  $P_0(z_f)$  на вероятность сохранения зарядового состояния:

$$P_{final} = P_0(z_f) \cdot P_{calc}(z > z_f)$$
(2.32)

Помимо вероятности электронного перехода, важными характеристиками электронного обмена являются: энергетическое положение (*E<sub>a</sub>*) и ширина уровня (Г) атомной частицы. В грубом приближении энергетическое положение и ширина уровня атомной частицы определяются из аппроксимации распада основного состояния электрона по экспоненциальному закону:

$$A(t) = \left\langle \psi_0(\mathbf{r}) \,|\, \psi(\mathbf{r}, t) \right\rangle \approx \exp(-i \cdot E \cdot t) \cdot \exp(-\Gamma/2 \cdot t), \qquad (2.33)$$

т.е. энергетическое положение (в атомной системе единиц) есть частота осцилляций автокорреляционной функции, а ширина уровня – показатель затухания квадрата ее модуля.

Более детальная интерпретация процесса резонансного электронного перехода задействует преобразование Лапласа от автокорреляционной функции:

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} e^{i\omega t} A(t) = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} e^{i\omega t} \left\langle \psi_{0}(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \right\rangle, \qquad (2.34)$$

которое является комплексной функцией, зависящей от энергии. Модуль  $g(\omega)$  соответствует плотности состояний системы, спроецированной на начальное состояние, и характеризует заселенность различных энергетических уровней. Плотность электронных состояний содержит пики конечной ширины, соответствующие положению квазистационарных состояний (резонансов). Причем, для расстояний ион-поверхность, превышающих 5 ат. ед., как правило, присутствует только один пик. Его значение определяет энергетическое положение иона. Отметим, что при фиксированном расстоянии между атомной частицей и поверхностью, энергетическое положение атомной частицы практические на зависит от времени взаимодействия.

В случае электронного обмена с наносистемами и поверхностями с ограниченным движением электрона, |A(t)| осциллирует во времени в силу отражения электрона. Это означает, что преобразование Лапласа такой автокорреляционной функции помимо основных пиков будет содержать помехи, так называемые "боковые лепестки". Для подавления подобных помех используется преобразование Лапласа с "окном" Гамминга (Hamming window):

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} dt \, e^{i\omega t} A(t) f(\omega); f(\omega) = 0,54 - 0,46 \cdot \cos(2\pi / T_{\max}), \tag{2.35}$$

где  $T_{\text{max}}$  - максимальное время моделирования процесса электронного перехода.

Ширина уровня Г определяет эффективность электронного перехода и является важнейшей характеристикой электронного обмена. Например, она полностью определяет результаты расчетов с помощью кинетического уравнения в рамках адиабатического приближения. В идеализированном случае полного распада состояния атомной частицы по экспоненциальному закону ширина уровня вычисляется как ширина резонанса, соответствующего энергии
атомного уровня [11,65,66]. Но для практических целей, когда распад состояния атомной частицы происходит не полностью и/или не по экспоненциальному закону, эффективность электронного перехода лучше вычислять как показатель экспоненциального затухания квадрата модуля автокорреляционной функции.

2.3.5. Алгоритм расчета конечного зарядового состояния

Алгоритм расчета конечного зарядового состояния различается для случаев рассеяния под скользящими углами, когда необходимо учитывать конкурентные процессы потери и подхвата электрона атомной частицей и рассеяния под "нормальными" углами, когда рассматривается только потеря или подхват электрона атомной частицей<sup>1</sup>. Далее приведем общее описание алгоритма:

- Начальная точка траектории атомной частицы (0, 0, z<sub>0</sub>). Скорость и направление движения атомной частицы задаются в соответствии с экспериментальными условиями. Моделирование электронного обмена проводится до тех пор, пока атомная частица не удалится от поверхности на расстояние z<sub>final</sub>, на котором эффективность электронного перехода становится пренебрежимо малой. В работе используется z<sub>final</sub> = 20 ат. ед.
- 2. При отлете атомной частицы под "нормальным" углом к поверхности:
- 2.1. Изменение заселенности изучаемого уровня атомной частицы рассчитывается с помощью физической методики трехмерного моделирования электронного обмена, см. раздел 2.3.
- 2.2. Моделирование начинается с расстояния  $z=z_f$ , где  $z_f$  находится из уравнения  $E_f=E_a(z_f)$ , где  $E_f$  уровень Ферми металла, а  $E_a$  энергетическое положение атомной частицы. Для нахождения зависимости  $E_a(z)$  решается серия статических задач для разных расстояний ион-поверхность, общий алгоритм расчета  $E_a$  приведен в разделе 2.3.4. В разделах 2.2.2 и 2.2.3

 $<sup>^1</sup>$  На практике "нормальный" угол составляет более  $30^0\,\kappa$  поверхности, а "скользящий" угол - менее  $30^0\,\kappa$  поверхности.

приведены поправки к расчету  $E_a(z)$ , учитывающие рельеф поверхности и скорость движения атомной частицы.

2.3. Равновесное зарядовое состояние атомной частицы в точке  $z=z_f P_0 = P(z_f)$ 

в общем случае является параметром аппроксимации, но в ряде важных случаев оно может быть вычислено из дополнительных условий задачи (см. раздел 4.3). Подчеркнем, что при рассеянии медленных ионов, равновесное зарядовое состояние  $P_0$  преимущественно зависит от комбинации поверхности и атомной частицы. При моделировании нейтрализации ионов щелочных металлов, атомная частица предполагается однократно ионизированной в точке  $z_f$ . Для учета конкурентных процессов потери и подхвата электрона вблизи точки  $z_f$  в некоторых задачах незначительно (±0,05 эВ) варьируется уровень Ферми металлической поверхности.

- 3. При отлете атомной частицы под "скользящим" углом к поверхности:
- 3.1. Изменение заселенности изучаемого уровня атомной частицы рассчитывается путем решения кинетического уравнения (2.16), см. раздел 2.3.1.
- 3.2. Начальное расстояние до поверхности z<sub>0</sub> берется равным 1 ат. ед., а начальная заселенность атомной частицы P<sub>0</sub> считается равной 0,5. Выбор значений z<sub>0</sub> и P<sub>0</sub> практически не влияет на конечный результат, т.к. вблизи поверхности зарядовое состояние атомной частицы быстро приходит к равновесному значению (см. разделы 1.2.1.3.3 и 2.6.1).
- 2.4. Численный метод

### 2.4.1. Численная схема в декартовых координатах

Для дискретизации волновой функции и гамильтониана в уравнении Шредингера (2.17)-(2.18) используется метод конечных разностей. Разностная аппроксимация физических величин производится следующим образом:

$$\varphi_{k,l,m}^{n} = \psi(x = x_{k}; y = y_{l}; z = z_{m}; t = t_{n})$$

$$U_{k,l,m}^{n} = U(x = x_{k}; y = y_{l}; z = z_{m}; t = t_{n})$$

$$V_{k,l,m} = V(x = x_{k}; y = y_{l}; z = z_{m})$$
(2.36)

При этом величины  $x_k$ ,  $y_l$ ,  $z_m$ ,  $t_n$  вычисляются по формулам:

$$x_{k} = x_{0} + h \cdot k$$

$$y_{l} = y_{0} + h \cdot l$$

$$z_{m} = z_{0} + h \cdot m$$

$$t_{n} = \tau \cdot n,$$
(2.37)

где h - шаг дискретизации по пространственным координатам,  $\tau$  - шаг по времени. В расчетах, в зависимости от рассматриваемой задачи, используются значения h=0,1-0,2 ат. ед. и  $\tau$  = 0,001-0,005 ат. ед. (см. раздел 2.6.1).

Для численного решения нестационарного уравнения Шредингера (2.17)-(2.18) в декартовых координатах используется явная численная схема второго порядка, известная под названием "чехарда" или "leapfrog" [354,367]:

$$\varphi^{n+1} = -2i\tau \Big[H\varphi^n\Big] + \varphi^{n-1}, n \ge 1 \quad , \tag{2.38}$$

где  $\varphi^n = \varphi_{k,l,m}^n$  – волновая функция электрона на *n*-ом шаге по времени.

Разгоночные значения  $\varphi^0$ ,  $\varphi^1$  вычисляются по формулам:

$$\varphi^{0} = \varphi_{0} + \frac{i\tau}{2} \left[ H(\frac{\tau}{2})\varphi_{0} \right] , \qquad (2.39)$$
$$\varphi^{1} = \varphi_{0} - \frac{i\tau}{2} \left[ H(\frac{\tau}{2})\varphi_{0} \right]$$

где  $\varphi_0$  - волновая функция системы в начальный момент времени.

Чтобы уменьшить осцилляции волновой функции, возникающие из-за отражения от границ расчетной сетки, используется поглощающий потенциал

*V*(*r*) [354]. Численная схема .38) при этом модифицируется следующим образом:

$$\varphi^{n+1} = -2i\tau e^{-i\tau V} \left[ H\varphi^n \right] + e^{-2i\tau V}\varphi^{n-1}$$
(2.40)

Конечно-разностная схема для решения нестационарного уравнения Шредингера (2.17)-(2.18) имеет вид:

$$\varphi_{k,l,m}^{n+1} = -2i\tau e^{-i\tau V_{k,l,m}} \left[ H\varphi_{k,l,m}^n \right] + e^{-2i\tau V_{k,l,m}} \varphi_{k,l,m}^{n-1}$$
(2.41)

$$\begin{bmatrix} H\varphi_{k,l,m}^{n} \end{bmatrix} = U_{k,l,m}^{n} \cdot \varphi_{k,l,m}^{n} - \frac{1}{2} \frac{\varphi_{k+1,l,m}^{n} + \varphi_{k,l+1,m}^{n} + \varphi_{k,l-1,m}^{n} + \varphi_{k,l,m+1}^{n} + \varphi_{k,l,m-1}^{n} - 6\varphi_{k,l,m}^{n}}{h^{2}}$$
(2.42)

и аппроксимирует (2.17)-(2.18) с порядком  $O(\tau^2, h^2)$ .

Следует отметить, что описанная явная численная схема (2.41)-(2.42) является условно устойчивой. Однако, по сравнению с неявными численными схемами, например, хорошо известной схемой Кранка-Николсона (Crank-Nicolson), явная схема больше подходит для решения больших<sup>1</sup> задач и распараллеливания, в том числе на графических процессорах (см. раздел 1.2.3.7). Для обеспечения устойчивости схемы (2.41)-(2.42) шаг по времени  $\tau$  должен удовлетворять условию  $\tau < h^2/4$  [354].

Численные эксперименты (см. раздел 2.6.1) показали, что ошибка вычисления с помощью конечно-разностной схемы (2.41)-(2.42) после выполнения 10<sup>6</sup> итераций не превышает 1% (т.е. точность вычисления на каждом шаге составляет 10<sup>-8</sup>), что является приемлемым результатом для изучаемых в диссертационном исследовании задач. Существуют явные

 $<sup>^1</sup>$  Подразумевается количество дискретных точек ~  $10^9$  и выше.

численные схемы более высокого порядка точности, например, [355]. Их использование повышает точность вычислений, НО сокращает производительность. Дело в том, что существенным аспектом расчетов на графических вычислителях (GPU) является оптимизация доступа к памяти вычислителя. Использование схемы 4-го порядка в два раза увеличивает объем необходимой памяти, поэтому для каждого вычислителя приходится в два раза уменьшать объем расчетной области (и, соответственно, в два раза увеличивать число задействованных графических вычислителей). В конечном итоге это приводит к уменьшению масштабируемости производительности расчетов. Таким образом, для рассматриваемого класса проблем (электронный обмен атомных частиц с поверхностью) явная численная схема второго порядка является оптимальной с точки зрения баланса между точностью И производительностью расчетов.

#### 2.4.2. Гибридная численная схема в цилиндрических координатах

Метод конечных разностей с использованием регулярных декартовых координат относительно прост в реализации, но не является эффективным с точки зрения детализации расчетной области (см. рис. 2.7). Например, в методе конечных элементов или объемов применение нерегулярной сетки сокращает количество дискретных элементов на 1-2 порядка по сравнению с количеством дискретных точек в методе конечных разностей. Минусом методов конечных элементов или объемов триментов их распараллеливания.



Рис. 2.7 Иллюстрация дискретизации двумерного пространства методом конечных разностей в регулярных декартовых координатах (слева синие линии), методом конечных разностей в регулярных цилиндрических (полярных) координатах (слева красные линии) и методом конечных элементов (справа).

Для типовой задачи электронного обмена (атомная частица налетает на поверхность), перевод расчетов в цилиндрическую систему координат почти на порядок уменьшает количество дискретных точек<sup>1</sup> за счет меньшей детализации на границах расчетной области. Лапласиан в цилиндрических координатах имеет следующий вид:

$$\Delta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho}\right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$
(2.43)

Следует обратить внимание, что по причинам совместимости с "декартовой" версией программного пакета и сохранения параллельной реализации численной схемы, в работе используются цилиндрические координаты  $x, \rho, \theta$ . Конвертация в декартовы координаты осуществляется как  $y = \rho \cdot \cos(\theta); z = \rho \cdot \sin(\theta)$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> По сравнению с декартовой системой координат.

Основная проблема при переходе в цилиндрические координаты состоит в том, что явная численная схема становится неустойчивой вблизи оси  $\rho=0$ , изза наличия в лапласиане члена  $\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$ . Следует пояснить, что исходя из физических соображений, выражение  $\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (\psi(\mathbf{r},t))$  в нестационарном уравнении Шредингера (2.17), записанном в цилиндрических координатах, должно быть ограниченным. Поэтому, на искомый класс решений  $\psi(\mathbf{r},t)$ накладывается ограничение  $\frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r},t)}{\partial \theta^2} \rightarrow 0$  при  $\rho \rightarrow 0$ .

В данном разделе описывается гибридная численная схема, которая устраняет численную неустойчивость вблизи оси  $\rho=0$  и сохраняет высокую эффективность распараллеливания на графических вычислителях для рассматриваемой задачи.

Для дискретизации волновой функции и гамильтониана в уравнении Шредингера (2.17)-(2.18) используется метод конечных разностей. Разностная аппроксимация физических величин производится следующим образом:

$$\varphi^{n} = \varphi^{n}_{k,l,m} = \psi(\theta = \theta_{k}, x = x_{l}, \rho = \rho_{m}; t = t_{n})$$

$$U^{n} = U^{n}_{k,l,m} = U(\theta = \theta_{k}, x = x_{l}, \rho = \rho_{m}; t = t_{n})$$

$$V^{n} = V^{n}_{k,l,m} = V(\theta = \theta_{k}, x = x_{l}, \rho = \rho_{m}; t = t_{n})$$
(2.44)

При этом величины  $\theta_k$ ,  $x_l$ ,  $\rho_m$ ,  $t_n$  вычисляются по формулам:

$$\theta_{k} = d\theta \cdot k$$

$$x_{l} = x_{0} + dx \cdot l$$

$$\rho_{m} = 0, 5 \cdot d\rho + d\rho \cdot m$$

$$t_{n} = \tau \cdot n$$

$$(2.45)$$

где dx и  $d\rho$  - шаги дискретизации по пространственным координатам,  $d\theta$  - шаг дискретизации по полярной координате,  $\tau$  - шаг по времени. В расчетах, в

зависимости от рассматриваемой задачи, используются значения  $dx = d\rho = 0,1-0,2$ ат. ед.,  $d\theta = 360^0/128$  и  $\tau = 0,001-0,005$  ат. ед. (см. раздел 2.6.1).

Важным моментом является задание граничных условий по координатам  $\rho$  и  $\theta$ . Для полярной координаты  $\theta$  задаются естественные периодические условия  $\varphi_{0,l,m} = \varphi_{K,l,m}$ ;  $\varphi_{K+1,l,m} = \varphi_{1,l,m}$ , где  $K = N_{\theta}$  - число дискретных точек по координате  $\theta$ . Несколько сложнее задание граничных условий при  $\rho \rightarrow 0$ . Численная сетка по координате  $\rho$  начинается со значения  $\rho_1 = 0, 5 \cdot d\rho$ . Это позволяет нам записать граничные условия при  $\rho \rightarrow 0$  как  $\varphi_{k,l,0} = \varphi_{k*,l,1}$ , где  $k^*, l, 1$  - точка симметричная точке k, l, 1 относительно оси  $\rho = 0$ . Отметим, что при такой схеме число дискретных точек по координате  $\theta$  должно быть четным.

Как и в предыдущем разделе, нестационарное уравнение Шредингера (2.17)-(2.18) решается с помощью явной двухшаговой численной схемы (без - (2.46) и с учетом поглощающего потенциала - (2.47)):

$$\varphi^{n+1} = -2i\tau \left[ -\frac{\Delta}{2} \varphi^n + U \varphi^n \right] + \varphi^{n-1}$$
(2.46)

$$\varphi^{n+1} = -2i\tau e^{-i\tau V} \left[ -\frac{\Delta}{2} \varphi^n + U \varphi^n \right] + e^{-2i\tau V} \varphi^{n-1}$$
(2.47)

где  $U = U(\mathbf{r}, t)$ , а лапласиан в цилиндрических координатах  $\Delta$  имеет вид (2.43).

Для простоты вначале рассмотрим гибридную численную схему без поглощающего потенциала. Представим лапласиан (2.43) как сумму двух слагаемых:

$$\Delta = \Delta_0 + \Delta_1 \quad , \tag{2.48}$$

где

$$\Delta_{0} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho}\right) + \frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}}$$

$$\Delta_{1} = \frac{1}{\rho^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial \theta^{2}}$$
(2.49)

Волновую функцию на следующем шаге по времени  $\varphi^{n+1}$  представим в виде суммы основного члена  $\varphi_0^{n+1}$  и поправки  $\varphi_1^{n+1}$ :

$$\varphi^{n+1} = \varphi_0^{n+1} + \varphi_1^{n+1}, \tag{2.50}$$

где

$$\varphi_{0}^{n+1} = \varphi^{n-1} - 2i\tau \left[ -\frac{\Delta_{0}}{2} \varphi^{n} + U \varphi^{n} \right]$$

$$\varphi_{1}^{n+1} = 2i\tau \frac{\Delta_{1}}{2} \varphi^{n} = \frac{i\tau}{\rho^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial \theta^{2}} \varphi^{n}.$$
(2.51)

Путем подстановки выражений (2.49) и (2.51) в (2.50), можно убедиться, что получается двухшаговая численная схема (2.46)

$$\varphi^{n+1} = \varphi_0^{n+1} + \varphi_1^{n+1} = \varphi^{n-1} - 2i\tau \left[ -\frac{\Delta_0}{2} \varphi^n - \frac{\Delta_1}{2} \varphi^n + U\varphi^n \right]$$
(2.52)

Основной член  $\varphi_0^{n+1}$  может быть вычислен с помощью явной численной схемы (2.51); численная неустойчивость при этом не возникает. С учетом поглощающего потенциала выражение для вычисления основного члена  $\varphi_0^{n+1}$  преобразуется к следующему виду:

$$\varphi_0^{n+1} = -2i\tau e^{-i\tau V} \left[ -\frac{\Delta_0}{2} \varphi^n + U \varphi^n \right] + e^{-2i\tau V} \varphi^{n-1}$$
(2.53)

Вычисление поправки  $\varphi_1^{n+1}$  с помощью явной численной схемы приводит к возникновению численной неустойчивости. Отметим, что поправка  $\varphi_1^{n+1}$  становится пренебрежимо малой при увеличении  $\rho$ .

Используя выражения (2.50) и (2.51), можно получить следующее уравнение:

$$\varphi^{n+1} - \varphi_0^{n+1} = \frac{i\tau}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \varphi^n \tag{2.54}$$

Для оценки производной  $\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \varphi^n$  в уравнении (2.54) используем следующую гибридную численную схему:

$$\varphi^{n+1} - \varphi_0^{n+1} = \frac{i\tau}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left[ \frac{\alpha \varphi^{n+1} + \beta \varphi^n}{\alpha + \beta} \right]$$
(2.55)

Когда  $\alpha=1$  и  $\beta=0$  схема (2.55) полностью неявная; когда  $\alpha=0$  и  $\beta=1$  полностью явная. Теперь перепишем схему (2.55) в виде

$$i\frac{\rho^2}{\tau}(\alpha+\beta)(\varphi_0^{n+1}-\varphi^{n+1}) = \frac{\partial^2}{\partial\theta^2}[\alpha\varphi^{n+1}+\beta\varphi^n]$$
(2.56)

Отметим, что в схеме (2.56) неизвестной величиной является только  $\varphi^{n+1}$ , т.к. величина  $\varphi^n$  известна на *n*-ом шаге, а основной член  $\varphi_0^{n+1}$  вычисляется с помощью явной численной схемы (2.53). Поскольку в схеме (2.56) содержится производная только по одной координате  $\theta$ , то для каждой пары значений  $x=x_l$  и  $\rho=\rho_m$  дискретной сетки в цилиндрических координатах неизвестная величина  $\varphi^{n+1}(\theta, x_l, \rho_m)$  находится путем решения обыкновенного дифференциального уравнения

$$i\frac{\rho^{2}}{\tau}(\alpha+\beta)(\varphi_{0}^{n+1}(\theta,x_{l},\rho_{m})-\varphi^{n+1}(\theta,x_{l},\rho_{m}))) =$$

$$=\frac{\partial^{2}}{\partial\theta^{2}}\left[\alpha\varphi^{n+1}(\theta,x_{l},\rho_{m})+\beta\varphi^{n}(\theta,x_{l},\rho_{m})\right]$$
(2.57)

Конечно-разностная аппроксимация дифференциального уравнения (2.57) приводит к следующей системе линейных алгебраических уравнений (СЛАУ):

$$\frac{i(\rho d\theta)^2}{\tau} (\alpha + \beta) (f_k - h_k) = \alpha (h_{k+1} + h_{k-1} - 2h_k) + \beta (g_{k+1} + g_{k-1} - 2g_k) \quad , \quad (2.58)$$

Где  $h_k = \varphi^{n+1}(\theta_k, x_l, \rho_m); f_k = \varphi_0^{n+1}; g_k = \varphi^n(\theta_k, x_l, \rho_m)$ , а  $d\theta$  - шаг дискретизации по координате  $\theta$ . В схеме (2.58) используются периодические граничные условия по координате  $\theta$ :  $h_{k-1}=h_M$  для k=1 и  $h_{k+1}=h_1$  для k=M. Подчеркнем, что  $f_k$  и  $g_k$ известные величины. СЛАУ (2.58) аппроксимирует дифференциальное уравнение (2.57) со 2-ым порядком точности. Отметим, что для каждой пары значений  $x=x_l$  и  $\rho=\rho_m$  дискретной сетки в цилиндрических координатах решается независимая СЛАУ вида (2.58).

Наконец, с учетом поглощающего потенциала V [см. (2.46) и (2.47)], СЛАУ (2.58) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{i(\rho \, d\theta)^2}{\tau} e^{-i\tau V} \left(\alpha + \beta\right) \left(f_k - h_k\right) =$$

$$= \alpha \left(h_{k+1} + h_{k-1} - 2h_k\right) + \beta \left(g_{k+1} + g_{k-1} - 2g_k\right)$$
(2.59)

Система уравнений (2.59) может быть представлена в матричном виде как [A]×[h] = [d]:

$$\begin{bmatrix} b_{1} & c_{1} & & a_{1} \\ a_{2} & b_{2} & c_{2} & & \\ a_{3} & b_{3} & \cdot & & \\ & & \cdot & \cdot & c_{n} \\ c_{n} & & a_{n} & b_{n} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} h_{1} \\ h_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ h_{n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{1} \\ d_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ d_{n} \end{bmatrix} , \qquad (2.60)$$

где

$$a_k = c_k = \alpha$$
,  $b_k = \frac{i(\rho d\theta)^2}{\tau} e^{-i\tau V} (\alpha + \beta) - 2\alpha$ ,

$$d_{k} = \frac{i(\rho d\theta)^{2}}{\tau} e^{-i\tau V} (\alpha + \beta) f_{k} - \beta (g_{k+1} + g_{k-1} - 2g_{k}).$$

Выражения (2.59)-(2.60) определяют СЛАУ с пятидиагональной матрицей, в которой 4-ая и 5-ая диагонали, состоящие из одного элемента, задают периодические граничные условия. Для решения СЛАУ (2.59)-(2.60) необходимо применять метод прогонки (Thomas algorithm) в комбинации с формулой Шермана-Моррисона (Sherman-Morrison) [356]. Система уравнений (2.60) может быть представлена в виде:

$$\begin{bmatrix} B + u \times v^T \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d \end{bmatrix} \quad , \tag{2.61}$$

где  $u^{T} = [-b_{1}00..c_{n}]; v^{T} = [100..0 - a_{1}/b_{1}], H [B] = [A - u \times v^{T}].$ 

Далее неизвестный вектор [12] вычисляется как

$$h = y - q \frac{\left(v^{T} \times y\right)}{1 + \left(v^{T} \times y\right)} \quad , \tag{2.62}$$

где у и q являются решениями СЛАУ с трехдиагональными матрицами  $[B] \times [y] = [d]$  И  $[B] \times [q] = [u]$  соответственно.

СЛАУ с трехдиагональной матрицей имеют вид

$$\begin{bmatrix} b_{1} c_{1} & 0 \\ a_{2} b_{2} c_{2} \\ a_{3} b_{3} \\ \vdots \\ 0 & a_{n} b_{n} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{1} \\ x_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{1} \\ d_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ d_{n} \end{bmatrix}$$
(2.63)

Их решение получается с помощью метода 3-х точечной прогонки, состоящего их фаз "прямого" и "обратного" хода.

Во время фазы прямого хода производится замена изначальных коэффициентов:

$$\begin{vmatrix} b_{k} &= b_{k} - c_{k-1} \frac{a_{k}}{b_{k-1}} \\ d_{k} &= d_{k} - d_{k-1} \frac{a_{k}}{b_{k-1}} \end{vmatrix} k = 2, ..., M$$

$$(2.64)$$

Во время фазы обратного хода последовательно вычисляются неизвестные величины

$$h_{k} = \frac{d_{k} - c_{k}h_{k+1}}{b_{k}}, \ k = M - 1, .., 1 \quad ,$$
(2.65)

где  $h_M = d_n / b_n$ .

Следует отметить, что для рассматриваемого класса задач, матрица [B] является диагонально доминирующей ( $|b_k| > |a_k| + |c_k|$ ), поэтому алгоритм прогонки является устойчивым.

Таким образом, гибридная численная схема решения нестационарного уравнения Шредингера в цилиндрических координатах может быть сформулирована как следующий алгоритм для вычисления  $\varphi^{n+1}(\theta, x, \rho)$ :

- При ρ >= ρ<sub>0</sub>, φ<sup>n+1</sup>(θ, x, ρ) вычисляется с помощью явной двухшаговой схемы (2.47). Численный метод при этом аналогичен численному методу в декартовых координатах.
- 2. Если  $\rho < \rho_0$ , то  $\varphi^{n+1}(\theta, x, \rho)$  вычисляется в два этапа:
  - 2.1.На первом этапе с помощью явной двухшаговой схемы (2.53) вычисляется основной член *φ*<sub>0</sub><sup>n+1</sup> разложения (2.50). Численный метод при этом аналогичен численному методу в декартовых координатах.
  - 2.2.На втором этапе с помощью системы уравнений (2.59) находится  $\varphi^{n+1}(\theta, x, \rho)$ . Для численного решения используется метод прогонки (2.60)-(2.65).

На практике в расчетах используется  $\rho_0=5$  ат. ед., поэтому на "неявные" вычисления (пункт 2.2 вышеописанного алгоритма) приходится относительно "неявные" малая часть расчетов. Причем сами вычисления легко распараллеливаются, т.к. для каждой пары значений  $x = x_l$  и  $\rho = \rho_m$  дискретной сетки в цилиндрических координатах решается независимая СЛАУ (2.59)-(2.60). Поэтому применение гибридной численной схемы не приводит к существенному снижению производительности расчетов. Также следует отметить, что описанная гибридная численная схема применима как к традиционным расчетам на центральных процессорах (CPU), так и к расчетам на графических вычислителях. Границы применимости и условия устойчивости предложенной гибридной численной схемы детально не исследовались. В разделе 2.6.1 проводится верификация гибридной численной схемы на примере рассматриваемых в диссертации задач.

2.4.3. Численный метод решения двумерного нестационарного уравнения Шредингера для цилиндрически-симметричных систем

В данном разделе описана двумерная реализация метода распространения волновых пакетов, разработанная для решения нестационарного уравнения Шредингера в задачах, обладающих цилиндрической симметрией. Ряд результатов в разделе 3.2 был получен с помощью двумерной реализации метода распространения волновых пакетов [357-365].

Напомним, что процесс резонансного электронного обмена является одноэлектронным процессом, изучение которого при помощи метода РВП заключается в прямом решении на пространственно-временной сетке Шредингера нестационарного уравнения для активного электрона, действием под псевдопотенциалов находящегося атомного остова И металлической поверхности. Гамильтониан системы имеет следующий вид:

$$\ddot{H} = T + V_{atom} + V_{surface} , \qquad (2.66)$$

где V<sub>atom</sub> - потенциал взаимодействия электрона с атомной частицей, а V<sub>surface</sub> – псевдопотенциал взаимодействия электрона с поверхностью, *T* – кинетическая энергия электрона. Псевдопотенциал для описания взаимодействия с наносистемами описан в разделе 3.2.

Зависящая от времени волновая функция электрона  $\Psi(\mathbf{r},t)$  является решением нестационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом  $\widetilde{H}$ :

$$i\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \left[T + V_{atom}(\boldsymbol{r},t) + V_{surface}(z)\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \cdot$$
(2.67)

Волновая функция электрона в начальный момент времени  $\Psi(\mathbf{r},0)$ полагается равной  $\Psi_{a}(\mathbf{r})$  – волновой функции основного состояния атомной частицы. В разделе 3.2 метод распространения волновых пакетов применяется для изучения электронного обмена между отрицательным ионом водорода H<sup>-</sup> с наносистемами. Следовательно, в начальный момент времени волновая функция равна волновой функции электрона внешнего электрона изолированного иона Н<sup>-</sup> (корректность такого приближения рассмотрена в разделе 2.6.1). Поскольку с помощью двумерной реализации метода РВП рассматриваются задачи, когда система симметрична относительно оси, проходящей через центр атомной частицы перпендикулярно поверхности, то удобно использовать цилиндрическую систему координат (z – координата вдоль оси симметрии,  $\rho$  - расстояние до этой оси,  $\phi$  - азимутальный угол). Если уровень свободной атомной частицы является сферически симметричным (например, как в нашем случае  $H^{-}$ ), то можно рассмотреть только случай m=0, где *т* – проекция электронного углового момента на ось симметрии.

Сходимость схемы улучшается следующей заменой [366]:

$$f(\mathbf{r},t) = \sqrt{\rho} \Psi(\mathbf{r},t). \qquad (2.68)$$

Подставляя (2.68) в нестационарное уравнение Шредингера, получаем

$$i\frac{df(\mathbf{r},t)}{dt} = \widetilde{H}f(\mathbf{r},t)$$
(2.69)

с гамильтонианом

$$\widetilde{H} = T_z + T_\rho + V_{atom}(\boldsymbol{r}, t) + V_{surface}(z), \qquad (2.70)$$

где:

$$T_{z} = -\frac{1}{2} \frac{d^{2}}{dz^{2}}$$

$$T_{\rho} = -\frac{1}{2\sqrt{\rho}} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho}\right) \frac{1}{\sqrt{\rho}}$$
(2.71)

Распространение электронной волновой функции с течением времени вычисляется посредством эволюционного оператора  $U(\Delta t)$ :

$$f(\mathbf{r}, t + \Delta t) = U(\Delta t) f(\mathbf{r}, t),$$

$$U(\Delta t) = \exp(-i\widetilde{H}\Delta t).$$
(2.72)

В статическом случае, когда расстояние между ионом и поверхностью фиксировано, гамильтониан не зависит от времени. В динамическом случае гамильтониан зависит от времени в силу зависимости от времени псевдопотенциалов. В этом случае гамильтониан в уравнении (2.72)  $0,5\Delta t$ ). времени (*t* +Для определяется В момент вычисления оператора эволюции применяется метод разбиения оператора (split operator approximation) [367].

$$U(\Delta t) = \exp\left(-i\tilde{H}_{1}\frac{\Delta t}{2}\right)\exp\left(-i\tilde{H}_{2}\Delta t\right)\exp\left(-i\tilde{H}_{1}\frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^{3}), \qquad (2.73)$$

где:

$$\widetilde{H}_{1} = T_{z} + V_{atom}(\boldsymbol{r}, t) + V_{surface}(z), \qquad (2.74)$$

$$\tilde{H}_2 = T_{\rho}$$
.

Для расчета экспоненциальных операторов в уравнении (2.73) используется следующее разложение:

$$\exp\left(-i\widetilde{H}\Delta t\right) = \frac{1-i(\Delta t/2)\widetilde{H}}{1+i(\Delta t/2)\widetilde{H}} + O(\Delta t^{3}).$$
(2.75)

Электронная волновая функция дискретизируется на сетке точек в цилиндрических координатах. Координатные оси выбираются таким образом, чтобы ион Н<sup>-</sup> оказался в начале координат. Промежуточные точки  $z_j$  идут с одинаковым шагом  $\Delta z$  от  $z_{min}$  до  $z_{max}$ . Представим координату  $\rho$  в виде  $\rho=x^2$ , а затем проведем равномерное разбиение по  $x_i$  с постоянным шагом  $\Delta x$ .

Дифференциальные операторы аппроксимируются со 2-ым порядком точности по пространственным координатам. Получается следующее дискретное выражение:

$$\left( \tilde{H}_{1f} \right)_{i,j} = \frac{-1}{2(\Delta z)^{2}} \Big[ f_{i,j+1} + f_{i,j-1} - 2f_{i,j} \Big] + \Big[ V_{e-H}(r_{i,j}) + V_{e-surf}(z_{j}) \Big] f_{i,j}$$

$$\left( \tilde{H}_{2f} \right)_{i,j} = \frac{-1}{8x_{i}^{2}(\Delta x)^{2}} \left[ \frac{x_{i} + \Delta x/2}{x_{i} + \Delta x} f_{i+1,j} + \frac{x_{i} - \Delta x/2}{x_{i} - \Delta x} f_{i-1,j} - 2f_{i,j} \right]$$

$$(2.76)$$

где величины  $f_{i,j}$  и  $r_{i,j}$  вычисляются в точке разбиения ( $x_i, z_j$ ).

Путем численного решения (2.68)-(2.76) получается аппроксимация волновой функции <sub>Ψ(**r**, t)</sub>, зависящей от времени и пространственных координат.

# 2.4.4. Численный метод решения трехмерного стационарного уравнения Шредингера

Для нахождения собственных состояний (дискретных уровней энергии электрона  $E_k$  и соответствующих волновых функций  $\psi_k(\mathbf{r})$ ) наносистемы или атомной частицы численно решается стационарное уравнение Шредингера:

$$H\psi(\mathbf{r}) = E_k \psi(\mathbf{r}) \tag{2.77}$$

Конечно-разностная схема 2-го порядка аппроксимации для решения стационарного уравнения Шредингера (2.77) в декартовых координатах выглядит следующим образом:

$$-\frac{1}{2}\frac{\psi_{l+1,m,n} + \psi_{l-1,m,n} + \psi_{l,m+1,n} + \psi_{l,m-1,n} + \psi_{l,m,n+1} + \psi_{l,m,n-1} - 6\psi_{l,m,n}}{h^2}$$

$$+U_{l,m,n} \cdot \psi_{l,m,n} = E_k \psi_{l,m,n}$$
(2.78)

где *h* – шаг дискретизации по пространственным координатам, а *U* – псевдопотенциал (эффективный одноэлектронный потенциал) наносистемы или атомной частицы.

Для численного решения (2.78) трехмерный массив  $\psi_{l,m,n}$  преобразуется в одномерный вектор  $f_i$ , где  $i=(l-1)\cdot N\cdot M+(n-1)\cdot M+m$ , а числа L, N, M определяют размер массива  $\psi_{l,m,n}$ . Следовательно, уравнение (2.78) преобразуется в матричное уравнение

$$[A] \times \{f\} = E_k \cdot \{f\}, \tag{2.79}$$

где, A – разреженная семидиагональная матрица размером  $L \cdot N \cdot M \times L \cdot N \cdot M$ .

Собственные значения и собственные вектора матрицы *А* являются уровнями энергии и собственными волновыми функциями стационарного уравнения Шредингера (2.77). Выбор граничных условий Дирихле (Dirichlet)  $\psi_{0,m,n}=\psi_{L+1,m,n}=\psi_{l,0,n}=\psi_{l,M+1,n}=\psi_{l,m,0}=\psi_{l,m,N+1}=0$  или Фон-Неймана (von Neumann)

 $\psi_{0,m,n} = \psi_{1,m,n}; \psi_{L+1,m,n} = \psi_{L,m,n}; \psi_{l,0,n} = \psi_{l,1,n}; \psi_{l,M+1,n} = \psi_{l,M,n}; \psi_{l,m,0} = \psi_{l,m,1}; \psi_{l,m,N+1} = \psi_{l,m,N}$  не оказывает существенного влияния на результаты расчетов.

Следует отметить, что для рассматриваемых трехмерных задач (линейный размер наносистемы порядка 100 ат. ед.) характерный размер матрицы A составляет  $10^8 \times 10^8$ , и численное решение уравнения (2.79) требует Учитывая существенных вычислительных ресурсов. цилиндрическую симметрию некоторых из рассматриваемых систем (островковые пленки, удобно кластеры), рассматривать стационарное атомные уравнение Шредингера (2.77) в цилиндрических координатах  $\rho_{z,\varphi}$ . В дальнейшем это существенно уменьшает численную сложность задачи. При этом уравнение (2.77) примет следующий вид:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}\right) + U(\boldsymbol{r}) \cdot \psi(\boldsymbol{r}) = E_k \psi(\boldsymbol{r})$$
(2.80)

При решении уравнения (2.80) используются периодические граничные условия для координаты  $\varphi$ :  $\psi_{0,m,n} = \psi_{L,m,n}$ . Для  $\rho \rightarrow 0$  граничные условия определяются как  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2}(\rho \rightarrow 0) = 0$ , что эквивалентно  $\psi_{l,m,0} - \psi_{l,m,1} = \psi_{l,m,1} - \psi_{l,m,2}$ . Заметим, что при задании  $\rho_1 = 0,5 \cdot h$ , вышеуказанное граничное условие автоматически переходит в "естественное" условие  $\psi_{l,m,0} = \psi_{l',m,1}$ , где l', m, 1 точка, симметричная к точке с индексами l, m, 1.

Тестовые расчеты показали, что при задании шага дискретизации h=0,2 ат. ед. и размера приграничной области<sup>1</sup> 10 ат. ед. погрешность вычисления дискретных уровней энергии островковой пленки не превышает 0,1%. Более детально алгоритм расчета электронной структуры наносистем описан в работах диссертанта [370-372].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Минимальное расстояние от границы наносистемы до границ расчетной сетки.

#### 2.5. Комплекс программ: архитектура и параллельная реализация

Реализация физической методики трехмерного моделирования электронного обмена (раздел 2.3) основывается на комплексе программ для моделирования электронного обмена. Первая версия комплекса программ была реализована в 2011-2015 годах с использованием явной численной схемы и метода конечных разностей в декартовой системе координат [373-375]. А в 2016-2017 годах была разработана и реализована гибридная численная схема, которая позволила существенно повысить эффективность расчетов за счет перевода вычислений в трехмерные цилиндрические координаты [376]. Основное содержание данного раздела приведено для расчетов в декартовых координатах.

#### 2.5.1. Архитектура комплекса программ

Комплекс программ для трехмерного моделирования электронного обмена включает в себя следующие основные компоненты:

- 1. Библиотеку потенциалов.
- 2. Модуль подготовки входных данных.
- 3. Модуль интеграции с программой VASP (построение трехмерных псевдопотенциалов).
- 4. Программный пакет для решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера (декартовы и цилиндрические координаты).
- 5. Утилиты визуализации и обработки результатов.

Библиотека потенциалов представляет собой набор параметров для задания потенциалов различных атомных частиц (H<sup>0</sup>/H<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) и металлических поверхностей [Al(001), Ni(001), Cu(001), Cu(110), Ag(110), W(001), W(110), Li(110), Na(110), Be(0001), Mg(0001), Al(100), Al(111), Cu(100), Cu(111), Ag(100), Ag(111), Au(100), Au(111), Pd(111), Pd(100)]. Аналитические выражения и параметры для конкретных систем приведены в работах [74,75,81,82] и в разделе 2.3.2.

Основной функцией модуля подготовки входных данных является генерация входных файлов с параметрами для Программного пакета для решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера при проведении серий расчетов. Генерация входных файлов осуществляется на основе шаблона, в который подставляются варьируемые параметры расчетов.

Модуль интеграции с программой VASP нужен для построения трехмерных псевдопотенциалов, описывающих металлическую поверхность на атомном уровне (см. раздел 2.3.3). Модуль производит преобразование псевдопотенциала из формата программы VASP в формат, используемый Программным пакетом. Нетривиальным аспектом реализации является репликация псевдопотенциала на большую расчетную область с учетом преобразования осей координат.

Программный пакет для решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера является ядром Комплекса программ, реализующим наиболее трудоемкую расчетную часть. Входными данными для Программного пакета являются начальная конфигурация системы (потенциалы, волновая функция электрона) и скорость движения атомной частицы. Результатом работы Программного пакета является зависящая OT времени автокорреляционная функция системы и дампы волновой функции системы, выгружаемые на дисковый массив для заданных моментов расчета.

Утилиты визуализации и обработки результатов представляют набор скриптов для расчета основных параметров электронного обмена (энергетическое положение, ширина уровня, заселенность атомного уровня) и визуализации эволюции электронной плотности.

Модуль подготовки входных данных, модуль интеграции с программой VASP и утилиты визуализации и обработки результатов реализованы в виде

скриптов среды программирования Octave/Matlab. Программный пакет для решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера написан на языках С и C++ с использованием интерфейсов "CUDA extension".

2.5.2. Параллельная реализация программного пакета для решения уравнения Шредингера на графических вычислителях

Для параллельных расчетов на нескольких вычислителях применяется технология MPI (Message Passing Interface) [377,378]. Технология MPI более сложна в реализации по сравнению с другой известной технологией параллельных расчетов Open MP [379], но позволяет достигать масштабируемости программного кода близкой к 100%.



Рис. 2.8 Иллюстрация одномерного разбиения пространства на МРІблоки. Красные стрелки показывают направление обмена данными при синхронизации между МРІ-процессами.

Основным принципом MPI реализации метода конечных разностей является то, что каждый параллельный MPI-процесс обрабатывает свою область расчетной сетки. В программном пакете используется одномерное разбиение пространства (см. рис. 2.8), т.е. общая расчетная сетка (трехмерный

прямоугольный параллелепипед) разбивается на одинаковые блоки вдоль оси Х (МРІ-блоки). Соседние блоки пересекаются друг с другом, объем пересечения составляет два среза в плоскости YZ. После каждой итерации происходит синхронизация граничных значений между соседними МРІ-процессами: данные от соседнего MPI-блока используются как граничные условия на следующей итерации. Максимальная производительность достигается путем минимизации синхронизаций. Это количества означает, что при фиксированном количестве вычислителей число используемых MPI-блоков должно быть минимальным, т.е. равняться количеству вычислителей. Таким образом, каждый MPI-блок соответствует одному MPI-процессу.

Ключевыми моментами реализации численной схемы на графических вычислителях являются: 1) оптимизация доступа к памяти [эффективное использование общей памяти (shared memory) и совместный доступ к глобальной памяти (coalesced global memory access)]; 2) использование асинхронной передачи данных одновременно с вычислениями. Ниже описана реализация численной схемы в рамках одного MPI-процесса.

Оптимизация доступа к памяти реализована близко к рекомендациям, описанным в работе [378]. Ключевая идея заключается в использовании общей памяти (shared memory), чтобы сократить совокупное количество операций чтения из памяти. Согласно численной схеме (2.38) для вычисления волновой функции в следующий момент времени  $\varphi_{k,l,m}^{n+1}$  необходимо знать значения волновой функции в текущий  $\varphi_{k,l,m}^{n}$  и предыдущий моменты времени  $\varphi_{k,l,m}^{n-1}$ , а также текущие значения волновой функции в соседних точках пространства  $\varphi_{k\pm l,\pm l,\pm l,\pm m\pm 1}^{n}$ . Следовательно, для эффективного использования общей памяти (shared memory) блок потоков CUDA (block of threads) должен обрабатывать компактное подмножество (субдомен) расчетной области. Объем субдомена (количество дискретных точек) соответствует количеству одиночных операций чтений из памяти (т.е. оптимальная схема доступа к памяти), а площадь

поверхности субдомена соответствует дополнительным операциям чтения из глобальной памяти GPU. Следовательно, для оптимизации доступа к памяти должно быть максимизировано отношение объем/поверхность субдомена. Но, в силу технических ограничений (16-64 КБ общей памяти на каждый мультипроцессор GPU), хранить большие трехмерные субдомены в общей памяти невозможно. Вместо этого в общей памяти хранится только двумерный субдомен (срез в плоскости *y-z*), а обработка трехмерного субдомена происходит путем итерирования по координате x.



Рис. 2.9 Иллюстрация разбиения расчетной области на субдомены.

Расчетная область для каждого MPI-процесса разбивается на трехмерные субдомены по координатам *y*-*z* (рис. 2.9). Каждый субдомен обрабатывается одним блоком потоков CUDA. Это означает, что используется двумерная сетка потоков CUDA. Внутри каждого блока, каждый поток CUDA итеративно обрабатывает "свою" линию вдоль координаты *x*. На каждой итерации блок потоков CUDA считывает двумерный срез данных в плоскости *y*-*z* в общую память (рис. 2.10). Таким образом, общая память задействуется для чтения значений волновой функции в соседних точках плоскости *y*-*z* (за исключением

поверхности субдомена). Чтение волновой функции на границах субдомена осуществляется дважды (один раз "своим" блоком потоков CUDA и один раз "соседним" блоком потоков CUDA). Чтобы оптимизировать доступ к "соседним" значениям волновой функции при итерировании по координате *x*, во время каждой итерации считывается только значение в следующей точке, а значения в текущей и предыдущей точках транслируются из предыдущих итераций. Таким образом, в описанной схеме доступа к памяти значения волновой функции внутри трехмерного субдомена считываются однократно. После считывания значение волновой функции записывается в общую память и повторно используется при расчете других точек. Описанная схема минимизирует количество обращений к глобальной памяти и существенно ускоряет вычисления.



Рис. 2.10 Иллюстрация использования общей памяти.

Оптимальный размер субдомена был определен путем тестирования производительности и составил  $(N_x-2)\cdot(1+2)\cdot(128+2)$ , что соответствует двумерному массиву общей памяти (1+2)·(128+2); 3 для у и 130 для *z*. Следует отметить, что в большинстве расчетов  $N_z$  кратно 128, а дополнительные две

точки необходимы для хранения граничных значений. Теоретически выделение большего объема общей памяти должно повысить производительность. Однако, на практике необходимо учитывать технические возможности графических вычислителей – количество общей памяти, выделяемой на блок потоков CUDA. Вышеприведенный оптимальный размер субдомена был экспериментально получен для графических вычислителей Tesla k20 и Tesla M2090, он может быть несколько больше для последних моделей графических вычислителей.

Согласно "CUDA C Best Practices Guide" совместный доступ разных потоков к глобальной памяти (coalesced global memory access) существенно повышает производительность вычислений [380]. Следует отметить, что значения трехмерной волновой функции хранятся в одномерном массиве в глобальной памяти GPU. Совместный доступ к глобальной памяти потоки осуществляется, когда последовательные обращаются к последовательным адресам памяти. Таким образом, чтобы обеспечить совместный доступ к глобальной памяти необходимо использовать следующее правило преобразования индексов трехмерной волновой функции в индексы одномерного массива в глобальной памяти GPU

$$index_{1D} = index_x \cdot N_y \cdot N_z + index_y \cdot N_z + index_z$$
(2.81)

индексов Данное преобразования правило В совокупности с вышеописанной схемой доступа к памяти обеспечивают оптимальный глобальной Если совместный доступ К памяти. поменять правило преобразования индексов, например, на  $index_{1D} = index_z \cdot N_y \cdot N_x + index_y \cdot N_x + index_x$ , то производительность уменьшится на порядок величины.

Другим существенным аспектом реализации вычислений на GPU является асинхронная передача граничных данных одновременно с вычислениями в основной области расчетной сетки вычислителя (см. рис. 2.8).

Каждый расчетный шаг состоит из двух этапов. Сначала волновая функция  $\phi^{n+1}$  вычисляется в граничной области ( $2 \cdot N_y \cdot N_z$  точек для каждого MPI-процесса). Напомним, что именно значения волновой функции в граничной области используются соседними MPI-процессами как граничные условия на следующей итерации вычислений. Далее происходит асинхронная передача граничных данных ( $2 \cdot N_y \cdot N_z$  точек) и одновременный расчет  $\phi^{n+1}$  в основной области ( $N_x \cdot N_y \cdot N_z$  точек для каждого MPI-процесса).

Для дальнейшей оптимизации производительности было применено большинство рекомендаций, изложенных в "CUDA C Best Practices Guide" [381], включая предотвращение конфликтов банков памяти (memory bank conflicts) и минимизацию количества логических операций внутри ядер CUDA (CUDA kernel). Для оптимизации объема требуемой памяти значения волновой функции хранятся с однократной точностью (float precision), но расчеты производятся с двойной точностью (double precision). Проведение расчетов с двойной точностью уменьшает численную ошибку на 3 порядка. Для уменьшения объема данных, передаваемых между графическими вычислителями и центральным процессором, большинство операций, включая нормировку волновой функции и вычисление автокорреляционной функции, проводится на GPU.

2.6. Верификация используемых физических подходов и численных методов

В данном разделе представлена верификация подходов, использованных в физической модели и методике, верификация численного метода и оценка производительности комплекса программ. Верификация проводилась на хорошо изученных задачах, таких как моделирование атома водорода, и путем сравнения с результатами двумерных расчетов в цилиндрически симметричных системах.

### 2.6.1. Влияние начального зарядового состояния и начальной волновой функции

В первой главе описывался эффект "потери памяти", заключающийся в том, что конечное зарядовое состояние атомной частицы не зависит от ее начального зарядового состояния. Этот эффект наглядно подтверждается результатами расчета модельной задачи в которой рассматривается электронный обмен  $H^0/H^-$  при отлете от поверхности Cu(110) с помощью кинетического уравнения (2.16). Весовые коэффициенты  $F_{loss}$ ,  $F_{capture}$  потери и подхвата электрона в модельном расчете взяты равными 0,5. Отметим, что изза большой ширины атомного уровня (~5 эВ) вблизи поверхности (1-3 ат. ед.) могут одновременно реализовываться процессы потери и подхвата электрона.

Из рис. 2.11 видно, что вне зависимости от начального зарядового состояния атомной частицы (z = 1 ат. ед.), ее зарядовое состояние при отлете от поверхности (z > 3 ат. ед.) определяется отношением весовых коэффициентов потери и подхвата электрона.

Следует отметить, что на больших расстояниях (5 ат. ед. и более), как правило, происходит либо потеря, либо подхват электрона. Поэтому вероятность электронного перехода рассчитывается путем решения нестационарного уравнения Шредингера.

Согласно вышеописанной модели формирования конечного зарядового состояния, моделирование электронного обмена начинается в точке  $z = z_f$ . Важным моментом является задание волновой функции отлетающей атомной частицы в начальный момент времени. Согласно физической методике трехмерного моделирования, описанной в разделе 2.3, в качестве начального значения волновой функции берется основное состояние изолированной атомной частицы. Данное предположение логично при начальных расстояниях более 20 ат. ед., когда атомная частица практически не взаимодействует с поверхностью, но требует обоснования при меньших расстояниях.



Рис. 2.11 Оценка влияния начального зарядового состояния атомной частицы (0,0 – атом водорода, 1,0 – ион Н<sup>-</sup> заселен на 100%, 0,5 – ион Н<sup>-</sup> заселен на 50%). На рисунке показана зависимость заселенности иона Н<sup>-</sup> при отлете от поверхности Cu(110) со скоростью 0,1 ат. ед. (250 эВ). Верхний рисунок – расчет начинается на расстоянии 1 ат. ед. при отлете атомной частицы от поверхности. Нижний рисунок – расчет начинается на расстоянии 15 ат. ед. при подлете атомной частицы к поверхности, разворот происходит на расстоянии 1 ат. ед. от поверхности.

Анализ эволюции волновой функции показывает, что на начальном этапе взаимодействия поверхностью (2-20 ат. ед., в иона с зависимости OT происходит переходной процесс, расстояния) В результате которого собственная волновая функция изолированного иона трансформируется с учетом влияния поверхности. На рис. 2.12 сплошной линией показана заселенность Н<sup>-</sup> при отлете от поверхности Cu(110). Небольшое плато (т.е. постоянная заселенность) в начальный момент времени соответствует переходному процессу, по завершению которого устанавливается динамическое равновесие с поверхностью, заключающееся в квази-постоянной скорости распада ионного состояния. Далее скорость распада иона плавно уменьшается при увеличении расстояния до поверхности.



Рис. 2.12 Оценка влияния способа задания волновой функции в начальный момент времени. На рисунке показана сравнительная зависимость заселенности иона Н<sup>-</sup>, отлетающего от поверхности Cu(110) со скоростью 0,1 ат. ед. (250 эВ). "Изолированный ион" – начальная волновая функция системы соответствует собственному состоянию изолированного иона Н<sup>-</sup>. "Ион рядом поверхностью" - начальная волновая функция системы рассчитывается с учетом влияния поверхности.

Пунктирной линией на рис. 2.12 показана заселенность Н<sup>-</sup>, рассчитанная с использованием начальной волновой функции, учитывающей влияние поверхности. Видно, что в данном случае переходной процесс отсутствует и скорость распада иона Н<sup>-</sup> квази-постоянна с самого начала взаимодействия. Относительная разница между конечными заселенностями иона, рассчитанными с и без учета влияния поверхности на начальное состояние, составляет менее 6%. Заметим, что модельный расчет проведен для нижнего

диапазона энергий иона (250 эВ), при увеличении энергии относительная разница между заселенностями иона, рассчитанными с и без учета влияния поверхности на начальное состояние несколько уменьшается (до 5% в случае скорости 0,15 ат. ед.). Однако, изменение относительной разницы крайне невелико, поэтому можно говорить о том, что задание начальной волновой функции с учетом влияния поверхности приводит к постоянной поправке при вычислении заселенности иона. Данную поправку можно учитывать при моделировании электронного обмена, но существенного влияния на полученные в диссертационном исследовании результаты она не оказывает.

С точки зрения моделирования экспериментов С помощью вышеописанной физической модели формирования конечного зарядового состояния, способ задания начальной волновой функции не играет значимой роли. Действительно, конечное зарядовое состояние получается путем умножения  $P_0 = P(z_f)$  на вероятность сохранения зарядового состояния. Следовательно, небольшое изменение вероятности сохранения зарядового состояния за счет более корректного задания начальных условий, будет "компенсироваться" небольшим изменением параметра аппроксимации  $P_0 = P(z_f)$ .

## 2.6.2. Адиабатическое приближение и влияние скорости атомной частицы на электронный обмен

Известно, что адиабатическое приближение не подходит для описания электронного обмена с поверхностями, с ограниченным движением электрона [17]. Основная причина заключается в том, что кинетическое уравнение в рамках адиабатического приближения не учитывает отражение и распространение электрона в обратном направлении. Исключение составляют очень малые времена взаимодействия, реализуемые при скоростях атомной частицы порядка 1 ат. ед. (25 кэВ для водорода). Однако, кинетическое

уравнение успешно применяется для расчета вероятности электронного обмена при скользящем рассеянии, которое характеризуется малыми нормальными скоростями (~0,02 ат. ед.) и длительными временами взаимодействия. Причем, кинетическое уравнение дает хорошие результаты не только для поверхностей со свободным движением электрона, например, Cu(110) и Al(111) [12,26,49,50], но и для поверхностей с ограниченным движением электрона, например, Cu(111) [12,26,50]. Корректность применения адиабатического приближения в случае скользящего рассеяния на поверхности Cu(111) объясняется эффектом торможения электрона (см. раздел 3.1.3).

Другим актуальным вопросом является правильный учет кинематического фактора, т.е. влияния скорости движения атомной частицы на эффективность электронного перехода. Для прояснения данного вопроса была выбрана модельная система, состоящая из атома водорода H<sup>0</sup> и отрицательного иона водорода H<sup>-</sup>. В зависимости от того, какая из частиц движется (является) рассеиваемой частицей), а какая покоится (является мишенью), мы моделируем процессы потери, либо подхвата электрона. Заметим, что для рассматриваемой системы процессы потери и подхвата электрона могут быть промоделированы напрямую, в отличие от взаимодействия атомной частицы с металлом. Скорость движущейся атомной частицы была выбрана равной 0,2 ат. ед. (1 кэВ). На рис. 2.13 и рис. 2.14 показаны результаты расчета для различных случаев: 1) H<sup>-</sup> подлетает к  $H^0$ ; 2)  $H^0$  подлетает к  $H^-$ ; 3)  $H^0$  отлетает от  $H^-$ .

Сравнение случаев "1) Н<sup>-</sup> подлетает к Н<sup>0</sup>" и "2) Н<sup>0</sup> подлетает к Н<sup>-</sup>" показывает, что скорость атомной частицы оказывает существенное влияние на эффективность электронного перехода: эффективность увеличивается в случае, если атомная частица с активным электроном движется в направлении мишени. Данное обстоятельство не учитывается при использовании кинетического уравнения. Заметим, что при малых скоростях подлета (~0,02 ат. ед.), влияние скорости атомной частицы на эффективность электронного перехода незначительно.



Рис. 2.13 Заселенность уровня иона для различных систем (см. легенду) как функция расстояния между атомными частицами. Скорость движения налетающей частицы 0,2 ат. ед. (1 кэВ).



Рис. 2.14 Скорость распада иона для различных систем (см. легенду) как функция расстояния между атомными частицами. Скорость движения налетающей частицы 0,2 ат. ед. (1 кэВ).

Сравнение случаев "1) Н<sup>-</sup> подлетает к Н<sup>0</sup>" и 3) Н<sup>0</sup> отлетает от Н<sup>-</sup>" направлено на проверку корректности так называемого "приближения обращения времени" (time-reversal symmetry), в котором предполагается, что подхват электрона при отлете атомной частицы от поверхности эквивалентен потере электрона при приближении атомной частицы к поверхности [17]. На рис. 2.13 и рис. 2.14 видно, что данное приближение в общем случае некорректно. Эффективность электронного перехода и конечная заселенность иона значительно отличаются для обоих случаев. Интересно, что приближение обращения времени в некоторых случаях дает количественное совпадение с экспериментом [17,376].

#### 2.6.3. Верификация трехмерных псевдопотенциалов

В данном разделе рассмотрены псевдопотенциалы поверхностей Cu(100), Cu(110) и Cu(111), полученные при помощи теории функционала плотности (ТФП). Монокристаллы меди часто используется в экспериментах по электронному обмену. Кроме того, Cu(110) с одной стороны и Cu(100)/Cu(111) с другой, являются примерами поверхностей со свободным и с ограниченным движением электрона.



Рис. 2.15 Зависимость усредненного значения и срезов трехмерного псевдопотенциала Cu(100) от расстояния до поверхности. Также на рисунке отображен соответствующий одномерный псевдопотенциал [75]. Срезы (линии) 1 и 2 ориентированы вдоль нормали к поверхности и проходят через атомы первого и второго слоев, соответственно.



Рис. 2.16 Зависимость усредненного значения и срезов трехмерного псевдопотенциала Cu(110) от расстояния до поверхности. Также на рисунке отображен соответствующий одномерный псевдопотенциал [74]. Срезы (линии) 1 и 2 ориентированы вдоль нормали к поверхности и проходят через атомы первого и второго слоев, соответственно.



Рис. 2.17 Зависимость усредненного значения и срезов трехмерного псевдопотенциала Cu(111) от расстояния до поверхности. Также на рисунке отображен соответствующий одномерный псевдопотенциал [75]. Срезы (линии) 1, 2 и 3 ориентированы вдоль нормали к поверхности и проходят через атомы первого, второго и третьего слоев, соответственно.

Логичным является сравнение полученных трехмерных псевдопотенциалов для поверхностей Cu(100), Cu(110) and Cu(111) с их широко используемыми одномерными аналогами [74,75]. На рис. 2.15 -. 2.17 срезы и усредненные значения трехмерных псевдопотенциалов сравниваются с одномерными псевдопотенциалами для тех же поверхностей.

Можно заметить, что усредненное значение трехмерного псевдопотенциала с хорошей точностью соответствует одномерному. Следует отметить, что положение поверхностного слоя атомов несколько отличается для трехмерных и одномерных псевдопотенциалов. Это объясняется тем, что при расчете трехмерных псевдопотенциалов задается "чистая" кристаллическая структура без релаксации и реконструкции поверхности.



Рис. 2.18 Изоповерхность пространственного распределения трехмерного псевдопотенциала Cu(100).

На рис. 2.18 и рис. 2.19 показана изоповерхность трехмерного псевдопотенциала Cu(100). Экстремумы псевдопотенциала соответствуют положению ионных остовов меди, поэтому изоповерхность воспроизводит
кубическую гранецентрированную решетку. Радиус изосфер, соответствующих поверхностному слою атомов несколько меньше в силу уменьшения абсолютного значения псевдопотенциала при переходе в область вакуума.



Рис. 2.19 Изоповерхность пространственного распределения трехмерного псевдопотенциала Cu(100) в плоскости X-Y.

2.6.4. Вычисление заселенности атомной частицы, энергетического положения уровня атомной частицы и эффективности электронного перехода

Численное решение трехмерного нестационарного уравнения Шредингера дает эволюцию во времени волновой функции системы  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Проекцией волновой функции на начальное состояние системы является автокорреляционная функция системы или "амплитуда выживания"

$$A(t) = \left\langle \psi_0(\boldsymbol{r}) | \psi(\boldsymbol{r}, t) \right\rangle, \qquad (2.82)$$

значения которой являются комплексными величинами. Действительная и мнимая части автокорреляционной функции осциллируют во времени, причем частота осцилляций соответствует энергии электрона относительно уровня

вакуума. А квадрат модуля автокорреляционной функции в конкретный момент времени соответствует заселенности атомной частицы.



Рис. 2.20 Иллюстрация расчета энергетического положения и ширины атомного уровня. На рисунке показана автокорреляционная функция для отрицательного иона Н<sup>-</sup>, находящегося напротив поверхности Al.

Пример автокорреляционной функции представлен на рис. 2.20. Например, для распада отрицательного иона водорода,  $|A(t)|^2=1$  соответствует ситуации, когда электрон локализован на атоме водорода, а  $|A(t)|^2=0$  означает, что активный электрон Н<sup>-</sup> полностью перешел с атомной частицы в металл.

Следует пояснить, что вычисление заселенности атомной частицы как  $P_1(t) = |\langle \psi_0(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle|^2$  соответствует вероятности нахождения электрона в связанном состоянии на конкретном энергетическом уровне (состоянии) атомной частицы, что является общепринятым подходом к вычислению заселенности уровня атомной частицы [11,66,76,265,382,383,384]. Следует

напомнить, что используемое выражение для вычисления вероятности нахождения электрона в основном состоянии, является частным случаем нахождения электрона в определенном состоянии, когда волновая функция может быть разложена по ортонормированному базису собственных функций [263]. Целесообразно пояснить, что описанный подход отличается от вычисления вероятности локализации электрона вблизи атомной частицы как  $P_{2}(t) = \left\langle \psi(\mathbf{r},t) | \psi(\mathbf{r},t)^{*} \right\rangle |_{r < R}$ , тем что  $P_{1}$  "учитывает" только ту часть электронной плотности, которая локализована вблизи атомной частицы на определенном энергетическом уровне и движется вместе с атомной частицей. В то время как P<sub>2</sub> не выделяет конкретный энергетический уровень<sup>1</sup> и может давать неверный результат из-за учета несвязанной с атомной частицей части электронной плотности, например, движущегося в другом направлении волнового пакета. Однако, в рассматриваемых в диссертации задачах вероятности *P*<sub>1</sub> и *P*<sub>2</sub> совпадают при отлете от поверхности, т.к.: 1) моделируется процесс резонансного электронного туннелирования при котором энергия электрона сохраняется и соответствует энергии рассматриваемого основного состояния атомной частицы; 2) электрон может туннелировать только между атомной частицей и поверхностью металла, поэтому вдали от поверхности электрон может находиться только на атомной частице в связанном состоянии.

Рисунок. 2.21 иллюстрирует расчет вероятности заселенности атомной частицы по разным формулам. Т.к. при вычислении вероятности нахождения электрона путем интегрирования по объему, области интегрирования для  $P_2$  и  $P_{surf}$  перекрываются при малых расстояниях ион-поверхность, то для сохранения нормировки часть электронной плотности, попадающая в обе области пространства, поровну распределяется между  $P_2$  и  $P_{surf}$ . Поэтому, на начальном этапе электронного обмена  $P_2 < 1$ , а  $P_{surf} > 0$ . На расстояниях z = 7-10 ат. ед.,  $P_2$  превышает  $P_1$ , т.к. дополнительно включает часть электронной

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> С которым рассматривается электронный обмен

плотности, туннелирующую к металлу и уже не связанную с атомной частицей. При удалении иона свыше 10 ат. ед. от поверхности  $P_1$  и  $P_2$  практически совпадают;  $P_2$  несколько меньше в силу ограниченной области интегрирования. Можно заметить, что при удалении от поверхности сумма ( $P_2 + P_{surf}$ ) несколько меньше 1, т.к. не включает в себя остаточную часть электронной плотности, туннелирующую между атомной частицей и поверхностью.



Рис. 2.21 Иллюстрация расчета заселенности атомного уровня. На рисунке показана заселенность отрицательного иона водорода Н<sup>-</sup> при отлете от поверхности Al со скоростью 0,2 ат. ед.

Ширина уровня Г определяет эффективность электронного перехода и является важнейшей характеристикой электронного обмена. Например, она полностью определяет результаты расчетов с помощью кинетического уравнения в рамках адиабатического приближения. В идеализированном случае полного распада состояния атомной частицы по экспоненциальному закону ширина уровня вычисляется как ширина резонанса, соответствующего энергии атомного уровня [11,65,66]. Но для практических целей, когда распад состояния атомной частицы по экспоненциальному закону, эффективность электронного перехода лучше вычислять как показатель экспоненциального затухания квадрата модуля автокорреляционной функции.

Например, рис. 2.22 демонстрирует, что ширина резонанса для иона Н<sup>-</sup>, расположенного напротив поверхностей Al(111) и Cu(110) примерно одинакова. Однако эффективность электронного перехода (скорость распада иона) различается почти в два раза. В рассмотренном примере, для обеих поверхностей наблюдается экспоненциальный распад ионного состояния. Необходимо отметить, что эффективность электронного перехода практически не меняется со временем.



Рис. 2.22 Сравнение эффективности электронного перехода между ионом Н<sup>-</sup>, расположенным напротив поверхностей Cu(110) и Al(111). Верхний рисунок показывает энергетический спектр, полученный в результате преобразования Лапласа, нижний - заселенность уровня Н<sup>-</sup> (квадрат модуля автокорреляционной функции). Расстояние от иона до поверхности составляет 12 ат. ед.

В случае электронного обмена с поверхностями с ограниченным движением электрона, заселенность атомного уровня осциллирует во времени. Например, на рис. 2.23 показан энергетический спектр и заселенность уровня Н<sup>-</sup> при электронном обмене с поверхностями Cu(111) и Cu(110).



Рис. 2.23 Сравнение эффективности электронного перехода между ионом Н<sup>-</sup>, расположенным напротив поверхностей Cu(111) и Cu (110). Верхний рисунок показывает энергетический спектр, полученный в результате преобразования Лапласа, нижний - заселенность уровня Н<sup>-</sup> (квадрат модуля автокорреляционной функции). Расстояние от иона до поверхности составляет 4 ат. ед.

Видно, что в начальный момент времени скорость распада в обоих случаях примерно одинаковая, а ширина резонансных пиков существенно различается. Скорость электронного перехода для случая Cu(111) очевидно зависит от времени, и более того меняется направление электронного перехода - в некоторые периоды времени происходит обратное туннелирование на Следовательно, атомную частицу. В ЭТОМ случае определения для эффективности электронного перехода целесообразно рассматривать только затухание квадрата автокорреляционной функции в начальной стадии, т.е. до первого минимума.

2.6.5. Сходимость численной схемы и верификация метода решения задачи

Сходимость численной схемы проверялась методом сгущающихся сеток на общеизвестных задачах, включая моделирование атома водорода и расчет энергии сродства к электрону для отрицательного иона водорода. Вторая задача наиболее актуальна, т.к. отрицательный ион водорода широко используется в диссертационной работе. Из рис. 2.24 видно, что численная схема сходится к решению нестационарного уравнения Шредингера при шаге дискретизации по пространственным координатам менее 0,2 ат. ед. Полученная энергия сродства к электрону (-0,75 эВ) соответствуют известным экспериментальному и теоретическому значениям. Уменьшение шага дискретизации практически не влияет на результат, но его удвоение приводит к значительной погрешности. Оптимальный шаг по времени для явной схемы должен удовлетворять критерию Куранта-Фридрихса-Леви ( $\tau < h^2/4$ ) и был определен как 0,005 ат. ед. Удвоение шага по времени приводит к расхождению численной схемы.

Для моделирования атома водорода были получены следующие оптимальные параметры дискретизации: dx = dy = dz = 0,1 ат.ед.,  $\tau = 0,001$  ат.ед. При них численная схема сходится к решению нестационарного уравнения Шредингера; расчетная энергия

электрона в атома водорода хорошо совпадает с эталонным значением -13,55 эВ.



Рис. 2.24 Зависимость расчетной энергии сродства к электрону для водорода от шага дискретизации по пространственным координатам.

Относительная численная ошибка на каждом шаге составляет  $10^{-8}$ , т.е. после выполнения  $10^6$  шагов ошибка не превышает 1%. Наглядным инструментом для контроля численной ошибки является визуализация электронной плотности для задач со сферической или цилиндрической симметрией. Электронная плотность должна сохранять симметрию в течение длительного времени, что и демонстрирует программа (только после нескольких миллионов итераций цилиндрическая симметрия нарушается из-за отражения волновой функции от границ прямоугольной расчетной области, см. рис. 3.33 в разделе 3.2.3.2). Следует отметить, что если использовать вычисления с одинарной точностью, то численная ошибка возрастает до  $10^{-5}$  на каждом шаге, а дефекты в симметрии распределения электронной плотности становятся заметными на начальном этапе эволюции.

В целях верификации численной схемы и программного кода результаты трехмерных расчетов сравнивались с ранее полученными результатами двумерных расчетов для идентичных систем, обладающих цилиндрической

симметрией. Была рассмотрена задача электронного обмена между ионом H<sup>-</sup> и тонкой островковой пленкой Al [56]. Пространственное распределение электронной плотности, автокорреляционная функция и основные характеристики электронного обмена совпадают для трехмерных и двумерных расчетов на практически значимых временах взаимодействия (см. рис. 2.25).



Рис. 2.25 Сравнение результатов двумерных и трехмерных расчетов для идентичных систем, обладающих цилиндрической симметрией. На графике представлена зависимость заселенности отрицательного иона водорода Н<sup>-</sup> от времени. Ион находится на расстоянии 12 ат. ед. от островковой пленки Аl толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед.

Также была проведена верификация гибридной численной схемы на примере моделирования отрицательного иона водорода. Из рис. 2.26 видно, что при использовании явной численной схемы в цилиндрических координатах численная неустойчивость возникает уже на ранних этапах моделирования (см. выделенную неровность на поверхности в левой части рисунка). В то же время гибридная численная схема демонстрирует устойчивость на больших временах расчета (см. сферически симметричное распределение электронной плотности в правой части рисунка).



Рис. 2.26 Изоповерхности распределения плотности активного электрона Н<sup>-</sup>. Слева – результаты расчета с помощью полностью явной численной схемы в цилиндрических координатах в момент времени 1 ат. ед. Справа – результаты расчета с помощью гибридной численной схемы в цилиндрических координатах в момент времени 50 ат. ед.

Помимо проверки сходимости и верификации численной схемы, интерес представляет и верификация самого метода решения задачи электронного обмена, т.е. метода распространения волновых пакетов (РВП). Метод РВП был неоднократно проверен научным сообществом на задаче электронного обмена атомных частиц с поверхностью, путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными и результатами, полученными с помощью других численных методов. Интересно, что метод РВП может быть применим и области атомной физики, например, к хорошо изученной задаче ионизации атомов в сильном электрическом поле. На рис. 2.27 представлено сравнение результатов расчета зависимости ширины уровня основного состояния атома водорода от напряженности электрического поля [385]. Из рисунка видно, что результаты расчетов методом РВП хорошо совпадают с известными результатами, полученными методами атомной физики.



Рис. 2.27 Зависимость ширины уровня (эффективности потери электрона) основного состояния атома водорода от напряженности электрического поля. Сплошной черной линией показаны результаты расчетов методом РВП, пунктирной синей линией показаны результаты из работы [385].

### 2.6.6. Производительность расчетов

Характерное время расчета задачи электронного обмена (объем расчетной области ~150x150x150 ат. ед.<sup>3</sup>, ~0.5x10<sup>9</sup> дискретных точек, 3x10<sup>5</sup> шагов по времени) составляет около 10 часов, при использовании сервера, оснащенного четырьмя графическими вычислителями NVidia Tesla M2090.

Часто для измерения производительности программ на основе метода разностей используется конечных количество дискретных точек, обрабатываемых в единицу времени [378]. Производительность 1 "Gpnts/s" означает, что за 1 секунду программа обрабатывает 10<sup>9</sup> дискретных точек. "Gpnts/s" Величина хорошо подходит измерения абсолютной для производительности и масштабируемости программного кода. Однако, величина "Gpnts/s" не приспособлена для сравнения производительности различных типов численных алгоритмов (например, метод конечных разностей метод конечных элементов) и различной архитектуры вычислений И

(центральные процессоры и графические вычислители). В работе [373] была представлена мера оценки относительной производительности – "нормированное время расчета" (NCT - normalized calculation time):

$$NCT = t \cdot \frac{P \, rice}{GridFactor \cdot P \, roblem \, Size} \tag{2.83}$$

где t - время вычисления одного шага 1 (в секундах); Price - общая цена используемых вычислительных мощностей, нормированная на 1 000 USD; ProblemSize - размер расчетной сетки (количество дискретных точек в случае метода конечных разностей или количество конечных элементов) нормированный на 10<sup>9</sup>. Также NCT учитывает различное количество дискретных точек и конечных элементов, требуемых для дискретизации расчетной области одного и того же объема. Характерное значение GridFactor составляет 1 для метода конечных разностей в декартовых координатах, 10 для метода конечных разностей в цилиндрических координатах и 200 для метода конечных элементов или метода конечных объемов. Подробная оценка и обоснование GridFactor даны в работе [373].

Абсолютная производительность программного кода в цилиндрических координатах, измеренная на графическом вычислителе Tesla k20m составляет около 1,48 Gpnts/s. Это на 25% меньше, чем абсолютная производительность в декартовых координатах 1,84 Gpnts/s, т.к. гамильтониан в цилиндрических координатах и гибридная схема устранения неустойчивости требуют дополнительных вычислений. При измерении на вычислителях Tesla M2090 абсолютная производительность составляет 0,80 Gpnts/s для цилиндрических и 1,06 Gpnts/s для декартовых координат.

Однако, относительная производительность расчетов (NCT) программного кода в цилиндрических координатах примерно в 6 раз лучше, чем у версии программного пакета в декартовых координатах (см. таблицу 7).

Таблица 7. Сравнение производительности реализаций программного пакета в декартовых и цилиндрических координатах с использованием различных типов графических вычислителей.

Версия программного пакета	Вычислите- льные ресурсы и их стоимость	Размер задачи, 10 <sup>9</sup> точек	Время расчета 1 шага, сек.	Произв- -сть, Gpnts/s	NCT
TDSE GPU Solver (Декартовы координаты)	GSRV MSU, 1 Tesla K20m * 2700 USD [386]	0,075	0,0087	1,84	1,47
TDSE GPU Solver (цилиндр-ие координаты)	GSRV MSU, 1 Tesla K20m * 2700 USD [386]	0,0108	0,0073	1,48	0,26
TDSE GPU Solver (цилиндр-ие координаты)	GSRV MSU, 1 GeForce Titan * 1000 USD [387]	0,0108	0,0120	0,90	0,16
TDSE GPU Solver (цилиндр-ие координаты)	Lomonosov MSU, 1 Tesla M2090 * 1600 USD [388]	0,0108	0,0136	0,80	0,29

Важной параллельного характеристикой кода является его масштабируемость, которая обычно измеряется в процентах и подразделяется на "сильную" и "слабую". Сильная масштабируемость равная 100% означает, постоянной численной что при сложности И задачи увеличении вычислительных мощностей в два раза время расчета сокращается вдвое. Слабая масштабируемость равная 100% означает, что при одновременном увеличении численной сложности задачи и вычислительных мощностей в два раза время расчета не изменяется. Величина слабой масштабируемости для разработанного программного пакета составляет около 100% (рис. 2.28) при использовании до 32-х вычислителей (далее измерения не проводились).

Сильная масштабируемость равна 100% при малом количестве вычислителей (до 4-х<sup>1</sup>), а далее существенно деградирует.



Рис. 2.28 Абсолютная производительность программного пакета при одновременном увеличении количества графических вычислителей и объема расчетной области. Измерения производились на вычислителях Tesla M2090.

Помимо увеличения относительной производительности существенным преимуществом расчетов в цилиндрических координатах является уменьшение количества дискретных точек почти на порядок. Соответственно, соразмерно уменьшается и количество требуемых вычислителей (из-за сокращения объема памяти под хранение значений волновой функции в дискретных точках). В результате моделирование одноэлектронных процессов в больших областях пространства (до 10<sup>3</sup> нм<sup>3</sup>) может проводиться на обычном персональном компьютере, оборудованном графическим вычислителем или видеокартой с поддержкой графических вычислений. Для расчетов на суперкомпьютерах преимущество заключается в повышении порога масштабируемости. Если в декартовых координатах на 32 вычислителях обрабатывается область пространства порядка 3х10<sup>3</sup> нм<sup>3</sup>, то в цилиндрических координатах она

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Предел линейной масштабируемости зависит от масштаба задачи.

составит порядка 3x10<sup>4</sup> нм<sup>3</sup>. С учетом данных по масштабируемости программного кода, предельный объем расчетной области оценивается как 10<sup>5</sup> нм<sup>3</sup>.

Сравнение с другими программами решения нестационарного уравнения Шредингера показало, что относительная производительность разработанного программного пакета TDSE GPU Solver (в декартовых координатах) в 3 раза превышает производительность аналогичных программ (см. таблицу 8 и работу [373]). Относительная производительность версии В цилиндрических координатах превышает аналоги более чем на порядок. Также существенным разработанного плюсом программного пакета является хорошая масштабируемость и большой предельный объем расчетной области, что позволяет моделировать электронный обмен атомных частиц с поверхностью твердых тел и наносистемами (масштабируемость многих программ-аналогов позволяет решать задачи только для "атомных" объемов).

Таблица 8. Сравнение производительности различных программ для решения нестационарного уравнения Шредингера.

Программный пакет	Вычислительные ресурсы и их стоимость	Размер задачи, 10 <sup>9</sup> точек <sup>1</sup>	Время расчета 1 шага, сек.	NCT
TDSE GPU Solver (цилиндр-ие координаты)	GSRV MSU, 1 Tesla K20m * 2700 USD[386]	0,075	0,0073	0,26
TDSE GPU Solver [373]	Lomonosov MSU, 16 Tesla M2090 * 1600 USD [388]	1	0,0590	1,51
TDSE GPU Solver [373]	GSRV MSU, 1 Tesla K20m * 2700 USD [386]	0,016	0,0087	1,47

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Размер задачи приведен с учетом умножения количества точек/элементов на GridFactor (200 для метода конечных элементов).

Программный пакет	Вычислительные ресурсы и их стоимость	Размер задачи, 10 <sup>9</sup> точек <sup>1</sup>	Время расчета 1 шага, сек.	NCT
TDSE Solver (версия для CPU) [373]	GSRV MSU, 1 Xeon E5-2670 8C * 1500 USD [389]	0,125	0,8000	9,60
YM. Lee, JS. Wu, TF. Jiang, YS. Chen, Phys. Rev. A 77 (2008) 013414 [275]	Taiwan Center for HPC, 128 Itanium-2, 1C, 1.5 GHz * 900 USD [390]	0,5	0,0238	5,47
YM. Lee, JS. Wu, TF. Jiang, YS. Chen, Phys. Rev. A 77 (2008) 013414 [275]	Taiwan Center for HPC, 32 Itanium-2, 1C, 1.5 GHz * 900 USD [390]	1,4	0,4500	9,26
S.X. Hu, L.A. Collins, B.I. Schneider, Phys. Rev. A 80 (2009) 023426 [276]	Coyote supercomputer 480 Opteron 2.6 GHz, Infiniband * 1000 USD [391]	600	6,5340	5,23
B.I. Schneider, L.A. Collins, S.X. Hu, Phys. Rev. E 73 (2006) 036708 [278]; 1D MPI decomposition	LANL QSC, 128 EV68 CB, 1.25GHz * 650 USD [392]	5,4	0,4600	7,09
B.I. Schneider, L.A. Collins, S.X. Hu, Phys. Rev. E 73 (2006) 036708 [278]; 2D MPI decomposition	LANL Flash Supercomputer 256 AMD, 2.0 GHz * 250 USD [393]	108	7,6000	4,50

# 3. Особенности, проявляющиеся при трехмерном рассмотрении задачи электронного обмена

B третьей главе с помощью физической методики трехмерного моделирования изучаются трехмерные эффекты электронного обмена. На основе функционала плотности были построены теории трехмерные псевдопотенциалы для поверхностей Cu(100), Cu(110) и Cu(111), которые известные качественные И хорошо воспроизводят количественные закономерности электронного обмена, такие как характер электронного перехода [свободное туннелирование для поверхности Cu(110) и ограниченное движение для поверхностей Cu(100) и Cu(111)], зависимость эффективности электронного перехода OT расстояния ДО поверхности и энергию поверхностного состояния [-5,33 эВ для Cu(111)]. При рассмотрении модельной "статической" задачи было показано, что латеральное положение иона слабо влияет на основные характеристики электронного обмена. Также не было обнаружено изменения эффективности электронного обмена при движении атомной частицы вдоль кристаллографических направлений – изначально ожидалось, что по аналогии с анизотропией распыления и рассеяния ионов, эффективность электронного обмена может изменяться при движении вдоль направления плотной упаковки кристалла. Трехмерные псевдопотенциалы, учитывающие атомную структуру металла, позволяют получить более реалистичную картину электронного перехода по сравнению с широко используемыми модельными одномерными псевдопотенциалами. Например, при моделировании скользящего рассеяния с применением одномерных псевдопотенциалов электрон после перехода в металл сохраняет параллельную компоненту скорости, что не соответствует действительности. Если же используются трехмерные псевдопотенциалы, то параллельная компонента скорости движения электрона в металле уменьшается. Более того, торможение электрона в металле определяет применимость адиабатического приближения для расчета вероятности перехода электрона при скользящем рассеянии. Был

обнаружен другой важный трехмерный эффект И \_ анизотропия распространения электрона вдоль поверхности на примере Cu(110). Расчеты показали, что скорость распространения электронной плотности вдоль направления <001> примерно в два раза выше, чем вдоль направления  $<1\overline{1}0>$ , причем подобная анизотропия не наблюдается для поверхностей Cu(100) и Cu(111). Обнаружение анизотропии распространения электрона позволило объяснить экспериментальные результаты по зависимости вероятности перехода электрона от азимутального направления ионного пучка. Следует подчеркнуть, что анизотропия распространения электрона является чисто "трехмерным" эффектом электронного обмена и принципиально не может быть получена при двумерном рассмотрении задачи.

Также были исследованы особенности электронного обмена атомных такими как металлические нанокластеры частиц с наносистемами, И островковые пленки на диэлектрической подложке. Помимо фундаментального интереса, данный вопрос имеет и практическую важность, т.к. металлические нанокластеры используются в качестве газовых сенсоров и рассматриваются в качестве перспективных катализаторов (см. раздел 1.3.4). Во второй части данной главы моделируется электронный обмен отрицательного иона водорода наносистемами. Большая часть результатов приведена для тонких С островковых пленок Аl, однако полученные результаты на качественном справедливы и для других наносистем. Вначале уровне рассмотрена электронная структура (набор собственных значений энергий И соответствующих волновых функций) тонких металлических пленок, включая Знание электронной структуры необходимо островковые. для анализа распространения электрона в тонких пленках и изучения электронного обмена Поскольку с атомными частицами. наносистемы описывались Дженнингса, псевдопотенциалом который постоянен внутри границ наносистемы, то нижеописанные эффекты связаны именно с ограниченными размерами наносистем, а не их атомной структурой.

Принципиальным отличием электронного обмена с наносистемами от электронного обмена с массивным образцом является то, что вследствие конечного размера наносистем, движение электрона вдоль одного или нескольких направлений ограничено, а энергия его движения вдоль данных направлений квантуется. Таким образом, электронный обмен описывается взаимодействием с несколькими дискретными уровнями энергии электрона в наносистеме. Общей закономерностью перехода электрона с атомной частицы наносистему является иерархическая последовательность заполнения В дискретных электронных состояний в наносистеме: вначале проявляется дискретность электронной структуры в направлении электронного перехода, т.е. вдоль нормали к поверхности, а затем в направлении параллельном поверхности наносистемы. Пространственное распределение плотности активного электрона в наносистеме является суперпозицией нескольких соответствующих собственных состояний электрона в наносистеме и движущейся части волнового пакета. Электронный ток (поток вероятности) при этом может образовывать квантовые вихри.

Если при электронном обмене с массивным образцом основным фактором, определяющим эффективность электронного обмена, является расстояние между атомной частицей и поверхностью, то в случае наносистем эффективность электронного обмена также сильно (до одного порядка) зависит от ее размеров и латерального положения атомной частицы. Показано проявление квантово-размерного эффекта, заключающегося в немонотонной зависимости эффективности электронного обмена от радиуса островковой кластера атомов. Квантово-размерный эффект пленки ИЛИ шарового объясняется выполнением резонансных условий между энергетическим уровнем атомной частицы и определенным дискретным уровнем энергии электрона в наносистеме. Влияние латерального положения (расстояния до оси симметрии островковой пленки) атомной частицы объясняется тем, что электронный обмен происходит более эффективно, если атомная частица

находится близко к пространственной локализации одного из собственных состояний наносистемы. При выполнении резонансных условий эффективность электронного обмена с наносистемами увеличивается до 5 раз по сравнению со случаем массивного образца. Также были изучены условия, необходимые для проявления квантово-размерного эффекта. Первым критерием является время взаимодействия иона с наносистемой или скорость налетающего иона. Характерный порядок значения минимального времени взаимодействия составляет 500 ат. ед., что соответствует максимальной скорости ионов порядка 0,05 ат. ед. (или энергии ~60 эВ для ионов водорода и 2,5 кэВ для ионов аргона). Вторым критерием является радиальный размер островковой пленки не более 100 ат. ед., т.к. при больших размерах расстояние между соседними дискретными уровнями энергии становится меньше ширины уровня атомной частицы, и характер электронного обмена соответствует взаимодействию с массивным образцом. В заключении второй части главы продемонстрировано, что основные закономерности сканирующей электронной микроскопии/спектроскопии с наносистемами, обусловленные их дискретной электронной структурой, могут быть адекватно описаны с помощью метода распространения волновых пакетов при рассмотрении резонансного туннелирования электрона с иона на наносистему. Также был предложен эксперимент по регистрации квантово-размерного эффекта, который можно классифицировать как теоретическое предсказание.

В третьей части главы рассмотрен электронный обмен при скользящем рассеянии на тонких металлических пленках; показано качественное влияние толщины пленки на характер зависимости вероятности формирования отрицательных ионов от параллельной скорости.

Материалы данной главы написаны на основе публикаций диссертанта [T1-T15,T18,T19,C1-C17,C19,C21,C22].

## 3.1. Влияние атомной структуры на электронный обмен

## 3.1.1. Иллюстрация электронного обмена в трехмерном случае

На рис. 3.1 показана эволюция во времени электронной плотности при электронном обмене Н<sup>-</sup> с поверхностями Cu(100) и Cu(110).



Рис. 3.1 Эволюция электронной плотности при электронном обмене Н<sup>-</sup> с поверхностью Cu(100) – слева и Cu(110) – справа, в моменты времени 100 ат. ед. и 500 ат. ед. с начала взаимодействия. Расстояние ион-поверхность составляет 12 ат. ед.

Из рис. 3.1 видно, что для обеих поверхностей распределение электронной плотности внутри металла воспроизводит его атомную структуру. Причем первоначально электронный переход осуществляется не только на самый ближний, а на несколько соседних атомов поверхности. На начальном этапе электронного обмена (0-30 ат. ед.) глубина распространения электрона примерно одинакова для обеих поверхностей, но далее проявляются принципиальные различия. Для поверхности со свободным движением электрона Cu(110) происходит неограниченное распространение электрон вглубь металла и вдоль поверхности. Для поверхности Cu(100) с ограниченным движением электрона электронная плотность локализована в нескольких приповерхностных слоях. Подобная картина на качественном уровне соответствует существующим экспериментальным фактам и теоретическим представлениям об электронном обмене ионов с поверхностью (см. разделы 1.3.1 и 1.3.2).

Для получения количественной оценки, результаты расчетов на основе трехмерных псевдопотенциалов были сопоставлены с результатами для широко используемых одномерных псевдопотенциалов, которые были неоднократно апробированы на экспериментальных данных. Из рис. 3.2 видно, что зависимости заселенности уровня H⁻, посчитанные для различных поверхностей с применением одномерных и трехмерных псевдопотенциалов, совпадают с хорошей точностью. Причем при использовании одномерных псевдопотенциалов, т.е. при рассмотрении гомогенной поверхности без учета атомной структуры, расчетные значения заселенности  $P_{1D}$  находятся в интервале между значениями  $P_{3D}$ , полученными при использовании трехмерных псевдопотенциалов, учитывающих атомную структуру поверхностей Cu(100) Cu(110). Для поверхности Cu(110) со свободным движением электрона происходит экспоненциальный распад ионного состояния, а для поверхности Cu(100) заселенность уровня H<sup>-</sup> колеблется на уровне 95%. Качественное объяснение подобного различия связано с атомной и электронной структурой меди: для Cu(110) расстояние между соседними слоями вдоль нормали к поверхности составляет 2,55 Å, а для Cu(100) 3,61 Å. Поэтому в случае Cu(110) электронные орбитали соседних вдоль нормали к

поверхности атомов существенно перекрываются, что приводит К эффективному туннелированию электрона. А в случае Cu(100) электронные орбитали соседних вдоль нормали к поверхности атомов перекрываются слабо, поэтому туннелирование электрона блокируется в определенном интервале энергий. При малых расстояниях (~5 ат. ед.) между Н<sup>-</sup> и Cu(110) в случае Hтрехмерного псевдопотенциала заселенность уровня испытывает осцилляции, в то время как для одномерного псевдопотенциала происходит экспоненциальный распад (как и для больших расстояний). Это различие носит объективный характер и является следствием того, что трехмерный псевдопотенциал воспроизводит реальную атомную структуру поверхности, а модельный одномерный псевдопотенциал является "плоским" внутри металла. Вышеописанные осцилляции наблюдаются в относительно небольшом интервале значений энергии атомного уровня и, соответственно, небольшом интервале расстояний ион-поверхность.



Рис. 3.2 Сравнение скорости распада состояния Н<sup>-</sup> для трехмерных и одномерных псевдопотенциалов. На рисунке показана заселенность уровня Н<sup>-</sup> как функция времени. Расстояние ион-поверхность составляет 12 ат. ед.

Другим важным аспектом верификации трехмерных псевдопотенциалов является резонанс поверхностных состояний, который присутствует в энергетическом спектре для поверхностей с ограниченным движением

электрона. На рис. 3.3 показано сравнение энергетических спектров для поверхности Cu(111). Видно, что одномерный псевдопотенциал несколько лучше воспроизводит энергию поверхностного состояния Cu(111), равную -5,33 эВ. Заметим, что в одномерном псевдопотенциале расстояние между первым и вторым атомным слоем отличается от межслойного расстояния в объеме Cu(111). Численно это влияет на положение резонанса поверхностных состояний. В то же время, при построении трехмерного псевдопотенциала используется "чистая" кристаллическая структура с постоянным межслойным расстоянием. Необходимо отметить, что простая релаксация верхнего слоя (т.е. изменение расстояния между первым и вторым слоем атомов) при построении трехмерного псевдопотенциала Cu(111) не приводит к повышению точности вычисления энергии поверхностного состояния. Вероятно, требуется более сложная реконструкция поверхности, что является возможным направлением доработки трехмерных псевдопотенциалов.



Рис. 3.3 Сопоставление пиков поверхностных состояний для одномерного и трехмерного псевдопотенциалов. Расстояние ионповерхность составляет 4 ат. ед.

На рис. 3.4 показана сравнительная зависимость эффективности электронного перехода от расстояния ион-поверхность. Видно, что результаты

расчетов с помощью одномерных и трехмерных псевдопотенциалов с хорошей точностью совпадают для различных поверхностей.

Исходя из вышеизложенного материала, можно сделать вывод, что построенные трехмерные псевдопотенциалы демонстрируют количественное соответствие результатов расчетов результатам для одномерных псевдопотенциалов, которые были неоднократно апробированы на экспериментальных данных.



Рис. 3.4 Сравнительная зависимость эффективности электронного перехода от расстояния ион-поверхность для различных поверхностей и псевдопотенциалов (см. легенду).

### 3.1.2. Влияние латерального положения атомной частицы

На рис. 3.5 и рис. 3.6 показана кристаллическая структура поверхностей Cu(100) и Cu(110). Для каждой из поверхностей выбрано несколько точек, соответствующих различным латеральным позициям атомной частицы.



Рис. 3.5 Кристаллическая структура поверхности Cu(100). Круглыми маркерами обозначен верхний слой атомов поверхности Cu(100), квадратными маркерами следующий за ним. Выноски A, B, C, D обозначают различные точки, используемые для расчета зависимости электронного обмена от латерального положения иона. Координаты точек и значения по осям даны в Ангстремах.



Рис. 3.6 Кристаллическая структура поверхности Cu(110). Круглыми маркерами обозначен верхний слой атомов поверхности Cu(110), квадратными маркерами следующий за ним. Выноски А, В, С, D обозначают различные точки, используемые для расчета зависимости электронного обмена от латерального положения иона. Координаты точек и значения по осям даны в Ангстремах.

На рис. 3.7-3.9 показана заселенность иона Н<sup>-</sup>, находящегося вблизи поверхностей Cu(100) и Cu(110) как функция времени взаимодействия для разных латеральных положений иона. Можно заметить, что изменение латеральной позиции иона не приводит к значительным изменениям характера электронного перехода. При малых расстояниях ион-поверхность влияние латерального положения иона проявляется несколько сильнее (рис. 3.9).



Рис. 3.7 Иллюстрация влияния латерального положения иона на электронный обмен. Показана зависимость заселенности уровня от времени для различных латеральных положений иона H<sup>-</sup> (A,B,C,D см. Рис. 3.5). Расстояние между ионом H<sup>-</sup> и поверхностью Cu(100) равно 12 ат. ед.



Рис. 3.8 То же самое что рис. 3.7, только для поверхности Cu(110).



Рис. 3.9 То же самое что рис. 3.7, только для поверхности Cu(110) и расстояния ион-поверхность 5 ат. ед.

Следует отметить, что при малых расстояниях до поверхности Cu(110) заселенность атомной частицы испытывает небольшие осцилляции, характерные для электронного обмена с поверхностями с ограниченным движением электрона. Такое поведение является логичным следствием "плоского" применения трехмерного псевдопотенциала. В отличие от одномерного псевдопотенциала Cu(110), трехмерный псевдопотенциал, описывает металлическую поверхность на атомном уровне и не является постоянным внутри металла. При малых расстояниях до поверхности электронный обмен осуществляется преимущественно через один из атомов поверхности, поэтому проявляется дискретная структура и осцилляции заселенности атомного уровня (рис. 3.9). При больших расстояниях в электронном обмене задействуется несколько поверхностных атомов, поэтому дискретная структура поверхности усредняется, а заселенность атомного уровня экспоненциально убывает (рис. 3.8).

В динамическом случае, когда ион движется относительно поверхности, влияние латерального положения иона в точке наименьшего сближения практически не заметно (за исключением движения иона по нормали к

поверхности). Это происходит в силу того, что ион одновременно взаимодействует с несколькими ближайшими атомами поверхности, а благодаря движению иона в плоскости поверхности данное взаимодействие "усредняется".

В разделе 3.1.1 было показано, что ион одновременно взаимодействует с несколькими соседними (ближайшими) атомами поверхности. На рис. 3.10 сравнивается распределение электронной плотности в верхнем слое Cu(100) в начале электронного перехода для разных латеральных положений иона и расстояний ион-поверхность. Общая закономерность такова, что при больших расстояниях до поверхности ион взаимодействует с большим количеством соседних атомов. Например, для положения (В) взаимодействие происходит с пятью атомами при расстоянии 12 ат. ед. и только одним при расстоянии 5 ат. ед. Аналогичная картина наблюдается для положений иона С и D. Если ион равноудален от нескольких ближайших к нему атомов (А), то в независимости от расстояния до поверхности, ион будет взаимодействовать с ними одновременно.



Рис. 3.10 Распределение электронной плотности в верхнем слое Cu(100) на начальном этапе электронного обмена (10 ат. ед. времени) для различных латеральных положений иона Н<sup>-</sup> (A,B,C,D см. рис. 3.5). Расстояние ион-поверхность равно 12 ат. ед. в левой части и 5 ат. ед. в правой.

3.1.3. Распространение электрона в металле и эффект торможения при скользящем рассеянии

Применение трехмерных псевдопотенциалов позволяет получить реалистичную картину распространения электрона внутри металла. Например, в случае использования одномерных псевдопотенциалов, которые имеют постоянное значение в плоскости *X-Y*, электрон после туннелирования в металл сохраняет латеральную компоненту скорости, которую он имел, двигаясь вместе с ионом. Но, в случае использования трехмерных псевдопотенциалов, распространение электрона в плоскости параллельной поверхности ограничено в силу периодичности псевдопотенциала. Следовательно, в металле происходит торможение электрона по сравнению с движущимся ионом (рис. 3.11).



Рис. 3.11 Иллюстрация эффекта торможения электрона при использовании трехмерных псевдопотенциалов. На рисунке показана изоповерхность распределения электронной плотности в момент времени 150 ат. ед. с начала взаимодействия. Ион Н<sup>-</sup> отлетает от поверхности Cu(111). Начальное расстояние ион-поверхность выбрано 5 ат. ед., скорость вдоль нормали 0,02 ат. ед., параллельная компонента скорости равна 0,5 ат. ед.

Эффект торможения электрона имеет важное следствие для поверхностей с ограниченным движением электрона. Например, на рис. 3.12 заселенность иона H<sup>-</sup>, отлетающего от поверхности Cu(111) демонстрирует осцилляции при использовании одномерного псевдопотенциала. Эти осцилляции обусловлены функции отражением волновой электрона OT периодического псевдопотенциала. Из-за осцилляций, конечная заселенность иона составляет порядка 0,3, что значительно больше, чем конечная заселенность при экспоненциальном распаде на поверхности Cu(110) ~0,05. Для одномерных псевдопотенциалов осцилляции практически не зависят от параллельной поверхности компоненты скорости иона. В случае использования трехмерного псевдопотенциала осцилляции отчетливо проявляются при нулевой параллельной скорости; причем период осцилляций соответствует случаю одномерного псевдопотенциала. Но, при увеличении параллельной скорости свыше >0,1 ат. ед. осцилляции пропадают. Образно выражаясь, благодаря эффекту торможения электрона, движущийся ион в каждый момент времени "видит" чистую поверхность, т.е. без отраженной волновой функции. В результате, происходит экспоненциальный распад ионного состояния, а конечная заселенность оказывается существенно меньше, чем в случае псевдопотенциалов (когда использования одномерных заселенность осциллирует). Эффект торможения электрона проявляется, если параллельная скорость атомной частицы превышает скорость распространения электрона в металле в направлении движения иона. На практике типичные пороговые значения параллельной скорости для Си составляют порядка 0,1-0,2 ат. ед. Точное значение зависит от выбранной поверхности и азимутального направления движения атомной частицы.

Эффект торможения электрона особенно важен при моделировании экспериментов по скользящему рассеянию. Традиционная методика расчета вероятности электронного перехода заключается в интегрировании кинетического уравнения и требует выполнения адиабатических условий (см.

раздел 1.2.3.3). Очевидно, что адиабатическое приближение не выполняется в случае поверхностей с ограниченным движением электрона, т.к. заселенность иона испытывает осцилляции, т.е. меняется направление электронного перехода. Однако, результаты расчетов с помощью кинетического уравнения дают хорошее совпадение с экспериментом в том числе и для поверхностей с ограниченным движением электрона, например, Cu(111) [12,26,49]. Вероятная причина корректности применения адиабатического приближения обусловлена эффектом торможения электрона, т.к. при больших значениях параллельной скорости ион "видит" чистую поверхность и не происходит обратного туннелирования электрона.



Рис. 3.12 эффекта Иллюстрация торможения электрона при использовании трехмерных псевдопотенциалов. На рисунке показана заселенность иона Н<sup>-</sup> как функция расстояния до поверхности. Ион Н<sup>-</sup> отлетает от поверхности Cu(111). Начальное расстояние ион-поверхность 0,02 ат. ед., выбрано 5 ат. ед., скорость ВДОЛЬ нормали значения параллельной компоненты скорости указаны в легенде.

# 3.1.4. Анизотропия распространения электрона на поверхности Cu(110)

Важным трехмерным эффектом является анизотропия распространения электрона вдоль поверхности Cu(110). На рис. 3.13 видно, что скорость

распространения электрона вдоль азимутального направления < 001> примерно в два раза больше, чем вдоль направления < 1 то > .



Рис. 3.13 Изоповерхность распределения электронной плотности при электронном обмене иона Н<sup>-</sup> с поверхностью Cu(110) в момент времени 500 ат. ед. с начала взаимодействия. Расстояние ион-поверхность равно 12 ат. ед.

Более явно анизотропия распространения электрона видна, если рассматривать распределение электрона в плоскости поверхности (см. "вид сверху" на рис. 3.14). Также из рис. 3.14 видно, что анизотропия распространения электрона проявляется при различных латеральных положениях иона и расстояниях до поверхности.



Рис. 3.14 Эволюция распределения электронной плотности в поверхностном слое Cu(110) для различных расстояний ион-поверхность Z (в атомных единицах) и латеральных позиций  $P_{xy}$  иона H<sup>-</sup> (в ангстремах). Слева – момент времени 20 ат. ед., справа – 100 ат. ед.


Рис. 3.15 Иллюстрация последовательности распространения электрона (слева-направо, сверху-вниз). Голубые шары обозначают атомы поверхности Cu(110), для каждого более глубокого слоя атомов размер шаров уменьшается. Красные шары иллюстрируют последовательность распространения электрона. Штриховыми линиями показаны направления < 001 > И  $<1\overline{1}0>;$ короткими стрелками схематично показаны направления туннелирования электрона в металле.

Объяснение эффекта анизотропии распространения электрона основывается на атомной структуре поверхности Cu(110). На первый взгляд, описанная анизотропия выглядит парадоксально, т.к. межатомное расстояние в направлении < 001 > составляет 3,61 Å, тогда как в направлении < 1 то > всего 2,55 Å. Для корректного объяснения анизотропии следует учитывать последовательность туннелирования электрона между атомами металла. Изначально электрон переходит с иона на один или несколько ближайших к нему атомов поверхностного слоя (для простоты рассмотрим пример с одним

атомом – см. верхнюю левую часть рис. 3.15). У каждого атома верхнего слоя есть 6 ближайших соседей на расстоянии 2,55 Å: 2 атома 1-го слоя и 4 атома 2-го слоя. Атомы 2-го слоя являются более предпочтительным направлением распространения электрона, т.к. при этом частично сохраняется импульс вдоль нормали к поверхности, приобретенный при первоначальном туннелировании с иона. Таким образом, туннелирование электрона с поверхностного атома осуществляется преимущественно вдоль направления плотной упаковки на ближайшие к нему атомы более глубокого слоя (см. верхнюю правую часть рис. 3.15). Аналогичная логика действует и при дальнейшем распространении электрона (см. нижнюю часть рис. 3.15). В результате, направление < 001> получается предпочтительным для туннелирования электрона по сравнению с направление < 1 то > .

Необходимо отметить, что для поверхностей Cu(100) и Cu(111) анизотропия распространения электрона не наблюдается. Ожидается, что в силу сходства кристаллической структуры, анизотропия распространения электрона будет проявляться для поверхностей (110) других металлов переходной группы таблицы Менделеева, в частности Ag и Au. По своей физической природе анизотропия распространения электрона в доль поверхности схожа с ограничением распространения электрона в определенных направлениях (см. раздел 1.3.2).

Важно подчеркнуть, что эффект анизотропии распространения электрона хорошо был обнаружен именно при рассмотрении не динамической, а модельной статической задачи т.е. когда ион закреплен над поверхностью. Дело В TOM, что при рассмотрении статической задачи гораздо лучше визуализируются особенности электронного обмена, обусловленные свойствами самой поверхности. При рассмотрении же динамической задачи, на распределение электронной плотности влияет как анизотропная эффективность распространения электрона, так и направление движения иона. Поэтому по эволюции электронной плотности в динамическом случае нельзя делать

корректных выводов об анизотропии распространения электрона. Наглядный пример приведен на рис. 3.16. В левой части рисунка видно, что при рассмотрении электронного обмена в статической постановке, анизотропия распространения электрона четко проявляется. При движении иона вдоль направления < 001 > (рис. 3.16 справа), также можно наблюдать анизотропное распределение электронной плотности, однако нет оснований утверждать, что анизотропное распределение вызвано именно свойствами поверхности, а не направлением движения иона. А при движении иона вдоль направления < 001 > (рис. 3.16 по центру), распределение электронной плотности с высокой точностью равномерное, и эффект анизотропии распространения электрона вообще не визуализируется.



Рис. 3.16 Распределение электронной плотности на поверхности Сu(110) при электронном обмене с ионом H<sup>-</sup>. Слева – ион неподвижен, по центру – ион движется вдоль направления < 1 T o >; справа – ион движется вдоль направления < 001 >.

При более тщательном анализе электронного обмена с поверхностью Cu(110), можно косвенно наблюдать эффекты, связанные с анизотропным распространением электрона. Рис. 3.17 демонстрирует расчетную зависимость заселенности Н<sup>-</sup> при отлете от поверхности Cu(110)<sup>1</sup>. Можно заметить, что как заселенность иона в зависимости от времени (или от расстояния до поверхности), так и конечная заселенность иона различаются для азимутальных

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> На рис. 3.17 представлен модельный расчет в котором рассматривается потеря электрона ионом Н<sup>-</sup>, но не учитывается подхват ионом элеткронов металла, важный при скользящих траекториях рассеяния.

направлений < 001 > u < 1 TO >. Также видно, что при больших параллельных скоростях (0,5 ат. ед.), происходит экспоненциальный распад ионного состояния, что соответствует адиабатическому характеру электронного перехода. При меньших скоростях (0,25 ат. ед.) характер электронного обмена зависит от азимутального направления: для направления < 1 TO > происходит экспоненциальный распад, а для направления < 001 заселенность Н<sup>-</sup> демонстрирует осциллирующий характер.



Рис. 3.17 Влияние скорости и направления движения иона на характер резонансного электронного обмена. На рисунке показана заселенность иона Н<sup>-</sup> как функция расстояния до поверхности для разных азимутальных направлений (близко к направлениям  $_{<1\,\overline{1}\,0>}$  и <001> кристалла Cu(110)) и скоростей движения иона ( $V_{par} = 0,5$  ат. ед. и  $V_{par} = 0,25$  ат. ед.). Ион отлетает от поверхности Cu(110) с нормальной скоростью 0,02 ат. ед.; начальное расстояние равно 7,6 ат. ед. Выбор уходящей траектории обусловлен особенностями моделирования экспериментов.

Вероятно, подобное различие объясняется анизотропией распространения электрона. При больших параллельных скоростях ион всегда "видит" чистую поверхность (см. эффект торможения электрона, раздел 3.1.3), поэтому происходит экспоненциальный распад. При меньших скоростях, из-за анизотропии распространения, ион "видит" чистую поверхность при движении в направлении <110 > и занятую электроном поверхность при движении

вдоль направления <001> кристалла Cu(110). Следовательно, в последнем случае заселенность иона может испытывать осцилляции.

Таким образом, анизотропия распространения электрона может влиять на зависимость электронного обмена от азимутального направления движения иона, что наблюдалось в экспериментах при скользящем рассеянии Н<sup>-</sup> на поверхности Cu(110) [12,26,49] и рассеянии Li<sup>0</sup> на поверхностях Au(110) и Pd(100) [394]. В разделе 4.4.2 будет показано, что именно анизотропией распространения электрона объясняются экспериментальные результаты по зависимости вероятности перехода электрона от азимутального направления ионного пучка. Следует подчеркнуть, что анизотропия распространения электрона является чисто "трехмерным" эффектом электронного обмена и принципиально не может быть получена при двумерном рассмотрении задачи. 3.2. Дискретная электронная структура металлических наносистем и ее влияние на электронный обмен

3.2.1. Описание рассматриваемой модели

В разделе 3.2 рассматриваются особенности электронного обмена атомных частиц с металлическими наносистемами, преимущественно с тонкими островковыми пленками. Подробная иллюстрация рассматриваемой системы приведена на рис. 3.18.



Рис. 3.18 Иллюстрация задачи. На рисунке показана атомная частица, закрепленная напротив островковой пленки. D – толщина пленки, R – ее радиус, Z – минимальное расстояние от атомной частицы до границы островковой пленки, X – расстояние от атомной частицы до оси симметрии островковой пленки.

Ион Н<sup>-</sup> зафиксирован рядом с поверхностью островковой пленки на расстоянии Z, X - расстояние до оси симметрии пленки. В качестве основной геометрической модели островковой пленки выбран диск радиусом R и толщиной D. Задача электронного обмена атомной частицы с наносистемой численно решалась в декартовых координатах x-y-z, но для удобства интерпретации результатов также показаны и цилиндрические координаты  $z-\rho-\varphi$ . В большинстве примеров, рассматриваемых в данной Главе, изучается

островковая пленка Al толщиной 15 ат. ед. (3 монослоя) и радиусом 50 ат. ед.; расстояние ион-поверхность составляет 12 ат. ед.<sup>1</sup>

В начальный момент времени электрон полностью локализован на ионе Н<sup>-</sup> и под действием псевдопотенциалов островковой пленки и иона, начинается процесс электронного обмена. Псевдопотенциал для иона Н<sup>-</sup> приведен в разделе 2.3.2. Псевдопотенциал для описания островковой пленки рассчитывается путем "сшивки" постоянного псевдопотенциала внутри металла ( $U_0 = 15.9$  эВ для Al) с классическим потенциалом заряда изображения электрона -1/4z по формуле потенциала Дженнингса (см. раздел 2.3.2). Для получения псевдопотенциала тонкой пленки с двумя границами использовалось преобразование  $V_{surface}(z) = V_{Jennings}(|z-D/2|).$ И, наконец, суперпозиция одномерных псевдопотенциалов вдоль нормальной и полярной координат применялась для получения двумерного псевдопотенциала V<sub>surface</sub>(z,  $\rho$ ). При больших значениях радиуса островковой пленки псевдопотенциал  $V_{surface}(z,\rho)$ становится идентичным псевдопотенциалу "бесконечной" тонкой пленки такой же толщины.

### 3.2.2. Электронная структура тонких металлических пленок

В силу малых размеров, движение электрона в тонких металлических пленках носит дискретный характер, а энергетический спектр имеет дискретную структуру. Для простоты рассматриваются наносистемы в приближении модели желе, т.е. постоянный псевдопотенциал в объеме наносистемы [74]. По умолчанию расчеты проводятся для алюминиевых тонких пленок.

В случае "бесконечных" тонких пленок (малая толщина и относительно большая площадь), движение электрона квантуется вдоль координаты *z* и

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Выбор параметров обусловлен тем, что именно они использовались во многих предыдущих работах по данной тематике.

является свободным вдоль координат *x*-*y*. Энергия электрона в этом случае имеет вид:

$$E = E_n^z + \frac{k_{xy}^2}{2},$$
 (3.1)

где  $E_n^z$  - дискретные значения энергии вдоль оси *z*. Волновая функция электрона является суперпозицией одномерных собственных состояний по оси *z* и плоских волн по координатам *x*-*y*.

$$\Psi(x, y, z) = \Psi_n(z) \cdot \exp(-ik_x x) \cdot \exp(-ik_y y)$$
(3.2)

В случае островковых тонких пленок (малая толщина и ограниченный радиус), движение электрона квантуется по всем 3-м пространственным координатам. Наиболее простой геометрической моделью островковой пленки является тонкий диск ("нанокнопка"). Большинство расчетов сделаны именно для такой модели, а в разделе 3.2.2.3 рассматривается влияние формы островковой пленки на ее электронную структуру. В силу цилиндрической симметрии островковой пленки, целесообразно рассматривать задачу в цилиндрических координатах  $\rho$ -*z*- $\varphi$ . Приведенный ниже анализ одномерных (по координате *z*) и двумерных (по координатам  $\rho$ -*z*) собственных состояний островковых пленок необходим для понимания специфики трехмерных состояний.

# 3.2.2.1. Одно- и двумерные собственные состояния тонких металлических пленок

На рис. 3.19 приведен пример одномерной собственной волновой функции тонкой пленки Al вдоль координаты *z*. Следует отметить, что для тонких островковых пленок собственные волновые функции вдоль координаты *z* совпадают с собственными волновыми функциями бесконечных тонких пленок, за исключением областей, близких к радиальным границам. Видно, что

волновая функция имеет гармонический характер и ее вид похож на решение известной квантово-механической задачи о частице, находящейся в потенциальной яме. Для иллюстрации было выбрано 6-ое собственное состояние, т.к. при рассматриваемых параметрах задачи именно оно участвует в резонансном электронном обмене.

Интересно, что значительная часть электронной плотности находится вне границ пленки (-15 ат. ед. < z < 0 ат. ед.). Причем, такая локализация характерна и для остальных собственных состояний. Подобную локализацию электронной плотности можно трактовать как аналог поверхностных и мнимых состояний в случае металлических поверхностей с ограниченным движением электрона.



Рис. 3.19 Одномерная собственная волновая функция тонкой пленки Al вдоль координаты *z*. Толщина пленки составляет 15 ат. ед. (3 монослоя). На рисунке также показан профиль псевдопотенциала и квадрат модуля собственной волновой функции.

На рис. 3.20 показана одномерная собственная волновая функция тонкой островковой пленки Al вдоль координаты  $\rho$ . Ее вид несколько отличается от собственной волновой функции вдоль координаты z (рис. 3.19). Следует отметить, что для радиальной волновой функции электронная плотность полностью локализована внутри пленки.



Рис. 3.20 Одномерная собственная волновая функция тонкой островковой пленки Al вдоль координаты *ρ*. Радиус пленки составляет 50 ат. ед. На рисунке также показан профиль псевдопотенциала и квадрат модуля собственной волновой функции.

На рис. 3.21 показан набор дискретных уровней энергии для пленки Al толщиной 3 монослоя и энергетическое положение  $E_a$  иона H<sup>-</sup>, которое зависит от расстояния между ионом и поверхностью пленки. Видно, что уровень  $E_a$  расположен выше определенного количества дискретных уровней  $E_n$ , следовательно, ион может распасться, отдав электрон в соответствующую двумерную подзону свободных электронов. Т.к. в процессе резонансного электронного перехода энергия электрона сохраняется, то волновой вектор электрона, параллельный поверхности, будет определяться разницей энергий:

$$k_{\parallel}^2/2 = E_a - E_n \,. \tag{3.3}$$

На рис. 3.22 показан потенциальный рельеф и набор дискретных уровней для шарового кластера атомов алюминия. Энергетическая структура несколько отличается от случая островковой пленки, но сохраняет дискретность.



Рис. 3.21 Потенциал алюминиевой пленки толщиной 15 ат. ед. (3 монослоя), набор дискретных уровней энергии и энергия уровня иона Н<sup>-</sup>, находящегося над поверхностью пленки.



Рис. 3.22 Потенциал шарового кластера алюминия радиусом 50 ат. ед. и набор дискретных уровней энергии.

На рис. 3.23 показан квадрат модуля двумерной собственной волновой функции тонкой островковой пленки Al вдоль координат *z*-*ρ*. Из рисунка видно, что двумерная волновая функция может быть с хорошей точностью аппроксимирована как произведение одномерных волновых функций вдоль

координат *z* и *ρ*. А энергия двумерного собственного состояния являются суммой энергий одномерных состояний:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) \approx \Psi_i(z) \cdot \Psi_j(\rho)$$

$$E_n \approx E_i^z + E_j^\rho$$
(3.4)

Необходимо отметить, что в уравнении (3.4) энергия собственных состояний должна отсчитываться от дна зоны Al (E = -15,9 эB), а не от уровня вакуума (E = 0 эB), как на рис. 3.19-3.23.



 $E = -1, 17 \Im B$ 

Рис. 3.23 Квадрат модуля двумерной собственной волновой функции тонкой островковой пленки Al вдоль координат *z*-*ρ*. Толщина пленки составляет 15 ат. ед. (3 монослоя), а радиус 50 ат. ед.

# 3.2.2.2. Трехмерные собственные состояния тонкой островковой пленки

На рис. 3.24 приведены примеры трехмерных собственных состояний островковой пленки Аl. Из рисунка видно, что по сравнению с двумерным случаем появляются гармоники по координате  $\varphi$ .



Рис. 3.24 Трехмерные собственные состояния для островковой пленки Al. Толщина пленки составляет 15 ат. ед. (3 монослоя), а радиус 50 ат. ед. На рисунке показана изоповерхность электронной плотности (квадрат модуля волновой функции); координатная сетка приведена в атомных единицах.

Однако, с практической точки зрения для визуализации и анализа электронной структуры более удобны двумерные срезы, чем трехмерные изоповерхности. На рис. 3.25 показаны двумерные срезы для нескольких собственных состояний, которые важны при анализе особенностей электронного обмена (см. раздел 3.2.3). Все отображенные собственные состояния имеют 6 максимумов по координате *z*, что также обусловлено соответствием задачам, рассматриваемым в разделе 3.2.3.



Рис. 3.25 Двумерные срезы трехмерных собственных состояний для островковой пленки Al. Толщина пленки составляет 15 ат. ед. (3 монослоя), а радиус 50 ат. ед. Каждый рисунок показывает срез квадрата модуля определенной собственной волновой функции на плоскость z- $\rho$  (координата  $\varphi$  выбирается так, чтобы максимизировать электронную плотность в соответствующей проекции).

Из рис. 3.25 видно, что трехмерные состояния можно условно разбить на две группы:

1) "Центральные" состояния (E=-1,17; -1,43; -1,61 эВ), являются аналогом s-состояний атома водорода; электронная плотность не зависит от координаты  $\varphi$  и имеет конечное (ненулевое) значение вблизи оси симметрии. Следует отметить, что "центральные" состояния эквивалентны двумерным собственным состояниям, полученным для координат  $z - \rho$ .

2) "Периферийные" состояния (E=-1,16; -1,19; -1,21; -1,29; -1,32; -1,37 эВ), являются аналогом р-состояний атома водорода; электронная плотность стремится к нулю вблизи оси симметрии, а собственные волновые функции зависят от координаты  $\varphi$  (рис. 3.24).

Пространственная локализация электронной плотности для "периферийных" состояний может показаться неожиданной, т.к.  $\Psi_n(\mathbf{r}) \neq \Psi_i(z) \cdot \Psi_j(\rho) \cdot \Psi_k(\rho)$ , чего можно было бы ожидать по аналогии с одно- и двумерным случаями. Возможное объяснение имеющейся зависимости заключается в том, что член  $\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2}$  стационарного уравнения Шредингера стремится к нулю при  $\rho \to 0$ , за исключением случаев когда  $\frac{\partial \psi}{\partial \rho} \neq 0$ . Следовательно, может образовываться два типа собственных состояний: если  $\psi(\rho \to 0) \neq 0$ , to  $\frac{\partial \psi}{\partial \phi}(\rho \to 0) = 0$  и решение стационарного уравнения Шредингера приводит к "центральным" состояниям, которые не зависят от координаты  $\varphi$ ; в противном случае решение стационарного уравнения Шредингера приводит к "периферийным" собственным состояниям.

Следует отметить, что для более точного анализа электронного обмена между атомной частицей и наносистемой, необходимо решать стационарное уравнение Шредингера не для изолированной наносистемы, а с учетом находящейся рядом атомной частицы. Однако, результаты решения стационарного уравнения Шредингера с учетом возмущения от атомной

частицы очень похожи на представленные выше; отклонение собственных значений энергии не превышает 0,02 эВ.

### 3.2.2.3. Влияние формы островковой пленки на ее электронную структуру

В предыдущих расчетах в качестве модели островковых пленок был выбран тонкий диск. Однако, в качестве геометрической модели островковой пленки также может быть выбрана полусфера<sup>1</sup>, сжатая вдоль нормали к поверхности (рис. 3.26). Данная фигура также обладает цилиндрической симметрией, а ее сечение в плоскости перпендикулярной поверхности описывается полуэллипсом. В силу цилиндрической симметрии обеих моделей, сравнительные расчеты их электронной структуры проводились в координатах  $\rho$ -*z*.



Рис. 3.26 Модель "сжатой" полусферы для островковой пленки.

На рис. 3.23 приведена собственная волновая функция для тонкого диска. Структура электронной плотности имеет максимумы по координатам *ρ*-*z*, а сама двумерная волновая функция может быть представлена в виде произведения одномерных волновых функций по каждой из координат.

На рис. 3.27 отображена двумерная волновая функция для "сжатой" полусферы с теми же максимальными размерами, что и у тонкого диска на рис.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Строго говоря, речь идет о заполненной полусфере, т.е. "полушаре", но автор использует более распространенный термин полусфера.

3.23. Видно, что картины распределения электронной плотности аналогичны по координате z, но различаются по координате  $\rho$ . Также различаются собственные значения энергии. Двумерную волновую функцию в этом случае нельзя представить в виде произведения одномерных волновых функций по каждой из координат, т.к. положение и количество максимумов по нормальной координате z зависит от радиальной координаты  $\rho$ .



Рис. 3.27 Квадрат модуля двумерной собственной волновой функции для сжатой полусферы максимальной толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед. Соответствующее собственное значение энергии -0,95 эВ.

Однако, несмотря на визуальные различия, общие свойства электронной структуры тонких островковых пленок, такие как наличие дискретных уровней энергии, зависимость расстояния между соседними уровнями от размеров островковой пленки, максимумы электронной плотности по нормальной и радиальной координатам проявляются для обеих выбранных моделей. Таким образом, для качественного анализа задачи электронного обмена атомной частицы с островковой пленкой, выбор ее геометрической модели не является принципиальным.

3.2.3. Общее описание электронного обмена между атомной частицей и наносистемой

В силу дискретности электронной структуры наносистем, электронный обмен с ними определяется взаимодействием с несколькими дискретными уровнями энергии электрона. При анализе процесса электронного обмена будет использоваться электронная структура островковых пленок, описанная в разделе 3.2.2. Т.к. изначально электронный обмен с наносистемами в приближении цилиндрической симметрии изучался с помощью двумерного метода распространения волновых пакетов [395-407], то в данном разделе приведены результаты решения как для двумерной задачи, так и для трехмерной задачи, когда система ион-пленка обладает и не обладает цилиндрической симметрией [408]. Следует отметить, что в цилиндрически результаты трехмерных симметричном случае расчетов совпадают С аналогичными двумерными. Общей закономерностью перехода электрона с атомной частицы в наносистему является иерархическая последовательность заполнения дискретных уровней электрона в наносистеме: вначале проявляется дискретность в направлении электронного перехода, т.е. вдоль нормали к поверхности, а затем в направлении параллельном поверхности наносистемы. Пространственное распределение плотности активного электрона В наносистеме является суперпозицией нескольких ближайших по энергии собственных электронных состояний и движущейся части волнового пакета. Примечательно, что некоторые характеристики зарядового обмена могут с хорошей точностью быть аппроксимированы с помощью простой линейной модели распространения электрона в наносистеме. Интересной особенностью электронного обмена в асимметричном случае является численное наблюдение квантовых вихрей, которое вынесено в самостоятельный подраздел.

Электронный ток (поток вероятности), вычисляется следующим образом:

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{2i} \cdot (\boldsymbol{\psi}^{*}(\boldsymbol{r},t) \cdot \nabla \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r},t) - \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r},t) \cdot \nabla \boldsymbol{\psi}^{*}(\boldsymbol{r},t))$$
(3.5)

Для вычисления электронного тока вдоль определенной координаты используется скалярное произведение, усредненное по всей расчетной области. Следует отметить, что для координаты  $\varphi$  усредняется модуль скалярного произведения, поэтому данный компонент может трактоваться как мера вращения электрона вокруг оси симметрии островковой пленки.

# 3.2.3.1. Цилиндрически симметричный случай (двумерное рассмотрение)

На рис. 3.28 показано развитие процесса перезарядки во времени для алюминиевого диска и пленки одинаковой толщины - 15 ат. ед. (3 монослоя), радиус диска 50 ат. ед., отрицательный ион водорода находится на расстоянии 12 ат. ед.

В течение начального этапа взаимодействия иона с поверхностью (до 30 ат. ед. времени) дискретная структура поверхности не проявляется. Картина распределения волновой функции идентична для пленки и для диска, и соответствует переходу электрона в полубесконечный металл. Электрон, еще как бы не успевает "почувствовать" конечную толщину диска/пленки.

На втором этапе (100 ат. ед. времени) уже проявляется дискретность энергии по нормальной координате, как для пленки, так и для диска. Но пространственное распределение волновой функции в пленке и в диске попрежнему одинаковое. На данном этапе, отразившись от дальней границы пленки/диска, волновой пакет (электрон) начинает интерферировать с волновым пакетом, идущим в прямом направлении. В результате, электрон преимущественно распространяется уже не вдоль нормали к поверхности, а параллельно поверхности.

На третьем этапе (500, 1000 ат. ед. времени) заметны различия между пленкой и диском. Волновой пакет достигает радиальных границ диска и

распространяется в обратном направлении. В результате интерференции по полярной координате образуются три максимума электронной плотности. Следует отметить, что количество и геометрическое положение и этих максимумов соответствуют квадрату модуля волновой функции самого верхнего из доступных энергетических уровней диска (рис. 3.23).



Рис. 3.28 Квадрат модуля волновой функции внешнего электрона иона H<sup>-</sup>, находящегося на расстоянии 12 ат. ед. от поверхности пленки в последовательные моменты времени: 30 ат. ед. – слева, 100 ат. ед. – по центру, 500 ат. ед. – справа. Вверху показана электронная плотность при взаимодействии с бесконечной пленкой, толщиной 15 ат. ед.; внизу – электронная плотность при взаимодействии с островковой пленки толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед.

Формирование дискретной структуры по полярной координате всегда будет происходить позже формирования дискретной структуры по нормальной

координате, даже если радиус диска будет меньше его толщины. Дело в том, что при резонансном туннелировании, энергетически выгодно направление перехода электрона вдоль нормали к поверхности. Перейдя в металл, электрон продолжит движение в этом направлении, до тех пор, пока не достигнет дальней границы диска (этап 1). С этого момента электрон будет распространяться параллельно поверхности диска (этап 2) и станет возможным проявление дискретности по полярной координате (этап 3).



Рис. 3.29 Плотность распределения активного электрона в пленке по оси *ρ*. Данные приведены для взаимодействия иона H<sup>-</sup> с островковой пленкой толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед.; расстояние 12 ат. ед., момент времени 500 ат. ед. с начала взаимодействия.

Если внимательно сравнить рис. 3.23 и рис. 3.28, то можно заметить, что локализация максимумов распределения электронной плотности на 3-ем этапе (момент времени 500 ат. ед., см. рис. 3.28) несколько отличается от локализации максимумов распределения электронной плотности соответствующего собственного состояния (рис. 3.23). Например, по оси  $\rho$  максимумы электронной плотности собственного состояния соответствуют значениям 0, 20 и 37 ат. ед. (рис. 3.23). В тоже время, для динамической электронной плотности (рис. 3.28) максимумы соответствуют значениям 0, 15, 34 ат. ед. (см. рис. 3.29).

Аналогичная картина наблюдается не только в момент времени 500 ат. ед., но и в течении всего 3-го этапа взаимодействия.

Обнаруженное несоответствие объясняется тем, что даже при двумерных расчетах в цилиндрических координатах, локализация электронной плотности будет близка к так называемым псевдотрехмерным "периферийным" состояниям (см. раздел 3.2.2.2). Более подробно данный вопрос разобран в разделе 3.2.3.2.

#### 3.2.3.2. Цилиндрически симметричный случай (трехмерное рассмотрение)

На рис. 3.30 показана эволюция пространственного распределения электронной плотности. Процесс может быть условно разбит во времени на 4 этапа. Во время первого этапа (0-50 ат. ед.) электрон распространяется вдоль нормали к поверхности без каких-либо ограничений, а распределение электронной плотности носит непрерывный характер. Во время второго этапа (50-150 ат. ед.) электрон достигает и отражается от дальней границы пленки по оси *z*; на этом этапе электрон распространяется преимущественно параллельно поверхности пленки вдоль оси  $\rho$ , а в распределении электронной плотности проявляются локальные "одномерные" максимумы по координате *z*. Во время третьего этапа (150-3000 ат. ед.) электрон достигает радиальной границы островковой пленки и проявляются двумерные максимумы электронной плотности вдоль координат *z*- $\rho$ . Во время четвертого этапа (свыше 3000 ат. ед.) электронная плотность демонстрирует трехмерные максимумы по координатам *z*- $\rho$ - $\phi$  (см. рис. 3.33).









t = 1100





Рис. 3.30 Изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени для цилиндрически симметричного случая. Координаты иона - (0, 0, 12) ат. ед., границы островковой пленки - z=0 ат. ед., z=-15 ат. ед. и  $x^2 + y^2 = (50 \text{ ат. ед.})^2$ . Значения по осям *x*, *y*, *z* и моменты времени *t* приведены в атомной системе единиц.

В силу особенностей визуализации трехмерных функций с помощью изоповерхностей, на рис. 3.30 видно различное число локальных максимумов электронной плотности по оси z в различные моменты времени. Но, если рассматривать одномерную усредненную плотность по оси z, то она всегда будет иметь ровно 6 максимумов на этапах 2-4 (рис. 3.31). Это означает, что активный электрон сохраняет собственное состояние по оси z, сформированное на 2-м этапе. Количество максимумов в распределении электронной плотности по оси z объясняется тем, что энергетический уровень иона H<sup>-</sup>, находящегося на расстоянии 12 ат. ед. от поверхности, расположен выше чем 6 нижних дискретных уровней энергии тонкой пленки (рис. 3.21). Поэтому, электрон будет туннелировать на ближайший к нему, 6-ой дискретный уровень энергии, чья электронная плотность имеет 6 максимумов (рис. 3.19).



Рис. 3.31 Плотность распределения активного электрона в пленке по оси *z*. Данные приведены для взаимодействия иона H<sup>-</sup> с островковой пленкой толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед.; расстояние 12 ат. ед., момент времени 500 ат. ед. с начала взаимодействия.

Анализ пространственного распределения электронной плотности по количеству и локализации максимумов показывает, что в разные моменты времени активный электрон находится в различных собственных состояниях островковой пленки (см. раздел 3.2.2.2). Более точно, распределение электронной плотности является суперпозицией электронной плотности

нескольких собственных состояний и движущейся части волнового пакета. Изначально (на втором этапе) заселение островковой пленки происходит через "одномерное" собственное состояние E=-1,61 эВ. Это неудивительно, т.к. логично предположить, что в симметричном случае электронный обмен, т.е. переход активного электрона на островковую пленку, будет осуществляться через "центральные" состояния.

На третьем этапе формируются "двумерные" максимумы электронной плотности. Следует отметить, что эти максимумы (кольца) являются стабильными в течение длительных интервалов времени (до нескольких сотен атомных единиц). Они не отражают движение волнового пакета, а соответствуют одному или нескольким собственным состояниям электрона в островковой пленке. Например, в момент времени t=500 ат. ед. (кольца вблизи  $\rho=33$  ат. ед.) доминирует собственное состояние с энергией E=-1,21 эВ; в момент времени t=700 ат. ед. (кольца вблизи  $\rho=17$  ат. ед.) доминирует собственное состояние с энергией E=-1,21 эВ; в момент времени t=700 ат. ед. (кольца вблизи  $\rho=31$  ат. ед. и  $\rho=11$  ат. ед.) проявляются два собственных состояния с энергиями E=-1,32 эВ и E=-1,29 эВ. Вышеприведенный анализ заселения собственных состояний проводился путем точного сопоставления пространственной локализации динамической электронной плотности (рис. 3.30) со статической электронной плотностью собственных состояний (рис. 3.25).

Вышеуказанные энергии собственных состояний хорошо видны на энергетическом спектре (рис. 3.32), который имеет максимумы в точках -1,31, -1,16, -1,48, -1,65 эВ. Главный пик соответствует энергетическому положению иона Н<sup>-</sup>, расположенному на расстоянии 12 ат. ед. от поверхности (с учетом заряда изображения  $E(z_{ion-surface}) = E(\infty) - 1/4z$ , т.е. -1,32 эВ = -0,75 эВ – 27,211 эВ/4·12 ат. ед.). Остальные пики соответствуют различным собственным состояниям островковой пленки (см. рис. 3.25 в разделе 3.2.2.2).



Рис. 3.32 Плотность электронных состояний (энергетический спектр электрона). Координаты иона - (0,0,12) ат. ед., границы островковой пленки - *z*=0 ат. ед., *z*=-15 а.u. и  $x^2 + y^2 = (50 \text{ ат. ед.})^2$ .

Можно заметить (см. Рис. 3.30), что временная последовательность заселения собственных состояний (E=-1,21, -1,19, -1,32 эВ) не коррелирует с их близостью к энергетическому положению иона (-1,32 эВ). Это происходит потому, что формирование максимумов электронной плотности происходит в результате отражения волнового пакета от радиальной границы пленки, поэтому в первую очередь заселяются собственные состояния, имеющие наибольший радиус локализации электронной плотности.

Обращает на себя внимание, что на третьем этапе распределение электронной плотности не зависит от координаты  $\varphi$ , но в периоды, когда электрон распределен по объему пленки, т.е. вдали от оси симметрии системы, электронной плотности близка не к независящим локализация OT Ø "центральным" состояниям, а к "периферийным" состояниям (Е=-1,21, -1,19, -1,32, -1,29 эВ), которые зависят от  $\varphi$ . Еще более удивительным является то, что при проведении двумерных расчетов (в координатах z- $\rho$ ), распределение электронной плотности вдоль оси также соответствует трехмерным "периферийным" состояниям. Для разрешения данного "парадокса" следует

записать стационарное уравнение Шредингера в цилиндрических координатах

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial\psi}{\partial\rho} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right) + U(\mathbf{r})\cdot\psi(\mathbf{r}) = E_k\psi(\mathbf{r})\cdot\text{Для больших }\rho \quad (\rho > 10 \text{ am. ed.})$$

 $\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$  существенно меньше чем остальные. член Следовательно, приближенное решение стационарного уравнения Шредингера можно представить в виде  $\psi(z,\rho) \approx \int d\varphi \, \psi(z,\rho,\varphi)$ , который не зависит от координаты  $\varphi$ . Данное выражение не является точным решением стационарного уравнения Шредингера, но имеет физический смысл для динамической ситуации (нестационарное уравнение Шредингера), когда вблизи  $\rho=0$  электронная плотность быстро меняется благодаря взаимодействию с ионом. Таким образом, в динамической ситуации возникают псевдотрехмерные состояния, пространственную локализацию которые имеют близкую К точным трехмерным состояниям, но не зависят от координаты *φ*. С математической точки зрения, псевдотрехмерные состояния являются решением стационарного

уравнения Шредингера на кольце (например,  $\frac{\partial \psi}{\partial \rho} (\rho = 10 \text{ am.ed.}) = 0$ ).

Следует отметить, что в приведенных расчетах для цилиндрически системы, волновая функция обладает цилиндрической симметричной симметрией в начальный момент времени, но по прошествии длительного периода времени (~3000 ат. ед.) теряет данную симметрию (см. рис. 3.33). Нарушение симметрии является артефактом расчетов и происходит вследствие анизотропного поглощения волнового пакета на границах расчетной сетки. Однако, нарушение симметрии волновой функции будет происходить и в реальных физических системах при малейшем нарушении геометрической симметрии системы ион-пленка. Анализ электронного тока вдоль координат z,  $\rho$  и  $\phi$  не привел к каким-либо интересным результатам. Можно отметить, что электронный ток вдоль координаты  $\varphi$  на 3 порядка меньше, чем вдоль координат z и  $\rho$ . После t=1500 ат. ед.  $\dot{J}_{\varphi}$  возрастает примерно в 2 раза, что

коррелирует с нарушением цилиндрической симметрии и появлением максимумов по координате *φ*.



Рис. 3.33 Изоповерхности электронной плотности в момент времени 3500 ат. ед. для цилиндрически симметричного случая. Координаты иона - (0, 0, 12) ат. ед., границы островковой пленки - z=0 ат. ед., z=-15 ат. ед. и  $x^2$  +  $y^2 = (50$  ат. ед.)<sup>2</sup>. Значения по осям *x*, *y*, *z* и моменты времени *t* приведены в атомной системе единиц.

Другим интересным свойством электронного обмена с наносистемами является его "обратимость". На рис. 3.34 показана заселенность иона Н<sup>-</sup> как функция времени взаимодействия. Видно, что вначале происходит распад ионного состояния, т.е. переход электрона и наносистему, но далее начинается обратный процесс – подхват электрона атомной частицей<sup>1</sup>. Процесс электронного обмена имеет осциллирующий характер – заселенность иона является периодической функцией времени. Период осцилляций (1100 ат. ед.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Аналогичные осцилляции наблюдаются экспериментально при резонансном электронном обмене с поверхностными состояниями и квазирезонансном обмене электроном с глубоким уровнем (см. раздел 1.2.1.3.1). Т.е. когда элеткронный обмен осуществляется не с широкой зоной, а с дискретным уровнем электрона в металле, что выполняется и для наносистем.

для изучаемой системы) равен времени полного отражения электрона, т.е. времени, необходимому для отражения волнового пакета электрона от дальних границ наносистемы и возвращению обратно к месту расположения атомной частицы. Амплитуда осцилляций, которая определяет минимальную заселенность иона, зависит от эффективности электронного обмена. Она примерно равняется доле электронной плотности, которая туннелирует в наносистему за половину времени полного отражения электрона.



Рис. 3.34 Заселенность иона Н<sup>-</sup> как функция времени. Сплошная линия – результаты трехмерных расчетов; пунктирная линия – результаты двумерных расчетов в координатах *z*-*ρ*; точечная линия – отображает "антикорреляцию" распределения электронной плотности с трехмерными собственными состояниями островковой пленки (в произвольных единицах).

Также из рис. 3.34 можно заметить, что заселенность иона Н<sup>-</sup> "антикоррелирует" с заселенностью собственных "периферийных" состояний островковой пленки. Это означает, что в случае цилиндрической симметрии, электронный обмен между атомной частицей и наносистемой происходит через "центральные" состояния. Другими словами, если электрон находится в "периферийном" состоянии, то он не может туннелировать обратно на атомную частицу.

Также на рис. 3.34 показаны результаты двумерных расчетов в координатах *z*- $\rho$ . Видно, что в двумерном случае осцилляции заселенности являются более "регулярными" (т.е. их амплитуда затухает медленнее). Максимальные значения заселенности иона монотонно убывают со временем, т.к. отражение электрона от границ наносистемы не является "идеальным" и на каждом цикле определенная доля электронной плотности остается в наносистеме. Затухание амплитуды осцилляций трехмерном В случае объясняется более стабильной заселенностью "периферийных" состояний, что сопровождается увеличением компоненты тока  $\int_{0}$ .



Рис. 3.35 Зависимость усредненной компоненты электронного тока  $J_z$  от времени. Сплошная линия представляет собой результат решения нестационарного уравнения Шредингера, пунктир – простая линейная аппроксимация.

На рис. 3.35 для той же системы изображена зависимость усредненной компоненты электронного тока  $J_z$  от времени. Можно заметить, что эта

линейный имеет зигзагообразный тип зависимость с наложением высокочастотных колебаний. Наряду с тем, что высокочастотные колебания квантовой природе резонансной перезарядки, соответствуют основные могут быть описаны линейной закономерности В рамках модели распространения электрона, при котором электронный ток представляет собой скорость распространения электрона. Интуитивная линейная аппроксимация электронного тока (см. пунктирную линию на рис. 3.35) описывает простую модель, где распространение электрона можно разделить на несколько стадий с постоянным ускорением электрона на каждой из них. Каждая из этих стадий имеет свой собственный физический смысл.

1) 0 ат. ед.  $\langle = t < 150$  ат. ед. Электрон распространяется вдоль оси z от иона (z=12 ат. ед.) до дальней границы пленки (z=-15 ат. ед.). В конце этой стадии волновой пакет электрона отражается обратно от удаленной границы наносистемы, и в результате интерференции с движущимся вперед волновым пакетом электрон начинает распространяться в основном параллельно поверхности.

2) 150 ат. ед. <= t < 950 ат. ед. Электрон распространяется в основном параллельно поверхности с постоянной скоростью. Вначале электрон движется от центра островковой пленки. В середине этой стадии (t=550 ат. ед.) волновой пакет электрона отражается от радиальной границы островковой пленки, и электрон начинает двигаться к центру пленки. В середине этой стадии  $J_z = 0$ , это означает, что заселенность ионного уровня в этот момент минимальна, а электрон начинает свое распространение обратно к иону.

3) 950 ат. ед.  $\leq t < 1100$  ат. ед. Электрон распространяется вдоль оси z от наносистемы к иону. Эта стадия является обратной к первой стадии. В конце этой стадии электрон возвращается на ион, и заселенность иона достигает локального максимума.

Необходимо отметить, что общая продолжительность всех трех стадий соответствует времени отражения электрона *t*=1100 ат. ед., что равно периоду колебаний заселенности иона. После окончания третьей стадии начинается новый цикл распространения электрона. Продолжительность каждой стадии зависит от эффективности резонансной перезарядки и размера наносистемы. В случае островковой пленки ее толщина определяет продолжительность первой и третьей стадии, а радиус пленки определяет продолжительность второй стадии.



Рис. 3.36 Среднее значение координаты *z* электрона как функция времени. Сравнение квантово-механического и модельного расчета.

Следует обратить внимание на то, что скорость распространения электрона в направлении оси *z* не является постоянной и аппроксимируется несколькими областями с постоянным ускорением, соответствующим различным этапам распространения электрона. Рис. 3.36 представляет собой сопоставление средней координаты электрона по оси координат *z*, полученных

из решения нестационарного уравнения Шредингера, и средней координаты электрона, полученной из кинематического уравнения для модели, описанной выше (3 стадии с постоянным ускорением). Отличное совпадение свидетельствует о том, что такие характеристики процесса резонансного электронного обмена, как средняя скорость распространения электрона и средняя координата электрона могут быть аппроксимированы в рамках линейной модели распространения электрона с применением простых кинематических уравнений со ступенчатой формой ускорения [409].

#### 3.2.3.3. Асимметричный случай

На рис. 3.37 показана эволюция пространственного распределения электронной плотности в асимметричном случае, когда ион смещен относительно оси симметрии пленки на 5 ат. ед. (остальные параметры расчетов такие же, как для симметричного случая). Отметим, что выбранная величина смещения на порядок меньше радиуса островковой пленки (50 ат. ед.).

В отличие от симметричного случая, процесс перехода электрона состоит только из трех этапов, т.к. формирование максимумов по координатам  $\rho$  и  $\varphi$  происходит одновременно. Два первых этапа похожи на симметричный случай – распределение электрона имеет непрерывный характер на первом этапе, а на втором появляются максимумы по координате *z*. Третий этап существенно отличается – дискретность распределения электронной плотности проявляется сразу по всем координатам *z*,  $\rho$  и  $\varphi$ .

Из-за нарушенной симметрии, соответствие электронной плотности конкретным собственным состояниям островковой пленки не такое четкое, как в симметричном случае. Но, как и для цилиндрически симметричного случая, максимумы вблизи  $\rho$ =33, 17 и 11 ат. ед. проявляются в различные периоды времени, эти максимумы соответствуют собственным состояниям с энергией E=-1,21, -1,19, -1,32 эВ.





20

-20

40

0

У

-40

-50

N 0





50

0

х

Рис. 3.37 Изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени для асимметричного случая. Координаты иона - (5,0,12) ат. ед., границы островковой пленки - z=0 ат. ед., z=-15 ат. ед. и  $x^2$  +  $y^2 = (50$  ат. ед.)<sup>2</sup>. Значения по осям *x*, *y*, *z* и моменты времени *t* приведены в атомной системе единиц.

В энергетическом спектре (см. рис. 3.38) по сравнению с симметричным случаем появляется дополнительный пик E=-1,36 эВ, который соответствует собственному состоянию E=-1,37 эВ (см. рис. 3.25).



Рис. 3.38 Плотность электронных состояний (энергетический спектр электрона). Координаты иона - (5,0,12) ат. ед., границы островковой пленки - z=0 ат. ед., z=-15 ат. ед. и  $x^2 + y^2 = (50 \text{ ат. ед.})^2$ .

На рис. 3.39 показана заселенность иона H<sup>-</sup> как функция времени взаимодействия в симметричном и асимметричном случаях. Видно, что в асимметричном случае процесс электронного обмена также является обратимым, но имеет другой характер и период осцилляций. В отдельные моменты времени происходит обратный переход электрона на атомную частицу (t~1000 ат. ед. и t~2000 ат. ед.), но амплитуда осцилляций заселенности иона заметно меньше, чем в симметричном случае. Причина заключается в том, что в асимметричном случае электрон занимает "периферийные" состояния раньше и более интенсивно.

В разделе 3.2.3.2 было показано, что электронный обмен между атомной частицей и наносистемой осуществляется через "центральные" состояния (с максимумами только по координатам z- $\rho$ ), а если электрон находится в "периферийном" состоянии (с максимумами по координатам z- $\rho$ - $\phi$ ), то он не может перейти обратно на атомную частицу. В асимметричном случае заселенность "периферийных" состояний выше. Благодаря несимметричной геометрии, система является невырожденной и электрон занимает

"периферийные" состояния более интенсивно. Верно и обратное: в симметричном случае на первом и втором этапах электрон вынужден занимать "центральные" состояния. В результате эволюции, в определенный момент времени (2650 ат. ед., см. рис. 3.37) плотность распределения электрона становится близкой к "центральному" состоянию. В итоге заселенность иона Н<sup>-</sup> в период времени ~3000 ат. ед. существенно увеличивается.



Рис. 3.39 Заселенность иона Н<sup>-</sup> как функция времени. Сплошная линия – результаты для симметричного случая; пунктирная линия - результаты для асимметричного случая; точечная линия – отображает *φ* –компоненту электронного тока (в относительных единицах).

Другой характерной чертой электронного обмена в асимметричном случае является то, что электронный ток вдоль координаты  $\varphi$  ( $j_{\varphi}$ ) существенно больше, чем в симметричном случае; его величина сопоставима с током вдоль координат z и  $\rho$ . Более того,  $j_{\varphi}$  "антикоррелирует" с заселенностью иона H<sup>-</sup>. Это означает, что большие значения тока  $j_{\varphi}$  связаны с "периферийными" состояниями и подтверждает интуитивное предположение, что "вращение" электрона вокруг центра островковой пленки не приводит к обратному переходу электрона на атомную частицу (по аналогии с сохранением момента импульса).
Следует подчеркнуть, что относительно малое отклонение от оси симметрии (*X*=5 ат. ед. << *R*=50 ат. ед.) приводит к существенному изменению характера электронного обмена.

#### 3.2.3.4. Наблюдение квантовых вихрей

В асимметричном случае наблюдается интересный феномен – квантовые вихри (см. рис. 3.40).



Рис. 3.40 Иллюстрация квантовых вихрей, возникающих в асимметричном случае (X=5 ат. ед.). На рисунке показан электронный ток (поток вероятности), усредненный по координате z в момент времени 1500 ат. ед.

Из рис. 3.40 видно, что вблизи точек  $x \sim -3.5$  ат. ед. и y = +/-12 ат. ед. электронный ток образует вращающиеся структуры, которые и называются квантовыми вихрями. Квантовые вихри представляют определенный интерес для фундаментальной науки и об их формировании сообщалось ранее [410]. Существенным отличием в рассматриваемом случае является то, что квантовые наблюдаются статической вихри для задачи, т.е. гамильтониан В нестационарном уравнении Шредингера не зависит от времени. Для всех примеров из данного раздела координаты иона равны (5,0,12) ат. ед., границы островковой пленки - z=0 ат. ед., z=-15 ат. ед. и  $x^2 + y^2 = (50 \text{ ат. ед.})^2$ . На всех рисунках данного раздела значения по осям x, y, z и моменты времени t приведены в атомной системе единиц.

Рис. 3.41 объясняет образование квантовых вихрей на качественном уровне. В начале электронного обмена электрон преимущественно занимает правую часть островковой пленки (x>0), т.к. именно там находится ион. После отражения от радиальной границы пленки справа электрон распространяется параллельно поверхности в направлении x=-50 ат. ед. По ее достижении и отражении от радиальной границы пленки слева электрон начинает заселять трехмерные собственные состояния островковой пленки. Волновая функция электрона может быть представлена как суперпозиция нескольких собственных состояний и волнового пакета, движущегося параллельно поверхности.



Рис. 3.41 Формирование квантовых вихрей в асимметричном случае (*X*=5 ат. ед.). На рисунке показаны: слева - электронный ток (поток вероятности), усредненный по координате *z*, справа – изоповерхность электронной плотности в последовательные моменты времени. Фигурные стрелки указывают направление преимущественного движения электронной плотности.

В момент времени *t*=450 ат. ед. волновая функция сохраняет зеркальную симметрию относительно оси у, а распределение электронной плотности ветви/потоки представляет собой С радиусом 33 ат. ед. Такая пространственная локализация соответствует собственному состоянию с энергией -1,21 эВ (отметим, что именно это состояние доминирует в момент времени *t*=500 ат. ед. в симметричном случае). В этот период электрон преимущественно распространяется вдоль колец электронной плотности доминирующего собственного состояния. Следовательно, две ветви распределения электронной плотности вынуждены будут встретиться друг с другом в районе y=0 (t=500 ат. ед.). В результате потоки электронной плотности "поворачивают" к центру системы, и мы видим два квантовых вихря (*t*=550 ат. ед.). Потоки электронной плотности вынуждены повернуть именно к центру, потому что отсутствуют собственные состояния с большим радиусом локализации электрона (см. последовательность занятия собственных состояний в разделе 3.2.3.2).

После своего формирования квантовые вихри демонстрируют динамическую стабильность в течение относительно длительного периода времени. Например, рис. 3.42 иллюстрирует движение квантовых вихрей. Два возникших квантовых вихря движутся в направлении x=+50 ат. ед. Размер вихрей и скорость движения остаются постоянными в период времени с 600 до 800 ат. ед. Пространственное распределение электронной плотности в этот период формирует максимумы для  $\rho = 33$ , 17 и 11 ат. ед. Это является признаком заселения собственных состояний с энергией -1,21, -1,19 и -1,32 эВ соответственно. В период времени *t*=600-800 ат. ед. можно наблюдать последовательный переход электрона из собственного состояния -1,21 эВ к состояниям -1,19 эВ и -1,32 эВ, что сопровождается движением квантовых вихрей. В период времени *t*=800-1000 ат. ед. вышеописанные квантовые вихри не двигаются и исчезают после *t*=1000 ат. ед. Но, в более поздние моменты времени возникают новые квантовые вихри.



Рис. 3.42 Эволюция и движение квантовых вихрей в асимметричном случае (*X*=5 ат. ед.). На рисунке показаны: слева - электронный ток (поток вероятности), усредненный по координате *z*, справа – изоповерхность электронной плотности в последовательные моменты времени.

Следует отметить, что наблюдение квантовых вихрей в статической системе является очень интересным результатом, который не может быть

получен с помощью двумерных расчетов [411]. В общем случае можно сказать, что время и место образование квантовых вихрей определяется расположением атомной частицы и локализацией собственных состояний в наносистеме. Однако закономерности формирования квантовых вихрей и их эволюции нуждаются в дальнейшем изучении.

#### 3.2.4. Факторы, влияющие на эффективность электронного обмена

При электронном обмене с массивным образцом основным фактором, определяющим эффективность электронного обмена, является расстояние между атомной частицей и поверхностью [12,41]. В простом приближении эффективность электронного обмена экспоненциально убывает с увеличением расстояния. В случае наносистем, экспоненциальная зависимость от расстояния в целом сохраняется, но дополнительное влияние оказывает резонанс, возникающий при пересечении энергетического положения атомной частицы с дискретными уровнями энергии электрона в наносистеме (см. раздел 3.2.4.1). В работе [54] с помощью одномерных расчетов было показано, что в случае бесконечных тонких пленок эффективность электронного обмена также зависит от их толщины. В диссертационном исследовании рассматривается электронный обмен с островковыми пленками с помощью трехмерной методики. В этом случае на эффективность электронного обмена влияют радиус островковой пленки (см. раздел 3.2.4.2) и латеральное положение атомной частицы (см. раздел 3.2.4.3). Показано проявление квантово-размерного эффекта, заключающегося в немонотонной зависимости эффективности электронного обмена от радиуса островковой пленки. Квантово-размерный эффект проявляется и для других геометрических форм металлических наносистем, например, шаровых кластеров атомов. Квантово-размерный эффект объясняется выполнением резонансных условий между энергетическим уровнем атомной частицы и определенным дискретным уровнем энергии электрона в наносистеме. Влияние латерального положения атомной частицы объясняется тем, что электронный обмен происходит более эффективно, если

атомная частица находится близко к пространственной локализации одного из собственных состояний в наносистеме.

## 3.2.4.1. Зависимость эффективности электронного обмена от расстояния до поверхности

На рис. 3.43 и рис. 3.44 показана зависимость энергетического положения и ширины уровня Н<sup>-</sup> от расстояния до поверхности островковой пленки.



Рис. 3.43 Зависимость энергетического положения отрицательного иона водорода от расстояния до поверхности островковой пленки толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед. Пунктирная линия – энергия уровня для полубесконечного металла.

Мы видим, что, энергетический уровень отрицательного иона водорода представляет собой серию псевдопересечений с дискретными уровнями энергии наносистемы. Ширина уровня иона испытывает резкие скачки при переходе через точку псевдопересечения. Следует отметить, что в случае электронного обмена атомной частицы с тонкой островковой пленкой, имеется большее количество псевдопересечений, чем при электронном обмене с "бесконечной" пленкой такой же толщины. Это объясняется тем, что в островковой пленке энергия квантуется как по нормальной, так и по радиальной

координате. Следовательно, для островковой пленки имеется большее количество дискретных уровней энергии.



Рис. 3.44 Зависимость логарифма эффективности электронного обмена для отрицательного иона водорода от расстояния до поверхности островковой пленки толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед. Пунктирная линия – ширина уровня для полубесконечного металла.

## 3.2.4.2. Квантово-размерный эффект резонансного электронного обмена с островковыми пленками

На рис. 3.45 показана зависимость эффективности электронного обмена (ширины уровня) от радиуса островковой пленки в симметричном случае. Видно, что данная зависимость является немонотонной, а эффективность электронного обмена может увеличиваться до 5 раз в зависимости от радиуса островковой пленки. Подобная зависимость является проявлением квантоворазмерного эффекта резонансного электронного обмена. Квантово-размерный эффект также наблюдается и при решении двумерной, цилиндрически-симметричной задачи [56]. Особенность вблизи R=32 ат. ед. интерпретируется как артефакт процедуры расчета эффективности электронного обмена и не несет физического смысла.



Рис. 3.45 Зависимость эффективности электронного обмена от радиуса островковой пленки в симметричном случае.

Количественное объяснение квантово-размерного эффекта опирается на дискретную энергетическую структуру наносистем. Во время электронного обмена активный электрон иона Н<sup>-</sup> последовательно занимает собственные состояния по координатам  $z, \rho$  и  $\varphi$ . Для пленки толщиной 15 ат. ед., изначально заселяется состояние с энергией -1,61 эВ (см. рис. 3.25 и раздел 3.2.2). В силу закона сохранения энергии, волновой пакет электрона приобретает некую кинетическую энергию (разницу между энергетическим положением иона -1,32 эВ собственным состоянием -1,61 *B*), И занятым направленную преимущественно параллельно поверхности. Если наибольшая гармоника полуволны де-Бройля (de Broglie) соответствует радиусу островковой пленки, то электрон резонансно распространяется вдоль радиального направления. В этом случае электронный переход происходит более эффективно и наблюдается значение ширины уровня иона (эффективности электронного большее перехода). Длина волны де-Бройля в атомной системе единиц рассчитывается как  $\lambda = 2\pi/\sqrt{2E}$ , что при кинетической энергии 0,31 эВ (=0,0114 ат. ед.) соответствует значению длины волны 41 ат. ед. Таким образом, пики на рис. 3.45 проявляются, когда радиус островковой пленки кратен половине длины волны де Бройля в радиальном направлении. Это также объясняет периодический характер зависимости эффективности электронного перехода от радиуса (~20 ат. ед.).

Вышеизложенное объяснение можно также сформулировать в терминах собственных значений энергии. Как было показано в разделе 3.2.3.2 в цилиндрически симметричном случае волновая функция активного электрона долгое время сохраняет симметрию, т.е. распределение электрона является квази-двумерным. В свою очередь, в разделе 3.2.2.1 было показано, что двумерная собственная волновая функция электрона может быть представлена как суперпозиция одномерных собственных функций, а энергия двумерного состояния является суммой "одномерных" энергий.

$$\Psi_{n}(\mathbf{r}) \approx \Psi_{i}(z) \cdot \Psi_{j}(\rho)$$

$$E_{n} \approx E_{i}^{z} + E_{j}^{\rho}$$
(3.6)

Также следует учесть последовательность распространения электрона в наносистеме. Вначале электрон "выбирает" определенный дискретный уровень энергии по оси z (в рассматриваемом случае это 6-ой уровень с энергией -1,6 эВ), а далее распространяется по радиальной координате и может занять один или несколько дискретных уровней вдоль оси  $\rho$ , в зависимости от приобретенной кинетической энергии (~0,3-0,5 эВ). Если кинетическая энергия совпадает с энергий дискретного уровня вдоль оси  $\rho$ , то выполняются резонансные условия и электронный переход осуществляется с максимальной эффективностью. Отметим, что энергия "двумерного" собственного состояния наносистемы в этом случае также совпадает с энергетическим положением иона (-1,31 эВ). Также подчеркнем, что совпадение энергии уровня иона с "произвольным" дискретным уровнем наносистемы не является достаточным условием резонанса, т.к. электрон переходит не просто на ближайший по энергии дискретный уровень наносистемы, а на определенный уровень в

соответствии с последовательностью распространения электрона в наносистеме.

В свою очередь, набор одномерных дискретных уровней по оси  $\rho$  зависит от радиуса островковой пленки (рис. 3.46). При увеличении радиуса увеличивается количество дискретных уровней. Видно, что максимумы эффективности электронного перехода наблюдаются для тех значений радиуса островковой пленки (17 ат. ед., 37 ат. ед., 58 ат. ед. и 80 ат. ед.) при которых энергия одномерного уровня вдоль оси  $\rho$  совпадает с кинетической энергией латерального движения волнового пакета (условная линия E = 0,3 эВ на рис. 3.46). Можно заметить, что значения радиуса островковой пленки, при которых эффективность электронного обмена максимальна, зависят также ОТ энергетического положения иона, а, следовательно, и от расстояния до поверхности.



Рис. 3.46 Зависимость собственных значений энергии вдоль оси ρ от радиуса островковой пленки. Для каждого значения радиуса островковой пленки круглыми маркерами показаны собственные значения энергии (относительно дна зоны Al -15,9 эВ).

На рис. 3.47 показана зависимость эффективности электронного обмена от радиуса островковой пленки в асимметричном случае (X = 5 ат. ед.). Данная

зависимость также демонстрирует квантово-размерный эффект, но является более размытой. Вероятное объяснение такой "размытости" заключается в том, что благодаря изначальной асимметрии электронного перехода резонанс проявляется в меньшей степени.



Рис. 3.47 Зависимость эффективности электронного обмена от радиуса островковой пленки в асимметричном случае (X = 5 ат. ед.).



Рис. 3.48 Зависимость эффективности электронного обмена от радиуса шарового кластера атомов, расстояние до кластера 10 ат. ед.

Квантово-размерный эффект наблюдается и для металлических наносистем других геометрических форм, например, шарового кластера атомов. Рис. 3.48 демонстрируют зависимость эффективности электронного обмена от радиуса шарового кластера атомов, ион Н<sup>-</sup> находится на расстоянии 10 ат. ед. от поверхности кластера. Видно, что ширина атомного уровня ведет себя немонотонным образом при изменении радиуса кластера.

Немонотонный характер зависимости эффективности электронного обмена от размера наносистемы, как и в случае тонкой островковой пленки, объясняется дискретностью энергетических уровней электрона в наносистеме. Отметим, что для рассмотренных наносистем, при выполнении резонансных условий эффективность электронного обмена с наносистемами увеличивается до 5 раз по сравнению со случаем массивного образца.

## 3.2.4.3. Зависимость эффективности электронного обмена от латерального положения атомной частицы

Другим интересным эффектом является зависимость эффективности электронного обмена от латерального положения иона. Из рис. 3.49 видно, что при фиксированных значениях размера наносистемы и расстояния ионповерхность, эффективность электронного обмена может изменяться в два раза в зависимости от латерального положения иона, т.е. расстояния до оси симметрии островковой пленки. Это означает, что в отличие от массивного образца, при взаимодействии с наносистемами, электронный обмен зависит не только от расстояния до поверхности, но и от латерального положения иона. Следовательно, траектория движения атомной частицы может оказывать существенное влияние на ее конечное зарядовое состояние.

Объяснение латеральной зависимости опирается на локализацию "периферийных" собственных состояний. На рис. 3.49 также показана усредненная плотность распределения электрона по координате  $\rho$  для "периферийных" собственных состояний, которые участвуют в электронном

обмене. Несмотря на то, что это простое усреднение без применения весовых коэффициентов, можно заметить четкую корреляцию между максимумами усредненной электронной плотности и максимумами эффективности электронного обмена. На качественном уровне это объясняется тем, что туннелирование электрона должно быть более эффективным, если ион находится близко к пространственной локализации одного из собственных состояний.



Рис. 3.49 Сплошная линия - зависимость эффективности электронного обмена (ширины уровня) от расстояния между ионом Н<sup>-</sup> и осью симметрии островковой пленки. Пунктирная линия – усреднение по координатам z- $\varphi$  значение квадрата модуля трехмерных собственных функций островковой пленки.

Следует отметить, что латеральная зависимость электронного обмена наблюдалась в работах [63,68], но в них использовался псевдопотенциал, который внутри наносистемы периодически зависел от латеральной (параллельной поверхности) координаты. В диссертационном исследовании латеральная зависимость эффективности электронного обмена наблюдается для псевдопотенциала, являющегося постоянным внутри наносистемы. Поэтому зависимость эффективности электронного обмена от латерального положения

иона связана именно с ограниченными размерами наносистемы, а не с ее атомной структурой.

3.2.5. Условия проявления квантово-размерных эффектов

В предыдущем разделе был продемонстрирован квантово-размерный эффект, обмене возникающий при электронном атомных частиц С наносистемами. Данный раздел посвящен изучению условий, необходимых для проявления квантово-размерных эффектов. В подразделе 3.2.5.1 изучается влияние скорости иона и времени взаимодействия на проявление квантоворазмерных эффектов, а в подразделе 3.2.5.2 дается оценка характерных размеров островков, при превышении которых дискретность электронной структуры становится несущественной и квантово-размерные эффекты исчезают.

#### 3.2.5.1. Влияние скорости иона и времени взаимодействия

С применением двумерной реализации метода РВП (см. раздел 2.4.3) был изучен электронный обмен с наносистемами в динамическом случае на примере островковых пленок. Были рассмотрены различные геометрические модели островковой пленки, включая тонкий диск и шаровой кластер. Предполагалось, что ион Н<sup>-</sup> приближается к наносистеме по классической траектории вдоль нормали, проходящей через центр островковой пленки, с постоянной скоростью v, перпендикулярной поверхности. Было исследовано влияние скорости налетающей частицы на электронный обмен и проявление квантоворазмерного эффекта. Показано, что в динамическом случае, в зависимости от скорости налетающей частицы, наносистема может вести себя как массивный образец, тонкая пленка или квантовая структура с дискретизацией энергии по двум координатам.

С использованием двумерного метода РВП, были определены автокорреляционная функция A(t) и заселенность иона P(t) при его

приближении к островковой пленке как функция расстояния до поверхности *z* для различных скоростей соударения от 0,003 ат. ед. до 0,1 ат. ед. (рис. 3.50).



Рис. 3.50 Заселенность иона Н<sup>-</sup> для различных скоростей (см. легенду) его приближения к островковой пленке как функция расстояния до поверхности островковой пленки. Толщина пленки 15 ат. ед., ее радиус 50 ат. ед.

Следует заметить, что для случая малых скоростей использование приближения прямолинейной траектории нереалистично из-за появления ускорения, которое сообщается иону зарядом изображения [412]. Однако, задачей было определить, в какой степени динамические изменения могут влиять на квантово-размерные эффекты, обнаруженные в статическом случае, при этом приближение постоянной скорости столкновения существенно упрощает расчеты с сохранением требуемого порядка точности.

Из рис. 3.50 видно, что скорость налетающей частицы существенно влияет на характер электронного обмена. Так при больших скоростях налетающей частицы происходит экспоненциальный распад ионного состояния, а при малых заселенность иона испытывает осцилляции, т.е. кратковременный захват электрона движущимся водородом.

На рис. 3.51 результаты, полученные при помощи двумерного метода РВП для островковой пленки, сопоставляются с результатами интегрирования кинетического уравнения с использованием статической ширины, взятой для случая массивного образца<sup>1</sup>. Видно, что при больших скоростях налетающей частицы (0,1 ат. ед.) перезарядка может быть описана решением кинетического уравнения, со статической шириной уровня, рассчитанной для случая массивного образца. Т.е. взаимодействие иона с поверхностью происходит настолько быстро, что дискретность энергии электрона в островковой пленке не успевает проявиться и динамика электронного перехода совпадает для тонкой островковой пленки, бесконечной тонкой пленки и полубесконечного металла.



Рис. 3.51 Заселенность иона Н<sup>-</sup> при его приближении к поверхности. Сравнение результатов расчетов методом РВП для островковой пленки и результатов решения кинетического уравнения (КУ) для массивного образца. Толщина островковой пленки 15 ат. ед. а ее радиус 50 ат. ед., скорость налетающей частицы 0,1 ат. ед.

На рис. 3.52 представлена заселенность иона при малых скоростях соударения (0,0125 ат. ед.). Результаты, полученные при помощи метода РВП

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Алгоритм вычисления статической ширины уровня описан в разделе 2.6.4.

сопоставляются с результатами кинетического уравнения с использованием статической ширины уровня. В этих вычислениях была использована ширина уровня, имеющая разрыв в точке псевдопересечения, т.е. неадиабатически следующая вдоль ионного уровня (см. раздел 3.2.4.1). Если рассматривать медленное приближение иона к поверхности, то результаты решения кинетического уравнения не совпадают с результатами РВП даже для очень маленьких скоростей иона. Поэтому был сделан вывод, что в исследованных нами случаях система неадиабатически следует ионному уровню в области псевдопересечения. Как следствие, адиабатическое поведение такой системы весьма неправдоподобно.



Рис. 3.52 Заселенность иона Н<sup>-</sup> при его приближении к поверхности. Сравнение результатов расчетов методом РВП для островковой пленки и результатов кинетического уравнения (КУ) для островковой пленки, с использованием статической ширины. Толщина островковой пленки 15 ат. ед., ее радиус 50 ат. ед., скорость налетающей частицы 0,0125 ат. ед.

На рис. 3.53 сравнивается перезарядка на островковой пленке и на бесконечной тонкой пленке одинаковой толщины при "средних" скоростях соударения (0,025 ат. ед.). Обе зависимости вычислены с помощью метода РВП. Мы видим, что зависимости заселенности иона от расстояния до поверхности близки друг к другу для случая островковой пленки и для случая

бесконечной пленки, но обе отличаются от перезарядки с массивным образцом. Т.е. взаимодействие иона с поверхностью происходит достаточно медленно, для того чтобы проявилась дискретная структура бесконечной пленки и островковой пленки по нормальной координате. Но, в то же время, взаимодействие достаточно быстрое для проявления дискретности энергии по полярной координате, т.к. за время взаимодействия волновой пакет не успевает достигнуть радиальной границы островковой пленки.



Рис. 3.53 Заселенность иона Н<sup>-</sup> при его приближении к поверхности. Сравнение результатов расчетов методом РВП для островковой пленки и бесконечной тонкой пленки одинаковой толщины. Толщина пленки 15 ат. ед., радиус островковой пленки 50 ат. ед., скорость налетающей частицы 0,025 ат. ед.

Поведение динамической системы, образом, таким качественно отличается для различных диапазонов скоростей столкновения: характерные черты островковой пленки, обуславливающие проявление квантово-размерного эффекта, проявляются при малых скоростях столкновения; при средних скоростях столкновения островковая пленка ведет себя подобно бесконечной пленке такой же толщины; а при больших скоростях перезарядка на тонкой островковой пленке соответствует взаимодействию с поверхностью полубесконечного металла.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать оценку, что квантоворазмерные эффекты проявляются при характерных скоростях атомной частицы не выше 0,05 ат. ед. (или энергии ~60 эВ для ионов водорода и 2,5 кэВ для ионов аргона). Характерный порядок минимального времени взаимодействия составляет 500 ат. ед. (взаимодействием на расстояниях до поверхности свыше 15 ат. ед. пренебрегаем). Следует отметить, что оценка минимального времени взаимодействия и максимальной скорости иона сделана для островковой пленки радиусом 50 ат. ед., для других значений радиуса оценка может несколько измениться.

#### 3.2.5.2. Влияние размеров и энергетической структуры

При оценке максимальных размеров наносистемы для которой могут проявляться квантово-размерные эффекты следует учитывать, что максимумы эффективности электронного перехода наблюдаются для тех значений радиуса островковой пленки, при которых собственное значение энергии вдоль оси  $\rho$  равняется кинетической энергии распространения электрона параллельно поверхности (см. раздел 3.2.4.2, рис. 3.45 и рис. 3.46). За счет конечной ширины уровня атомной частицы кинетическая энергия движения электрона также имеет разброс, примерно равный ширине уровня. Для рассматриваемых систем и расстояний взаимодействия характерная ширина уровня составляет около 0,1 эВ (см. рис. 3.44 в разделе 3.2.4.1).

Для проявления квантово-размерного эффекта необходимо, чтобы ширина уровня не превышала разницы между соседними уровнями энергии по оси *ρ*. Из рис. 3.46 (раздел 3.2.4.2) видно, что расстояние между соседними уровнями энергии уменьшается с увеличением радиуса островковой пленки и достигает 0,1 эВ при критическом радиусе островковой пленки порядка 100 ат. ед. (рис. 3.47). Данная оценка хорошо согласуется с затуханием осцилляций эффективности электронного перехода на рис. 3.45. Отметим, что критический радиус практически не зависит от толщины островковой пленки и

времени взаимодействия атомной частицы с наносистемой, т.е. скорости ее движения.

Таким образом, для алюминиевой островковой пленки необходимым условием проявления квантово-размерных эффектов является радиальный размер не более 100 ат. ед. Для прочих материалов и другой геометрии наносистем оценка максимальных размеров может несколько отличаться. Например, для шарового кластера атомов максимальный радиус, при котором наблюдаются осцилляции эффективности электронного обмена составляет порядка 120 ат. ед. Но, для оценки максимального радиуса островковой пленки, при котором проявляются квантово-размерные эффекты корректнее выбрать наименьшее из двух значений.

#### 3.2.6. Сопоставление с экспериментальными данными

Рассмотренные в данном подразделе особенности электронного обмена с наносистемами, включая квантово-размерный эффект, были получены при рассмотрении модельной статической задачи, когда ион Н<sup>-</sup> неподвижно закреплен над поверхностью. Прямое экспериментальное наблюдение квантово-размерного эффекта в экспериментах по рассеянию ионов, вероятно, затруднительно, т.к. при отлете<sup>1</sup> от поверхности изменяется энергетическое положение иона. Как было показано в разделе 3.2.4.2, максимальная эффективность электронного обмена достигается при энергетическом резонансе, т.е. когда энергетическое положение иона совпадает с одним из дискретных уровней энергии наносистемы. В свою очередь энергетическое положение иона зависит от расстояния до поверхности, а значения дискретных уровней энергии наносистемы, энергетический резонанс с определенным уровнем энергии наносистемы, энергетический резонанс с определенным уровнем энергии наносистемы  $E_n$  не "исчезает", но проявляется при другом расстоянии ион-поверхность. Следовательно, при отлете от поверхности,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Напомним, что формирование конечного зарядового состояния происходит при отлете от поверхности.

электрон последовательно взаимодействует с различными дискретными уровнями энергии в наносистеме, поэтому их вклад усредняется. Следует также пояснить, что эффект увеличения вероятности нейтрализации положительных ионов щелочных металлов на нанокластерах (см. раздел 4.1), не связан с квантово-размерным эффектом, т.к.: 1) в них рассматриваются различные физические величины интегральная вероятность нейтрализации (мгновенная положительного иона И ширина уровня эффективность электронного обмена) отрицательного иона; 2) усиление нейтрализации объясняется ослаблением взаимодействия с зарядами изображения в случае положительного иона, а квантово-размерный эффект возникает из-за дискретной энергетической структуры наносистемы.

Однако, несмотря на вышеописанные обстоятельства, теоретические результаты, представленные в разделе 3.2, находят свое экспериментальное подтверждение [413]. При рассмотрении электронного обмена отрицательного иона с металлом, моделируется туннелирование электрона на поверхность через потенциальный барьер. Туннелирование электрона через потенциальный барьер также лежит в основе сканирующей электронной спектроскопии (СТС) и микроскопии (СТМ). Более того, в обоих случаях туннелирование электрона описывается схожими уравнениями (см. раздел 1.2.3.3 и обзор [12]). Далее результаты численного моделирования электронного обмена иона Н<sup>-</sup> с наносистемами сопоставляются с известными данными СТС и СТМ.

В СТМ-изображениях наблюдается дискретное пространственное распределение электронной плотности при сканировании вдоль поверхности нанокластера [315,414]. А квантование энергии электронов проявляется в виде дискретной зависимости дифференциальной проводимости от напряжения смещения [314].

На рис. 3.54 результаты расчетов электронной плотности собственных электронных состояний сравниваются с СТМ-изображениями для нанокластера серебра гексагональной формы. Внутренний диаметр составляет 10,4 нм,

размер и форма взяты из работы [315]. Из рисунка видно, что рассчитанные собственные состояния нанокластера достаточно хорошо соответствуют СТМ-изображениям.



Рис. 3.54 Некоторые собственные состояния (двумерные проекции) для нанокластера Ag гексагональной формы. Размер нанокластера и собственные состояния выбраны в соответствии с рис. 3 работы [315]. а) оригинальные СТМ изображения [315]; б) рассчитанные собственные состояния.

В режиме сканирующей туннельной спектроскопии зависимость дифференциальной проводимости OT напряжения смещения (разности потенциалов между иглой микроскопа и подложкой) соответствует плотности электронных состояний на поверхности нанокластера. Для металлических ~10 нм наблюдается дискретная нанокластеров диаметром плотность электронных состояний с характерным расстоянием между соседними состояниями 0,1-0,2 эВ (см. работы [314,315] и вкладку на рис. 3.55). Поясним, что максимум дифференциальной проводимости наблюдается для значений напряжения смещения, при которых потенциал иглы микроскопа соответствует энергии одного из собственных состояний нанокластера. В этом случае

возникает резонанс и туннелирование электронов происходит наиболее эффективно.



Рис. 3.55 Зависимость эффективности электронного перехода от величины смещения энергетического положения атомной частицы. Моделируемая система состоит из отрицательного иона водорода, расположенного на расстоянии 12 ат. ед. от поверхности цилиндрического нанокластера алюминия радиусом 50 ат. ед. и толщиной 15 ат. ед. На вкладке показана экспериментальная зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения [314].

Для сопоставления с данными сканирующей туннельной спектроскопии была выполнена серия модельных расчетов туннелирования электрона с отрицательного иона водорода на нанокластер Al. При фиксированных размерах нанокластера (толщина 15 ат. ед., радиус 50 ат. ед.) и расстоянии до поверхности 12 ат. ед. варьировалось энергетическое положение атомной частицы, что соответствует изменению напряжения смещения. В данной задаче эффективность туннелирования электрона характеризуется шириной уровня (см. раздел 1.2.1.2), а зависимость ширины уровня от энергетического положения иона характеризует плотность электронных состояний В нанокластере. В свою очередь, в экспериментах по сканирующей туннельной

спектроскопии плотность электронных состояний в нанокластере характеризуется дифференциальной проводимостью. Из рис. 3.55 видно, что зависимость ширины уровня от энергетического положения имеет дискретный характер. Максимумы ширины уровня наблюдаются при выполнении резонансных условий, т.е. когда энергетическое положение атомной частицы соответствует энергии одного из собственных состояний нанокластера. Расстояние между соседними состояниями составляет около 0,2 эВ, что качественно соответствует данным сканирующей туннельной спектроскопии (см. вкладку на рис. 3.55).

Следует обратить внимание, что с одной стороны даже для самых малых из изучаемых нанокластеров, дискретность электронной структуры не должна проявляться, если рассматривать все возможные собственные состояния внутри нанокластера. Например, для нанокластера в форме диска высотой 1 нм и диаметром 2,5 нм расчетная плотность собственных состояний вблизи уровня Ферми составляет около 50 состояний на 1 эВ. Т.е. средний интервал между соседними состояниями меньше, чем тепловое уширение kT = 0,026 эВ. Но, с другой стороны, экспериментальные спектры дифференциальной проводимости dI/dV показывают, что разница энергий между соседними состояниями состояниями составляет около 0,1-0,2 эВ.

Вероятное объяснение этих противоречивых сведений заключается в том, что только часть дискретных электронных состояний нанокластера участвует в резонансном электронном обмене и электронном туннелировании. Рис. 3.56 иллюстрирует модельные расчеты туннелирования электрона между ионом Н<sup>-</sup> и металлическим нанокластером гексагональной формы. Из рисунка видно, что с течением времени электрон последовательно занимает собственные состояния нанокластера: вначале в направлении нормали к поверхности, затем параллельно поверхности. Важно отметить, что рассчитанная методом РВП локализация электронной плотности в нанокластере хорошо коррелирует с данными СТМ (см. рис. 3.54). Как было указано в разделе 2.2, в

рассматриваемой модели не учитывается потеря энергии электроном при распространении в металле. Для рассматриваемого расстояния ионповерхность 12 ат. ед., изначальная энергия активного электрона выше уровня Ферми. Поскольку энергия электрона в рассматриваемой модели сохраняется, то он не "смешивается" с другими электронами металла, находящимися ниже уровня Ферми. В случае туннелирования и распространения одного электрона корректность такой модели может являться предметом дискуссии, но данная модель адекватно описывает результаты СТС/СТМ в которых измеряется туннельный ток множества электронов.



Рис. 3.56 Эволюция плотности активного электрона иона Нрасположенного над нанокластером серебра. На рисунке показана изоповерхность электронной плотности в последовательные моменты времени: слева – 300 ат. ед., справа – 600 ат. ед. нанокластер имеет гексагональную форму, его толщина 15 ат. ед., а внутренний радиус 50 ат. ед. (см. пунктирную линию). Ион находится на оси симметрии кластера, расстояние до поверхности 12 ат. ед. (место нахождение иона отмечено крестом).

Отметим, что трехмерные собственные состояния нанокластера могут быть аппроксимированы как произведение "одномерных" собственных состояний вдоль нормали к поверхности и "двумерных" собственных

состояний, в плоскости параллельной поверхности (см. раздел 3.2.2). Изначально электрон распространяется вдоль нормали к поверхности, отражается от дальней границы нанокластера и начинает движение преимущественно параллельно поверхности. Bo время этой стадии обмена электрон "выбирает" электронного определенное одномерное собственное состояние, которое зависит от толщины нанокластера и энергетического положения иона (см. левую часть рис. 3.56). Во время второй стадии волновой пакет электрона распространяется параллельно поверхности и, после отражения от радиальных границ нанокластера, электрон заселяет одно или несколько "двумерных" собственных состояний. Важно, что при этом электрон "сохраняет" одномерное собственное состояние, "выбранное" на первой стадии - количество гармоник по координате *z* в левой и правой частях рис. 3.56 совпадает. Более подробно данный процесс описан в разделе 3.2.3. В результате, только определенное подмножество собственных электронных состояний нанокластера принимает участие в электронном обмене. Например, для нанокластера толщиной 15 ат. ед. (0,8 нм) и радиусом 50 ат. ед. (2,6 нм), средний интервал между такими состояниями составляет около 0,2 эВ, что согласуется с экспериментальными данными.

Следует пояснить, что в ряде экспериментов по сканирующей туннельной спектроскопии, полученная дискретная зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения трактуется как плотность двумерного континуума поверхностных состояний [314]. Подобная интерпретация, вероятно, верна для металлических поверхностей, на которых возможно образование невырожденных поверхностных состояний, например, Au(111) или Cu(111). В то же время, для поверхностей со свободным движением электронов где отсутствуют невырожденные поверхностные состояния, например, Al(001) или Cu(110), вероятно работает вышеописанный механизм последовательного заполнения собственных состояний нанокластера в нормальном и параллельном поверхности направлениях. Важно, что проекция

трехмерных собственных состояний нанокластера на поверхность (см. выше) соответствует двумерным поверхностным состояниям, т.к. обе величины определяются только размерами поверхности нанокластера, но не его толщиной. Поэтому, вне зависимости от интерпретации, средний интервал между состояниями, участвующими в электронном обмене, составляет около 0,2 эВ.

Таким образом, в данном разделе было продемонстрировано, что основные закономерности СТС и СТМ с наносистемами, обусловленные их дискретной электронной структурой, могут быть адекватно описаны с помощью метода распространения волновых пакетов при рассмотрении резонансного туннелирования электрона с иона на наносистему. осуществимо Следовательно, основания что есть полагать, И экспериментальное наблюдение квантово-размерного эффекта, который можно классифицировать как теоретическое предсказание. Например, если с помощью CTC изучать наносистему, именно измерять дифференциальную a проводимость dI/dVИ постепенно наращивать островковую пленки/нанокластер, то ожидается, что для островковой алюминиевой пленки толщиной 15 ат. ед., максимумы дифференциальной проводимости dI/dV при напряжении смещения -1,2 В<sup>1</sup> будут возникать при значениях радиуса пленки равных 18, 37 и 60 ат. ед. (см. раздел 3.2.4.2).

#### 3.3. Скользящее рассеяние на тонких металлических пленках

Электронный обмен и формирование ионов Н<sup>-</sup> при скользящем рассеянии на тонких пленках Al, теоретически рассматривались в работах [415-421]. Для расчета вероятности формирования ионов Н<sup>-</sup> применялись теория возмущения и аппроксимация волновой функции электрона с помощью специальных функций. В данном разделе мы рассмотрим электронный обмен при скользящем рассеянии на тонких пленках с точки зрения распределения

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Относительно уровня вакуума.

электрона в *k*-пространстве. В предыдущих разделах данная техника была успешно применена для анализа электронного обмена с поверхностью металлов.



kρ

Рис. 3.57 Влияние толщины пленки Al (см. подзаголовки) на распределение активного электрона в двумерном *k*-пространстве. Ион Н<sup>-</sup> находится на расстоянии 8 ат. ед. от поверхности пленки.

На рис. 3.57 показано распределение электрона в *k*-пространстве при взаимодействии иона Н<sup>-</sup> с пленками Al различной толщины. Мы видим, что для пленки толщиной 150 ат. ед. (~30 монослоев), распределение электрона практически совпадает со случаем массивного образца (см. рис. 4.26), т.е.

электрон распределен по сфере и локализован вблизи нормали. Как было показано В разделе 4.4.1, подобное распределение приводит к колоколообразной зависимости вероятности формирования иона Нот величины параллельной скорости. При уменьшении толщины пленки до 50 ат. ед. (~11 монослоев), появляются максимумы электронной плотности по оси k<sub>z</sub>, а форма распределения крайних максимумов "размывается" (т.е. электрон распределяется не строго по сфере, но и в ее окрестностях). Этот эффект четко виден для пленки толщиной 15 ат. ед. (~3 монослоя): имеется шесть максимумов электронной плотности, форма которых в трехмерном набору пространстве соответствует не полой сфере, а заполненных шарообразных тел.

В силу свойства преобразования Фурье, количество максимумов распределения электрона В *k*-пространстве соответствует количеству максимумов волновой функции в реальном пространстве (см. 6 максимумов по оси z для пленки толщиной 15 ат. ед. на рис. 3.58)<sup>1</sup>. В отличие от случая макроскопического образца, в тонкой пленке максимумы распределения электрона в k-пространстве имеют различную энергию. Как упоминалось в разделе 4.4.1, положение электрона в k-пространстве (модуль вектора k) определяется как корень из разности энергетического положения иона и дна зоны проводимости. В случае макроскопического образца псевдопотенциал (практически) постоянен внутри металла, поэтому электрон локализуется на поверхности сферы Ферми. В случае тонкой пленки, псевдопотенциал зависит от расстояния до поверхности (рис. 3.19), поэтому различные максимумы в распределении электрона соответствуют различным кинетическим энергиям. Можно провести параллель с задачей о движении частицы в потенциальной яме: кинетическая энергия частицы максимальна в центре и обращается в ноль на границах ямы.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В печатном варианте диссертации максимум в районе  $k_z$ =0,75 ат. ед. на рис. 3.57 виден слабо.



Рис. 3.58 Плотность распределения волновой функции активного электрона иона Н<sup>-</sup> находящегося на расстоянии 8 ат. ед. от поверхности пленки Al толщиной 15 ат. ед.

В силу квантования движения электрона в тонкой пленке вдоль нормали к поверхности, электроны будут распределены не внутри сферы Ферми, а по нескольким дискам Ферми (см. рис. 3.59); каждый диск соответствует определенному дискретному уровню энергии.



Рис. 3.59 Набор дисков Ферми для тонкой пленки.

Поэтому при расчете весовых коэффициентов подхвата и потери электрона, следует рассматривать пересечение дисков Ферми с "кольцеобразными" максимумами распределения активного электрона (рис. 3.57 для толщины пленки 15 ат. ед.). Из геометрических соображений, их функция пересечения будет максимальной при нулевой параллельной скорости (см. рис. 4.20). На рис. 3.60 представлены результаты модельного расчета фракции выхода ионов H<sup>-</sup> при рассеянии на пленке Al толщиной 15 ат. ед. от величины параллельной скорости. В расчете учитывалось пересечение одного диска Ферми с одним "шарообразным" распределением активного электрона. Точный расчет с учетом нескольких дисков Ферми и полного распределения активного электрона не является актуальным по причине отсутствия экспериментальных данных.



Рис. 3.60 Модельный расчет зависимости фракции выхода ионов Н<sup>-</sup> при рассеянии на пленке Al толщиной 15 ат. ед. от величины параллельной скорости.

Как видно из рис. 3.60, фракция выхода ионов Н<sup>-</sup> является монотонно убывающей функцией параллельной скорости. Этот результат качественно отличается от теоретических данных, приведенных в работах [415,416], где рассматриваемая зависимость имеет колоколообразную форму. Существенным аргументом в пользу результатов диссертационного исследования является то, что техника анализа распределения электрона в k-пространстве успешно зарекомендовала себя при моделировании экспериментов по электронному обмену с металлами. Однако, окончательный вывод о правомерности того или иного подхода корректно делать после появления экспериментальных результатов по электронному обмену при скользящем рассеянии на тонких пленках.

# 4. Моделирование экспериментов по электронному обмену при рассеянии ионов

В четвертой главе рассмотрено применение трехмерного неадиабатического подхода к моделированию экспериментов по зарядовому обмену. Интересной экспериментальной закономерностью является существенное увеличение вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов при рассеянии на нанокластерах Au с уменьшением размеров кластера до 1 нм. Проведенный анализ показывает, что ранее предложенные модели не могут количественно объяснить данный эффект. Напомним физическую модель - нейтрализация ионов щелочных металлов осуществляется резонансно на расстояниях  $z > z_f$ . Из-за ослабления взаимодействия с зарядами изображения, энергетическое положение иона  $E_a(z)$  рядом с нанокластером смещается вниз по шкале энергий, по сравнению со случаем сплошной плоской металлической поверхности. Это приводит к уменьшению расстояния z<sub>f</sub> и существенному увеличению вероятности нейтрализации. Таким образом усовершенствованная физическая модель количественно объясняет важный класс экспериментальных закономерностей.

Также следует отметить объяснение немонотонной энергетической зависимости вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на поверхностях с большой работой выхода. В случае рассеяния Li<sup>+</sup> на поверхности Ag, монотонно убывающая вероятность нейтрализации логично объясняется тем, что при больших энергиях вероятность нейтрализации меньше в силу меньшего времени взаимодействия. Но, для Си и Аи энергетическая зависимость вероятности нейтрализации имеет немонотонный характер, что ранее не было объяснено при адиабатическом рассмотрении задачи. Усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния объясняет немонотонную энергетическую зависимость за счет конкуренции двух факторов: 1) с одной стороны, с ростом энергии иона взаимодействия, что сокращается время уменьшает вероятность

нейтрализации; 2) с другой стороны, с ростом энергии иона понижается его энергетическое положение, вследствие чего уменьшается *z*<sub>f</sub> и увеличивается вероятность нейтрализации. Также было показано, что трехмерный подход позволяет "улавливать" тонкие неадиабатические эффекты, например, различия в вероятности выхода ионов H<sup>-</sup> при рассеянии поверхностях Ag(110) и Ag(111).

Благодаря учету реального распределения электронной плотности в *k*-пространстве впервые было трехмерном получено количественное совпадение с рядом экспериментов по электронному обмену при скользящем рассеянии. Показано, что для поверхностей с ограниченным движением электрона, например, Cu(111), распределение электрона в пространстве волновых векторов имеет не сферическую, а кольцеобразную форму, что увеличивает вероятность электронного перехода. Также была учтена анизотропия распространения электрона на поверхности. Из-за анизотропии распределение активного электрона в k-пространстве имеет вид эллипсоида, а не сферы. Поэтому, функция пересечения эллипсоида и сферы от величины параллельной скорости будет зависеть и от азимутального направления движения атомной частицы. Благодаря учету анизотропии распространения электрона, впервые было дано количественное объяснение экспериментальных данных по зависимости вероятности формирования ионов H<sup>-</sup> от азимутального угла при скользящем рассеянии на поверхности Cu(110). Подчеркнем, что объяснение "азимутальной зависимости" стало возможным только благодаря трехмерному рассмотрению задачи и учету атомной/электронной структуры поверхности.

Трехмерный неадиабатический подход был применен к 18 экспериментам, отражающим разнообразные аспекты электронного обмена, такие как: 1) разные типы ионов (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>); 2) различные материалы мишени (Ag, Al, Au, Cu) и типы поверхности (со свободным и ограниченным движением электрона); 3) возможные направления электронного перехода (потеря и подхват электрона); 4) зависимость вероятности перезарядки от энергии и угла

вылета атомной частицы. Известно, что адиабатическое приближение, которое ранее использовалось для моделирования экспериментов, плохо подходит для поверхностей с ограниченным движением электрона – в этом случае результаты расчетов с помощью адиабатических методик дают кратную погрешность значение 119%). Ключевым (оценочное преимуществом трехмерного неадиабатического подхода является отказ от адиабатического приближения, что в совокупности с учетом атомной структуры и усовершенствованной физической моделью, позволяет количественно описывать экспериментальные данные - погрешность составляет менее 10%. Это сопоставимо с экспериментальной погрешностью и в несколько раз улучшает точность расчетно-теоретического описания экспериментов по сравнению с ранее применяемыми адиабатическими подходами. Материалы данной главы написаны на основе публикаций диссертанта [C21,C25-C29,C33].

## 4.1. Особенности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах

В данном разделе рассматривается нейтрализация ионов щелочных металлов при рассеянии на нанокластерах золота. Экспериментальные исследования показали существенное (на порядок) увеличение вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов при рассеянии на нанокластерах золота по сравнению со случаем массивного образца. В разделе 1.3.4.2 представлен анализ ранее предложенных объяснений данного эффекта и показано, что они не могут количественно объяснить столь существенное увеличение вероятности нейтрализации. При рассмотрении нейтрализации положительных ионов на металлических поверхностях, следует учитывать различие в индуцированных зарядах (зарядах изображения) в случае плоской металлической поверхности и в случае неоднородной (неплоской) поверхности. Как будет показано далее, понижение энергетического положения иона вследствие различий взаимодействия с зарядом изображения для плоской
поверхности и нанокластера оказывает существенное влияние на вероятность нейтрализации положительных ионов [422].

В большинстве экспериментов, упомянутых в разделе 1.3.4.2, ионы щелочных металлов рассеиваются на нанокластерах золота, расположенных на диэлектрической подложке (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Согласно экспериментальным данным, нанокластеры золота имеют гексагональную форму. Для каждого иона корректно учитывать электростатическое взаимодействие только с одним нанокластером. Это обусловлено тем, что: 1) исследуются нанокластеры с десятки атомных единиц; 2) резонансный характерным радиусом в электронный обмен происходит только с металлическими нанокластерами, а характерные расстояния электронного туннелирования составляют порядка 5-15 ат. ед.; 3) при малых плотностях покрытия поверхности атомами Аи, расстояние между соседними нанокластерами существенно превышает их радиус. Поэтому для оценки изменения энергетического положения мы будем рассматривать взаимодействие иона с одним нанокластером, а в качестве геометрической модели нанокластера используем шар. Отметим, что в этом случае возможно аналитическое решение электростатической задачи взаимодействия иона с зарядами изображения иона и активного электрона (см. раздел 2.2.2).

Важно, что в случае нанокластеров с радиусом порядка десятков атомных единиц, энергетическое положение иона при приближении к поверхности изменяется существенно меньше, чем в случае плоской поверхности (см. таблицу 9 и рис. 4.1). Например, для R = 10 ат. ед. относительное изменение энергетического положения достигает 1,5 эВ, что может объяснить существенное увеличение вероятности нейтрализации. Также следует отметить, что для нанокластеров малого радиуса (R = 10 ат. ед.) направление изменения энергетического положения зависит от расстояния до поверхности, т.е. оно может быть отрицательным.



Рис. 4.1 Изменение энергетического положения иона за счет взаимодействия с зарядами изображения рядом с плоской металлической поверхностью и нанокластерами различного радиуса.

Таблица 9. Изменение энергетического положения иона Na рядом с нанокластером Au, по сравнению со случаем плоской металлической поверхности.

Радиус	z = 5 ат. ед.	z = 10 ат. ед.	z = 15 ат. ед.
нанокластера			
10 ат. ед.	1,43 эВ	0,89 эВ	0,63 эВ
30 ат. ед.	0,74 эВ	0,60 эВ	0,49 эВ
50 ат. ед.	0,49 эВ	0,43 эВ	0,38 эВ

В некоторых экспериментах нанокластеры золота напыляются на проводящую подложку, например, графит [176]. В этом случае необходимо рассматривать как металлический кластер, так и плоскую поверхность. Электростатическая задача при этом существенно усложняется, но допускает аналитическое решение для модели, состоящей из проводящей полусферы, находящейся на проводящей плоскости (см. раздел 2.2.2). Изменение энергетического положения иона относительно случая плоской поверхности может достигать 0,5 эВ. Это существенно меньше, чем для изолированного металлического кластера, но по-прежнему достаточно, чтобы влиять на процесс резонансного электронного туннелирования. 4.1.1. Оценка увеличения вероятности нейтрализации ионов на нанокластерах вследствие изменения энергетического положения иона

Известно, что вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов вблизи металлических поверхностей сильно зависит от энергетического положения иона относительно уровня Ферми металла (см. раздел 1.2.1.3.5). Весьма наглядный пример влияния работы выхода (положения уровня Ферми) на резонансный электронный переход представлен в работах [194,239]. Было показано, что вследствие изменения работы выхода металла при увеличении покрытия поверхности адсорбатом Cs, вероятность нейтрализации меняется на порядок величины.

Для оценки вероятности нейтрализации на нанокластере золота мы [8]. аналогичный используем подход, примененному В работе Экспериментальные значения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов в зависимости от работы выхода поверхности берутся из работы [239]. Выше было энергетическое вблизи показано, ЧТО положение иона металлического нанокластера смещается вниз по сравнению со случаем плоской металлической поверхности. Величина смещения рассчитывается с выражений (2.2) и (2.7). Далее ΜЫ помощью заменяем понижение энергетического положения эквивалентным повышением уровня Ферми металла (уменьшением работы выхода) и используем экспериментальные данные для плоских металлических поверхностей из работы [239] для оценки вероятности нейтрализации.

Таблица 10. Оценка вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов, основанная на экспериментальных данных по зависимости вероятности нейтрализации от работы выхода поверхности [239].

<i>R</i> , ат. ед.	$\Delta E, \Im B$	<b>P</b> <sup>+</sup> (Li)	<b>P</b> <sup>+</sup> ( <b>K</b> )	$P^{+}$ (Na)	$P^{\theta}$ (Na)
10	0,89	0,33	0,62	0,47	0,53
30	0,60	0,60	0,84	0,72	0,28
50	0,43	0,80	0,90	0,85	0,15

В таблице 10 приведены результаты оценки вероятности нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> (именно эти ионы использовались в работе [8]) для трех различных значений радиуса нанокластера; изменение энергетического положения рассчитывалось для z = 10 ат. ед. Следует отметить, что в работе [239] представлены данные только для ионов Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>. Поэтому, для оценки вероятности нейтрализации Na<sup>+</sup> мы усредняем данные для Li<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>.

Сравнивая результаты из таблицы 10 с экспериментальными данными на рис. 1.62 и рис. 4.3, мы видим, что представленная оценка достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные.

## 4.1.2. Расчет вероятности нейтрализации с учетом изменения энергетического положения иона

Для расчета вероятности нейтрализации в данном разделе используется физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы, описанная в разделе 2.1. Для описания кластера использовался периодический псевдопотенциал [75] для Au(111), т.к. согласно данным СТМ именно эта ориентации поверхности доминирует для нанокластеров золота.

Рис. 4.2 иллюстрирует расчет вероятности нейтрализации ДЛЯ нанокластеров радиусом 10 и 30 ат. ед. Мы видим, что для кластера радиусом 10 ат. ед. энергетическое положение иона пересекается с уровнем Ферми на расстоянии  $z_f = 5,8$  ат. ед., а для кластера радиусом 30 ат. ед.  $z_f = 9,0$  ат. ед. Следовательно, нейтрализация положительных ионов на кластерах малых размеров начинается на меньших расстояниях и происходит более эффективно. Также на рис. 4.2 показаны результаты расчета заселенности основного состояния Na<sup>0</sup> при отлете от поверхности нанокластеров. Расчет электронного обмена начинается с расстояния *z*<sub>f</sub>, в начальный момент времени электрон находится в 3s состоянии атома Na. Видно, что на малых расстояниях ионповерхность наблюдаются сильные осцилляции заселенности, а конечное зарядовое состояние формируется на расстояниях, превышающих 10 ат. ед.

Отметим, что осцилляции заселенности атомного уровня хорошо известны для поверхностей с ограниченным движением электрона (см. раздел 1.3.2).

Согласно базовой физической модели нейтрализации ионов щелочных металлов (раздел 2.1), вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> оценивается как (1-*P*), где *P* это конечная заселенность Na<sup>0</sup> при отлете от поверхности. Для кластера радиусом 10 ат. ед. конечная заселенность Na<sup>0</sup> составляет порядка 0,45, т.е. вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> оценивается в 0,55. Для кластера радиусом 30 ат. ед. вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> оценивается до 0,20 за счет того, что электронный обмен начинается на существенно большем расстоянии.



Рис. 4.2 Энергетическое положение 3s уровня Na (левая шкала) и заселенность атома Na<sup>0</sup> (правая шкала) как функция расстояния ионнанокластер для различных значений радиуса кластера. Сплошной черной прямой обозначен уровень Ферми для поверхности Au(111). Кинетическая энергия атома при расчете заселенности Na<sup>0</sup> составляет 2 кэB, угол отлета 30<sup>0</sup> относительно нормали к поверхности.

На рис. 4.3 показана вероятность нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> с энергий 2 кэВ как функция радиуса нанокластера. Экспериментальные данные взяты из работы [8]. Мы видим, что результаты расчетов, представленные на рис. 4.3, количественно описывают экспериментальные данные. Теоретическая оценка согласно модели, описанной в разделе 4.1.1, также воспроизводит увеличение вероятности нейтрализации при уменьшении радиуса нанокластера. Это является сильным аргументом в пользу учета особенностей взаимодействия с зарядами изображения в случае неидеальных<sup>1</sup> металлических поверхностей.



Рис. 4.3 Вероятность нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> как функция радиуса нанокластера. Первичная энергия пучка 2 кэВ, угол рассеяния 150<sup>0</sup>. Экспериментальные данные взяты из работы [8]; результаты оценки из раздела 4.1.1.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Под идеальной мы подразумеваем сплошную плоскую поверхность.

Следует отметить, что результаты расчетов из оригинальной работы также весьма близки к экспериментальным данным [8]. В обеих работах, численный алгоритм основывается на относительном сдвиге уровня Ферми и энергетического положения иона при уменьшении размера нанокластера. Однако, в работе [8] (автор Jory Yarmoff) предполагается уменьшение работы Ферми) за выхода (повышение уровня счет отрицательной зарядки нанокластера. Как было показано в разделе 1.3.4.2, данное объяснение не является уместным в случае проводящих подложек, для которых эффект также наблюдается [18]. Кроме того, в более поздней работе Jory Yarmoff предлагается совершенно другое объяснение увеличения вероятности нейтрализации, основанное уже на положительной зарядке нанокластера [176]. В то время как преимуществом нашего подхода является объяснение относительного изменения энергетического положения иона за счет фундаментального фактора взаимодействия с зарядами изображения, что является актуальным и для случая проводящих подложек.

Следует отметить, что результаты расчета количественно воспроизводят экспериментальные данные для нанокластеров радиусом свыше 30 ат. ед. В то же время, относительная ошибка для нанокластера радиусом 10 ат. ед. составляет около 50%. Вероятными причинами такого расхождения являются: 1) большая экспериментальная погрешность для малых нанокластеров (относительная погрешность измерений до 20%, [8]); приближенная модель изолированных сферических кластеров.

Если не использовать предположение изолированных нанокластеров (случай проводящей подложки), то аналитическое решение уравнения Пуассона возможно для системы, состоящей из иона напротив металлической полусферы, расположенной на проводящей подложке. Для такой модели энергетическое положение иона вблизи металлического нанокластера (полусферы) также смещается вниз по сравнению со случаем плоской поверхности. Это происходит из-за ослабления взаимодействия с зарядом

изображения, возникающем в силу выпуклого рельефа поверхности. Напомним, что в методе РМИ, сигналы ионов/атомов, рассеянных от нанокластера Au и подложки, могут быть разделены. Поэтому, когда ион рассеивается на нанокластере Au, то его энергетическое положение в основном зависит от взаимодействия с нанокластером, но не подложкой.



Рис. 4.4 Вероятность нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> с энергией 2 кэВ как функция степени покрытия<sup>1</sup> золотом подложки из графита. Экспериментальные данные и условия взяты из работ [176,322].

На рис. 4.4 сравниваются результаты расчета и экспериментальные данные по нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> в случае проводящей подложки (нанокластеры золота на графите) [176,322]. Видно, что наша модель, основывающаяся смещении энергетического положения иона за счет изображения, по-прежнему, взаимодействия с зарядом воспроизводит экспериментальную закономерность. Отметим, что для лучшего соответствия экспериментальным данным, в этих расчетах мы использовали уровень Ферми -4,95 эВ. Важным поверхности, равный моментом для интерпретации

<sup>1</sup> Эффективное количество монослоев.

экспериментальных данных является преобразование степени покрытия атомами золота к среднему радиуса нанокластера золота. В наших расчетах мы используем соответствие между степенью покрытия и радиусом кластера, приведенное в работе [8].

В реальных экспериментах исследуемая поверхность считается состоящей из электрически связанных островков, находящихся на "в целом диэлектрической" подложке [18]. В разделе 2.2.2 была описана процедура оценки изменения энергетического положения иона для таких поверхностей. На рис. 4.5 показана вероятность нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> от степени покрытия поверхности островками Аu. Видно, что представленный модельный расчет количественно воспроизводит существенное увеличение вероятности нейтрализации для малых степеней покрытия, которые соответствуют малым размерам нанокластеров. Следует отметить, что используемый параметр "Степень покрытия" означает долю поверхности, покрытую островками Au, a не количество нанесенных монослоев. Поэтому прямое сравнение данного расчета с экспериментальными данными не производится.



Рис. 4.5 Расчетная вероятность нейтрализации ионов Na<sup>+</sup> 2 кэВ как функция степени покрытия пленкой Au (см. описание в тексте) диэлектрической подложки.

Таким образом, в данном разделе мы показали, что механизм понижения энергетического положения иона за счет уменьшения взаимодействия с зарядом изображения объясняет существенное увеличение вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах. Следует отметить, что при расчете изменения энергетического положения иона вероятности его нейтрализации использовались идеализированные модели нанокластеров которые не полностью соответствуют реальной картине. Поэтому, возможно, что свой вклад в увеличение вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических нанокластерах вносят и другие факторы, описанные в разделе 1.3.4.2, например уменьшение работы выхода в нанокластере. Но, несмотря на это обстоятельство, предложенный диссертантом механизм увеличения вероятности нейтрализации ионов в нанокластерах является ключевым, т.к. количественно описывает эффект и основывается на фундаментальном факторе взаимодействия с зарядами изображения, который не может быть исключен из рассмотрения данной проблемы.

## 4.2. Влияние энергии ионов на электронный обмен

Следующая группа моделируемых экспериментов была сделана группой В.А. Есаулова [13,17]. Фракция рассеянных нейтральных атомов Li<sup>0</sup> измерялась как функция энергии первичного пучка Li<sup>+</sup>.

На рис. 4.6 сравниваются результаты расчетов электронного обмена Li с поверхностью Ag(100) и экспериментальные данные [17]. В оригинальной статье также приведены результаты расчетов с помощью двумерного метода волновых пакетов, которые демонстрируют количественное совпадение с экспериментом. Основная проблема при моделировании нейтрализации Li<sup>+</sup> заключается в том, что ни двумерная реализация метода распространения волновых пакетов, ни трехмерная методика моделирования электронного обмена не предназначены для прямого моделирования подхвата электрона, т.к. данный процесс не описывается одноэлектронным уравнением Шредингера.



Рис. 4.6 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [17]. На рисунке показана фракция выхода Li<sup>0</sup> как функция энергии первичного пучка. Угол падения первичного пучка Li<sup>+</sup> составляет 45<sup>0</sup> к поверхности. Спектр рассеянных атомов Li (Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>) измеряется вдоль нормали к поверхности.

В оригинальной работе используется так называемое приближение обращения времени (time reversal symmetry), т.е. предполагается, что "количество электрона", подхваченное ионом Li<sup>+</sup> при отлете от поверхности равно "количеству электрона", потерянному атомом Li при подлете к поверхности по обратной траектории. В разделе 2.6.2 показано, что ни приближение обращения времени, адиабатическое приближение ΗИ (кинетическое уравнение) не учитывают влияние скорости иона, поскольку в них скорости потери/подхвата электрона не зависят от скорости движения иона. Поэтому, для учета влияние скорости иона, было апробировано простое предположение, что эффективность подхвата электрона ионом Li<sup>+</sup> и эффективность потери электрона атомом Li<sup>0</sup> примерно совпадают. Таким образом, "количество электрона", подхваченное ионом Li<sup>+</sup> при отлете от поверхности оценивается как "количество электрона", потерянное атомом Li<sup>0</sup> при движении по идентичной траектории:

$$\Delta Q = \Delta P = 1 - P^{0}(Li^{0}) = P^{0}(Li^{+})$$
(4.1)



Рис. 4.7 Иллюстрация расчета вероятности электронного перехода (детали в тексте).

Рис. 4.7 иллюстрирует расчет нейтрализации ионов Li<sup>+</sup> с помощью выражения (4.1). В расчетах полагаем, что атомы Li вблизи поверхности однократно ионизированы ( $P^0=1$ ), т.к. вблизи поверхности энергетическое положение Li<sup>0</sup> выше уровня Ферми Ag (см. рис. 4.8 и раздел 1.2.1.3.5).

Таким образом, представленная физическая модель дает количественное совпадение с экспериментом (рис. 4.6) без использования параметров аппроксимации. Качественное объяснение энергетической зависимости фракции выхода Li<sup>0</sup> достаточно простое: при малых энергиях время взаимодействия велико и ион Li<sup>+</sup> успевает полностью нейтрализоваться; при больших энергиях время взаимодействия меньше, поэтому происходит только частичная нейтрализация.



Рис. 4.8 Зависимость энергетического положения Li<sup>0</sup> от расстояния до поверхности Ag(100).

Более интересные экспериментальные данные [13] представлены на рис. 4.9: в отличие от поверхностей Ag(100) и Ag(111), фракция выхода Li<sup>0</sup> при электронном обмене с поверхностями Cu(111) и Au(111) немонотонным образом зависит от энергии пучка. В оригинальной работе были представлены результаты расчетов только для поверхности Ag со свободным движением электрона, а вопрос немонотонной энергетической зависимости фракции выхода Li<sup>0</sup> оставлен открытым.



Рис. 4.9 Копия рисунка из оригинальной статьи [13]. На рисунке показана фракция выхода Li<sup>0</sup> как функция энергии рассеянных ионов для различных поверхностей. Угол падения первичного пучка Li<sup>+</sup> составляет 45<sup>0</sup> к поверхности. Спектр рассеянных атомов Li (Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>) измерялся вдоль нормали к поверхности. Сплошные линии – результаты расчетов из оригинальной статьи.

Отметим, что усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния количественно описывает экспериментальные данные (см. рис. 4.10), включая немонотонный характер энергетической зависимости фракции выхода Li<sup>0</sup>.



Рис. 4.10 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [13]. На рисунке показана фракция выхода Li<sup>0</sup> как функция энергии рассеянных ионов для различных поверхностей (см. легенду). Угол падения первичного пучка Li<sup>+</sup> составляет 45<sup>0</sup> к поверхности. Спектр рассеянных атомов Li (Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>) измеряется вдоль нормали к поверхности.

Изменение характера энергетической зависимости с монотонного на немонотонный объясняется разницей в энергиях Ферми для рассматриваемых поверхностей и различием в зависимости  $\zeta_f$  от скорости атомной частицы. Известно, что энергетическое положение Li<sup>+</sup> приблизительно зависит от расстояния до поверхности металла как  $E_a(z) \approx E_a(\infty) + 1/4z$ . График этой зависимости показан на рис. 4.8 и полностью соответствует данным, приведенным в других работах [17]. В статическом случае для поверхности Ag ( $E_f = -4,5$  эВ)  $z_f$  составляет около 7 ат. ед. В случае поверхностей Cu(111) и Au(111) расстояние пересечения с уровнем Ферми составляет порядка 8-10 ат. ед., т.к. уровень Ферми для этих металлов находится ниже (-4,94 эВ и -5,1 эВ, соответственно). Для движущейся атомной частицы надо учитывать поправку к энергетическому положению (см. формулу (2.12) в разделе 2.2.3). Это ведет к зависимости z<sub>f</sub> от скорости атомной частицы. Заметим, что в трехмерном *k*-пространстве распределение активного электрона вблизи поверхности металла имеет форму кольца (рис. 2.5). Поэтому вышеприведенная формула верна, если скорость атомной частицы направлена вдоль нормали к поверхности, а в более общем случае будет происходить не только смещение, но и "размытие" энергетического положения. Абсолютная величина смещения энергетического положения для экспериментального диапазона энергий пучка составляет 0,05-0,2 эВ и почти не зависит от материала мишени. Но, вблизи точки пересечения  $\mathcal{I}_t$ , зависимость E(z) меняется более быстро для поверхностей Ag(100)/Ag(111), чем для поверхностей Cu(111) и Au(111) (см. рис. 4.11 и рис. 4.12). Следовательно, чтобы компенсировать одно и то же смещение энергетического положения в случае поверхностей Ag(100)/Ag(111) требуется меньшее изменение *z*<sub>f</sub>. В представленных расчетах диапазон изменения *z<sub>f</sub>* составил 5,8 – 6,2 ат. ед. для Ag(100); 6,5 – 7,0 ат. ед. для Ag(111); 7,7-8,4 ат. ед. для Си(111) и 7,8 – 9,1 ат. ед. для Аи(111).



Рис. 4.11 Иллюстрация расчета расстояния пересечения с уровнем Ферми для рассеяния Li на поверхности Ag(111).



Рис. 4.12 Иллюстрация расчета расстояния пересечения с уровнем Ферми для рассеяния Li на поверхности Cu(111).

B соответствии с объяснение вышеизложенным. качественное немонотонной энергетической зависимости фракции выхода Li<sup>0</sup> заключается в балансе между влиянием времени взаимодействия (уменьшается при увеличении энергии) и усредненной эффективности электронного обмена (увеличивается при увеличении энергии в силу уменьшения *z<sub>f</sub>*). Для малых энергий Li изменения z<sub>f</sub> невелики и вероятность нейтрализации Li<sup>+</sup> определяется временем взаимодействия. Для больших энергий Li значение z<sub>f</sub> существенно уменьшается (на величину до 1 ат. ед.), что ведет к увеличению эффективности электронного перехода И увеличению вероятности нейтрализации Li<sup>+</sup>. Примечательно, что в силу цилиндрической симметрии  $Li^0$ регистрируются (атомы задачи вдоль нормали к поверхности), вышеописанные расчеты могут быть воспроизведены с помощью двумерной реализации метода распространения волновых пакетов (см. [17] или раздел 2.4.3).

Также усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния была проверена на задаче нейтрализации ионов Na<sup>+</sup>. На рис. 4.13-4.14 показана энергетическая зависимость вероятности нейтрализации Na<sup>+</sup> при рассеянии на различных поверхностях [238]. Можно

заметить, что представленная модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные в диапазоне до 2 кэВ, но при более высоких энергиях различия становятся существенными. Точность представленных расчетов может быть повышена путем учета конкурирующих процессов потери и подхвата электрона. Также следует отметить, плохое совпадение с экспериментом для поверхности Cu(110). Такое сильное различие (до 50%), вряд ли может быть объяснено уширением уровня атомной частицы при больших параллельных скоростях, вследствие чего требуется учитывать конкурентные процессы потери и подхвата электронов. Возможная причина состоит в том, что Cu(110) является поверхностью со свободным движением электрона, а для поверхностей Cu(111) и Au(111) движение электрона вдоль нормали к поверхности ограничено (см. раздел 1.3.2 и статью [12]).



Рис. 4.13 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [238]. На рисунке показана фракция выхода  $Na^0$  в зависимости от энергии первичного пучка при рассеянии на поверхности Au(111). Угол падения пучка 67,5<sup>0</sup> от поверхности, угол вылета ионов 67,5<sup>0</sup> от поверхности.

Несмотря на вышеописанные погрешности, для энергий ионов до 2 кэВ, представленная усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы дает количественное совпадение с экспериментальными данными для различных поверхностей и

типов ионов. Причем модель наглядно объясняет такие тонкие эффекты, как немонотонная зависимость вероятности нейтрализации от энергии вылета иона. Насколько известно соискателю, теоретического объяснения данного эффекта ранее дано не было (см. раздел 1.3.3.2). Ключевым преимуществом усовершенствованной физической модели формирования конечного зарядового состояния атомной частицы, представленной в диссертационном исследовании, является точный учет кинематического фактора (смещения распределения электрона в k-пространстве в зависимости от скорости движения атомной частицы), что приводит к зависимости точки пересечения  $z_f$  от энергии атомной частицы.



Рис. 4.14 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [238]. На рисунке показана фракция выхода Na<sup>0</sup> в зависимости от энергии первичного пучка при рассеянии на различных поверхностях (см. легенду). Угол падения пучка 25<sup>0</sup> от поверхности, угол вылета ионов 28<sup>0</sup> от поверхности.

Необходимо отметить, что результаты моделирования подобных задач с помощью модели Андерсона-Ньюнса существенно отличаются от экспериментальных данных (см. рис. 1.56 в разделе 1.3.3.2 и работу [238]). аналогичной задачи нейтрализации Li<sup>+</sup> Например, моделирование на поверхности Cu(001) с помощью модели Андерсона-Ньюнса не воспроизводит высокую вероятность нейтрализации при малых энергиях пучка (см. рис. 1.57 в разделе 1.3.3.2 и работу [294]). Результаты моделирования аналогичных задач с помощью кинетического уравнения также существенно отличаются от экспериментальных данных [394].



## 4.3. Влияние угла вылета ионов на электронный обмен

Рис. 4.15 Копия рисунка из оригинальной статьи [10]. На рисунке показана фракция выхода Н<sup>-</sup> как функция угла выхода (от поверхности). Энергия первичного пучка H<sup>+</sup> составляет 1 кэВ. Сплошная линия – результаты расчетов из оригинальной статьи.

В данном разделе усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы применяется для моделирования экспериментов по зависимости электронного обмена от угла вылета атомной частицы. Следует отметить, что в силу трехмерной геометрии данной задачи, она не может быть промоделирована напрямую с помощью одно- и двумерных численных методик.



Рис. 4.16 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [10]. На рисунке показана фракция выхода Н<sup>-</sup> как функция угла выхода (от поверхности). Энергия первичного пучка H<sup>+</sup> составляет 1 кэВ.

В первой группе экспериментов [10] производится сравнение угловой зависимости фракции выхода ионов H<sup>-</sup> при рассеянии на поверхностях Ag(111) и Ag(110). В оригинальной статье расчеты сделаны только для поверхности со свободным движением электронов Ag(110) [рис. 4.15], поскольку используемая методика (кинетическое уравнение с использованием данных одномерного метода complex angular mode) не предназначена для моделирования электронного обмена с поверхностью металлов, где движение электрона ограничено. На рис. 4.16 показаны результаты трехмерных расчетов для обеих поверхностей. Общей закономерностью является увеличение фракции выхода Н<sup>-</sup> с увеличением угла (от поверхности). Полученная закономерность является логичной: при увеличении угла выхода уменьшается время взаимодействия и, следовательно, уменьшается вероятность электронного перехода (процент электронной плотности, перешедшей с атомной частицы на поверхность).

Более интересной особенностью представленных экспериментов является пересечение кривых для Ag(110) и Ag(111) вблизи угла 15<sup>0</sup>. Для больших углов (меньшее время взаимодействия) меньшая фракция выхода Н<sup>-</sup> для поверхности Ag(111) обусловлена тем, что распад состояния H<sup>-</sup> начинается на меньших расстояниях, т.к. для данной поверхности уровень Ферми расположен ниже. Следовательно, вероятность электронного перехода будет больше. Но для меньших углов (большее время взаимодействия) становятся значимыми неадиабатические эффекты электронного обмена с поверхностью Ag(111) – в силу блокировки распространения вдоль нормали к поверхности, электрон частично отражается в обратном направлении и переходит обратно на атомную частицу. В результате заселенность уровня Н- при отлете от поверхности Ag(111) испытывает осцилляции (см. рис. 4.17), а средняя эффективность электронного перехода в металл (скорость распада иона Н<sup>-</sup>) уменьшается по сравнению со случаем Ag(110).



Рис. 4.17 Зависимость вероятности сохранения начального зарядового состояния Н<sup>-</sup> от расстояния до поверхности при отлете под углом 10<sup>0</sup>.

Из рис. 4.16 можно заметить, что результаты расчетов достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные данные и "чувствуют разницу" между адиабатическим и неадиабатическим случаем. Значение единственного параметра аппроксимации  $P_0$  равно 0,05 в обоих случаях. Следует отметить, что представленные расчеты дают значительно меньшую фракцию выхода ионов Н<sup>-</sup> в области малых углов (большое время взаимодействия). Чтобы повысить точность расчетов следует использовать не постоянное значение параметра  $P_0$ , а рассчитывать его с учетом скорости отлета атомной частицы и времени взаимодействия с поверхностью. Процедура такого расчета приведена ниже.



Рис. 4.18 Распределение активного электрона в двумерном k-пространстве для системы H<sup>-</sup>-Cu(111) и разных расстояний ион-поверхность.

В работе [11] представлена серия экспериментов по электронному обмену между атомарным водородом и поликристаллом меди. Угловая зависимость выхода ионов Н<sup>-</sup> была измерена для различных энергий первичного пучка. Расчеты, представленные в оригинальной работе, дают только качественное совпадение с экспериментом.

Согласно оригинальной статье, преимущественной ориентацией поверхности в исследуемом образце является (111), поэтому расчет электронного обмена проводился для поверхности Cu(111). На рис. 4.18 показано распределение активного электрона Н<sup>-</sup> в двумерном *k*-пространстве при разных расстояниях между Н<sup>-</sup> и поверхностью Cu(111). Можно заметить, что данное распределение имеет нетривиальный вид и содержит несколько точек локализации электрона в пространстве  $(k_z, k_\rho)$ . Для интерпретации точек локализации электрона в *k*-пространстве целесообразно вспомнить структуру энергетических уровней для системы H<sup>-</sup>-Cu(111):

1) Энергия поверхностного состояния для Cu(111) составляет  $E_{ss}$  =-5,33 эВ<sup>1</sup>.

2) Вследствие псевдопересечения с уровнем  $E_{ss}$  уровень иона H<sup>-</sup> расщепляется на подуровни  $E_{a,1} \sim 2$  эВ и  $E_{a,2} \sim -5$  эВ.

3) Дно зоны проводимости Cu(111) расположено на уровне  $E_b = -12$  эВ.

Согласно такой структуре энергетических уровней, наблюдаемые точки локализации электрона описываются следующим образом:

1) Пара точек (-0,75; 0) и (+0,75; 0) при z = 5 ат. ед. соответствует резонансному электронному переходу между нижним подуровнем иона (-5 эВ) и поверхностным состоянием  $E_{ss}$ . Заметим, что пара симметричных точек образует аналог стоячей волны, и электрон в металле практически не распространяется.

2) Пара точек (-0,75; 0,5) и (+0,75; 0,5) для z = 7 ат. ед. соответствует резонансному электронному переходу между верхним подуровнем иона (-2 эВ) и поверхностным состоянием  $E_{ss}$ . Нормальная компонента 0,75 ат. ед. соответствует разнице энергий ( $E_{ss} - E_b$ ), а латеральная компонента 0,5 ат. ед. соответствует разнице энергий между верхним подуровнем иона и поверхностным состоянием. Как и пара точек (±0,75; 0), точки (±0,75; 0,5) тоже

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> От уровня вакуума.

образуют стоячую волну вдоль нормали к поверхности, но в этом случае электрон распространяется со скоростью 0,5 ат. ед. параллельно поверхности.

3) При больших расстояниях проявляются пары точек с координатами (±0,75; ~0,25). Они являются промежуточными между парами точек (±0,75; 0,0) и (±0,75; 0,0).

4) При всех рассмотренных расстояниях ион-поверхность четко видна структура с координатами (-0,2; 0,0). Предположительно, эта структура связана с неким нерезонансным переходом, например, переходом электрона из поверхностного состояния в объемное состояние, т.е. в глубину металла. Поскольку в подобных переходах не задействуется атомная частица, то мы исключаем структуру (-0,2; 0,0) из расчета статистических весов потери и подхвата электрона [см. ур-ие (2.13)].

Ha 4.19 сравнение рис. показано результатов расчетов с экспериментальными В данными. расчетах использовалась усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния. Заселенность  $P_0$  в точке  $z_f$  предполагалась пропорциональной доле электронной плотности активного электрона, находящейся внутри диска Ферми металла (см. рис. 4.18 и раздел 4.4.1). Диапазон значений *z*<sub>f</sub> для выбранных в эксперименте энергий и углов выхода ионов составил 3,6-3,7 ат. ед.

Вычисление начальной заселенности  $P_0$  важно с точки зрения количественного описания экспериментальных данных. Без данной процедуры (постоянное значение  $P_0$ ) зависимость фракции Н<sup>-</sup> качественно соответствует экспериментальным результатам, но возникают значимые отклонения: отношение  $P^{-}(\Theta=90^{0})/P^{-}(\Theta=40^{0})$  составляет примерно 1,2 для всех энергий. В то же время, в экспериментальных данных фракция Н<sup>-</sup> практически не зависит от угла выхода при малых энергиях (0,5 кэВ) и существенно изменяется при больших энергиях (2 кэВ). Улучшение совпадения с экспериментом за счет учета фактора  $F_{capture}$  объясняется следующим образом:

1) В силу преобразования системы координат из системы движущегося иона в неподвижную систему металла,  $F_{capture}$  зависит от скорости иона.

2) Для энергий 0,5 кэВ смещение в k-пространстве относительно небольшое (~0,14 ат. ед.), следовательно  $F_{capture}$  существенно не изменяется.

3) Для энергии 2 кэВ смещение в *k*-пространстве составляет 0,28 ат. ед., следовательно, влияние угла выхода (направления скорости) проявляется сильнее.

4) При  $\Theta$ =90<sup>0</sup> скорость иона направлена вдоль нормали, поэтому фактор  $F_{capture}$  возрастает сильнее, чем при  $\Theta$ =40<sup>0</sup>.



Рис. 4.19 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [11]. На рисунке показана фракция выхода Н<sup>-</sup> как функция угла выхода (от поверхности) для нескольких различных энергий первичного пучка (см. легенду). Угол падения первичного пучка H<sup>+</sup> составляет 40<sup>0</sup> к поверхности.

## 4.4. Электронный обмен при скользящем рассеянии

4.4.1. Общие закономерности электронного обмена при скользящем рассеянии;эффект параллельной скорости

Так называемый эффект параллельной скорости и аспекты электронного обмена ионных пучков с поверхностью металлов при скользящем рассеянии достаточно подробно рассмотрены в обзоре Н. Winter [12]. Основной исследуемой величиной является фракция выхода, т.е. вероятность формирования определенного зарядового состояния рассеянной атомной частицы (например,  $H^-$ ,  $O^-$ ,  $F^-$ ,  $Li^0$ ,  $Na^0$ ,  $K^0$ ) как функция компоненты скорости, параллельной поверхности образца [423,424]. В некоторых случаях данная функция имеет максимум в нуле и монотонно убывает с увеличением параллельной скорости [например, формирование Na<sup>0</sup> при рассеянии Na<sup>+</sup> на поверхности Al(111)]. В других случаях функция имеет колоколообразный вид с максимумом в районе ~0,2-0,7 ат. ед. скорости и приближается к нулю при скоростях меньше ~0,1 ат. ед. и свыше 1,0 ат. ед. [например, формирование  $H^$ при рассеянии на поверхности Al(111)]. Общий вид данной зависимости хорошо объясняется с помощью модели относительного смещения сфер Ферми металла и активного электрона, происходящего вследствие преобразования системы координат [90]. Иллюстрация модели смещения сфер Ферми приведена на рис. 4.20-4.23; необходимо обратить внимание, что это модельные расчеты. Считается, что вероятность подхвата электрона пропорциональна плотности распределения активного электрона, находящегося внутри сферы Ферми металла, а вероятность потери электрона пропорциональна плотности распределения активного электрона, которая находится вне сферы Ферми металла, см. ур-ие (2.13). Таким образом, если сфера распределения активного электрона меньше сферы Ферми металла (рис. 4.20), то мы имеем монотонно убывающую зависимость формирования определенного зарядового состояния от параллельной скорости (рис. 4.21). И, наоборот, если сфера распределения активного электрона больше сферы Ферми металла (рис. 4.23), то зависимость

вероятности формирования определенного зарядового состояния от параллельной скорости будет иметь колоколообразную форму (рис. 4.22).



 $k_{x} \\$ 

Рис. 4.20 Иллюстрация модели смещения сфер Ферми при скользящем рассеянии. Радиус сферы Ферми металла равен 1,0 ат. ед. (сплошная черная линия), радиус сферы распределения активного электрона равен 0,9 ат. ед. (пунктирная линия; синим цветом отмечена часть, находящаяся внутри сферы Ферми металла, красным вне сферы Ферми металла). В подзаголовках указано значение параллельной компоненты скорости и доля плотности распределения активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла.



Рис. 4.21 Зависимость весового коэффициента подхвата электрона (доля распределения плотности активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла, см. ур-ие (2.13)) от параллельной поверхности компоненты скорости. Радиус сферы Ферми металла равен 1,0 ат. ед., радиус сферы распределения активного электрона равен 0,9 ат. ед. Расчеты проводились для двумерного случая, т.е. рассматривалось пересечение двух окружностей. Плотность распределения электрона по границе сферы предполагалась постоянной.



Рис. 4.22 Зависимость весового коэффициента подхвата электрона (доля распределения плотности активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла, см. ур-ие (2.13)) от параллельной поверхности компоненты скорости. Радиус сферы Ферми металла равен 0,9 ат. ед., радиус сферы активного электрона равен 1,0 ат. ед. Расчеты проводились для двумерного случая, т.е. рассматривалось пересечение двух окружностей. Плотность распределения электрона по границе сферы предполагалась постоянной.



Рис. 4.23 Иллюстрация модели смещения сфер Ферми при скользящем рассеянии. Радиус сферы Ферми металла равен 0,9 ат. ед. (сплошная черная линия), радиус сферы распределения активного электрона равен 1,0 ат. ед. (пунктирная линия; синим цветом отмечена часть, находящаяся внутри сферы Ферми металла, красным вне сферы Ферми металла). В подзаголовках указано значение параллельной компоненты скорости и доля плотности распределения активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла.

Следует отметить, что на рис. 4.20-4.23 весовой коэффициент подхвата электрона рассчитывался для двумерного случая, т.е. для пересечения дисков Ферми. Однако, в трехмерном случае характер и абсолютная величина зависимости весового коэффициента подхвата электрона от параллельной скорости не претерпевают существенных изменений (рис. 4.24).



Рис. 4.24 Зависимость весового коэффициента подхвата электрона (доля сферы активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла, см. ур-ие (2.13)) от параллельной поверхности компоненты скорости. Радиус сферы Ферми металла равен 0,9 ат. ед., радиус сферы распределения активного электрона равен 1,0 ат. ед. Расчеты проводились для трехмерного случая. Плотность распределения электрона по границе сферы Ферми предполагалась постоянной.

Однако, форма вышеуказанной зависимости для модельного расчета, как в двумерном, так и в трехмерном случае, отличается от экспериментальных данных [12]. Для объяснения экспериментальных данных, требуется учитывать пространственное распределение активного электрона в *k*-пространстве (см. рис. 2.5). Например, для металлов со свободным движением электрона, активный электрон распределен не изотропно по поверхности сферы Ферми, а локализован вдоль нормали к поверхности, что соответствует направлению туннелирования электрона. Модельные расчеты, проведенные с учетом пространственного распределения активного электрона, приводят к качественному совпадению с экспериментальной зависимостью (рис. 4.25).



Рис. 4.25 Зависимость весового коэффициента подхвата электрона (доля сферы активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла, см. ур-ие (2.13)) от параллельной поверхности компоненты скорости. Радиус сферы Ферми металла равен 0,9 ат. ед., радиус сферы распределения активного электрона равен 1,0 ат. ед. Плотность распределения электрона внутри сферы Ферми активного электрона предполагалась пропорциональной  $|\cos(\theta)|^{16}$ .

Таким образом, на качественном уровне эффект параллельной скорости геометрических соображений. хорошо объясняется ИЗ Существуют аналитические формулы зависимости выхода определенного зарядового состояния от параллельной скорости [175], которые дают хорошее совпадение с экспериментом при правильно подобранных параметрах аппроксимации. Для численного вероятности формирования моделирования определенного зарядового состояния интегрируется кинетическое уравнение (см. раздел 2.3). Следует напомнить, что адиабатическое приближение применимо в случае скользящего рассеяния в силу малых нормальных скоростей (~0,02 ат. ед.) и эффекта торможения электрона (см. раздел 3.1.3).

Для апробации усовершенствованной физической модели формирования конечного зарядового состояния атомной частицы в случае скользящего рассеяния диссертантом была выбрана задача формирования Н<sup>-</sup> после

рассеяния на поверхности Al(111) [50,425]. Поскольку Al(111) является металлом со свободным движением электрона, то электрон в *k*-пространстве распределен по поверхности сферы Ферми и локализован вблизи нормали (см. рис. 4.26).



Рис. 4.26 Распределение активного электрона в двумерном k-пространстве для системы H<sup>-</sup>-Al(111), для разных расстояний ионповерхность. Окружностями обозначена сфера Ферми металла, для величины параллельной скорости 0 ат. ед. и 0,5 ат. ед.

Радиус сферы распределения активного электрона определяется разницей энергетического положения иона H<sup>-1</sup> и дна зоны проводимости (-15,9 эВ). Для = 8 ат. ед. радиус сферы расстояния Ζ. составляет  $1,03 \approx \sqrt{2(-1,5+15,9)/27,211}$ ат. ед. и  $0,97 \approx \sqrt{2(-3+15,9)/27,211}$ ат. ед. для z = 4 ат. ед. Т.е. при уменьшении расстояния до поверхности радиус сферы активного электрона уменьшается. Также при меньших расстояниях распределение электрона более "широкое", т.е. захватывает больший диапазон по азимутальному углу  $\theta$ . Эта закономерность хорошо согласуется с расчетами приведенными в работе [50]. Радиус сферы Ферми металла определяется разницей между уровнем Ферми (~-4,5 эВ) и дном зоны проводимости;  $R_F = 0.92 \approx \sqrt{2(-4.5 + 15.9)/27.211}$ ат. ед. Для взаимодействия H<sup>-</sup> и Al(111) радиус сферы Ферми металла практически всегда будет меньше радиуса сферы активного электрона, поэтому зависимость вероятности подхвата электрона от параллельной скорости должна иметь колоколообразный вид.

Результаты расчета (рис. 4.27) демонстрируют хорошее совпадение с экспериментом, как и расчеты, приведенные в оригинальной работе [50]. Следует отметить, что применяемая физическая модель похожа на модель, описанную в работах [12,26,49,50]. Обе модели опираются на решение кинетического уравнения. Основным отличием модели, используемой в диссертационном исследовании, является то, что весовые коэффициенты потери и подхвата электрона рассчитываются с помощью физической методики трехмерного моделирования электронного обмена (см. раздел 2.3). Т.к. при интегрировании кинетического уравнения в случае скользящего рассеяния конечное зарядовое состояние не зависит от начального (см. раздел 2.6.1), то приведенные расчеты дают количественное совпадение с экспериментальными данными без использования параметров аппроксимации.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Величина зависит от расстояния до поверхности, см. раздел 1.2.1.3.2.



Рис. 4.27 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [425]. На рисунке показана фракция выхода ионов Н<sup>-</sup> при рассеянии на поверхности Al(111) как функция параллельной скорости. Нормальная скорость первичного пучка H<sup>+</sup> составляет 0,02 ат. ед.

На рис. 4.28 показаны результаты расчета фракции выхода ионов Н<sup>-</sup> при рассеянии на поверхности Cu(111). Согласно описанной в разделе 2.2.3 модели, при вычислении весовых коэффициентов потери и подхвата электрона используется распределение активного электрона в *k*-пространстве. Следует напомнить, что движение электрона перпендикулярно поверхности Cu(111) ограничено, поэтому распределение активного электрона в *k*-пространстве (см. рис. 4.18 и рис. 4.29) имеет более сложный вид по сравнению со случаем рассеяния на поверхности Al(111). Поскольку формирование конечного зарядового состояния происходит на расстояниях порядка 6-9 ат. ед., то из представленных на рис. 4.18 вариантов практический интерес представляет распределение электрона при расстоянии ион-поверхность ~7 ат. ед. Подробная интерпретация картины распределения электрона в *k*-пространстве дана в разделе 4.2. Здесь необходимо напомнить, что в расчетах учитываются максимумы электронной плотности с координатами (±0,75; 0,5), (±0,75; 0,25) в двумерном пространстве (*k<sub>z</sub>*,*k<sub>ρ</sub>*).



Рис. 4.28 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [12,26,49]. На рисунке показана фракция выхода ионов Н<sup>-</sup> при рассеянии на поверхности Cu(111) как функция величины параллельной скорости. Нормальная к поверхности компонента скорости первичного пучка H<sup>+</sup> составляет 0,02 ат. ед.

Поскольку Cu(111) является поверхностью с ограниченным движением электрона, то электронный обмен с ионом осуществляется через поверхностное состояние с энергией -5,33 эВ (см. работы [12,26,49] и раздел 1.3.2). Таким образом, вместо сферы Ферми металла надо рассматривать диск Ферми, расположенный в плоскости  $k_x - k_y$ . Радиус диска Ферми равен ~0,17 ат. ед.  $\approx \sqrt{2(-4,98+5,33)/27,211}$ , положение оси  $k_{7}$ -0,75 ат. ед. a ПО =  $\approx \sqrt{2(-5,33+12)/27,211}$ Рассматриваемая структура распределения электронной плотности (рис. 4.29) формирует кольца в трехмерном kпространстве. Максимум фракции Н<sup>-</sup> на рис. 4.28 при скоростях около 0,5 ат. ед. соответствует максимуму перекрытия между "основным" трехмерным кольцом (±0,75; 0,5) и диском Ферми металла. Менее заселенное трехмерное кольцо (±0,75; 0,25) несколько увеличивает фракцию выхода Н<sup>-</sup> в районе скоростей 0,25 ат. ед. Рис. 4.30 иллюстрирует пересечение диска Ферми металла с "основным" кольцом распределения активного электрона. Следует отметить,
что максимум расчетной зависимости  $P^{-}(v)$  смещен вправо относительно экспериментальных данных примерно на 0,1 ат. ед. Возможная причина такого расхождения заключается в несовершенстве процедуры вычисления плотности распределения электрона в *k*-пространстве.



Рис. 4.29 Распределение активного электрона в двумерном k-пространстве для системы H<sup>-</sup>-Cu(111), расстояние ион-поверхность составляет 7 ат. ед.



Рис. 4.30 Иллюстрация пересечения диска Ферми Cu(111) с кольцевым распределением активного электрона Н<sup>-</sup>. Радиус диска Ферми металла (тонкая синяя линия) равен 0,17 ат. ед. Радиус "кольца" Ферми (толстая черная линия) равен 0,5 ат. ед. В подзаголовках указано значение параллельной компоненты скорости в атомных единицах.

Обратим внимание на существенную разницу в максимальных значениях фракции выхода ионов Н<sup>-</sup> [~0,003 для поверхностей Al(111)/Cu(110) и ~0,009 для поверхности Cu(111)]. Данная разница связана с различным отношением  $\Gamma_{capture}/\Gamma_{loss}$  для рассматриваемых систем. Максимальная фракция выхода ионов Н<sup>-</sup> оценивается как заселенность иона в точке равновесия

$$\frac{dP^{-}}{dt} = -\Gamma_{loss} \cdot P_{eq}^{-} + \Gamma_{capture} \cdot (1 - P_{eq}^{-}) = 0 \quad , \tag{4.2}$$

подробно данный вопрос рассмотрен в работе [12]. А само значение заселенности иона в точке равновесия оценивается как

$$P_{eq}^{-} = \frac{1}{1 + \Gamma_{loss} / \Gamma_{capture}} \approx \frac{\Gamma_{capture}}{\Gamma_{loss}} = \frac{F_{capture}}{F_{loss}}$$
(4.3)

В свою очередь, отношение  $F_{capture}/F_{loss}$  определяется интегрированием функции распределения электрона в k-пространстве. Следует также отметить, что отношение  $F_{capture}/F_{loss}$  зависит от расстояния между ионом и поверхностью. В случае поверхностей металлов со свободным движением электрона [Al(111) и Cu(110)], рассматриваемое отношение пропорционально доле распределения активного электрона, находящейся внутри сферы Ферми металла. Активный электрон в этом случае локализован около оси  $k_{\rho}$ =0 вдоль поверхности сферы  $k^2/2$ =const (см. рис. 4.26). А в случае поверхности с ограниченным движением электрона [Cu(111)], рассматриваемое отношение пропорционально части распределения активного электрона, находящейся внутри диска Ферми металла (см. рис. 4.18, рис. 4.29, рис. 4.30 и работы [12,26, 49]). В последнем случае отношение  $F_{capture}/F_{loss}$  будет больше, поэтому больше будет и максимальная фракция выхода ионов H<sup>\*</sup>.

#### 4.4.2. Зависимость вероятности электронного перехода от азимутального угла

В работах [12,26,49] представлены результаты экспериментов, демонстрирующие зависимость фракции выхода ионов H<sup>-</sup> от азимутального угла при рассеянии на поверхности Cu(110). В вышеупомянутых работах рассматриваются скользящие траектории рассеяния ионов при разных азимутальных углах, т.е. проекции направления движения ионного пучка на поверхность. Зависимость фракции выхода ионов H<sup>-</sup> от параллельной скорости

для азимутальных направлений < 001 > u < 1 TO > различается до двух раз<sup>1</sup>; также от азимутального направления зависит и положение максимума. Причем в тех же работах экспериментально показано, что в случае поверхности Cu(111) азимутальное направление падения ионного пучка практически не оказывает влияния на электронный обмен (см. рис. 4.31).



Рис. 4.31 Копия рисунка из оригинальной статьи [26]. На рисунке показана фракция ионов Н<sup>-</sup>, рассеянных от поверхностей Cu(110) и Cu(111) как функция параллельной поверхности компоненты скорости ионного пучка. Открытыми и закрытыми маркерами показаны экспериментальные данные, соответствующие ортогональным азимутальным направлениям падения пучка. Сплошные линии – результаты расчетов из оригинальной работы.

Влияние азимутального угла на электронный обмен рассматривалось в разделе 3.1.4 в связи с анизотропией распространения электрона вдоль поверхности Cu(110). Но, учитывая характерное расстояние формирования

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кристаллическая структура поверхности Cu(110) и рассматриваемые азимутальные направления приведены на рис. 3.15.

конечного зарядового состояния, фактор различия скоростей распада ионного состояния приводит к разнице во фракции выхода ионов Н<sup>-</sup> при движении в различных направлениях не более 10%. В то время как, экспериментальные значения отличаются до двух раз. Также простое различие скоростей распада иона при движении вдоль разных направлений не объясняет смещение положения максимума зависимости фракции выхода ионов H<sup>-</sup> от величины параллельной скорости.

Чтобы выяснить причину зависимости конечного зарядового состояния от азимутального угла движения ионного пучка, следует проанализировать влияние анизотропии распространения электрона на процесс электронного при скользящем рассеянии. При взаимодействии иона Н- с обмена поверхностью Cu(110), распределение электрона в k-пространстве анизотропно (рис. 4.32), так же, как и распределение электронной плотности в реальном пространстве (рис. 3.13). Следует отметить, ЧТО при использовании трехмерного псевдопотенциала для описания поверхности на атомном уровне, распределение активного электрона в трехмерном *k*-пространстве носит дискретный характер, С максимумами электронной плотности, соответствующими различным векторам обратной решетки (что отражает туннелирование электрона на несколько соседних атомов решетки). Но, наиболее важным аспектом с точки зрения моделирования эксперимента по скользящему рассеянию является не дискретность, а анизотропия распределения электрона относительно осей  $k_x$ ,  $k_y$  в трехмерном k-пространстве. Именно анизотропия распределения электрона оказывает наибольшее влияние  $F_{capture}, F_{loss}$ . коэффициенты подхвата и потери электрона на весовые Абсолютное положение максимумов распределения электрона В *k*пространстве зависит и от положения иона относительно поверхности, поэтому электронного обмена следует использовать при расчете усредненное распределение, которое не будет дискретным, но сохранит анизотропию. В диссертационном исследовании мы учитываем анизотропию распределения

электрона на качественном уровне, путем модификации распределения, полученного с помощью псевдопотенциала [74]. Данное распределение обладает свойством цилиндрической симметрии относительно оси  $k_z$ , но мы искусственно нарушаем симметрию, изменяя масштаб осей следующим образом:  $k_x : k_y : k_z = 1,1:0,9:1,0$  для направления < 001 > и  $k_x : k_y : k_z = 0,9:1,1:1,0$  для направления < 1 то >. Следует отметить, что в представленных расчетах движение иона всегда происходит вдоль оси *X*. После описанной модификации проекция распределения электронной плотности на плоскость *X-Y* преобразуется из окружности в эллипс примерно такой же площади.



Рис. 4.32 Иллюстрация распределения активного электрона в трехмерном k-пространстве при взаимодействии иона H<sup>-</sup> с поверхностью Cu(110).

Рис. 4.33 и рис. 4.34 иллюстрируют применение модели пересекающихся сфер Ферми к вычислению весовых коэффициентов подхвата и потери электрона в случае анизотропного распределения активного электрона в k-пространстве. Мы видим, что распределение активного электрона преобразуется в эллипс, который при движении иона смещается в направлении длинной или короткой оси (направления < 001 > и < 1 то > соответственно).



k<sub>x</sub>

Рис. 4.33 Иллюстрация модели пересечения сферы Ферми металла с эллипсоидом распределения вероятности нахождения активного электрона при движении вдоль направления <001>. На рисунках показан "вид сверху", т.е. проекция в плоскости *X-Y*. Радиус проекции сферы Ферми металла равен 0,3 ат. ед. (сплошная черная линия), проекция эллипсоида (пунктирная линия; синим цветом отмечена часть, находящаяся внутри сферы Ферми металла, красным вне сферы Ферми металла) задается уравнением  $(k_x/1,1)^2 + (k_y/0,9)^2 = 0,5^2$ . В подзаголовках указано значение параллельной компоненты скорости и значение весового коэффициента подхвата электрона.



Рис. 4.34 Иллюстрация модели пересечения сферы Ферми металла с эллипсоидом распределения вероятности нахождения активного электрона при движении вдоль направления < 1 то >. На рисунках показан "вид сверху", т.е. проекция в плоскости *X-Y*. Радиус проекции сферы Ферми металла равен 0,3 ат. ед. (сплошная черная линия), проекция эллипсоида (пунктирная линия; синим цветом отмечена часть, находящаяся внутри сферы Ферми металла, красным вне сферы Ферми металла) задается уравнением  $(k_x/0.9)^2 + (k_y/1.1)^2 = 0.5^2$ . В подзаголовках указано значение параллельной компоненты скорости и значение весового коэффициента подхвата электрона.

Вначале рассмотрим, как азимутальное направление влияет на положение максимума фракции выхода ионов H<sup>-</sup>, для чего необходимо произвести строгий геометрический анализ задачи пересечения сферы и эллипсоида распределения активного электрона. Для простоты будем рассматривать двумерный случай, т.е. проекции сферы Ферми металла и эллипсоида распределения активного электрона на плоскость *X*-*Y*. Таким образом задачу можно переформулировать

как: при каком смещении эллипса относительно окружности по оси х будет достигаться максимальное пересечение эллипса с окружностью. Степень пересечения определяется как длина дуги эллипса, находящаяся внутри окружности. Радиус окружности считаем равным  $k_f$ , а эллипс задается уравнением  $(k_x/e_x)^2 + (k_y/e_y)^2 = k_a^2$ ; для упрощения расчетов считаем, что центр эллипса находится в начале координат. Для определенности считаем, что окружность может быть полностью вписана внутрь эллипса, что соответствует параметрам рассматриваемой физической системы.

Из геометрических соображений следует, что максимальное пересечение достигается, когда эллипс пересекает окружность в двух диаметрально противоположенных точках (см. рис. 4.35). Значение  $k_y$  при этом равняется  $k_f$ , а значение  $k_x$  и есть искомая величина смещения  $v_{max}$ , которая определяется из уравнения:

$$\left(v_{\max}/e_{x}\right)^{2} + \left(k_{f}/e_{y}\right)^{2} = k_{a}^{2}$$
(4.4)

Решение уравнения (4.4) записывается как:

$$v_{\rm max} = e_x \sqrt{(k_a^2 - (k_f / e_y)^2)}$$
(4.5)



Рис. 4.35 Пояснительная схема к расчету максимального пересечения между окружностью и эллипсом.

Рис. 4.36 иллюстрирует зависимость степени пересечения от параллельной поверхности компоненты скорости при различных азимутальных направлениях движения атомной частицы. Таким образом, для направления  $< 1 \,\overline{1} \, 0$  > максимальное пересечение со сферой Ферми металла реализуется при меньших скоростях, чем для направления < 001 >. Также для направления < 001 > пересечение со сферой Ферми металла происходит в большем интервале скоростей. Однако, если в уравнении (4.5) значение  $k_f$  увеличить с 0,3 до 0,4, то ситуация изменится в обратную сторону.



Рис. 4.36 Модельный расчет зависимости весового коэффициента подхвата электрона от параллельной поверхности компоненты скорости при различных азимутальных направлениях движения атомной частицы. На рисунке показана доля плотности распределения активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла. Плотность распределения по границе эллипсоида считается постоянной.

Вторым важным аспектом является учет разницы эффективности электронного перехода при движении вдоль различных азимутальных направлений. Для этого эффективность электронного обмена при нулевой скорости умножается на 1,05 для направления < 001 > и на 0,95 для направления < 1 то > . При этом относительная разница в эффективности электронного обмена при движении в ортогональных азимутальных направлениях составляет 10%, что соответствует модельным квантово-механическим расчетам.



Рис. 4.37 Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [12,26,49]. На рисунке показана фракция ионов Н<sup>-</sup>, рассеянных от поверхности Cu(110) как функция параллельной поверхности компоненты скорости ионного пучка. Нормальная компонента скорости первичного пучка H<sup>+</sup> составляет 0,02 ат. ед.

Из рис. 4.37 видно, что представленная модель дает отличное совпадение расчетов с результатами эксперимента. Помимо влияния азимутального направления движения иона на вероятность выхода ионов Н<sup>-</sup>, модель количественно описывает зависимость фракции выхода ионов от величины параллельной скорости и дает правильные значения максимумов данной зависимости. Может вызвать вопрос то, что фракция выхода H<sup>-</sup> вдоль направления < 1 то > (меньшая эффективность электронного обмена) меньше чем фракция выхода H<sup>-</sup> вдоль направления < 001 > (большая эффективность электронного обмена). Но этот результат является свойством решения кинетического уравнения (см. раздел 1.2.3.3):

1) Конечная вероятность формирования иона Н<sup>-</sup> пропорциональна отношению весовых коэффициентов подхвата и потери электрона  $F_{capture}/F_{loss}$  в точке формирования конечного зарядового состояния  $z_c$ .

2) Для больших значений эффективности электронного обмена  $\Gamma(z)$  формирование конечного зарядового состояния атомной частицы происходит на больших расстояниях от поверхности  $z_c \sim \log(\alpha \Gamma(z))$  [12].

3) Отношение весовых коэффициентов подхвата и потери электрона  $F_{capture}/F_{loss}$  убывает при увеличении расстояния между атомной частицей и поверхностью [по крайней мере для взаимодействия H<sup>-</sup> с поверхностью Cu(110)].

4) Таким образом, при рассеянии вдоль направления <001>, формирование конечного зарядового состояния происходит на большем расстоянии  $z_c$ , по сравнению с направлением <1 то >. Поэтому фракция выхода Н<sup>-</sup> для направления <001> меньше по сравнению с направлением <1 то >, т.к. меньше отношение коэффициентов подхвата и потери электрона  $F_{capture}/F_{loss}$ .

Эффект влияния азимутального направления движения ионного пучка на процесс электронного обмена был экспериментально зарегистрирован в 2000 году [12,26,49]. Насколько известно соискателю, данный эффект не был объяснен до настоящего времени. Представленная в диссертационном исследовании теоретическая модель дает четкое логическое объяснение эффекта влияния азимутального направления движения ионного пучка на процесс электронного обмена, а результаты трехмерных расчетов количественно совпадают с экспериментальными данными.

## 4.5. Оценка толщины образца, участвующей в формировании конечного зарядового состояния атомной частицы

Толщина металлического образца, которая принимает участие в формировании конечного зарядового состояния атомной частицы зависит от типа изучаемой поверхности. Для поверхностей с ограниченным движением электрона зарядовый обмен атомной частицы с металлом происходит через

поверхностные состояния, которые локализованы в пределах нескольких атомных слоев (см. раздел 1.3.2 и [21]). Поэтому в случае таких поверхностей, в независимости от энергии атомной частицы, на ее конечное зарядовое состояние будут оказывать влияние 3-5 приповерхностных слоев металла.

Для поверхностей, описываемых моделью свободных электронов, электрон распространяется неограниченно вглубь металла. Поэтому эффективная толщина образца L, участвующая в электронном обмене будет зависеть от времени взаимодействия атомной частицы с поверхностью. Характерная скорость распространения электрона в металле составляет 1 ат. ед. значение определяется разностью например, рис. 2.5); точное (см., энергетического положения атомной частицы и дна зоны проводимости металла  $k = v = \sqrt{2(E_a - U_b)}$ . Поскольку формирование конечного зарядового состояния происходит при отлете от поверхности на расстояниях 5-15 ат. ед., то характерное время взаимодействия можно оценить, как  $t = 10/v_{\perp}$ , где  $v_{\perp}$  – нормальная скорость отлета атомной частицы. Для водорода с энергией 1 кэВ,  $v_{\perp} = 0,2$  ат. ед., следовательно, t = 50 ат. ед. и L = 50 ат. ед. Для ионов щелочных металлов с такой же энергией характерные значения t и L будут в 2 – 6 раз больше. Таким образом, в случае поверхностей, описываемых моделью свободных электронов, характерную толщину металла, участвующую в формировании конечного зарядового состояния можно оценить, как 10 - 50 атомных слоев.

#### 4.6. Оценка точности расчетов

Оценка точности расчетов проводилась путем сопоставления с В таблице экспериментальными 11 данными. приведены значения относительной погрешности для экспериментов, которые были промоделированы в диссертации. Поскольку экспериментально измеряемой и рассчитываемой величиной является фракция/вероятность определенного зарядового состояния, то ее значение находится в диапазоне от 0 до 1.

Характерные значения погрешности составляют 5-15%, а среднее значение 9,2%. Для сравнения, характерное значение экспериментальной погрешности составляет 10-30%. Полученная точность расчетов является хорошей для данной области науки. Следует отметить, что при моделировании этих же экспериментов с помощью "адиабатических" методик и без учета атомной структуры точность расчетов была существенно хуже – около 120%, что означает кратное различие результатов эксперимента и расчета. Следует отметить, что при использовании двумерных методик результаты расчетов хорошо совпадают с экспериментом при скользящем рассеянии и/или электронном обмене с металлическими поверхностями со свободным движением электронов, т.е. когда применимо адиабатическое приближение. В противном случае, применение "адиабатических" методик приводит к кратным ошибкам. Диссертантом также была сделана оценка точности "адиабатических" методик после калибровки (умножения на константу) результатов расчетов для наилучшего соответствия экспериментальным данным. Результаты оценки точности показывают, что даже после калибровки, точность "адиабатических" двумерных методик более чем в 2 раза хуже по сравнению с трехмерным неадиабатическим подходом, созданным диссертантом на основе усовершенствованной физической модели И методики трехмерного моделирования. Это означает, что "адиабатические" двумерные методики дают абсолютной существенную погрешность не только для вероятности электронного перехода, но и для формы зависимости этой вероятности от угла или энергии/скорости иона. Таким образом, созданные в рамках диссертации методологическая основа и инструментарий для трехмерного расчетнотеоретического описания электронного обмена ионных пучков с поверхностью твердых тел в разы повышают точность расчетов и позволяют количественно описывать экспериментальные данные.

Таблица 11. Степень соответствия расчетных и экспериментальных результатов для промоделированных в диссертации экспериментов. Дисс. – результаты расчетов в диссертации. Ориг. – результаты расчетов в оригинальных статьях, в скобках приведено значение погрешности после линейной калибровки расчетных кривых для наилучшего соответствия экспериментальным данным.

N⁰	Эксперимент (ион/поверхность; раздел; рисунок)	Дисс.	Ориг.
1.	Na <sup>+</sup> /Au кластер; раздел 4.1.2; рис. 4.3	11,1%	25,5%
2.	Li <sup>+</sup> /Au кластер; раздел 4.1.2; рис. 4.4	14,2%	-
3.	H <sup>-</sup> /Ag(110); раздел 4.2; рис. 4.16	4,9%	12,4%
4.	H <sup>-</sup> /Ag(111); раздел 4.2; рис. 4.16	6,3%	92,8%
5.	H <sup>-</sup> /Cu 0,5 кэВ; раздел 4.2; рис. 4.19	9,4%	360% (4,5%)
6.	H <sup>-</sup> /Cu 1 кэВ; раздел 4.2; рис. 4.19	11,0%	473% (12,0%)
7.	H <sup>-</sup> /Cu 2 кэВ; раздел 4.2; рис. 4.19	4,7%	410% (8,2%)
8.	Li <sup>+</sup> /Ag(100); раздел 4.2; рис. 4.6	5,6%	13,4%
9.	Li <sup>+</sup> /Ag(111); раздел 4.2; рис. 4.10	7,8%	34,7% (6,6%)
10.	Li <sup>+</sup> /Cu(111); раздел 4.2; рис. 4.10	11,2%	35,9% (19,5%)
11.	Li <sup>+</sup> /Au(111); раздел 4.2; рис. 4.10	13,8%	69,8% (26,7%)
12.	Na <sup>+</sup> /Au(111); раздел 4.2; рис. 4.13	12,2%	100% (39,8%)
13.	Na <sup>+</sup> /Cu(110); раздел 4.2; рис. 4.14	11,5%	55% (11,4%)
14.	Na <sup>+</sup> /Cu(111); раздел 4.2; рис. 4.14	2,3%	100% (20,3%)
15.	H <sup>-</sup> /Al(111); раздел 4.4.1; рис. 4.27	8,5%	8,2%
16.	Н <sup>-</sup> /Си(111); раздел 4.4.1; рис. 4.28	15,6%	30,1%
17.	H <sup>-</sup> /Cu(110) < 1 ī о >; раздел 4.4.1; рис. 4.37	7,6%	11,6%
18.	H-Cu(110) < 001 >; раздел 4.4.1; рис. 4.37	10,2%	55,8%
Сре	еднее:	119,0% (23,5%)	

# 5. Рекомендации по использованию научных выводов и практическому применению результатов диссертации

Разработанный трехмерный неадиабатический подход к расчетнотеоретическому описанию электронного обмена имеет практическое значение для анализа элементного состава с помощью рассеяния медленных ионов и повышения эффективности источников отрицательных ионов.

Традиционно для количественного анализа состава используется метод эталонных образцов. Его суть заключается в калибровке относительной элементной чувствительности  $\eta_i = P_i^+ d\sigma_i/d\Omega$  на чистых веществах или материалах с известным элементным составом. Однако, метод эталонных образцов достаточно хорошо работает в случае рассеяния ионов инертных газов: их нейтрализация осуществляется "короткодействующими"<sup>1</sup> Ожепроцессами и непосредственно при соударении с атомом решетки. Нейтрализация ионов щелочных металлов осуществляется резонансно на расстоянии 5-15 ат. ед. от поверхности. Поэтому вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов существенно зависит от макроскопических свойств поверхности, в первую очередь от работы выхода. Пренебрежение этим фактом может приводить к существенным ошибкам. Диссертантом рассмотрено несколько примеров анализа состава металлических поверхностей методом РМИ с ионами щелочных металлов. На примере определения концентрации Zn на поверхности Pt(111) [426,427] было показано, что из-за высокой (60-70%) вероятности нейтрализации Na<sup>+</sup> на эталонной поверхности Zn, регистрируется только треть рассеянных ионов, что в 3 раза занижает элементную чувствительность к Zn. Следовательно, метод эталонных образцов без учета нейтрализации приводит к трехкратной ошибке. Для учета нейтрализации ионов необходимо корректировать данные, полученные методом эталонных образцов, либо проводить прямой расчет элементной чувствительности. На

<sup>1 2-4</sup> и 1 ат. ед.

конкретных примерах диссертантом показано применение обоих вариантов. При этом, прямой расчет элементной чувствительности не требует дополнительных измерений на эталонных образцах, что сокращает количество экспериментов.

Также была рассмотрена возможность повышения эффективности источников отрицательных ионов за счет использования эффекта параллельной скорости. Показано, что конфигурация источника отрицательных ионов, которая реализует столкновение частиц водорода с преобразующей поверхностью и выход из нее Н<sup>-</sup> под наклонным углом, может увеличить вероятность образования ионов Н<sup>-</sup> до 30%.

Материалы данной главы написаны на основе публикаций диссертанта [C23,C30,C32].

5.1. Учет нейтрализации при анализе состава поверхности с помощью рассеяния медленных ионов

В данном разделе рассматриваются примеры определения поверхностной концентрации элементов методом эталонных образцов при рассеянии медленных ионов. Продемонстрировано, что метод эталонных образцов может приводить к существенным ошибкам если игнорировать или некорректно учитывать вероятность нейтрализации ионов. Также показано, что с помощью усовершенствованной физической модели формирования конечного зарядового состояния атомной частицы можно проводить прямой расчет чувствительности, позволяет элементной ЧТО сократить количество экспериментальных измерений [428].

5.1.1. Анализ элементного состава поверхности методом эталонных образцов

Метод эталонных образцов был описан в разделе 1.1.3.2. Поскольку в большинстве экспериментальных установок с помощью электростатических анализаторов регистрируются заряженные (обычно положительные) ионы (см.

раздел 1.1.3.1), то более подробно проанализируем влияние нейтрализации на анализ элементного состава поверхности методом эталонных образцов. Сигнал положительных ионов, рассеянных от атомов *i*–го типа исследуемого образца можно записать в следующем виде:

$$S_i^+ = \alpha N_i P_i^+ \, d\sigma_i / d\Omega, \qquad (5.1)$$

где  $\alpha$  - общий для всех элементов исследуемого образца коэффициент (зависит от условий проведения эксперимента),  $N_i$  – относительная концентрация элемента *i*,  $P_i^+$  - вероятность сохранения первичным ионом положительного зарядового состояния после рассеянии на атоме *i*-го типа исследуемого образца,  $d\sigma_i/d\Omega$  - сечение рассеяния от атомов *i*-го типа исследуемого образца (зависит от ионов первичного пучка, угла рассеяния и углового размера анализатора). Для упрощения дальнейших математических преобразований определим элементные чувствительности<sup>1</sup>  $\eta_i^+, \eta_i^0$  следующим образом:

$$\eta_i^+ \equiv P_i^+ \, d\sigma_i / d\Omega \equiv P_i^+ \eta_i^0 \tag{5.2}$$

Поскольку,  $\sum_{i} N_{i} = 1$ , то относительную концентрацию каждого мента можно представить в следующем виде:

элемента можно представить в следующем виде:

$$N_{i} \equiv S_{i}^{+} / \left( \alpha \eta_{i}^{+} \right) = \frac{S_{i}^{+} / \left( \alpha \eta_{i}^{+} \right)}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \left( \alpha \eta_{j}^{+} \right)} = \frac{S_{i}^{+} / \eta_{i}^{+}}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \eta_{j}^{+}} \equiv \frac{S_{i}^{+} / \left( P_{i}^{+} \eta_{i}^{0} \right)}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \left( P_{i}^{+} \eta_{j}^{0} \right)}$$
(5.3)

Суть метода эталонных образцов заключается в измерении элементной чувствительности на образцах с известным элементным составом. При этом если регистрируются положительные ионы, то на эталонных образцах измеряется элементная чувствительность  $\eta_{i-ref}^+ \equiv S_{i-ref}^+ / (\alpha N_{i-ref})$ , а

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Речь идет об элементной чувствительности ионов первичного пучка к атомам поверхности исследуемого образца.

инвариантной величиной является сечение рассеяния:  $d\sigma_i/d\Omega \equiv \eta_i^0 = \eta_{i-ref}^0 \equiv \eta_{i-ref}^+/P_{i-ref}^+$ , т.к. остальные величины зависят от вероятности нейтрализации. Здесь и далее нижний суффикс "-ref" используется для величин, относящихся к эталонным образцам. Представим выражение (5.3) в следующем виде:

$$N_{i} = \frac{S_{i}^{+} / \left(P_{i}^{+} \eta_{i}^{0}\right)}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \left(P_{j}^{+} \eta_{j}^{0}\right)} = \frac{S_{i}^{+} / \left(\eta_{i-ref}^{+} P_{i}^{+} / P_{i-ref}^{+}\right)}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \left(\eta_{j-ref}^{+} P_{j}^{+} / P_{j-ref}^{+}\right)} \equiv \frac{S_{i}^{+} / \left(\eta_{i-ref}^{+} \mu_{i}\right)}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \left(\eta_{j-ref}^{+} \mu_{j}\right)}$$
(5.4)

где  $\mu_i \equiv P_i^+ / P_{i-ref}^+$  будем называть коэффициентом перезарядки.

При анализе состава двухкомпонентных поверхностей А/В, выражение (5.4) приводится к виду:

$$N_{A} = \frac{1}{1 + \frac{S_{B}^{+}/(\eta_{B-ref}^{+} \mu_{B})}{S_{A}^{+}/(\eta_{A-ref}^{+} \mu_{A})}} = \frac{1}{1 + (S_{B}^{+}/S_{A}^{+})(\eta_{A-ref}^{+}/\eta_{B-ref}^{+})(\mu_{A}/\mu_{B})} = \frac{1}{1 + (S_{B}^{+}/S_{A}^{+})\eta_{A/B-ref}^{+} \mu_{A/B}}}$$
(5.5)

где индекс A/B означает относительную величину элементной чувствительности и коэффициента перезарядки:  $\eta^+_{A/B-ref} = \eta^+_{A-ref} / \eta^+_{B-ref}$ ;  $\mu_{A/B} = \mu_A / \mu_B$ .

Альтернативой измерения элементных чувствительностей на эталонных образцах является их прямой расчет. В этом случае формулы (5.4) и (5.5) преобразуются к виду:

$$N_{i} = \frac{S_{i}^{+} / \left(P_{i}^{+} \eta_{i-calc}^{0}\right)}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \left(P_{j}^{+} \eta_{j-calc}^{0}\right)}; \ N_{A} = \frac{1}{1 + \left(S_{B}^{+} / S_{A}^{+}\right) \eta_{A/B-calc}^{0} \left(P_{A}^{+} / P_{B}^{+}\right)}$$
(5.6)

где нижним суффиксом "-calc" обозначается расчетное значение элементной чувствительности. Основные формулы для расчета элементной чувствительности  $\eta_i^0 \equiv d\sigma_i/d\Omega$  описаны в разделе 1.1.1.1.2. Более того, в сети Интернет есть специальный калькулятор РМИ, который упрощает расчет сечения рассеяния [118].

Напомним, что при анализе поверхности с помощью РМИ в качестве ионов первичного пучка преимущественно используются инертные газы и щелочные металлы (см. раздел 1.1.3.1). Нейтрализация ионов инертных газов осуществляется за счет "короткодействующих" Оже-процессов и квазирезонансного обмена электроном, непосредственно при соударении с атомом решетки. Поэтому во многих случаях вероятности нейтрализации при рассеянии на одном типе атомов для исследуемого и эталонного образца будут примерно равны (т.е. отсутствует так называемый "эффект матрицы"):  $\mu_i \approx 1$ . Следовательно, выражения (5.4) и (5.5) упрощаются до вида:

$$N_{i} \approx \frac{S_{i}^{+} / \eta_{i-ref}^{+}}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \eta_{j-ref}^{+}}$$
(5.7)

$$N_{A} \approx \frac{1}{1 + \left(S_{B}^{+}/S_{A}^{+}\right)\eta_{A/B-ref}^{+}}$$
(5.8)

Формулы (5.7)-(5.8) являются общепринятыми выражениями для определения элементной концентрации методом эталонных образцов. Однако, эти формулы являются приближенными и применимы только при РМИ инертных газов, при условии отсутствия эффекта матрицы.

Следует заметить, что для более точного<sup>1</sup> анализа состава поверхности необходимо с помощью времяпролетных анализаторов измерять полную

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Подразумевается повышение точности за счет исключения фактора зарядового обмена.

зарядовую фракцию, т.е. суммарный сигнал нейтральных атомов и заряженных ионов *S<sub>i</sub>*. При времяпролетном анализе выражения для определения концентраций элементов не включают вероятность перезарядки:

$$N_{i} = \frac{S_{i} / \eta_{i-ref}^{0}}{\sum_{j} S_{j} / \eta_{j-ref}^{0}}; N_{A} = \frac{1}{1 + (S_{B} / S_{A}) \eta_{A/B-ref}^{0}}.$$
(5.9)

Но, как было описано в разделе 1.1.3.1, применение времяпролетных анализаторов ограничено рядом причин.

При РМИ щелочных металлов, нейтрализация ионов осуществляется резонансно. Резонансный зарядовый обмен "длиннодействующий" процесс, конечное зарядовое состояние формируется при отлете от поверхности на расстоянии 5-15 ат. ед., см. раздел 1.2.1. Поэтому вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов существенно зависит от макроскопических свойств поверхности, в первую очередь от работы выхода (см. раздел 1.2.1.3.5). Если работа выхода для эталонной и исследуемой поверхности различается, то будут значимо различаться вероятности сохранения положительного зарядового состояния  $P_i^+$  и  $P_{i-ref}^+$   $P^+$ , а коэффициент перезарядки  $\mu_i$  будет отличен от 1. Поэтому при анализе элементного состава надо использовать выражения (5.4) и (5.5), которые учитывают нейтрализацию ионов первичного пучка. К сожалению, некоторые ученые, не учитывают вышеизложенные обстоятельства и применяют формулы (5.7)-(5.8) для анализа состава поверхности с помощью рассеяния ионов щелочных металлов, хотя эти выражения применимы для случая рассеяния ионов инертных газов. Далее на конкретных примерах рассмотрим анализ состава поверхности и ошибки, возникающие из-за применения формул (5.7)-(5.8).

#### 5.1.2. Соединение Си<sub>3</sub>Pt(111)

Интерес к сплавам Cu-Pt обусловлен важностью этих систем в материаловедении и гетерогенном катализе, например, окислении СО. Достаточно тщательное экспериментальное исследование поверхности (111) соединения Cu<sub>3</sub>Pt с помощью рассеяния медленных ионов представлено в работе [199]. В эксперименте энергия пучка Li<sup>+</sup> составляла 1 кэВ, угол падения относительно поверхности -  $55^{\circ}$ , а азимутальное направление -  $[1\overline{2}1]$ . При такой геометрии, пучок ориентирован вдоль одного из кристаллических направлений, поэтому вследствие эффекта затенения, рассеяние ионов происходит только от атомов самого верхнего слоя. Измерения были проведены для нескольких углов рассеяния: 90°, 100°, 110° и 130°. Для измерения элементной чувствительности на эталонных образцах Cu(111) и Pt(111) использовались идентичные параметры эксперимента. При вычислении относительной элементной чувствительности, сигнал рассеяния от эталонных поверхностей нормировался концентрацию изучаемого элемента на эталонной поверхности. В на оригинальной работе [199] элементный состав поверхностного слоя был определен как 80% Cu-20% Pt, на основании чего был сделан вывод о поверхностной сегрегации атомов меди. Также в статье упоминается что "элементный состав первого слоя был проверен с помощью рассеяния ионов Не<sup>+</sup>, используя стандартные измерения на чистых поверхностях Cu(111) и Pt(111)". Конкретных чисел не приводится, но указывается, что результаты согласуются (consistent) с результатами для Li<sup>+</sup>. При этом не объясняется, каким образом измерения только на эталонных поверхностях способствуют определению состава Cu<sub>3</sub>Pt(111). Следует подчеркнуть, что в данной работе с помощью электростатического анализатора регистрировались положительные рассеянные ионы Li<sup>+</sup>, а расчет концентрации атомов меди в верхнем слое производился по формуле (5.8), т.е. без учета нейтрализации ионов первичного пучка.

#### 5.1.2.1. Расчет концентрации с учетом эффекта нейтрализации

Рассмотрим более подробно корректность пренебрежения эффектом нейтрализации ионов и применения формулы (5.8). Поскольку уровень Li (-5,39 эВ) находится выше уровня Ферми Pt(111) равного -5,9 эВ, то вероятность нейтрализации Li<sup>+</sup> на эталонном образце Pt(111) мала. Также мала вероятность нейтрализации Li<sup>+</sup> на изучаемом образце Cu<sub>3</sub>Pt(111), т.к. уровень Ферми этого соединения равен -5,4 эВ [429]. В то же время, энергия Ферми для Cu(111) составляет -4,94 эВ, поэтому нейтрализация Li<sup>+</sup> на эталонном образце Cu(111) происходит достаточно эффективно. Согласно экспериментальным и расчетным данным, вероятность нейтрализации составляет 15-20% (см. рис. 4.10 и работу [13]). Следовательно, относительный коэффициент перезарядки равен:

$$\mu_{Cu/Pt} = \frac{P_{Cu}^{+} / P_{Cu-ref}^{+}}{P_{Pt}^{+} / P_{Pt-ref}^{+}} = \frac{1/(0.85 \div 0.80)}{1/1} = 1.1765 \div 1.25$$
(5.10)

где знак "÷" означает диапазон значений.

В таблице 12 приведены результаты расчета поверхностной концентрации атомов меди без и с учетом нейтрализации ионов первичного пучка Li<sup>+</sup>. Видно, что с учетом нейтрализации, значение поверхностной концентрации Cu составляет  $N_{Cu}=75\div76\%$ , а если не учитывать нейтрализацию, то N<sub>Cu</sub>=80%. Примечательно, что вышеописанный расчет поверхностной концентрации с учетом нейтрализации сделан на основании доступных экспериментальных данных, т.е. не требует проведения специальных расчетов вероятности нейтрализации и может быть перепроверен с помощью калькулятора. Необходимо подчеркнуть, что нейтрализация ионов первичного пучка – фундаментальный физический фактор, который нельзя игнорировать. Таким образом, в рассмотренном эксперименте игнорирование нейтрализации привело к дополнительной погрешности около 6%, что сопоставимо с погрешностью самого эксперимента.

Таблица 12. Результаты анализа состава поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111) ионами Li<sup>+</sup> 1 кэВ в азимутальном направлении [121] при различных углах рассеяния. В левой части показаны экспериментальные данные [199], относительная элементная чувствительность, измеренная на эталонных образцах, поверхностная Cu, И концентрация определенная В оригинальной работе [199]. В правой части таблицы показана поверхностная концентрация Си с учетом поправки на нейтрализацию ионов Li<sup>+</sup>.

Экспериментальные данные и расчет по формуле (5.8)				Расчет с поправкой на нейтрализацию по формуле (5.5)
$\Theta$ , град.	$S_{Pt}^+/S_{Cu}^+$	$\eta^+_{Cu/Pt-ref}$	$N_{ m Cu}$	$N_{\text{Cu}}$ ; ( $\mu_{Cu/Pt}$ = 1,1765 ÷ 1,25)
90	0,59	0,465	0,79	$0,75 \div 0,76$
100	0,48	0,552	0,79	$0,75 \div 0,76$
110	0,43	0,496	0,82	$0,79 \div 0,80$
130	0,63	0,510	0,76	0,71 ÷ 0,73
Среднее	-	-	0,79	$0,75 \div 0,76$

Отметим, что оценка корректности вывода авторов оригинальной работы [199] о поверхностной сегрегации атомов меди на поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111), выходит за рамки диссертационной работы. Насколько известно диссертанту, в научном сообществе нет однозначного мнения по этому вопросу, например в другой экспериментальной работе поверхностная концентрация меди была оценена в 72% [430,431,432]. Диссертант только обосновывает необходимость корректировки с учетом нейтрализации ионов результатов измерения концентрации с помощью РМИ.

Для расчета поверхностной концентрации с учетом нейтрализации требуется знать вероятность нейтрализации ионов первичного пучка на исследуемой и эталонных поверхностях. Вероятность нейтрализации можно оценить путем поиска соответствующих экспериментальных данных, либо

рассчитать. Последний вариант представляется достаточно перспективным, т.к. трехмерный неадиабатический подход к решению задачи электронного обмена (см. Главу 2) дает количественное совпадение с широким спектром экспериментальных данных. Более того, в расчетах можно задавать различные геометрии рассеяния, тогда как поиск экспериментов с нужной геометрией весьма проблематичен.

Следует также обратить внимание на то, что при диагностике сплавов и соединений, вероятность нейтрализации рассеянного иона зависит от того, на каком химическом элементе он был рассеян. Это обусловлено тем, что ионы, рассеянные от разных элементов, имеют разную энергию рассеяния (энергию вылета, см. формулу (1.2) в разделе 1.1.1.1). Например, при рассеянии на 130° ионов  $Li^+$  с энергией 1 кэВ на поверхности  $Cu_3Pt$ , энергия иона, рассеянного от атома Cu с атомной массой 65,5 составляет 0,70 кэВ, а от атома Pt с атомной массой 195 уже 0,89 кэВ. Различие в энергии вылета ионов ведет к различным временам взаимодействия с поверхностью. Поэтому, будет также различаться и вероятность нейтрализации ионов, рассеянных на разных химических элементах. Относительная вариация вероятности нейтрализации при разных энергиях вылета зависит от работы выхода исследуемого образца. Характерная зависимость вероятности нейтрализации от энергии вылета иона представлена на рис. 4.10. Например, для металлов с большой работой выхода (золото, платина) относительная вариация вероятности нейтрализации составляет порядка 5%. Для металлов с малой работой выхода (например, серебро) разница в вероятности нейтрализации может достигать 30%.

#### 5.1.2.2. Прямой расчет элементной чувствительности

Альтернативой экспериментальным измерениям элементной чувствительности на эталонных образцах является прямой расчет элементной чувствительности. В общем случае это достаточно сложная задача, т.к. рассеяние и нейтрализация ионов являются взаимозависящими процессами.

Однако, в случае металлических поверхностей нейтрализация происходит 1.2.1). Резонансная резонансно (см. раздел нейтрализация является "дальнодействующим" процессом, формирование конечного зарядового состояния происходит на расстояниях 5-15 ат. ед. от поверхности (см. разделы 1.2.1.3.3 и 1.2.3.3). Т.е. нейтрализация (практически) не зависит от атомной структуры поверхности и траектории движения иона вблизи поверхности. Основными параметрами, определяющими вероятность нейтрализации, являются энергетическое положение иона и уровень Ферми металла (см. раздел 2.1). Следовательно, расчет траектории рассеяния иона и расчет вероятности его нейтрализации можно разделить. Вероятность рассеяния положительного иона на определенный угол можно записать как:

$$P_n^+(E,\theta,\varphi) = P_n(E,\theta,\varphi) \cdot P^+(E,\theta,\varphi), \qquad (5.11)$$

где  $P_n(E,\theta,\varphi)$  - вероятность рассеяния атомной частицы на заданный угол без учета ее зарядового состояния,  $P^+(E,\theta,\varphi)$  - вероятность сохранения положительного заряда. Следует отметить, что сигнал, регистрируемый электростатическими анализаторами пропорционален  $P_n^+(E,\theta,\varphi)$ , а времяпролетными -  $P_n(E,\theta,\varphi)$ .

Расчет траекторий рассеяния ионов, т.е. вероятности  $P_n(E,\theta,\varphi)$ , является достаточно хорошо изученным вопросом. В разделе 1.1.1.1 описаны парные потенциалы взаимодействия и расчет угла рассеяния иона в зависимости от прицельного параметра. Например, на рис. 5.1 показана азимутальная зависимость выхода ионов Li<sup>+</sup>, рассеянных от поверхности Cu(111). Расчеты проводились в программе TRIC [433] с использованием ZBL-потенциала (см. раздел 1.1.1.1). Видно, что результаты расчетов достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные данные.



Рис. 5.1 Азимутальная зависимость сигнала ионов Li<sup>+</sup> 1 кэВ, рассеянных от поверхности Cu(111). Зенитный угол падения составляет 10<sup>0</sup> от поверхности, угол рассеяния равен 110<sup>0</sup>. Экспериментальные данные взяты из работы [199]. Результаты расчетов нормированы для соответствия экспериментальным данным.



Рис. 5.2 Схематическое представление поверхности Cu(111). Большие окружности обозначают атомы верхнего слоя, средние – второго слоя, маленькие – третьего слоя. Кристаллические направления и азимутальные углы обозначены в соответствии с работой [199].

Вид азимутальной зависимости объясняется структурой поверхности Cu(111) и эффектом затенения. Минимум сигнала рассеянных ионов соответствует кристаллическим направлениям, вдоль которых происходит наибольшее затенение атомов нижних слоев атомами верхнего слоя (см. рис. 5.2). Наиболее глубокий минимум наблюдается для направления [101], вдоль которого межатомное расстояние составляет 2,55 Å. Менее глубокий минимум проявляется для направления [121], где межатомное расстояние составляет 4,42 Å.

Таблица 13. Результаты анализа состава поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111) ионами Li<sup>+</sup> 1 кэВ в азимутальном направлении  $[1\overline{2}1]$  при различных углах рассеяния. В левой части показаны экспериментальные данные [199], относительная элементная чувствительность, измеренная на эталонных образцах, и поверхностная концентрация Cu, определенная в оригинальной работе [199]. В правой части таблицы показаны расчетные значения относительной элементной чувствительности и поверхностной концентрации Cu.

Эксперимент					Расчет		
<i>Θ</i> , град.	$S_{Pt}^+/S_{Cu}^+$	$\eta^+_{Cu/Pt-ref}$	N <sub>Cu</sub>	$\eta^0_{Cu-calc}$	$\eta^0_{Pt-calc}$	$\eta^0_{Cu/Pt-calc}$	N <sub>Cu</sub>
90	0,59	0,465	0,79	0,0213	0,04268	0,499063	0,773
100	0,48	0,552	0,79	0,01657	0,03426	0,483654	0,812
110	0,43	0,496	0,82	0,01332	0,02838	0,469345	0,832
130	0,63	0,510	0,76	0,009396	0,02107	0,445942	0,780
Среднее	-	-	0,79				0,799

В таблице 13 представлено сравнение экспериментальных данных [199] с результатами расчета. Расчет концентрации Си в первом слое Cu<sub>3</sub>Pt(111) проводился по формуле (5.6), в которой использовалось экспериментально измеренное соотношения сигналов рассеяния  $S_{Pt}/S_{Cu}$  и значение относительной элементной чувствительности  $\eta_{Cu/Pt}$ , рассчитанное с помощью калькулятора РМИ. Поскольку при рассеянии Li<sup>+</sup> на поверхности Cu<sub>3</sub>Pt(111) вероятность нейтрализации мала (см. раздел 5.1.4.1), то  $P_{Cu}^+ = P_{Pt}^+ = 1$ . Следует отметить, что результаты расчета относительной элементной чувствительности хорошо коррелируют с экспериментальными данными, приведенными в статье. Например, при рассеянии 1 кэВ Li<sup>+</sup> на 90<sup>0</sup>, экспериментальное значение  $\eta_{Cu/Pt} = 0,465$ , расчетное  $\eta_{Cu/Pt} = 0,499$ . Данное соотношение означает, что обратное рассеяние от более тяжелого атома Pt (*m*=195) происходит примерно в 2 раза интенсивнее, чем от более легкого атома Cu (*m*=63,5). Это хорошо согласуется с известными механическими закономерностями.

Из сравнительной таблицы 13 видно, что результаты прямого расчета  $(N_{\rm Cu}=79\%)$ элементной чувствительности хорошо согласуются С экспериментальными данными без учета нейтрализации ионов (N<sub>Cu</sub>=80%). В предыдущем разделе было показано, что с учетом нейтрализации ионов, среднее значение концентрации дожни быть скорректировано до  $N_{\rm Cu} = 75 \div$ 76%. Однако величина корректировки в данном случае сопоставима с экспериментальной погрешностью и не оказывает принципиального влияния на полученные результаты. Таким образом, в данном разделе на примере Cu<sub>3</sub>Pt(111), мы показали, что количественный анализ состава поверхности может быть проведен путем прямого расчета элементной чувствительности, т.е. без дополнительных измерений на эталонных образцах.

5.1.3. Биметаллические поверхности Zn/Pt(111) и Cu/Pt(111)

В данном подразделе рассмотрены два эксперимента, в которых измерялась концентрация Cu и Zn на поверхности Pt(111) [426,427]. Анализ состава поверхности методом PMU проводился с помощью ионов Na<sup>+</sup> энергией 1 кэВ, угол рассеяния составлял 144°. Путем анализа сигнала рассеяния от атомов Cu/Zn при изменении зенитного (полярного) угла было установлено, что атомы Cu/Zn присутствуют в нескольких верхних слоях сплава. При измерении состава поверхностного слоя, первичный пучок был направлен вдоль азимутального направления [-211], под углом к поверхности 55° для Cu и 40° для Zn, что обеспечивало рассеяние от самого верхнего слоя атомов. Измерения элементной чувствительности проводились при идентичных условиях на

чистой поверхности Pt(111) и поверхности Pt(111), покрытой толстым слоем Cu/Zn. Диссертант не обнаружил в статьях [426,427] упоминания об учете различия концентраций элементов на эталонных поверхностях при вычислении относительных элементных чувствительностей  $\eta^+_{Pt/Cu-ref}$  и  $\eta^+_{Pt/Zn-ref}$ . Следует подчеркнуть, что в данной работе с помощью электростатического анализатора регистрировались положительные рассеянные ионы  $Na^+$ , a расчет поверхностной концентрации производился по формуле (5.8), т.е. без учета нейтрализации ионов первичного пучка. В статьях также упоминается, что "количественный анализ с помощью РФЭС, дает схожие (consistent) значения концентрации". Количественный анализ методом РФЭС в работах [426,427] проводился путем сравнения сигнала от Cu/Zn с сигналом от Ge на поверхности ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4°-Ge/Pt(111) и последующей корректировкой элементной чувствительности РФЭС к Cu/Zn и Ge. Приведенные в статьях численные результаты измерения концентрации с помощью РФЭС совпадают с результатами РМИ – 7% для Cu и 5% для Zn. Однако, при этом практически не приводится деталей расчета поверхностной концентрации с помощью РФЭС<sup>1</sup>. Более того не обсуждается вопрос поверхностной чувствительности РФЭС: если чувствительность к верхнему слою поверхности в РМИ обеспечивается затенением атомов нижних слоев, то поверхностная чувствительность РФЭС составляет 3-10 нм, что соответствует нескольким десяткам атомных слоев (см. раздел 1.1.3.4).

Теперь рассмотрим более детально роль нейтрализации ионов первичного пучка при анализе состава поверхности в вышеописанных экспериментах. Поскольку энергия ионизации Na составляет 5,14 эВ, то вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> на исследуемых поверхностях Cu/Pt(111) и Zn/Pt(111), а также на эталонном образце Pt(111) близка к нулю, т.к. уровень Ферми для этих поверхностей находится существенно ниже уровня Na. В то же

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Расчет концентрации с помощью РМИ в обеих статьях описан достаточно подробно.

время, уровень Ферми для поверхности Cu(111) равняется -4,94 эВ, поэтому вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> на эталонной поверхности меди составляет порядка 10% (см. рис. 4.14). Гораздо более заметный эффект от нейтрализации проявляется в случае биметаллической поверхности Zn/Pt(111). Для эталонной поверхности Zn работа выхода составляет около 4,4 эВ, следовательно, будет эффективная нейтрализация Na<sup>+</sup>. Поскольку осуществляться прямых экспериментальных данных по нейтрализации Na<sup>+</sup> на поверхности Zn найдено не было, то вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> на поверхности Zn была оценена в 60-70% путем сопоставления с экспериментальными данными ЛЛЯ поверхностей Al(111) и Cu(110), имеющих близкие значения работы выхода [12,238].

Таблица 14. Экспериментальные	данные	[426,427]	и результаты	анализа
состава поверхностей Cu/Pt(111) и	4 Zn/Pt(1	11).		

	Параметр	A=Cu	A=Zn
НТ	$S_{Pt}^+/S_A^+$	14,88	64,6
име	$\eta^+_{Pt/A-ref}$	1,12	3,4
спер	$\eta^+_{A/Pt-ref}$	0,892857	0,294118
Эĸ	<sup>N</sup> <sub>A</sub> , ф-ла (5.8)	0,07	0,05
На	$P_A^+$	1	1
вкой цию	$P_{Pt}^+$	1	1
лпрал тизал	$P_{A-ref}^+$	0,9	0,3÷0,4
г с по Итрал	$P_{Pt-ref}^+$	1	1
счет неÌ	$\mu_{A/Pt}$	1,111111	2,5÷3,3
Pa	<sup>N</sup> <sub>A</sub> , ф-ла (5.5)	0,063	0,015÷0,020

Результаты измерения концентрации с и без учета нейтрализации ионов первичного пучка представлены в таблице 14. В случае поверхности Cu/Pt(111), поправка, связанная с учетом нейтрализации, составляет около 10%, что находится в пределах экспериментальной погрешности. А для поверхности

Zn/Pt(111) учет нейтрализации приводит к значительному изменению результата. Значение относительной поверхностной концентрации Zn без учета нейтрализации составляет 5%, а с учетом нейтрализации **уменьшается в 2,5-3** раза до 1,5-2%.

Проявление эффекта нейтрализации Na<sup>+</sup> также становится очевидным при анализе значений относительных элементных чувствительностей  $\eta_{Pt/Cu}$  и  $\eta_{Pt/Zn}$ , приведенных в работах [426,427]. Следует пояснить, что эти два эксперимента были выполнены одним научным коллективом и при одинаковых экспериментальных условиях (энергия пучка, угол рассеяния и т.д.). В экспериментальных данных приведены следующие значения относительной элементной чувствительности:  $\eta_{Pt/Cu} = 1,12$  и  $\eta_{Pt/Zn} = 3,14$ ; следовательно,  $\eta^+_{Cu/Zn-ref}$  = 3,035. Поскольку Си и Zn соседние элементы в таблице Менделеева, то у них близкие значения массы и заряда ядра, следовательно, должны быть и близкие значения сечения рассеяния, т.е. элементной чувствительности  $\eta_A^0$ . Например, расчет с помощью калькулятора РМИ дает значения относительной элементной чувствительности без учета нейтрализации  $\eta^0_{Cu/Zn-calc} = 0,01416/0,01480 = 0,957$ . Необходимо пояснить, что характерная погрешность при расчете траекторий и сечений рассеяния составляет 10-15% (см. раздел 1.1.1.1 и таблицу 13 в предыдущем разделе). Поэтому, объяснить кратное отличие расчетной и экспериментальной элементной чувствительности только за счет разных сечений рассеяния и погрешности расчетов не представляется возможным. Если же учесть нейтрализацию ионов, то расчетная относительная элементная чувствительность  $\eta^+_{Cu/Zn-calc} = (0,9 \cdot 0,01416)/(0,3 \div 0,4 \cdot 0,01480) = 2,153 \div 2,870$ становится заметно ближе к экспериментальному значению  $\eta^+_{Cu/Zn-ref} = 3,035$ .

Интересно обратить внимание и на абсолютное значение относительной элементной чувствительности  $\eta_{Pt/Cu} = 1,12$ , приведенное в работе [426]. Близкое

к единице значение означает, что обратное рассеяние Na<sup>+</sup> на угол 144° от атомов Pt и Cu происходит примерно с одинаковой эффективностью, что противоречит общей тенденции увеличения коэффициента обратного рассеяния при увеличении массы рассеивающей частицы. Например, расчет с помощью калькулятора РМИ дает следующее значение относительной элементной чувствительности  $\eta_{Pt/Cu-calc}^+ = (P_{Pt-ref}^+ \cdot \eta_{Pt-calc}^0)/(P_{Pt-ref}^+ \cdot \eta_{Pt-calc}^0) =$   $= (1,0 \cdot 0,03896)/(0,9 \cdot 0,01416) = 3,057$  при рассеянии 1 кэВ Na<sup>+</sup> на 144<sup>0</sup>. Эта оценка согласуется с данными по относительной элементной чувствительности  $\eta_{Cu/Pt}^- \sim 0,5$  при рассеянии 1 кэВ Li<sup>+</sup> на 90° (см. раздел 5.1.2), но ставит под сомнение экспериментальные данные.

В связи с этим был проведен более подробный анализ экспериментальной работы [426]. В качестве эталонных образца использовались чистая поверхность Pt(111) и поверхность Pt(111), покрытая относительно толстым слоем Си. Геометрия эксперимента была такова, что для эталонной поверхности Pt регистрировались только ионы, отраженные от самого верхнего слоя (нижние слои попадали в конус затенения). Для эталонной поверхности Си, геометрия была такой же. Но, толстая пленка Си, выращенная на поверхности Pt(111), могла не сохранить кристаллическую структуру поверхностей Cu(111) и Pt(111). Поэтому при измерении элементной чувствительности к Cu мог регистрироваться сигнал рассеяния от нескольких атомных слоев, что завысило значение элементной чувствительности к меди. Похожий эффект, вероятно наблюдался и для элементной чувствительности для толстой пленки Zn на поверхности Pt(111). Следует отметить, что в работе [426] не описывается, учитывались ли и каким образом учитывались различия концентраций атомов, участвующих в рассеянии ионов на эталонных поверхностях. Хотя это является важным фактором. Например, в рассмотренной выше статье [199] при вычислении относительной элементной чувствительности, сигнал рассеяния от эталонных поверхностей нормировался на концентрацию изучаемого элемента на эталонной поверхности.

Таким образом, в данном разделе на примере анализа с помощью РМИ элементного состава поверхностей Zn/Pt(111) и Cu/Pt(111) было показано, что игнорирование нейтрализации ионов первичного пучка может приводить к кратным ошибкам в измерении элементной чувствительности. Необходимо подчеркнуть, что нейтрализация ионов первичного пучка – фундаментальный физический фактор, который необходимо учитывать, если в качестве сигнала рассеяния регистрируются заряженные ионы. Проявление нейтрализации было также показано путем сравнения расчетных и экспериментальных значений относительной элементной чувствительности.

5.1.4. Повышение точности количественного анализа состава поверхности с помощью рассеяния медленных ионов щелочных металлов

В данном подразделе приводятся рекомендации по повышению точности анализа элементного состава поверхности за счет учета нейтрализации в методе РМИ. Рекомендации актуальны для металлических поверхностей и РМИ щелочных металлов.

Напомним, что общепринятый подход к измерению поверхностной концентрации элементов с помощью рассеяния медленных ионов основывается на измерении относительной элементной чувствительности на эталонных образцах (см. раздел 1.1.3.1). Если регистрировать все рассеянные атомные частицы, т.е. в нейтральном и положительном зарядовом состоянии, то эффект нейтрализации учитывать не следует. Однако, в силу причин, описанных в разделе 1.1.3.1, в большинстве экспериментальных установок регистрируются только положительные ионы с помощью электростатических анализаторов.

Эффектом нейтрализации можно пренебречь, если уровень иона находится выше, чем уровни Ферми всех исследуемых поверхностей, т.е. исследуемого образца и эталонных образцов. Это условие, например, выполняется при измерении состава поверхности CuAu(100) с помощью ионов Na<sup>+</sup> [434]. Данное условие будет выполняться для большинства металлических

поверхностей, если использовать ионы K<sup>+</sup> (энергия ионизации 4,34 эВ) или Cs<sup>+</sup> (энергия ионизации 3,89 эВ). Однако, использование относительно тяжелых ионов K<sup>+</sup>/Cs<sup>+</sup> существенно понижает чувствительность метода рассеяния медленных ионов к легким элементам [91].

Если эффектом нейтрализации нельзя пренебречь, то существует два варианта его учета:

1) Корректировка данных, полученных методом эталонных образцов, с учетом нейтрализации ионов первичного пучка.

2) Прямой расчет элементной чувствительности.

### 5.1.4.1. Корректировка данных, полученных методом эталонных образцов с учетом нейтрализации ионов первичного пучка

В разделе 5.1.1 было показано, что в общем виде относительная концентрация элемента находится следующим образом:

$$N_{i} = \frac{S_{i}^{+} / (P_{i}^{+} \eta_{i}^{0})}{\sum_{j} S_{j}^{+} / (P_{j}^{+} \eta_{j}^{0})} = \frac{S_{i}^{+} / (\eta_{i-ref}^{+} P_{i}^{+} / P_{i-ref}^{+})}{\sum_{j} S_{j}^{+} / (\eta_{j-ref}^{+} P_{j}^{+} / P_{j-ref}^{+})} \equiv \frac{S_{i}^{+} / (\eta_{i-ref}^{+} \mu_{i})}{\sum_{j} S_{j}^{+} / (\eta_{j-ref}^{+} \mu_{j})}$$
(5.12)

где  $\mu_i \equiv P_i^+ / P_{i-ref}^+$  так называемый коэффициент перезарядки, а чувствительность ионов первичного пучка к различным  $\eta_{i-ref}^+$  измеряется на эталонных образцах.

При отсутствии так называемого "эффект матрицы" (т.е. *µ*і≈1), что какправило выполняется при РМИ инертных газов, выражение для нахождения концентрации упрощается:
$$N_{i} \approx \frac{S_{i}^{+} / \eta_{i-ref}^{+}}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \eta_{j-ref}^{+}}$$
(5.13)

Если же коэффициент перезарядки отличен от 1, то для учета нейтрализации ионов первичного пучка, относительную концентрацию надо рассчитывать по формуле (5.12). При этом можно использовать значения  $S_i^+/S_j^+$ ;  $\eta_{i-ref}^+/\eta_{j-ref}^+$ , полученные методом эталонных образцов. А значения  $\mu_i \equiv P_i^+/P_{i-ref}^+$  оценивать из имеющихся экспериментальных данных, либо рассчитывать с помощью трехмерного неадиабатического подхода, представленного в Главе 2. При этом следует отметить, что в общем случае вероятность  $P^+(E,\theta,\phi)$  зависит от энергии и угла рассеяния иона. Примеры корректировки данных, полученных с помощью эталонных образцов, приведены в разделах 5.1.2 и 5.1.3.

## 5.1.4.2. Прямой расчет элементной чувствительности

Альтернативой измерения элементных чувствительностей на эталонных образцах является их прямой расчет:

$$N_{i} = \frac{S_{i}^{+} / \left(P_{i}^{+} \eta_{i-calc}^{0}\right)}{\sum_{j} S_{j}^{+} / \left(P_{j}^{+} \eta_{j-calc}^{0}\right)},$$
(5.14)

где значение  $S_i^+/S_j^+$  определяется из эксперимента, элементная чувствительность  $\eta_i^0 \equiv d\sigma_i/d\Omega$  рассчитывается по формулам описанным в разделе 1.1.1.1.2 (можно использовать калькулятор РМИ [118]), а вероятность сохранения положительного зарядового состояния  $P_i^+(E, \theta, \varphi)$  рассчитывается с помощью трехмерного неадиабатического подхода, представленного в Главе 2. Следует отметить, что ионы, рассеянные от разных химических элементов, будут иметь разную скорость, поэтому  $P_i^+(E, \theta, \varphi)$  будет зависеть от типа рассеивающего элемента. Необходимо упомянуть, что для расчета вероятности сохранения положительного зарядового состояния требуется знать работу выхода металлической поверхности.

Если при расчете сечения рассеяния  $\eta_i^0 \equiv d\sigma_i/d\Omega$  использовать универсальное выражение (1.8) для длины экранирования, то погрешность может достигать 10-15%, что сопоставимо с экспериментальной погрешностью (см. разделы 1.1.1.1.2 и 5.1.2). Поэтому на практике, для достижения совпадения экспериментальными данными значение длины экранирования (1.8) С умножается на эмпирический коэффициент в диапазоне от 0,5 до 1,0 (см. раздел 1.1.1.1.2 и работы [122,435]). Значение этого коэффициента для каждой комбинации ион-атом определяется путем сопоставления с Однако, экспериментальными данными. для определения данного коэффициента, не обязательно проводить дополнительные измерения на эталонных образцах с идентичными параметрами эксперимента, а можно воспользоваться известными данными, т.к. длина экранирования не будет зависеть от угла падения и рассеяния ионов. Пример прямого расчета элементной чувствительности приведен в разделе 5.1.2. За счет ненадобности проведения дополнительных измерений на эталонных образцах, прямой расчет элементной чувствительности позволяет в три и более раз сократить количество экспериментальных измерений, необходимых для определения поверхностной концентрации химических элементов с помощью рассеяния медленных ионов.

## 5.2. Повышение эффективности источников отрицательных ионов

С помощью применения трехмерного неадиабатического подхода была исследована возможность увеличения вероятности отрицательной ионизации и водорода, соответственно эффективности источников отрицательных ионов, за счет так называемого эффекта параллельной скорости [436-438]. В случае металлических поверхностей с "нормальной" работой выхода фракция Н<sup>-</sup>

увеличивается на порядок, когда водород имеет параллельную поверхностной составляющую скорости ~ 0,5 ат. ед. Расчеты показывают (см. рис. 5.3), что в случае поверхностей с низкой работой выхода параллельное движение водорода увеличивает вероятность отрицательной ионизации в гораздо меньшей степени (на десятки процентов). Тем не менее, любая конфигурация источника отрицательных ионов, которая реализует столкновение частиц водорода с преобразующей поверхностью и выход из нее H<sup>-</sup> под наклонным углом, может увеличить вероятность образования ионов H<sup>-</sup> до 30%. Наилучший угол выхода для ионов H<sup>-</sup> зависит от работы выхода поверхности преобразующей поверхности. Например, для поверхности Мо ( $\varphi = 1,5$  эВ) оптимальный угол выхода составляет около 45 град., что соответствует параллельной скорости водорода ~ 0,05 ат. ед. (~ 60 эВ).



Рис. 5.3 Вероятность отрицательной ионизации водорода на цезированной поверхности Мо (φ = 1,5 эВ) как функция нормальной скорости / энергии отлета, рассчитанная для различных параллельных скоростей (см. Легенду).

### Заключение

В заключении приводится развернутое описание выводов по результатам проделанной работы, рекомендации по практическому использованию результатов диссертационного исследования и перспективы дальнейшего развития работ по данной теме. В диссертационной работе показана важность "трехмерных" эффектов электронного обмена, учет которых в ряде случаев дает кратное отличие от результатов "двумерного" рассмотрения задачи и позволяет объяснить экспериментальные данные.

#### <u>Выводы</u>

1. Физическая модель формирования конечного зарядового состояния атомной частицы была усовершенствована за счет учета ее скорости и рельефа поверхности. Было показано, что энергетическое положение атомной частицы зависит от: 1) ее скорости - за счет смещения распределения плотности активного электрона в пространстве волновых векторов; 2) рельефа поверхности – за счет изменения конфигурации индуцированных зарядов на поверхности. В результате чего изменяется расстояние пересечения уровня атомной частицы с уровнем Ферми  $z_f$  и вероятность электронного перехода.

2. Построена физическая методика трехмерного моделирования электронного обмена между ионом и поверхностью с учетом атомной структуры последней. С ее помощью рассмотрены особенности электронного обмена между ионом и металлической поверхностью в трехмерном случае, получена реалистичная картина динамики электронного перехода. Обнаружен эффект анизотропии распространения электрона вдоль поверхности, важный для количественного описания экспериментальных данных. На примере поверхности Cu(110) показано, что вдоль направления < 001 > волновой пакет электрона Н<sup>-</sup> распространяется примерно в 2 раза быстрее, чем вдоль ортогонального направления.

3. Создан комплекс программ для трехмерного моделирования электронного обмена, обладающий высокой производительностью за счет специально разработанной гибридной численной схемы и эффективного распараллеливания расчетов на графических вычислителях. Производительность комплекса программ в несколько раз превосходит существующие аналоги, а поддерживаемый размер расчётной области до 10<sup>5</sup> нм<sup>3</sup> делает его уникальным для моделирования задач электронного обмена. 4. Изучены особенности электронного обмена атомных частиц С наносистемами. Показано, что общей закономерностью перехода электрона с атомной частицы в наносистему является иерархическая последовательность заполнения дискретных уровней электрона в наносистеме в перпендикулярном и параллельном поверхности направлениях. Трехмерное рассмотрение задачи позволяет получить реалистичное распределение электронной плотности и наблюдать квантовые вихри.

5. Показано, что эффективность электронного обмена с наносистемами зависит от ее размеров (квантово-размерный эффект) и латерального положения атомной частицы. Квантово-размерный эффект объясняется выполнением резонансных условий между энергетическим уровнем атомной частицы и дискретным уровнем энергии электрона в наносистеме. При выполнении резонансных условий эффективность электронного обмена с наносистемами увеличивается до 5 раз по сравнению со случаем массивного образца. Влияние латерального положения атомной частицы в плоскости поверхности объясняется что электронный обмен тем, происходит эффективнее, если атомная частица находится вблизи пространственной локализации одного из трехмерных собственных состояний наносистемы.

6. Изучены условия, необходимые для проявления квантово-размерного эффекта. Первым условием является время взаимодействия иона с наносистемой не менее 500 ат. ед. времени, что соответствует максимальной скорости ионов порядка 0,05 ат. ед. скорости (или энергии ~60 эВ для ионов водорода и 2,5 кэВ для ионов аргона). Вторым условием является радиальный

размер островковой пленки не более 100 ат. ед., т.к. при больших размерах перестает проявляться дискретная электронная структура наносистемы.

7. Дано количественное объяснение сильного увеличения вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов при рассеянии на нанокластерах золота по сравнению со случаем макроскопического образца. Эффект объясняется изменением энергетического положения иона за счет взаимодействия с зарядом изображения, которое заметно отличается в случае нанокластера и плоской поверхности. Так вероятность нейтрализации Na<sup>+</sup> возрастает с 3% при рассеянии на массивном образце Au до 50% при рассеянии на нанокластере Au радиусом 1 нм.

8. Дано количественное объяснение немонотонной энергетической зависимости вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов (Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>) при рассеянии на поверхностях с большой работой выхода [Cu(111) и Au(111)] основанное на конкуренции между двумя факторами: 1) уменьшение времени взаимодействия с ростом энергии иона, что уменьшает вероятность нейтрализации; 2) уменьшения расстояния  $z_f$ , что увеличивает вероятность нейтрализации.

9. Рассмотрен электронный обмен при скользящем рассеянии ионов на металлических поверхностях. Модель пересекающихся сфер Ферми была усовершенствована с учетом реального распределения электронной плотности в трехмерном пространстве волновых векторов; было получено количественно совпадение с рядом экспериментов. Благодаря учету трехмерного эффекта анизотропии распространения электрона, впервые было дано количественное объяснение зависимости вероятности формирования Н<sup>-</sup> от азимутального угла при скользящем рассеянии на поверхности Сu(110).

10. На основе усовершенствованной физической модели и физической методики трехмерного моделирования был разработан трехмерный неадиабатический подход к расчетно-теоретическому описанию электронного обмена, которой был применен к расчету 18 экспериментов, отражающих различные аспекты электронного обмена. Точность расчетов была повышена в

~2,5 раза по сравнению с ранее применяемыми адиабатическими подходами, что позволило количественно (с точностью 10%) описывать экспериментальные данные.

11. Продемонстрировано, что при анализе состава металлических поверхностей с помощью рассеяния ионов щелочных металлов, широко используемый метод эталонных образцов приводит к существенным (кратным) ошибкам, если не учитывать нейтрализацию ионов. Например, в работе [427] в 3 раза завышена концентрация Zn на поверхности Pt(111). Показано, что для учета нейтрализации ионов необходимо корректировать данные, полученные методом эталонных образцов, либо рассчитывать элементную чувствительность. Вероятность нейтрализации ионов можно оценить из экспериментальных данных, либо рассчитать имеющихся С помощью неадиабатического трехмерного подхода, созданного В рамках диссертационного исследования. Прямой расчет элементной чувствительности позволяет избежать дополнительных измерений на эталонных образцах.

### Перспективы дальнейшей разработки темы

Для дальнейшей разработки перспективным представляется применение разработанного трехмерного неадиабатического подхода к задачам, в которых "трехмерные" эффекты электронного обмена играют доминирующую роль. Первым шагом видится теоретическое и экспериментальное исследования зарядового обмена с поверхностями (110) переходных металлов (Ag, Au). Ожидается, что, как и в случае с Cu(110) будет наблюдаться анизотропия электрона И азимутальная распространения зависимость вероятности электронного перехода. Также представляет интерес исследование обмена неоднородными электронного с поверхностями, т.е. С реконструированным поверхностным слоем, дефектами и адсорбатами. Кроме того, физическая методика трехмерного моделирования электронного обмена дает возможность изучения электронного обмена с любыми атомными орбиталями, а не только со сферически симметричными s-орбиталями. Поэтому

перспективной задачей является моделирование экспериментов по формированию поляризованных пучков при скользящем рассеянии [12].

Другим перспективным направлением является моделирование электронного обмена с полупроводниками и диэлектриками. В отличие от металлических поверхностей, этот случай изучен в существенно меньшей степени. Дело в том, что электронный обмен ионов с полупроводниками и диэлектриками осуществляется непосредственно при столкновении с атомами решетки, либо через Оже-процессы.

### Благодарности

В заключение, хочу отдать дань памяти и теплыми словами вспомнить своего научного руководителя профессора Ильдара Фоатовича Уразгильдина, который не только обучил основам, но и передал любовь к научной деятельности.

Слова благодарности я адресую всему коллективу кафедры физической электроники и лично заведующему кафедрой проф. В.С. Чернышу за тщательное внимание к работе. Кроме того, я благодарен за консультации проф. А.Ф. Александрову.

Также хочу отметить, что многие расчеты были произведены на суперкомпьютерном комплексе НИВЦ МГУ, что способствовало успешному выполнению работ по теме диссертационного исследования.

# Список публикаций автора

#### Публикации в трудах конференций

- Т1. Гайнуллин И. К., Горюнов Д. Г., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Квантово-размерный эффект при резонансном электронном обмене между ионом и тонкими металлическими пленками // Материалы 15-й Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью", Звенигород, 27-31 августа 2001. Звенигород, 2001. Т. 1. С. 27.
- T2. Gainullin I. K., Usman E. Y., Urazgildin I. F. Quantum-size effect during interaction of hydrogen negative ion with thin metal disk // Abstracts of the 21th International conference on Atomic Collisions in Solids. — Genova, Italy, 2004. — P. 190.
- T3. Gainullin I. K., Usman E. Y., Goryunov D. G., Urazgil'din I. F. Electronexchange processes between an atomic particle and low dimension systems // Abstracts of the 15th International Workshop on. Inelastic Ion Surface Collisions. — Ise-Shima, Mie, Japan, 2004. — P. 135.
- Т4. Гайнуллин И. К., Сатарин К. К., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена между ионом и тонким металлическим диском. Наблюдение квантово-размерного эффекта // Материалы 17-ой международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". — Звенигород, 2005. — С. 249.
- T5. Gainullin I. K., Urazgil'din I. F. Electron exchanges in the collision between hydrogen and thin aluminum disk // Abstr. of the 11th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA05, in Vienna. — Vol. 1. — 2005. — P. 297.
- T6. Gainullin I. K., Usman E. Y., Satarin K. K., Urazgil'din I. F. Parallel velocity effect on electron exchange under grazing scattering of hydrogen ions h- from thin aluminum film // Abstr. of the 11th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA05, in Vienna. — Vol. 1. — 2005.

- T7. Gainullin I. K., Satarin K. K., Shestakov D. K., Urazgildin I. F. Quantum size effect during collision between ion and thin metal film // Proceedings of the 22th International Conference on Atomic Collisions in Solids. Berlin (Germany), 2006. P. 21–26.
- T8. Shestakov D. K., Magunov A. A., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Electron exchange between a h- ion and a spherical cluster of aluminum atoms // Proceedings of the 23th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-2008). — Phalaborwa, South Africa, 2008. — P. 50.
- Т9. Аманбаев Е. Р., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К. Эффект параллельной скорости при скользящем рассеянии иона водорода на шаровом кластере атомов алюминия // Материалы 19-ой международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". 2009. С. 202–205.
- T10. Shestakov D. K., Gainullin I. K. Theoretical approach to nanoobjects sizes measurement // Proceedings of 19th International meeting on ion beam analysis. — University of Cambridge, UK, 2009. — P. 185.
- T11. Gainullin I. K., Shestakov D. K. Determination of thickness of thin films from grazing scattering experiments // 5th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling (HRDP-5). Vol. 5. Kyoto, Japan, 2009. P. 30.
- T12. Satarin K. K., Polivnikova T. N., Gainullin I. K. Electron charge transfer along quantum nanosystems // Proceedings of the International Nano Electronics Conference 2010. — 2010. — P. 589.
- T13. Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Electron exchange in thin films (invited talk) // Proceedings of 5th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings ThinFilms-2010. — Harbin, China, 2010.
- T14. Gainullin I. K. Calculation of electron tunneling between atomic particle and metal surface // Proceedings of the 22nd International Conference on Atomic Physics (ICAP-2010). — Cairns, Australia, 2010.

- T15. Gainullin I. K., Zykova E. Y. Electronic structure of thin island metal films // Proceedings of the 10th International Conference on Structure of Surfaces (ICSOS-10). — Hong Kong, China, 2011. — P. 38.
- Т16. Гайнуллин И. К. Высокоэффективный способ численного решения трехмерной задачи зарядового обмена // 21-ая Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью". — Ярославль, 2013. — С. 306–309.
- T17. Gainullin I. K. High-performance parallel solver for 3D time-dependent Schrodinger equation for large-scale nanosystems // Proceeding of the 24th International Conference in Atomic Physics. — Washington, USA, 2014.
- Т18. Гайнуллин И.К. Трехмерные эффекты при резонансном электронном обмене между атомными частицами и наносистемами // Материалы 22-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". — Москва, 2015. — Т. 1. — С. 210-213.
- T19. Gainullin I. K. Three-dimensional modeling of resonant charge transfer between ion beams and metallic surfaces // 23-яя Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью". Москва, 2017. Т. 1. С. 180.

## Статьи в журналах WoS, Scopus, RSCI

- С1. Гайнуллин И. К., Горюнов Д. Г., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Квантово-размерный эффект при резонансном электронном обмене между ионом и тонкими металлическими пленками // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2002. Т. 66. С. 1004–1007. [IF: RSCI 0,583]
- C2. Gainullin I. K., Usman E. Yu., Song Y. W., Urazgil'din I. F. Electron-exchange processes between hydrogen negative ion and thin aluminum films // Vacuum.
   2003. V. 72. P. 263–268. [IF: WoS 4,11]
- С3. Гайнуллин И. К., Усман Е. Ю., Сонг Ё. В., Уразгильдин И. Ф. Резонансная перезарядка при взаимодействии иона Н- и тонкой металлической пленки

// Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2004. — Т.
68. — С. 351. [IF: RSCI – 0,583]

- C4. Gainullin I. K., Usman E. Y., Urazgil'din I. F. Electron exchange between hydrogen ion and thin disk: Quantum-size effect observation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2005. – V. 232. – N. 1. – P. 22-26. [IF: WoS – 1,279]
- C5. Гайнуллин И. К., Сатарин К. К., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена между ионом И тонким металлическим диском. Наблюдение квантово-размерного эффекта // Рентгеновские, синхротронные Поверхность. И нейтронные исследования. — 2005. — № 1. — С. 39–42. [IF: RSCI – 0,863]
- С6. Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена при столкновении иона Н- с тонким металлическим диском // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2006. — Т. 70. — С. 897–901. [IF: RSCI – 0,583]
- C7. Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Quantum size effect in the electron exchange between a H- ion and a thin metal disk // Physical Review B. 2006. V. 74.
   N. 20. P. 205403. [IF: WoS 3,908]
- С8. Сатарин К. К., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Переход электрона вдоль атомной цепочки // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2007. — Т. 7. — С. 98–101. [IF: RSCI – 0,863]
- С9. Магунов А. А., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена при столкновении отрицательного иона водорода с кластером атомов алюминия // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2007. — Т. 71, № 10, — С. 1525. [IF: RSCI – 0,583]
- С10. Магунов А. А., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Квантово-размерный эффект при электронном обмене между отрицательным ионом водорода и кластером атомов алюминия //

Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные и сследования. — 2008. — № 9. — С. 93–96. [IF: RSCI – 0,863]

- С11. Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена при скользящем рассеянии ионов Н<sup>-</sup> на тонком алюминиевом диске // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 1. – С. 38–42. [IF: RSCI – 0,863]
- C12. Shestakov D. K., Polivnikova T. Yu., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Electron exchange between an H<sup>-</sup> ion and a spherical cluster of aluminum atoms // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. V. 267. N. 16. P. 2596-2600. [IF: WoS 1,279]
- С13. Аманбаев Е. Р., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К. Особенности электронного обмена при скользящем рассеянии ионов водорода на шаровом кластере атомов алюминия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 11. – С. 23–26. [IF: RSCI – 0,863]
- С14. Сатарин К. К., Аманбаев Е. Р., Гайнуллин И. К. Особенности электронного транспорта вдоль неоднородных атомных цепочек // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010, Т. 74. С. 167–171. [IF: RSCI 0,583]
- С15. Поливникова Т. Н., Сатарин К. К., Хайдаров А. А., Гайнуллин И. К. Особенности электронного обмена отрицательного иона водорода с атомными цепочками // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2010. — № 9. — С. 105–108. [IF: RSCI – 0,863]
- C16. Amanbaev E. R., Gainullin I. K., Zykova E. Y., Urazgildin I. F. Electron exchange between atomic particle and thin metal island films // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519. – N. 15. – P. 4737-4741. [IF: WoS – 2,358]
- С17. Аманбаев Е. Р., Зыкова Е. Ю., Клавсюк А.Л., Поливникова Т. Н., Хайдаров А. А., Гайнуллин И. К. Расчет электронной структуры

металлических островковых пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 7. – С. 70-74. [IF: RSCI – 0,863]

- C18. Gainullin I. K., Sonkin M. A. High-performance parallel solver for 3D timedependent Schrodinger equation for large-scale nanosystems // Computer Physics Communications. – 2015. – V. 188. – P. 68-75. [IF: WoS – 4,717]
- C19. Gainullin I. K., Sonkin M. A. Three-dimensional effects in resonant charge transfer between atomic particles and nanosystems // Physical Review A. – 2015. – V. 92. – N. 2. – P. 022710. [IF: WoS – 2,971]
- C20. Gainullin I. K. High-performance GPU parallel solver for 3D modeling of electron transfer during ion–surface interaction // Computer Physics Communications. – 2017. – V. 210. – P. 72-78. [IF: WoS – 4,717]
- C21. Gainullin I. K. Three-dimensional modeling of resonant charge transfer between ion beams and metallic surfaces // Physical Review A. – 2017. – V. 95. – N. 5. – P. 052705. [IF: WoS – 2,971]
- С22. Поддельская О. В., Зыкова Е. Ю., Нищак О. Ю., Стрелецкий О. А., Гайнуллин И. К. Влияние геометрических размеров наносистемы на основные характеристики зарядового обмена с отрицательным ионом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2018. — № 6. — С. 74-82. [IF: RSCI – 0,863]
- C23. Gainullin I. K. Towards quantitative LEIS with alkali metal ions // Surface Science. 2018. V. 677. P. 324-332. [IF: WoS 2,07]
- С24. Гайнуллин И. К., Сонькин М.А. Трехмерное моделирование зарядового обмена ионов с металлическими поверхностями // Математическое моделирование. – 2019. – Т. 31. – №. 4. – С. 95-110. [IF: RSCI – 0,613]
- C25. Gainullin I. K. Theoretical explanation of strong enhancement of alkali metal ion neutralization on Au nanoclusters // Surface Science. 2019. V. 681. P. 158-165. [IF: WoS 2,07]

- С26. Гайнуллин И. К. Особенности электронного обмена ионов с металлическими нанокластерами // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2019. – №. 5. – С. 33. [IF: WoS – 0,536]
- C27. Gainullin I. K. Theoretical investigation of the ion-induced polarization-charge influence on resonant charge transfer // Physical Review A. 2019. V. 100. P. 032712. [IF: WoS 2,971]
- С28. Александров А.Ф., Гайнуллин И. К., Сонькин М.А. Некоторые особенности электронного обмена ионов с поверхностью металлов, обусловленные ее атомной структурой // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 8. С. 42-49. [IF: RSCI 0,863]
- C29. Liu P., Yin L., Zhang Z., Ding B., Shi Y., Li Y., Zhang X., Song X., Guo Y., Chen L., Chen X., Gainullin I. K., Esaulov V.A. Anomalous neutralization characteristics in Na+ neutralization on Al(111) surfaces // Physical Review A. – 2020. – V. 101. – P. 032706. [IF: WoS – 2,971]
- C30. Gainullin I. K., Dudnikov V. G. Theoretical investigation of the negative ionization of hydrogen particles on metal surfaces with low work function // Plasma Research Express. 2020. V. 2. P. 045007. [IF: Scopus N/D]
- С31. Гайнуллин И. К. Резонансный электронный обмен при рассеянии ионов на металлических поверхностях // Успехи физических наук. – 2020. – Т. 190. – №. 9. – С. 950. [IF: WoS – 3,361; RSCI – 2,090]
- С32. Гайнуллин И. К., Зыкова Е. Ю., Дудников В. Г. Теоретическое изучение вероятности отрицательной ионизации водорода, дейтерия, трития и мюония на металлических поверхностях // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2022. — Т. 86. — С. 673–680. [IF: RSCI – 0,583]
- C33. Shi Y., Yin L., Ding B., Song X., Zhang L., Guo Y., Chen L., Chen X., Melkozerova J. A., Klavsyuk A. L., Gainullin I.K., Esaulov V.A. Thicknessdependent neutralization of low-energy alkali-metal ions scattering on

graphene // Physical Review A. – 2022. – V. 105. – P. 042807. [IF: WoS – 2,971]

# Список цитируемой литературы

1 Мартыненко Ю. В. К теории распыления монокристаллов // Физика твердого тела. – 1964. – Т. 3529. – С. 2003.

2. Зорин Е. И., Павлов П. В., Тетельбаум Д. И. Ионное легирование полупроводников. - М. : Энергия. 1975. - 129 с.

3 Курнаев В. А., Машкова Е. С., Молчанов В. А. Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. – М.: Энергоатомиздат, - 1985.

4 Еловиков С. С., Зыкова Е. Ю., Мосунов А. С., Семенов А. А., Шкарбан И. И., Юрасова В. Е. Зависимость распыления нитрида бора от энергии, массы и угла падения ионов // Известия РАН. Серия Физическая – 2002. – Т. 66. – № 4. – С. 558-561.

5 Тужилкин М. С., Карасев П.А., Титов А.И. и др. Формирование наночастиц Au и особенности травления подложки Si после облучения атомарными и молекулярными ионами // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54. – №. 1. – С. 90-96.

6 Кононина А. В., Шемухин А.А., Черныш В.С. и др. Аморфизация кремниевых нанонитей при облучении ионами аргона // Письма в ЖТФ. – 2022. – Т. 48. – №.
2. – С. 11.

7 Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., Shulga V. I. Influence of surface corrugation on the sputtering of carbon materials under high-fluence ion bombardment // Journal of Surface Investigation. – 2016. – V. 10. –P. 412.

8 Liu G. F., Sroubek Z., Yarmoff J. A. Detection of quantum confined states in Au nanoclusters by alkali ion scattering // Physical review letters. – 2004. – V. 92. – N. 21. – P. 216801.

9 Urazgil'din I. F. Chemical effects in secondary ion emission from metal surfaces // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – N. 7. – P. 4139.

10 Guillemot L., Esaulov V. A. Interaction time dependence of electron tunneling processes between an atom and a surface // Physical review letters. -1999. - V. 82. - N. 22. - P. 4552.

11 Bahrim B., Makarenko B., Rabalais J. W. Band gap effect on H<sup>-</sup> ion survival near Cu surfaces // Surface science. -2005. - V. 594. - N. 1-3. - P. 62-69.

12 Winter H. Collisions of atoms and ions with surfaces under grazing incidence // Physics Reports. -2002. - V. 367. - N. 5. - P. 387-582.

13 Canario A. R., Kravchuk T., Esaulov V. A. Bandgaps, surface states and the anomalous neutralization of  $Li^+$  on (111) surfaces of noble metals // New Journal of Physics. – 2006. – V. 8. – N. 10. – P. 227.

14 Obreshkov B., Thumm U. H– formation in collisions of hydrogen atoms with Al(100) surfaces // Physical Review A. – 2013. – V. 87. – N. 2. – P. 022903.

15 Бельченко Ю. И., Димов Г. И., Дудников В. Г. Физические основы поверхностно-плазменного метода получения пучков отрицательных ионов // Новосибирск: ИЯФ СО АН СССР. – 1977. – Т. 43. – С. 77-56.

16 Los J., Geerlings J. J. C. Charge exchange in atom-surface collisions // Physics reports. – 1990. – V. 190. – N. 3. – P. 133-190.

17 Canario A. R. et al. Nonadiabatic effects in atom-surface charge transfer // Physical Review B. – 2005. – V. 71. – N. 12. – P. 121401.

18 Salvo C., Karmakar P., Yarmoff J. Inhomogeneous charge distribution across gold nanoclusters measured by scattered low energy alkali ions // Physical Review B. – 2018. – V. 98. – P. 035437.

19 Гайнуллин И. К. Резонансный электронный обмен при рассеянии ионов на металлических поверхностях // Успехи физических наук. – 2020. – Т. 190.– №.
9. – С. 950.

20 Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхностей. М.: Мир, – 1989, 564с.

21 Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, – 2006, 490с.

22 Юрасова В. Е., Черныш В. С., Кувакин М. В., Шелякин Л. Б. Изменение распыления монокристалла при переходе через точку Кюри // Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 21. – № 3. – С. 197.

23 Brako R., Newns D. M. Theory of electronic processes in atom scattering from surfaces // Reports on Progress in Physics. – 1989. – V. 52. – N. 6. – P. 655.

24 Shao H., Langreth D. C. and Nordlander P., in Low energy ion-surface interactions // ed. by Rabalais J. W. – Wiley, 1994. – V. 2.

25 Юрасова В. Е. Взаимодействие ионов с поверхностью. – М.: ПримаВ. – 1999. – С. 644.

26 Hecht T. et al. Role of the 2D surface state continuum and projected band gap in charge transfer in front of a Cu(111) surface // Physical review letters. -2000. - V. 84. - N. 11. - P. 2517.

27 Gauyacq J. P., Borisov A. G. and Teillet-Billy D. Formation/Destruction of Negative Ions in Heavy Particle-Surface Collisions // ed. by Esaulov V. A. – Cambridge University Press. – 1996.

28 Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U. Resonant neutralization of H<sup>-</sup> near Cu surfaces: Effects of the surface symmetry and ion trajectory // Physical Review A. -2004. - V. 70. - N. 5. - P. 052903.

29 Marenkov E., V Kurnaev., Lasa A., Nordlund K.. On the molecular effect in hydrogen molecular ions penetration through thin films // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2012. - V. 287. - P. 46-50.

30 Карасев П. А., Карабешкин К. В., Титов А. И., Шилов В. Б., Ермолаева Г. М., Маслов В. Г., Орлова А. О. Нелинейный оптический эффект при облучении GaN малыми кластерными ионами // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – №. 4. – С. 462-466.

31 Kogut D. K., Trifonov N. N., Kurnaev V. A. Modeling of the first mirror surface composition under ITER relevant particle irradiation // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V. 438. – P. S731-S734.

32 Borisov A. M., Kazakov V. A., Mashkova E. S., Ovchinnikov M. A., Shemukhin A. A., Sigalaev S. K. The conductivity of high-fluence noble gas ion irradiated CVD polycrystalline diamond // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – V. 406. –P. 676-679.

33 Gainullin I. K., Usman E. Yu., Song Y. W., Urazgil'din I. F. Electron-exchange processes between hydrogen negative ion and thin aluminum films // Vacuum. – 2003. – V. 72. – P. 263–268.

34 Gainullin I. K., Usman E. Y., Urazgil'din I. F. Electron exchange between hydrogen ion and thin disk: Quantum-size effect observation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2005. - V. 232. - N. 1-4. - P. 22-26.

35 Amanbaev E. R., Gainullin I. K., Zykova E. Yu., Urazgildin I. F. Electron exchange between atomic particle and thin metal island films // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519. – N. 15. – P. 4737-4741.

36 Gainullin I. K., Sonkin M. A. Three-dimensional effects in resonant charge transfer between atomic particles and nanosystems // Physical Review A. -2015. - V. 92. - N. 2. - P. 022710.

37 Lad R. J. Interactions at Metal/Oxide and Oxide/Oxide Interfaces Studied by Ultrathin Film Growth on Single-Crystal Oxide Substrates // Surface Review and Letters. -1995. - V. 2. - N. 01. - P. 109-126.

38 Azad A. M. et al. Solid-state gas sensors: A review // Journal of the Electrochemical Society. – 1992. – V. 139. – N. 12. – P. 3690-3704.

39 Kirner U. et al. Low and high temperature  $TiO_2$  oxygen sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1990. – V. 1. – P. 103-107.

40 Canário A. R. et al. Growth of Ag nanostructures on TiO<sub>2</sub>(110) // Surface science. - 2003. - V. 547. - N. 3. - P. L887-L894. 41 Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Электронный обмен и неупругие процессы при взаимодействии ионов с поверхностью. М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010, – С. 80.

42 Гайнуллин И. К. Рассеяние медленных ионов поверхностью кристаллов и наноструктур // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 2. – С. 28–43.

43 Gainullin I. K., Khodyrev V. A., Khvostov V. V., Zykova E. Y. Energy distribution of C<sup>+</sup> ions sputtered from graphite surface // Proceedings of the 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-2012). – Kyoto, Japan. - 2012.

44 Klushin D. V., Gusev M. Y., Urazgil'din I. F. Velocity dependence of ionization probability of secondary ions emitted from metal surfaces // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -1995. - V. 100. - N. 2-3. - P. 316-321.

45 Еловиков С. С., Зыкова Е. Ю., Мосунов А. С., Юрасова В. Е., Рыжов Ю. А., Шкарбан И. И. Энергетическая и массовая зависимость распыления нитридов и их компонентов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2007. – №. 2. – С. 26-35.

46 Nordlander P., Tully J. C. Energy shifts and broadening of excited hydrogenatom levels in the vicinity of a metal surface // Physical Review Letters. -1988. - V. 61. - N. 8. - P. 990.

47 Teillet-Billy D., Gauyacq J. P. Position and width of a negative ion state in front of a surface: formation of C<sup>-</sup>(4S) ions by electron capture // Surface science. – 1990. – V. 239. – N. 3. – P. 343-352.

48 Maazouz M. et al. Effect of metal band characteristics on resonant electron capture: H<sup>-</sup> formation in the scattering of hydrogen ions on Mg, Al, and Ag surfaces // Physical Review B. -1997. - V.55. - N.20. - P.13869.

49 Hecht T. et al. Effect of the projected band gap on the formation of negative ions in grazing collisions from Cu surfaces // Faraday Discussions. – 2000. – V. 117. – P. 27-40.

50 Borisov A. G., Teillet-Billy D., Gauyacq J. P. Dynamical resonant electron capture in atom surface collisions: H<sup>-</sup> formation in H-Al (111) collisions // Physical Review Letters. – 1992. – V. 68. – N. 18. – P. 2842.

51 Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена при скользящем рассеянии ионов Н<sup>-</sup> на тонком алюминиевом диске // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 1. – С. 38–42.

52 Shestakov D. K., Polivnikova T. Yu., Gainullin I. K., Urazgildin I.F. Electron exchange between an H<sup>-</sup> ion and a spherical cluster of aluminum atoms // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2009. - V. 267. - N. 16. - P. 2596-2600.

53 Аманбаев Е. Р., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К. Особенности электронного обмена при скользящем рассеянии ионов водорода на шаровом кластере атомов алюминия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 11. – С. 23–26.

54 Thumm U., Kürpick P., Wille U. Size quantization effects in atomic level broadening near thin metallic films // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – N. 4. – P. 3067.

55 Canário A. R., Esaulov V. A. Electron transfer processes on Ag and Au clusters supported on  $TiO_2(110)$  and cluster size effects // The Journal of Chemical Physics. -2006. - V. 124. - N. 22. - P. 224710.

56 Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Quantum size effect in the electron exchange between a H<sup>-</sup> ion and a thin metal disk // Physical Review B. -2006. - V. 74. - N. 20. - P. 205403.

57 Гайнуллин И. К., Горюнов Д. Г., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Квантоворазмерный эффект при резонансном электронном обмене между ионом и тонкими металлическими пленками // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2002. – Т. 66. № 7. – С. 1004–1007.

58 Гайнуллин И. К., Усман Е. Ю., Сонг Ё. В., Уразгильдин И. Ф. Резонансная перезарядка при взаимодействии иона Н<sup>-</sup> и тонкой металлической пленки // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2004. – Т. 68. № 3. – С. 351.

59 Гайнуллин И. К., Сатарин К. К., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена между ионом и тонким металлическим диском. Наблюдение квантово-размерного эффекта // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 1. – С. 39–42.

60 Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена при столкновении иона Н<sup>-</sup> с тонким металлическим диском // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2006. – Т. 70. № 6. – С. 897–901.

61 Магунов А. А., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена при столкновении отрицательного иона водорода с кластером атомов алюминия // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. № 10. – С. 1525.

62 Магунов А. А., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Квантово-размерный эффект при электронном обмене между отрицательным ионом водорода и кластером атомов алюминия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 9. – С. 93–96.

63 Taylor M., Nordlander P. Electron tunneling rates between an atom and a corrugated surface // Physical Review B. -2001. - V. 64. - N. 11. - P. 115422.

64 Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U. Effects of the surface Miller index on the resonant neutralization of hydrogen anions near Ag surfaces // Physical Review A. -2004. - V. 69. - N. 5. - P. 052901.

65 Sjakste J., Borisov A. G., Gauyacq J. P. Wave packet propagation study of the electron transfer in back-scattering of H<sup>-</sup> ions from alkali adsorbates on an Al surface

// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2003. – V. 203. – P. 49-56.

66 Bahrim B. et al. Electron dynamics in H<sup>-</sup>/Na/Cu (111) collisions //Surface Science. – 2009. – V. 603. – N. 4. – P. 703-708.

67 Obreshkov B., Thumm U. Neutralization of H<sup>-</sup> near vicinal metal surfaces // Physical Review A. -2006. - V.74. - N.1. - P.012901.

68 Obreshkov B., Thumm U. Hydrogen-anion formation near a  $(2 \times 1)$ -reconstructed Si(100) surface: Substrate-electronic-structure and trajectory dependence // Physical Review A. -2011. - V. 83. - N. 6. - P. 062902.

69 Gainullin I. K. Three-dimensional modeling of resonant charge transfer between ion beams and metallic surfaces // Physical Review A. -2017. - V. 95. - N. 5. - P. 052705.

70 Гайнуллин И. К., Ходырев В. А. Квантово-гидродинамический подход к задаче электронного обмена атомных частиц с наносистемами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №. 11. – С. 109-112.

71 Khodyrev V. A., Gainullin I. K. The quantum trajectory approach in description of ion-atom collisions // Proceedings of the 27th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions. – 2011. – V. 27. – Belfast, Northern Ireland, UK.

72 Гайнуллин И. К., Клавсюк А. Л. Подхват электрона при столкновении протона с атомом водорода // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – №. 5. – С. 609.

73 Gainullin I.K. Three-dimensional modeling of resonant charge transfer between ion beams and metallic surfaces // Материалы 23-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – Москва, 2017. – Т. 1. – С. 180-183.

74 Jennings P. J., Jones R. O., Weinert M. Surface barrier for electrons in metals // Physical Review B. – 1988. – V. 37. – N. 11. – P. 6113.

75 Chulkov E. V., Silkin V. M., Echenique P. M. Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions // Surface science. – 1999. – V. 437. – N. 3. – P. 330-352.

76 Borisov A. G., Kazansky A. K., Gauyacq J. P. Finite time effect in the charge transfer process during an ion-metal surface collision // Physical Review Letters. – 1998. – V. 80. – N. 9. – P. 1996.

77 Gauyacq J. P. et al. Long-lived adsorbate states on metal surfaces // Faraday discussions. – 2000. – V. 117. – P. 15-25.

78 Echenique P. M., Pendry J. B. The existence and detection of Rydberg states at surfaces // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1978. – V. 11. – N. 10. – P. 2065.

79 Desjonqueres M. C., Spanjaard D. Concepts in surface physics. – Springer Science & Business Media. – 2012.

80 Echenique P. M., Pendry J. B. Theory of image states at metal surfaces // Progress in surface science. – 1989. – V. 32. – N. 2. – P. 111-159.

81 Bardsley J. N. Pseudopotentials in atomic and molecular physics. – Univ. of Pittsburgh. – 1974.

82 Cohen J. S., Fiorentini G. Stripping of H<sup>-</sup> in low-energy collisions with antiprotons: Classical-trajectory Monte Carlo calculation // Physical Review A. – 1986. – V. 33. – N. 3. – P. 1590.

83 Usman E. Y. et al. Quantum size effect in the resonant electron transfer between an ion and a thin metal film // Physical Review B. -2001. - V. 64. - N. 20. - P. 205405.

84 Borisov A. G., Kazansky A. K., Gauyacq J. P. Resonant charge transfer in ionmetal surface collisions: Effect of a projected band gap in the  $H^-$  – Cu(111) system // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – N. 16. – P. 10935.

85 Ming L. Y., Lang N. D. Direct evidence of electron tunneling in the ionization of sputtered atoms // Physical Review Letters. – 1983. – V. 50. – N. 2. – P. 127.

86 Henriet A., Masnou-Seeuws F. Model potential calculations for the ground, excited and Rydberg 2 $\Sigma$  states of Li<sub>2</sub><sup>+</sup>, Na<sub>2</sub><sup>+</sup> and K<sub>2</sub><sup>+</sup>: Core polarization effects // Chemical physics letters. – 1983. – V. 101. – N. 6. – P. 535-540.

87 Urazgil'din I. F. Secondary ion emission from metal surfaces // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -1993. - V. 78. - N. 1-4. - P. 271-277.

88 Niedfeldt K., Carter E. A., Nordlander P. First principles resonance widths for Li near an Al(001) surface: Predictions of scattered ion neutralization probabilities // The Journal of chemical physics. – 2004. – V. 121. – N. 8. – P. 3751-3755.

89 Vidal R. A. et al. Electron capture and loss in the scattering of H<sup>+</sup> from HOPG graphite // Surface Science. -2011. - V. 605. - N. 1. - P. 18-23.

90 Van Wunnik J. N. M. et al. Effect of parallel velocity on charge fraction in ionsurface scattering // Surface Science. – 1983. – V. 126. – N. 1-3. – P. 618-623.

91 Brongersma H. H. et al. Surface composition analysis by low-energy ion scattering // Surface Science Reports. -2007. - V. 62. - N. 3. - P. 63-109.

92 Kingdon K. H., Langmuir I. The removal of thorium from the surface of a thoriated tungsten filament by positive ion bombardment // Physical Review. -1923. -V. 22. -N. 2. -P. 148.

93 Gurney R. W. The scattering of positive ions from a platinum surface // Physical Review. – 1928. – V. 32. – N. 3. – P. 467.

94 Oliphant M. L. E. The action of metastable atoms of helium on a metal surface // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. -1929. - V. 124. - N. 793. - P. 228-242.

95 Longacre A. The Scattering of Lithium Ions by a Polycrystalline Nickel Surface // Physical Review. – 1934. – V. 46. – N. 5. – P. 407.

96 Hagstrum H. D. Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions // Physical Review. – 1954. – V. 96. – N. 2. – P. 336.

97 Hagstrum H. D. Auger ejection of electrons from tungsten by noble gas ions // Physical Review. – 1954. – V. 96. – N. 2. – P. 325.

98 Wehner G., Medicus G. Sputtering at low ion velocities // Journal of Applied Physics. – 1954. – V. 25. – N. 6. – P. 698-702.

99 Wehner G. K. Threshold energies for sputtering and the sound velocity in metals // Physical Review. – 1954. – V. 93. – N. 3. – P. 633.

100 Bradley R. C. Sputtering of alkali atoms by inert gas ions of low energy // Physical Review. – 1954. – V. 93. – N. 4. – P. 719.

101 Wehner G. K. Momentum transfer in sputtering by ion bombardment // Journal of Applied Physics. – 1954. – V. 25. – N. 2. – P. 270-271.

102 Wehner G. K. Sputtering of metal single crystals by ion bombardment // Journal of Applied Physics. – 1955. – V. 26. – N. 8. – P. 1056-1057.

103 Wehner G. K. Sputtering by ion bombardment // Advances in electronics and electron physics. – Academic Press, 1955. – V. 7. – P. 239-298.

104 Юрасова В. Е. Современные теории катодного распыления и микрорельеф распыляемой поверхности металла // Тезисы докладов 8-го Всесоюзного совещания по катодной электронике. Ленинград. – 1957.

105 Юрасова В. Е. Современные теории катодного распыления и микрорельеф распыляемой поверхности металла // Журн. Техн. Физики. – 1958. – Т. 28. – №.
9. – С. 1966-1970.

106 Thompson M. W. The ejection of atoms from gold crystals during proton irradiation // Philosophical Magazine. -1959. - V. 4. - N. 37. - P. 139-141.

107 Юрасова В. Е., Плешивцев Н. В., Орфанов И. В. О направленном выходе частиц при распылении монокристалла меди пучками ионов с энергией до 50 кэВ // Журнар экспериментальной и теоретической физики. – 1959. – Т. 37. – С. 966.

108 Юрасова В.Е. Анизотропия отражения бомбардирующих частиц от поверхности монокристалла // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1964.
 – Т. 28. – №. 9. – С. 1470-1473.

109 Юрасова В. Е., Бржезинский В. А., Иванов Г. М. Анизотропия отражения ионов аргона от монокристалла меди // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1964. – Т. 47. – №. 8. – С. 473-475.

110 Rau E. I., Tatarintsev A. A., Zykova E. Yu, Markovets K. E., Minnebaev K. F. Charging of dielectrics under ion irradiation // Vacuum. – 2020. – V. 177. – P. 109373.

111 Terzic I., Ciric D., Neskovic N., Chernysh V. S., Perovic B. Small angle scattering of low energy K+ ions from the (001) Ni surface // Nuclear Instruments and Methods. – 1980. – V. 170. – N. 1-3. – P. 509-512.

112 Taglauer E., Heiland W. Surface analysis with low energy ion scattering // Applied Physics. -1976. - V. 9. - N. 4. - P. 261-275.

113 Molière G. // Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. Zeitschrift für Naturforschung A. -1947. - V. 2. - N. 3. - P. 133.

114 Ashcroft N. W., Mermin N. D. Solid state Physics. – New York: Holt, Rinehart and Winston. – 1976.

115 Biersack J. P., Ziegler J. F. Refined universal potentials in atomic collisions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1982. – V. 194. – N. 1-3. – P. 93-100.

116 Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and ranges of ions in solids, Vol. 1 // Stopping and Ranges of Ions in Matter. – 1985.

117 Ziegler J. F., Biersack J. P. The stopping and range of ions in matter // Treatise on heavy-ion science. – Springer, Boston, MA, 1985. – P. 93-129.

118 [Электронный pecypc] URL: <u>https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/leis</u> (дата обращения: 31.08.2021).

119 Zinoviev A. N. Interaction potentials for modeling of ion-surface scattering // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2011. - V. 269. - N. 9. - P. 829-833.

120 Zinoviev A. N., Nordlund K. Comparison of repulsive interatomic potentials calculated with an all-electron DFT approach with experimental data // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2017. - V.406. - P.511-517.

121 Sigmund P. Interatomic Potentials, Scattering and Nuclear Stopping // Particle
Penetration and Radiation Effects Volume 2. – Springer, Cham, 2014. – P. 235-280.
122 Taglauer E., Beikler R. Surface segregation studied by low-energy ion
scattering: experiment and numerical simulation // Vacuum. – 2004. – V. 73. – N. 1.
– P. 9-14.

123 Kolasinski R. D. et al. Characterization of the Ne–Al scattering potential using low energy ion scattering maps // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. - V. 269.– N. 11. – P. 1229-1233.

124 Карпузов Д. С., Эльтеков В. А., Юрасова В. Е. Угловое и энергетическое распределение ионов, отраженных от монокристаллов меди // Физика твердого тела. – 1966. – Т. 8. – №. 7. – С. 2173-2181.

125 Юрасова В. Е., Карпузов Д. С. Отражение ионов от монокристалла при наклонном падении // Физика твердого тела. – 1967. – Т. 9. – №. 9. – С. 2508-2513.

126 Martynenko Y. V. Ion scattering from single crystals // Radiation Effects. – 1973. – V. 20. – N. 3. – P. 211-214.

127 Yurasova V. E. The influence of models on the results of computer calculation of ion scattering from single crystals // Invited Lectures Presented at the 7th Yugoslav Symposium and Summer School on the Physics of Ionized Gases, Rovinj, Croatia, Yugoslavia. – 1974. – P. 427.

128 Mashkova E. S., Molchanov V. A., Shulga V. I. Direct determination of the semichannel focusing energy from the ion reflection data // Radiation Effects. – 1982. - V. 62. - N. 1-2. - P. 107-109.

129 Balashova L. L., Borisov A. M., Dodonov A. I., Mashkova E. S., Molchanov V.
A. Effect of surface semichannels in fast recoil energy distributions // Nuclear Instruments and Methods. – 1980. – V. 170. – N. 1-3. – P. 157-159.

130 Shulga V. I. Surface semichanneling of atomic and molecular ions //Radiation effects. – 1986. – V. 100. – N. 1-2. – P. 71-84.

131 Shulga V. I., Bunin I. G., Yurasova V. E., Andreev V. V., Mamaev B. M.
Influence of surface semichannels on ion scattering by crystals // Physics Letters A.
- 1971. - V. 37. - N. 3. - P. 181-183.

132 Yurasova V. E., Shulga V. I., Karpuzov D. S. Reflection of Oblique Incident Ions from a Single Crystal // Phenomena in Ionized Gases, VIII International Conference. – 1967. – P. 50.

133 Kivilis V. M., Parilis È. S., Turaev N. Y. A model of ion reflection from a single crystal // Doklady Akademii Nauk. – Russian Academy of Sciences. – 1967. – V.
173. – N. 4. – P. 805-807.

134 Yurasova V. E., Shulga V. I., Karpuzov D. S. Ion reflection from a single crystal // Canadian Journal of Physics. – 1968. – V. 46. – N. 6. – P. 759-772.

135 Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // Physical Review. – 1969. – V. 184. – N. 2. – P. 383. 136 Linnik S. P., Buleev M. A., Zaporozhchenko V. I., Yurasova V. E., Chernysh

V. S. Selective sputtering of single crystals of binary semiconductor compounds // Radiation Effects. – 1980. – V. 52. – N. 3-4. – P. 191-199.

137 Andersen H. H., Chevallier J., Chernysh V. The angular distribution of material sputtered from AgAu and CuPt by 20–80 keV argon // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1981. – V. 191. – N. 1-3. – P. 241-244.

138 Andersen H. H., Chernysh V. S., Stenum B., Sorensen T., Whitlow H. J. Measurements of angular distributions of sputtered material as a new tool for surface-segregation studies: Segregation in CuPt alloys // Surface Science. – 1982. – V. 123. – N. 1. – P. 39-46.

139 [Электронный ресурс] <u>http://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference</u> (дата обращения: 14.11.2017).

140 KenKnight C. E., Wehner G. K. Sputtering of metals by hydrogen ions // Journal of Applied Physics. – 1964. – V. 35. – N. 2. – P. 322-326.

141 Woodruff D. P. Neutralisation effects in low energy ion scattering // Nuclear
Instruments and Methods in Physics Research. – 1982. – V. 194. – N. 1-3. – P. 639647.

142 Bohr N., Lindhard J. Electron capture and loss by heavy ions penetrating through matter. – I kommission hos Munksgaard, 1954.

143 Echenique P. M., Nieminen R. M., Ritchie R. H. Density functional calculation of stopping power of an electron gas for slow ions //Solid State Communications. – 1981. – V. 37. – N. 10. – P. 779-781.

144 Arnau A. et al. Stopping power for helium in aluminum // Physical Review Letters. – 1990. – V. 65. – N. 8. – P. 1024.

145 Peñalba M. et al. Electronic stopping power of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  for H, He, and N // Physical Review A. – 2001. – V. 64. – N. 1. – P. 012902.

146 Shukri A. A., Bruneval F., Reining L. Ab initio electronic stopping power of protons in bulk materials // Physical Review B. – 2016. – V. 93. – N. 3. – P. 035128.

147 Bethe H. Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie // Annalen der Physik. – 1930. – V. 397. – N. 3. – P. 325-400.

148 Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника, М. – 1966.

149 Mashkova E. S., Molchanov V. A., Fleurov V. B. Angular dependences of sputtering ratio, ion-electron emission coefficient and ion-induced photon emission yield at oblique ion incidence on crystalline targets // Radiation effects. – 1985. – V. 89. – N. 3-4. – P. 313-318.

150 Lang N. D. Ionization probability of sputtered atoms // Physical Review B. – 1983. – V. 27. – N. 4. – P. 2019.

151 Wang Y. L. Velocity and work-function dependence of secondary-ion emission
// Physical Review B. – 1988. – V. 38. – N. 13. – P. 8633.

152 Sroubek Z., Falcone G. Study of dynamical atom-surface interaction in nonideal solids // Surface Science. – 1988. – V. 197. – N. 3. – P. 528-538.

153 Urazgil'din I. F., Borisov A. G. Ionization probability of atoms sputtered from metal surfaces // Surface Science. – 1990. – V. 227. – N. 1-2. – P. L112-L114.

154 Wittmaack K. The effect of work function changes on secondary ion energy spectra // Physica Scripta. – 1983. – V. 1983. – N. T6. – P. 71.

155 Falcone G., Oliva A., Sroubek Z. Angular resolved energy spectra of secondary ions // Surface Science. – 1986. – V. 177. – N. 1. – P. 221-228.

156 Sroubek Z. Ionization of low-energy atoms ejected from ion-bombarded solid surfaces // Physical Review B. – 1982. – V. 25. – N. 9. – P. 6046.

157 Sroubek Z. Theory of charge states in sputtering // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1982. – V. 194. – N. 1-3. – P. 533-539.

158 Hart R. G., Cooper C. B. Energies of Cu1+ ions sputtered from Cu by very low energy (50 eV< E< 1 keV) Inert gas ions // Surface Science. – 1980. – V. 94. – N.</li>
1. – P. 105-118.

159 Lundquist T. R. Energy distributions of sputtered copper neutrals and ions // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1978. – V. 15. – N. 2. – P. 684-687.
160 Wucher A., Oechsner H. Emission energy dependence of ionization probabilities in secondary ion emission from oxygen covered Ta, Nb and Cu surfaces // Surface Science. – 1988. – V. 199. – N. 3. – P. 567-578.

161 Makarenko B. N. et al. Velocity dependence of ionization probability of BE, CU, AG, W, PB and SN atoms sputtered by 5.5 KEV ar+ ions // Radiation effects and defects in solids. -1990. - V. 113. - N. 4. - P. 263-268.

162 Ледянкин Д. В., Уразгильдин И. Ф., Юрасова В. Е. Процессы перезарядки при эмиссии вторичных возбужденных ионов кремния // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1988. – Т. 94. – №. 12. – С. 90-100.

163 Taglauer E. Probing surfaces with ions // Surface Science. – 1994. – V. 299. –P. 64-76.

164 Cushman C. V. et al. Low energy ion scattering (LEIS). A practical introduction to its theory, instrumentation, and applications //Analytical Methods. – 2016. – V.
8. – N. 17. – P. 3419-3439.

165 Brongersma H. H. et al. Analysis of the Outer Surface of Platinum-Gold Catalysts by Low-Energy Ion Scattering // Platinum Metals Review. – 2010. – V.
54. – N. 2. – P. 81-87.

166 Shen Y. G. et al. CO adsorption on Cu<sub>3</sub>Pt(111): a LEIS study // Surface Science.
- 1995. - V. 331. - P. 746-752.

167 Niehus H., Achete C. Surface structure investigation of nitrogen and oxygen on Cu<sub>3</sub>Au(100) // Surface Science. – 1993. – V. 289. – N. 1-2. – P. 19-29.

168 Shen Y. G., O'Connor D. J., MacDonald R. J. Combined ion scattering, electron diffraction and work function change study on growth, alloying and initial oxygen adsorption of ultrathin Al films in Pd(001) // Journal of Physics: Condensed Matter. -1997. - V. 9. - N. 44. - P. 9459.

169 He X. et al. Surface termination of cleaved  $Bi_2Se_3$  investigated by low energy ion scattering // Physical Review Letters. – 2013. – V. 110. – N. 15. – P. 156101.

170 Engelmann G. et al. Neutralization effect for  $Ne^+$  scattering from a Cu(110) surface // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1987. – V. 26. – N. 4. – P. 522-527.

171 Twedt K. A., Chen L., McClelland J. J. Scanning ion microscopy with low energy lithium ions // Ultramicroscopy. – 2014. – V. 142. – P. 24-31.

172 Viteau M. et al. Ion microscopy based on laser-cooled cesium atoms // Ultramicroscopy. – 2016. – V. 164. – P. 70-77.

173 Jansen W. P. A. et al. Dynamic behavior of the surface structure of Cu/ZnO/SiO<sub>2</sub> catalysts // Journal of Catalysis. -2002. - V. 210. - N. 1. - P. 229-236.

174 Thakar N. et al. Evaluation of deactivation mechanisms of Pd-catalyzed hydrogenation of 4-isobutylacetophenone // Journal of Catalysis. -2007. - V. 248. - N. 2. - P. 249-257.

175 Zimny R., Nienhaus H., Winter H. Parametrization of neutralization of fast ions at surfaces // Vacuum. – 1990. – V. 41. – N. 1-3. – P. 359-362.

176 Shen J. et al. Electron transfer processes on Au nanoclusters supported on graphite // Gold Bulletin. -2013. - V.46. - N.4. - P.343-347.

177 Weare C. B., Yarmoff J. A. Resonant neutralization of  $7Li^+$  scattered from alkali/Al(100) as a probe of the local electrostatic potential // Surface Science. – 1996. – V. 348. – N. 3. – P. 359-369.

178 Primetzhofer D. et al. Resonant charge transfer in low-energy ion scattering: Information depth in the reionization regime // Surface Science. – 2011. – V. 605. – N. 21-22. – P. 1913-1917. 179 Primetzhofer D. et al. Quantitative analysis of ultra thin layer growth by timeof-flight low energy ion scattering // Applied Physics Letters. -2008. - V. 92. - N.1. - P. 011929.

180 Primetzhofer D. et al. LEIS: A reliable tool for surface composition analysis? // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2009. - V. 267. - N. 4. - P. 624-627.

181 Zhou W., Zhu H., Yarmoff J. A. Surface structure of in situ cleaved single crystal  $Bi_2Se_3$  measured by low energy ion scattering // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2016. – V. 34. – N. 4. – P. 04J108.

182 [Электронный pecypc] URL: <u>https://www.equipnet.com/unused-2017-agilent-g6230ba-accurate-q-tof-mass-spectrometer\_listid\_545887</u> (дата обращения: 10.09.2018)

183 Van den Berg J. A., Armour D. G. Low energy ion scattering (LEIS) and the compositional and structural analysis of solid surfaces // Vacuum. -1981. - V. 31. - N. 6. - P. 259-270.

184 Heiland W., Taglauer E. Low energy ion scattering: Elastic and inelastic effects // Nuclear Instruments and Methods. – 1976. – V. 132. – P. 535-545.

185 Robinson M. T. Interpretation of channeled-ion energy-loss spectra // Physical Review. – 1969. – V. 179. – N. 2. – P. 327.

186 Niehus H., Preuss E. Low energy alkali backscattering at Pt(111) // Surface Science. – 1982. – V. 119. – N. 2-3. – P. 349-370.

187 Matlocha T. et al. A study of a LEIS azimuthal scan behavior: Classical dynamics simulation // Surface Science. – 2010. – V. 604. – N. 21-22. – P. 1906-1911.

188 Buck T. M., Wheatley G. H., Marchut L. Order-disorder and segregation behavior at the  $Cu_3Au(001)$  surface // Physical Review Letters. – 1983. – V. 51. – N. 1. – P. 43.

189 Fleming T. P. et al. The structure formed by the deposition of a sub-monolayer quantity of platinum onto Cu(110) investigated using medium energy ion scattering // Surface Science. -2011. - V.605. - N.15-16. - P.1483-1488.

190 Primetzhofer D. et al. On the surface sensitivity of angular scans in LEIS // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -2007. - V. 258. - N. 1. - P. 36-39.

191 Kolasinski R. D., Whaley J. A., Bastasz R. Real-space ion scattering maps of the Mg(0001) surface // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – N. 7. – P. 075416.

192 Newns D. M. et al. Charge Transfer in Inelastic Ion and Atom–Surface Collisions // Physica Scripta. – 1983. – V. 1983. – N. 6. – P. 5.

193 Beckschulte M., Taglauer E. The influence of work function changes on the charge exchange in low-energy ion scattering // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1993. – V. 78. – N. 1-4. – P. 29-37.

194 Zimny R. Resonant surface neutralization of low-energy alkali ions // Surface Science. – 1990. – V. 233. – N. 3. – P. 333-340.

195 Kimmel G. A., Cooper B. H. Dynamics of resonant charge transfer in lowenergy alkali-metal-ion scattering // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – N. 16. – P. 12164.

196 Taglauer E. et al. Scattering of low-energy ions from clean surfaces: comparison of alkali-and rare-gas-ion scattering // Physical Review Letters. – 1980. – V. 45. – N. 9. – P. 740.

197 Boers A. L. Charge state of low energy reflected alkalis // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -1984. - V. 2. - N. 1-3. - P. 353-359.

198 Mullins D. R., Overbury S. H. The structure and composition of the NiAl(110) and NiAl(100) surfaces // Surface Science. -1988. - V. 199. - N. 1-2. - P. 141-153.199 Shen Y. G. et al. Studies of surface composition and structure of Cu<sub>3</sub>Pt(111) by low energy alkali ion scattering // Surface Science. -1995. - V. 328. - N. 1-2. - P.21-31. 200 Shen Y. G. et al. Thin film growth of Pt on Cu(111): a LEIS study // Surface Science. – 1996. – V. 357. – P. 921-925.

201 Franzreb K., Williams P. Mass-resolved low-energy back-scattering of alkali ions // Applied Surface Science. – 2003. – V. 203. – P. 98-101.

202 Shen Y. G., O'Connor D. J., Wandelt K. The surface composition, structure and oxygen-induced ( $2 \times 1$ ) reconstruction of Cu<sub>3</sub>Pt(110) // Surface Science. – 1998. – V. 410. – N. 1. – P. 1-14.

203 Ku Y., Overbury S. H. Surface structure analysis of Sn on Ni(111) by low energy alkali ion scattering // Surface Science. – 1992. – V. 273. – N. 3. – P. 341-352.

204 Li Y., Koel B. E. Structural studies of SnPt (100) surfaces: conditions for alloy formation // Surface Science. – 1995. – V. 330. – N. 2. – P. 193-206.

205 Overbury S. H. et al. Surface structure determination of Sn deposited on Pt(111) by low energy alkali ion scattering // Surface Science. – 1991. – V. 254. – N. 1-3. – P. 45-57.

206 Shen Y. G., O'Connor D. J., Wandelt K. Composition and structure of  $Cu_3Pt(001)$ : a (1×1) Cu termination with c (2×2) underlayer ordering // Surface Science. – 1998. – V. 406. – N. 1-3. – P. 23-31.

207 Oliver C. P., King B. V., O'Connor D. J. Stability and structure of O/Pt/Rh(100): a LEIS and LEED study // Surface Science. – 2004. – V. 561. – N. 1. – P. 33-42.

208 Niehus H. Enhancement of the ICISS method by simultaneous detection of ions and neutrals // Surface Science Letters. -1986. - V. 166. - N. 1. - P. L107-L110.

209 ter Veen H. R. J., Kim T., Wachs I. E., Brongersma H. H. Applications of High Sensitivity-Low Energy Ion Scattering (HS-LEIS) in heterogeneous catalysis // Catalysis Today. – 2009. – V. 140. – P. 197-201.

210 Ovári L. et al. Reactivity of Mo<sub>2</sub>C/Mo(100) toward oxygen: LEIS, AES, and XPS study // Surface Science. – 2004. – V. 566. – P. 1082-1086.

211 Powell C. J. et al. Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 1999. – V. 98. – P. 1-15.
212 Mitchell D. F., Sproule G. I. Nickel-chromium interface resolution in Auger depth profiles // Surface Science. – 1986. – V. 177. – N. 1. – P. 238-252.

213 Троян В. И., Борман В. Д. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела. М.: НИЯУ МИФИ – 2008.

214 Vickerman J. C. ToF-SIMS–an overview // ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry. – 2001. – P. 1-40.

215 Dudnikov V. G. Surface-plasma method for the production of negative ion beams // Physics-Uspekhi. -2019. - V. 62. - N. 12. - P. 1233.

216 Bacal M., Wada M. Negative ion source operation with deuterium // Plasma Sources Science and Technology. – 2020. – V. 29. – N. 3. – P. 033001.

217 Dudnikov V. Methods of Negative Ion Production // Development and Applications of Negative Ion Sources. – Springer, Cham. – 2019. – P. 31-72.

218 Sereda I. et al. The increasing of H<sup>-</sup> current from Penning ion source with electrically biased metal hydride cathode // Vacuum. -2019. -V. 162. -P. 163-167.

219 Oohara W. et al. Generation of hydrogen ionic plasma superimposed with positive ion beam // AIP Advances. -2019. - V. 9. - N. 8. - P. 085303.

220 Bacal M., Wada M. Negative hydrogen ion production mechanisms // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – N. 2. – P. 021305.

221 Hecht T. et al. Suppression of Auger-neutralization in the scattering of noble gas ions from the surface of an insulator // Physics Letters A. -1996. - V. 220. - N. 1-3. - P. 102-106.

222 Stueckelberg E. C. G. Theory of Inelastic Collisions between Atoms // Helvetica Physica Acta – 1932. – V. 5. – P. 369.

223 Marston J. B. et al. Many-body theory of charge transfer in hyperthermal atomic scattering // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – N. 11. – P. 7809.

224 Gadzuk J. W. Theory of atom-metal interactions: I. Alkali atom adsorption // Surface Science. – 1967. – V. 6. – N. 2. – P. 133-158.

225 Gadzuk J. W. Theory of atom-metal interactions: II. One-electron transition matrix elements // Surface Science. -1967. - V. 6. - N. 2. - P. 159-170.

226 Ray R., Mahan G. D. Dynamical image charge theory // Physics Letters A. – 1972. – V. 42. – N. 4. – P. 301-302.

227 Arnau A. et al. Interaction of slow multicharged ions with solid surfaces // Surface Science Reports. -1997. - V. 27. - N. 4-6. - P. 113-239.

228 Gainullin I. K. Theoretical investigation of the ion-induced polarization-charge influence on resonant charge transfer // Physical Review A. – 2019. – V. 100. – P. 032712.

229 van Wunnik J. N. M. // Thesis, University of Amsterdam. –1982.

230 Fainberg Y. A., Teplova Y. A., Novikov N. V. Energy and charge distributions of fast hydrogen ions and atoms reflected from Cu in the case of grazing incidence // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2010. - V. 4. - N. 3. - P. 494-497.

231 Newns D. M. et al. Charge Transfer in Inelastic Ion and Atom–Surface Collisions // Physica Scripta. – 1983. – V. 1983. – N. T6. – P. 5.

232 Delos J. B. Theory of electronic transitions in slow atomic collisions // Reviews of Modern Physics. – 1981. – V. 53. – N. 2. – P. 287.

233 McDaniel E. W., Mitchell J. B. A., Rudd M. E. Atomic Collisions: Heavy Particle Projectiles. – Wiley, New York. – 1993.

234 Kaempffer F. A. Concepts in Quantum Mechanics. – Academic Press, New York and London. – 1965.

235 Messiah A. Quantum Mechanics, Vol. II, 11th Edition, – North-Holland, Amsterdam. – 1986.

236 Fick E. EinfKuhrung in die Grundlagen der Quantentheorie. – Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt. – 1968.

237 Burgdorfer J. in Review of fundamental processes and applications of atoms and ions edited by Lin C. D. – World Scientific. – 1993.

238 Gao L. et al. Dynamical resonant neutralization of low-energy Na<sup>+</sup> ions scattered from Au(111), Pd(111), Cu(111), and Cu(110) surfaces // Physical Review A. – 2017. – V. 96. – N. 5. – P. 052705.

239 Geerlings J. J. C., Kwakman L. F. T., Los J. Local work function effects in the neutralization of alkali ions scattered from cesiated surfaces // Surface Science. – 1987. – V. 184. – N. 3. – P. 305-318.

240 García E. A. et al. Neutralization of  $Li^+$  ions scattered by the Cu(100) and (111) surfaces: A localized picture of the atom-surface interaction // Surface Science. – 2009. – V. 603. – N. 4. – P. 597-605.

241 Rau E. I. et al. Secondary electron emission and charging characteristics of ionirradiated sapphire // Vacuum. -2016. -V. 129. -P. 142-147.

242 Рау Э. И. и др. Электронно-лучевая зарядка диэлектриков, предварительно облученных ионами и электронами средних энергий // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – №. 8. – С. 1504-1513.

243 Балашов В. В. Квантовая теория столкновений // М., изд. МГУ. – 1985.

244 Taylor J. R. Scattering theory: the quantum theory of nonrelativistic collisions. – Courier Corporation. – 2006.

245 Николаев В. С. Захват и потеря электронов быстрыми ионами в атомных столкновениях // Успехи физических наук. – 1965. – Т. 85. – №. 4. – С. 679-720 246 Дмитриев И.С., Жилейкин Я. М., Николаев В. С. Расчет эффективных сечений потери К-электрона быстрыми водородоподобными ионами при соударении с атомами водорода и гелия // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1965. – Т. 49. – №. 2(8). – С. 500-514.

247 Дмитриев И.С., Николаев В. С. Расчет сечений потери электрона быстрыми ионами в легких средах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1963. – Т. 44. – №. 2. – С. 660-665.

248 Bates D. R., Griffing G. W. Inelastic collisions between heavy particles IV: contribution of double transitions to certain cross sections including that associated with the ionization of hydrogen atoms in fast encounters with other hydrogen atoms // Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1955. – V. 68. – N. 2. – P. 90. 249 Bell K. L., Dose V., Kingston A. E. First Born approximation cross sections for electron loss from fast hydrogen atoms passing through atomic helium and fast

helium atoms passing through atomic hydrogen and helium // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1969. – V. 2. – N. 8. – P. 831.

250 Bell K. L., Kingston A. E. Electron loss from fast metastable hydrogen atoms passing through atomic hydrogen and helium // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1971. – V. 4. – N. 2. – P. 162.

251 Nordlander P., Tully J. C. Energy shifts and broadening of atomic levels near metal surfaces // Physical Review B. – 1990. – V. 42. – N. 9. – P. 5564.

252 Nordlander P., Lang N. D. Energy shifts and broadening of atomic electron levels near impurity-covered metal surfaces // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – N. 24. – P. 13681.

253 Nordlander P. Lifetimes of negative-ion states near metal surfaces // Physical Review B. – 1992. – V. 46. – N. 4. – P. 2584.

254 Teillet-Billy D., Djamo V., Gauyacq J. P. Resonant electron scattering by molecules adsorbed on a surface: N2-Ag system // Surface Science. – 1992. – V. 269. – P. 425-431.

255 Borisov A. G., Teillet-Billy D., Gauyacq J. P. Singlet-to-triplet conversion in low energy metastable helium-metal surface collisions // Surface Science. – 1993. – V. 284. – N. 3. – P. 337-348.

256 Smith F. T. Lifetime matrix in collision theory // Physical Review. – 1960. – V. 118. – N. 1. – P. 349.

257 Anderson P. W. Localized magnetic states in metals // Physical Review. – 1961.
– V. 124. – N. 1. – P. 41.

258 Newns D. M. Self-consistent model of hydrogen chemisorption // Physical Review. – 1969. – V. 178. – N. 3. – P. 1123.

259 Bardeen J. Tunnelling from a many-particle point of view // Physical Review Letters. – 1961. – V. 6. – N. 2. – P. 57.

260 Duke C. B. Tunneling in solids // Academic Press. – 1969. – V. 10.

261 Tsukada M. et al. First-principles theory of scanning tunneling microscopy // Surface Science Reports. – 1991. – V. 13. – N. 8. – P. 267-304.

262 Ermoshin V. A., Kazansky A. K. Wave packet study of H<sup>-</sup> decay in front of a metal surface // Physics Letters A. – 1996. – V. 218. – N. 1-2. – P. 99-104.

263 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. – М.: Наука. – 1972.

264 Teillet-Billy D., Gauyacq J. P. Resonant electron capture in atom metal collisions: H - Al(111) // Surface Science. – 1992. – V. 269. – P. 162-168.

265 Gauyacq J. P., Borissov A. G. Dynamics of Resonant Electron Transfer in the Interaction Between an Atom and a Metallic Surface // Springer Series in Chemical Physics. – 2007. – V. 83. – P. 87-109.

266 Wethekam S. et al. Dynamical Auger charge transfer of noble gas atoms and metal surfaces // Physical Review B. -2008. - V. 78. - N. 3. - P. 033105.

267 Demkov Y. N. Charge transfer at small resonance defects // Soviet Physics JETP. – 1964. – V. 18. – N. 1. – P. 138-142.

268 Хвостов В. В., Миннебаев К. Ф., Юрасова В. Е. Особенности энергетического распределения вторичных частиц при ионном облучении графита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 2. – С. 70–77.

269 Хвостов В. В., Хрустачев И. К., Миннебаев К. Ф. и др. Об энергетических спектрах вторичных ионов при эмиссии из монокристаллов графита и кремния. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 145. – № 3. – С. 421–432.

270 Thumm U. Ion-surface interactions // Book of Invited Papers, XXII. ICPEAC, Santa Fe, NM, edited by J. Burgdorfer, JS Cohen, S. Datz, and CR Vane. Rinton Press, Princeton, NJ. – 2002. – P. 592603.

271 Silaev A. A., Ryabikin M. Y., Vvedenskii N. V. Strong-field phenomena caused by ultrashort laser pulses: Effective one-and two-dimensional quantum-mechanical descriptions // Physical Review A. – 2010. – V. 82. – N. 3. – P. 033416.

272 Bandrauk A. D. et al. Quantum simulation of high-order harmonic spectra of the hydrogen atom // Physical Review A. -2009. - V. 79. - N. 2. - P. 023403.

273 Parker J. S. et al. High-energy cutoff in the spectrum of strong-field nonsequential double ionization // Physical Review Letters. – 2006. – V. 96. – N. 13. – P. 133001.

274 Guan X., Bartschat K., Schneider B. I. Dynamics of two-photon double ionization of helium in short intense xuv laser pulses // Physical Review A. -2008. -V.77. -N.4. -P.043421.

275 Lee Y. M. et al. Parallel solver for the three-dimensional Cartesian-grid-based time-dependent Schrödinger equation and its applications in laser- $H_2^+$  interaction studies // Physical Review A. – 2008. – V. 77. – N. 1. – P. 013414.

276 Hu S. X., Collins L. A., Schneider B. I. Attosecond photoelectron microscopy of  $H_2^+$  // Physical Review A. – 2009. – V. 80. – N. 2. – P. 023426.

277 Lee Y. M. et al. Three-dimensional simulation of the femto-second pulsed laser interacting with a nitrogen molecule // Computer Physics Communications. – 2011. – V. 182. – N. 1. – P. 140-142.

278 Schneider B. I., Collins L. A., Hu S. X. Parallel solver for the time-dependent linear and nonlinear Schrödinger equation // Physical Review E. – 2006. – V. 73. – N. 3. – P. 036708.

279 Nikolopoulos L. A. A., Kjeldsen T. K., Madsen L. B. Spectral and partial-wave decomposition of time-dependent wave functions on a grid: Photoelectron spectra of H and  $H_2^+$  in electromagnetic fields // Physical Review A. – 2007. – V. 75. – N. 6. – P. 063426.

280 Broin C. Ó., Nikolopoulos L. A. A. An OpenCL implementation for the solution of the time-dependent Schrödinger equation on GPUs and CPUs // Computer Physics Communications. -2012. - V. 183. - N. 10. - P. 2071-2080.

281 Kamta G. L., Bandrauk A. D. Effects of molecular symmetry on enhanced ionization by intense laser pulses // Physical Review A. -2007. - V.75. - N.4. - P. 041401.

282 Telnov D. A., Chu S. I. Ab initio study of high-order harmonic generation of  $H_{2^+}$  in intense laser fields: Time-dependent non-Hermitian Floquet approach // Physical Review A. – 2005. – V. 71. – N. 1. – P. 013408.

283 Schneider B. I., Collins L. A. The discrete variable method for the solution of the time-dependent Schrödinger equation // Journal of non-crystalline solids. – 2005.
– V. 351. – N. 18. – P. 1551-1558.

284 Owen E. T. Entanglement and quantum gate processes in the one-dimensional quantum harmonic oscillator : дис. – University of Cambridge. – 2013.

285 Najm F. N. Circuit simulation. – John Wiley & Sons. – 2010.

286 Lieb E., Mattis D. Theory of ferromagnetism and the ordering of electronic energy levels // Physical Review. – 1962. – V. 125.– P. 164.

287 Schrieffer J. R., Mattis D. C. Localized magnetic moments in dilute metallic alloys: correlation effects // Physical Review. – 1965. – V. 140. – N. 4A. – P. A1412.
288 Logan D. E., Eastwood M. P., Tusch M. A. A local moment approach to the Anderson model //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – V. 10. – N. 12. – P. 2673.

289 Mantsevich V. N., Maslova N. S. The influence of localized states charging on  $1/f\alpha$  tunneling current noise spectrum // Solid State Communications. -2008. - V.147. - N. 7-8. - P. 278-283.

290 Bonetto F. et al. Large neutral fractions in collisions of Li+ with a highly oriented pyrolytic graphite surface: Resonant and Auger mechanisms // Physical Review B. -2008. - V. 78. - N. 7. - P. 075422.

291 [Электронный pecypc] URL: https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-02049/1 (дата обращения: 14.05.2022).

292[Электронный pecypc]URL:http://www.cambridgephysics.org/museum/area7/images/cabinet2\_6.jpg(датаобращения: 14.05.2022).(дата

293 Borisov A. G., Teillet-Billy D., Gauyacq J. P. H<sup>-</sup> formation by electron capture in hydrogen-Al(111) collisions: perturbative and nonperturbative approaches // Surface Science. -1992. - V. 278. - N. 1-2. - P. 99-110.

294 Meyer C. et al. Understanding the high neutralization yields in collisions of keV  $Li^+$  ions with copper surfaces // Physical Review A. – 2012. – V. 86. – N. 3. – P. 032901.

295 Valden M., Lai X., Goodman D. W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties // Science. – 1998. – V. 281. – N. 5383. – P. 1647-1650.

296 Nilius N., Wallis T. M., Ho W. Development of one-dimensional band structure in artificial gold chains // Science. – 2002. – V. 297. – N. 5588. – P. 1853-1856.

297 Li J. et al. Au20: A tetrahedral cluster // Science. – 2003. – V. 299. – N. 5608. – P. 864-867.

298 Cho A. Researchers race to put the quantum into mechanics // Science. – 2003. – V. 299. – N. 5603. – P. 36-37.

299 Ilin A. S., Forsh P. A., Kashkarov P. K. et al. Green light activated hydrogen sensing of nanocrystalline composite  $ZnO-In_2O_3$  films at room temperature // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – N. 1. – P. 12204.

300 Vladimirova S. et al.  $Co_3O_4$  as p-type material for CO sensing in humid air // Sensors. -2017. - V. 17. - N. 10. - P. 2216.

301 Haruta M. et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // Journal of Catalysis. -1989. - V.115. - N. 2. - P. 301-309.

302 Haruta M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold // Catalysis Today. – 1997. – V. 36. – N. 1. – P. 153-166.

303 Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications // Gold Bulletin. – 2004. – V. 37. – N. 1-2. – P. 27-36. 304 Hutchings G. J., Haruta M. A golden age of catalysis: A perspective // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V. 291. – N. 1-2. – P. 2-5.

305 Lai X. et al. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO<sub>2</sub>(110): Morphology and electronic structure // Progress in Surface Science. – 1998. – V. 59. – N. 1-4. – P. 25-52.

306 Lai X., Clair T. P. S., Goodman D. W. Oxygen-induced morphological changes of Ag nanoclusters supported on  $TiO_2(110)$  // Faraday Discussions. – 1999. – V. 114. – P. 279-284.

307 Luo K. et al. Silver Growth on  $TiO_2(110)(1\times1)$  and  $(1\times2)$  // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – N. 14. – P. 3050-3057.

308 Hagenbach G., Courty P., Delmon B. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molydbenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts // Journal of Catalysis. – 1973. – V. 31. – N. 2. – P. 264-273.

309 Block J. H., Kreuzer H. J., Wang L. C. Electrostatic field effects in surface reactivity: adsorption, dissociation and catalytic reaction of nitric oxide // Surface Science. -1991. - V. 246. - N. 1-3. - P. 125-134.

310 Wang A. Q. et al. A novel efficient Au–Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization // Journal of Catalysis. – 2005. – V. 233. – N. 1. – P. 186-197.

311 Stamenkovic V. R. et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces // Nature Materials. – 2007. – V. 6. – N. 3. – P. 241.

312 Binnig G. et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy // Physical Review Letters. – 1982. – V. 49. – N. 1. – P. 57.

313 Yaminsky I. V. // Scanning probe microscopy of biopolymers. Ed. by Yaminsky I.V. Moscow, Scientific World. – 1997.

314 Barke I., Hövel H. Confined Shockley surface states on the (111) facets of gold clusters // Physical Review Letters. – 2003. – V. 90. – N. 16. – P. 166801.

315 Li J. et al. Tunnelling spectroscopy of surface state scattering and confinement // Surface Science. – 1999. – V. 422. – N. 1-3. – P. 95-106.

316 Narayanan R., El-Sayed M. A. Effect of catalytic activity on the metallic nanoparticle size distribution: electron-transfer reaction between Fe (CN) 6 and thiosulfate ions catalyzed by PVP– platinum nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry B. -2003. - V. 107. - N. 45. - P. 12416-12424.

317 Fan C. et al. Electron-transfer reactivity and enzymatic activity of hemoglobin in a SP sephadex membrane // Analytical chemistry. – 2001. – V. 73. – N. 13. – P. 2850-2854.

318 Narayanan R., El-Sayed M. A. Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: electron-transfer reaction // Journal of the American Chemical Society. -2004. -V. 126. -N. 23. -P. 7194-7195.

319 Gan X. et al. Effect of silver nanoparticles on the electron transfer reactivity and the catalytic activity of myoglobin // ChemBioChem. -2004. - V. 5. - N. 12. - P. 1686-1691.

320 Liu G. F. et al. Li ion scattering from Au nanoclusters on  $TiO_2(110)$  // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 125. – N. 5. – P. 054715.

321 Balaz S., Yarmoff J. A. Comparison of K+ and Li+ ion scattering from Au nanoclusters deposited on  $SiO_x$  // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V. 22. – N. 8. – P. 084009.

322 Shen J. et al. Electron Transfer Processes on Supported Au Nanoclusters and Nanowires and Substrate Effects // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – N. 27. – P. 15168-15176.

323 Taylor K. J. et al. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters // The Journal of Chemical Physics. – 1992. – V. 96. – N. 4. – P. 3319-3329.

324 Ekardt W. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model // Physical Review B. – 1984. – V. 29. – N. 4. – P. 1558. 325 Han Y., Liu D. J. Quantum size effects in metal nanofilms: Comparison of an electron-gas model and density functional theory calculations // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – N. 15. – P. 155404.

326 Maeda Y. et al. Local barrier height of Au nanoparticles on a TiO<sub>2</sub>(110)-(1×2) surface // Applied Surface Science. -2004. - V. 222. - N. 1-4. - P. 409-414.

327 Okazawa T., Kohyama M., Kido Y. Electronic properties of Au nano-particles supported on stoichiometric and reduced  $TiO_2(110)$  substrates // Surface Science. – 2006. – V. 600. – N. 19. – P. 4430-4437.

328 Mitsuhara K. et al. The mechanism of emerging catalytic activity of gold nanoclusters on rutile  $TiO_2(110)$  in CO oxidation reaction // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – V. 136. – N. 12. – P. 124303. 329 Chiang T. C. Quantum physics of thin metal films // Bulletin of AAPPS. – 2008.
– V. 81. – N. 2. – P. 2-10.

330 Wiatrowski M., Lavagnino L., Esaulov V. A. Li<sup>+</sup> ion neutralization on Ag layers grown on Cu (111) // Surface Science. – 2007. – V. 601. – N. 9. – P. L39-L43.

331 Kasprzak L. et al. Nucleation of small metal particles on ultrathin  $SiO_2$  films on Si // Thin Solid Films. – 1974. – V. 22. – N. 2. – P. 189-196.

332 Gauyacq J. P., Borisov A. G. Charge transfer in atom-surface collisions: effect of the presence of adsorbates on the surface // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – V. 10. – N. 30. – P. 6585.

333 Gauyacq J. P., Borisov A. G., Bauer M., in Time-resolved Photoemission from Solids: Principles and Applications // Eds. Aeschlimann M. and Wolf M. (Springer, Berlin Heidelberg New York). – 2005.

334 Gurney R. W. Theory of electrical double layers in adsorbed films // Physical Review. – 1935. – V. 47. – N. 6. – P. 479.

335 Scheffler M. et al. A self-consistent surface-Green-function (SSGF) method // Physica B: Condensed Matter. – 1991. – V. 172. – N. 1-2. – P. 143-153.

336 Scheffler M., Stampfl C. Theory of adsorption on metal substrates. – Elsevier: New York, – 2000. – V. 2. – P. 285.

337 Kaji H., Makoshi K., Yoshimori A. Interpolation formula for the auger neutralization probability // Surface Science. – 1990. – V. 227. – N. 1-2. – P. 138-142.

338 Bahrim B., Thumm U. Electron transfer and orbital hybridization in slow collisions between excited hydrogen atoms and aluminum surfaces // Surface Science. -2002. - V.521. - N.1. - P.84-94.

339 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Том 8. Электродинамика сплошных сред // -М.: Наука. – 1982.

340 Merino J. et al. Charge transfer of slow H atoms interacting with Al: Dynamical charge evolution // Physical Review B. – 1998. – V. 57. – N. 3. – P. 1947.

341 Borisov A. G. et al. Resonant charge transfer in grazing scattering of alkalimetal ions from an Al(111) surface // Physical Review B. – 1996. – T. 54. – No. 23. – C. 17166.

342 Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М: Изд-во Московского ун-та. 1999.

343 Tsirkin S. S., Eremeev S. V., Chulkov E. V. Model pseudopotential for the Cu (110) surface // Physics of the Solid State. – 2010. – V. 52. – N. 1. – P. 188-194.

344 Hölzl J., Schulte F. K. Work function of metals // Solid Surface Physics. – Springer Berlin Heidelberg. – 1979. – P. 1-150.

345 Riviere J. C. Work Function: Measurements and Results // in Solid State Surface Science (edited by Green M.; Decker, New York, 1969). – 1969. – V. 1. – P. 179-289.

346 Michaelson H. B. The work function of the elements and its periodicity // Journal of Applied Physics. – 1977. – V. 48. – N. 11. – P. 4729-4733.

347[Электронный pecypc]URL:https://public.wsu.edu/~pchemlab/documents/Work-functionvalues.pdf (дата обращения:14.08.2017).

348 Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Physical Review. – 1964. – V. 136. – N. 3B. – P. B864.

349 Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Physical Review. – 1965. – V. 140, – N. 4A. – P. A1133.

350 Soler J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – V. 14. – N. 11. – P. 2745.

351 Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – N. 1. – P. 558.

352 Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – N. 39. – P. 395502.

353 Александров А.Ф., Гайнуллин И. К., Сонькин М.А. Некоторые особенности электронного обмена ионов с поверхностью металлов, 444

обусловленные ее атомной структурой // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2020. — № 8. — С. 42-49. 354 Gordon A., Jirauschek C., Kärtner F. X. Numerical solver of the time-dependent Schrödinger equation with Coulomb singularities // Physical Review A. – 2006. – V. 73. – N. 4. – P. 042505.

355 Iitaka T. Solving the time-dependent Schrödinger equation numerically // Physical Review E. -1994. - V. 49. - N. 5. - P. 4684.

356 Thomas L. H. Elliptic problems in linear difference equations over a network // Watson Sci. Comput. Lab. Rept., Columbia University, New York. – 1949. – V. 1.;
[Электронный pecypc] URL: http://www.cfd-online.com/Wiki/Tridiagonal\_matrix\_algorithm\_-\_TDMA\_(Thomas\_algorithm).
(дата обращения: 14.08.2017).

357 Гайнуллин И. К., Горюнов Д. Г., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Квантово-размерный эффект при резонансном электронном обмене между ионом и тонкими металлическими пленками // Материалы 15-й Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью", Звенигород, 27-31 августа 2001. – Звенигород. – 2001. – Т. 1. – С. 27–31.

358 Гайнуллин И. К., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Квантово-размерный эффект при резонансном электронном обмене между ионом и тонкими металлическими пленками // Материалы Х Международной Научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов". – Москва. – 2003. – С. 583–583.

359 Усман Е. Ю., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Влияние параллельной составляющей скорости на электронный обмен при скользящем рассеянии ионов водорода Н- на тонкой пленке Al // Материалы 16-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2003" 25-29 августа 2003. – Звенигород. – 2003. – С. 220.

360 Gainullin I. K., Usman E. Y., Urazgildin I. F. Quantum-size effect during interaction of hydrogen negative ion with thin metal disk // Abstracts of the 21th

International conference on Atomic Collisions in Solids. – Genova, Italy. – 2004. – P. 190.

361 Satarin K. K., Polivnikova T. N., Gainullin I. K. Electron charge transfer along quantum nanosystems // Proceedings of the International Nano Electronics Conference 2010. – 2010. – P. 589.

362 Gainullin I. K. Numerical investigation of electron propagation in nanotubes // Proceedings of 3rd ITS LEIF Winter School. – Prolognan, France. – 2010. – P. 40. 363 Satarin K. K., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Electron transport along atomic chain // Proceedings of the 16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-16). – Vienna, Austria. – 2006.

364 Сатарин К. К., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Переход электрона вдоль атомной цепочки // Материалы 17-ой международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – Звенигород. – 2005. – С. 297.

365 Satarin K. K., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Numerical modeling of electron transport along non-homogeneous atomic chain // Proceedings of the 17th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-17). – Porquerolles, France. – 2008.

366 Bates D. R., McCarroll R. Electron capture in slow collisions // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1958.
– V. 245. – N. 1241. – P. 175-183.

367 Leforestier C. et al. A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation // Journal of Computational Physics. – 1991. – V. 94. – N. 1. – P. 59-80.

368 Krauss A. R., Gruen D. M. Secondary-ion emission from clean and oxygencovered beryllium surfaces: II. Energy dependence // Surface Science. – 1980. – V. 92. – N. 1. – P. 14-28.

369 Burgdörfer J., Lerner P., Meyer F. W. Above-surface neutralization of highly charged ions: The classical over-the-barrier model // Physical Review A. – 1991. – V. 44. – N. 9. – P. 5674.

370 Аманбаев Е. Р., Зыкова Е. Ю., Клавсюк А.Л., Поливникова Т. Н., Хайдаров А. А., Гайнуллин И. К. Расчет электронной структуры металлических островковых пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 7. – С. 70-74.

371 Поливникова Т. Н., Зыкова Е. Ю., Гайнуллин И. К. Расчет электронной структуры металлических островковых пленок // Материалы 20-ой международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – 2011. – С. 202.

372 Gainullin I. K., Zykova E. Y. Electronic structure of thin island metal films // Proceedings of the 10th International Conference on Structure of Surfaces (ICSOS-10). – Hong Kong, China. – 2011. – P. 38.

373 Gainullin I. K., Sonkin M. A. High-performance parallel solver for 3D timedependent Schrodinger equation for large-scale nanosystems // Computer Physics Communications. – 2015. – V. 188. – P. 68-75.

374 Гайнуллин И. К. Высокоэффективный способ численного решения трехмерной задачи зарядового обмена // Материалы 21-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – Ярославль. – 2013. – С. 306–309.

375 Gainullin I. K. High-performance parallel solver for 3D time-dependent Schrodinger equation for large-scale nanosystems // Proceeding of the 24th International Conference in Atomic Physics. – Washington, USA. – 2014.

376 Gainullin I. K. High-performance GPU parallel solver for 3D modeling of electron transfer during ion–surface interaction // Computer Physics Communications. – 2017. – V. 210. – P. 72-78.

377 Foster I. Designing and building parallel programs. – Boston : Addison Wesley Publishing Company. – 1995.

378 Micikevicius P. 3D finite difference computation on GPUs using CUDA // Proceedings of 2nd workshop on general purpose processing on graphics processing units. – ACM. – 2009. – P. 79-84.

379 [Электронный pecypc] URL: <u>https://en.wikipedia.org/wiki/OpenMP</u> (дата обращения: 14.08.2017)

380 [Электронный pecypc] URL: <u>http:// docs.nvidia.com/cuda/cuda-c-best-practices-guide/; https:// devblogs.nvidia.com/parallelforall/how-access-global-memory-efficiently-cuda-c-kernels/ (дата обращения: 14.08.2017).</u>

381 [Электронный pecypc] URL: http:// docs.nvidia.com/cuda/cuda-c-best-practices-guide/ (дата обращения: 14.08.2017).

382 Sjakste J., Borisov A. G., Gauyacq J. P. Probing adsorbate state lifetime with low energy ions // Physical review letters. – 2004. – V. 92. – N. 15. – P. 156101.

383 Schmitz A. et al. Band-gap-confinement and image-state-recapture effects in the survival of anions scattered from metal surfaces // Physical Review A. -2010. - V. 81. - N. 4. - P. 042901.

384 Shaw J. et al. Ion Survival in grazing collisions of H– with vicinal nanosurfaces as a probe for subband electronic structures // Physical Review A. -2018. - V. 98. - N. 5. - P. 052705.

385 Kolosov V. V. A hydrogen atom in a strong electric field // Journal of Physics
B: Atomic and Molecular Physics. - 1987. - V. 20. - N. 11. - P. 2359.

386 [Электронный pecypc] URL: <u>http://www.amazon.com/NVIDIA-Tesla-K20-</u> <u>Accelerator-900-22081-2220-</u>

<u>000/dp/B00AA2C1DC/ref=pd\_sim\_sbs\_pc\_1?ie=UTF8&refRID=1HGHVMN66D</u> <u>1685ZB6YWE</u> (дата обращения: 10.09.2014)

387[Электронный ресурс]URL:http://www.pcmag.com/article2/0,2817,2415630,00.asp(дата обращения:23.06.2016).

 388 [Электронный pecypc] URL: <a href="http://www.amazon.com/nVidia-M2090-">http://www.amazon.com/nVidia-M2090-</a>

 Processing-Computing

Module/dp/B007ED62NU/ref=pd\_sim\_sbs\_pc\_4?ie=UTF8&refRID=1HGHVMN 66D1685ZB6YWE (дата обращения: 10.09.2014).

389 [Электронный ресурс] URL: <u>http://www.cpu-world.com/CPUs/Xeon/Intel-Xeon%20E5-2670.html</u> (дата обращения: 10.09.2014).

 390
 [Электронный ресурс]
 URL: <u>http://www.cpu-</u>

 world.com/CPUs/Itanium\_2/Intel-Itanium%202%201.5%20GHz%20 

 %20YA80543KC0214M.html
 (дата обращения: 10.09.2014).

391[Электронный pecypc]URL:http://www.cpu-world.com/CPUs/Bulldozer/AMD-Opteron%206282%20SE.html(датаобращения: 10.09.2014).(дата

392 [Электронный ресурс] URL: http://www.ambry.com/KN610-EA.html (дата обращения: 10.09.2014).

393 [Электронный pecypc] URL: <u>http://www.cpu-world.com/CPUs/K8/AMD-</u> Turion%2064%20Mobile%20technology%20MT-37%20-

<u>%20TMSMT37BQX5LD%20(TMSMT37LDWOF).html</u> (дата обращения: 10.09.2014).

394 Chen L. et al. Li<sup>+</sup>-ion neutralization on metal surfaces and thin films // Physical Review A. – 2011. – V. 84. – N. 5. – P. 052901.

395 Сатарин К. К., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Переход электрона вдоль атомной цепочки // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2007. — Т. 7. — С. 98–101.

396 Сатарин К. К., Аманбаев Е. Р., Гайнуллин И. К. Особенности электронного транспорта вдоль неоднородных атомных цепочек // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2010, — Т. 74. — С. 167–171.

397 Поливникова Т. Н., Сатарин К. К., Хайдаров А. А., Гайнуллин И. К. Особенности электронного обмена отрицательного иона водорода с атомными цепочками // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2010. — № 9. — С. 105–108.

398 Поддельская О. В., Зыкова Е. Ю., Нищак О. Ю., Стрелецкий О. А., Гайнуллин И. К. Влияние геометрических размеров наносистемы на основные характеристики зарядового обмена с отрицательным ионом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2018. — № 6. — С. 74-82. 399 Gainullin I. K., Usman E. Y., Goryunov D. G., Urazgil'din I. F. Electronexchange processes between an atomic particle and low dimension systems // Abstracts of the 15th International Workshop on. Inelastic Ion Surface Collisions. – Ise-Shima, Mie, Japan. – 2004. – P. 135.

400 Гайнуллин И. К., Сатарин К. К., Усман Е. Ю., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена между ионом и тонким металлическим диском. Наблюдение квантово-размерного эффекта // Материалы 17-ой международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – Звенигород. – 2005. – С. 249.

401 Gainullin I. K., Urazgil'din I. F. Electron exchanges in the collision between hydrogen and thin aluminium disk // Abstr. of the 11th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA05, in Vienna. – 2005. – V. 1. - P. 297.

402 Gainullin I. K., Satarin K. K., Shestakov D. K., Urazgildin I. F. Quantum size effect during collision between ion and thin metal film // Proceedings of the 22th International Conference on Atomic Collisions in Solids. – Berlin (Germany), – 2006. – P. 21–26.

403 Магунов А. А., Гайнуллин И. К., Буханов В. М. и др. Квантово-размерный эффект при электронном обмене между отрицательным ионом водорода и кластером атомов алюминия // Тезисы XVIII Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – Звенигород. – 2007. – С. 24–28.

404 Magunov A. A., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Quantum size effect in the electron exchange between h- ion and an atomic cluster // Abstacts of 12th European Conf. On Application of Surface and Interface Analysis, Ecasia'07, Brussels-Flagey Sept. 9-14. – Belgium. – 2007.

405 Shestakov D. K., Magunov A. A., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Electron exchange between a H- ion and a spherical cluster of aluminum atoms // Proceedings of the 23th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-2008). – Phalaborwa, South Africa. – 2008. – P. 50.

406 Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Electron exchange in thin films (invited talk) // Proceedingsof 5th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings ThinFilms-2010. – Harbin, China. – 2010.

407 Gainullin I. K. Calculation of electron tunneling between atomic particle and metall surface // Proceedings of the 22nd International Conference on Atomic Physics (ICAP-2010). – Cairns, Australia. – 2010.

408 Гайнуллин И.К. Трехмерные эффекты при резонансном электронном обмене между атомными частицами и наносистемами // Материалы 22-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – Москва. – 2015. – Т. 1. – С. 210-213.

409 Гайнуллин И.К., Поддельская О.В. Влияние геометрических размеров наносистемы на основные характеристики зарядового обмена с отрицательным ионом // Материалы 23-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – Москва. – 2017. – Т. 1. – С. 206-209.

410 Macek J. H. et al. Origin, Evolution, and Imaging of Vortices in Atomic Processes // Physical Review Letters. – 2009. – V. 102. – N. 14. – P. 143201.

411 Гайнуллин И. К., Сонькин М.А. Трехмерное моделирование зарядового обмена ионов с металлическими поверхностями // Математическое моделирование. – 2019. – Т. 31. – №. 4. – С. 95-110.

412 Geerlings J. J. C. et al. Charge transfer in atom-surface collisions. On the validity of the semi-classical approximation // Surface Science. – 1986. – V. 172. – N. 2. – P. 257-268.

413 Гайнуллин И. К. Особенности электронного обмена ионов с металлическими нанокластерами // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2019. – №. 5. – С. 33.

414 Арсеев П. И., Манцевич В. Н., Маслова Н. С., Панов В. И. Особенности туннельных процессов в полупроводниковых наноструктурах // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187. – №. 11. – С. 1147-1168.

415 Borisov A. G., Winter H. Formation of H<sup>-</sup> on thin aluminum films // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. -1996. - V. 115. - N. 1-4. - P. 142-145.

416 Усман Е. Ю., Гайнуллин И. К., Уразгильдин И. Ф. Особенности электронного обмена при скользящем рассеянии ионов водорода H<sup>-</sup> на тонкой пленке Al // Вестник Московского Университета. – 2005. – № 2. – С. 23–26.

417 Gainullin I. K., Usman E. Y., Satarin K. K., Urazgil'din I. F. Parallel velocity effect on electron exchange under grazing scattering of hydrogen ions h- from thin aluminum film // Abstr. of the 11th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA05, in Vienna. – 2005.

418 Usman E. Y., Gainullin I. K., Urazgildin I. F. Characteristics of electron exchange under grazing scattering of hydrogen ions h- on thin aluminum film // Abstracts of the 21th International conference on Atomic Collisions in Solids. – Genova, Italy. –2004. – P. 323.

419 Shestakov D. K., Gainullin I. K. Theoretical approach to nanoobjects sizes measurement // Proceedings of 19th International meeting on ion beam analysis. – University of Cambridge, UK. –2009. – P. 185.

420 Аманбаев Е. Р., Шестаков Д. К., Гайнуллин И. К. Эффект параллельной скорости при скользящем рассеянии иона водорода на шаровом кластере атомов алюминия // Материалы 19-ой международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью". – 2009. – С. 202–205.

421 Gainullin I. K., Shestakov D. K. Determination of thickness of thin films from grazing scattering experiments // Proceedings of 5th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling (HRDP-5). – Kyoto, Japan. – 2009. – V. 5. – P. 30. 422 Gainullin I. K. Theoretical explanation of strong enhancement of alkali metal ion neutralization on Au nanoclusters // Surface Science. – 2019. – V. 681. – P. 158-165.

423 Liu P., Gainullin I. K., Esaulov V.A. et. al. Anomalous neutralization characteristics in Na+ neutralization on Al(111) surfaces // Physical Review A. – 2020. – V. 101. – P. 032706.

424 Gainullin I. K., Esaulov V.A. et. al. Thickness-dependent neutralization of lowenergy alkali-metal ions scattering on graphene // Physical Review A. -2022. - V.105. - P. 042807.

425 Wyputta F., Zimny R., Winter H. H<sup>-</sup> formation in grazing collisions of fast protons with an Al (111) surface // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1991. – V. 58. – N. 3. – P. 379-383.

426 Ho C. S. et al. Alloy formation and chemisorption at Cu/Pt (111) bimetallic surfaces using alkali ISS, XPD, and TPD // Surface Science. – 2013. – V. 617. – P. 192-198.

427 Ho C. S. et al. Alloy formation and chemisorption at Zn/Pt (111) bimetallic surfaces using alkali ISS, XPD, and TPD // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 117. – N. 46. – P. 11684-11694.

428 Gainullin I. K. Towards quantitative LEIS with alkali metal ions // Surface Science. – 2018. – V. 677. – P. 324-332.

429 Schneider U., Castro G. R., Wandelt K. Adsorption on ordered Cu3Pt (111): site selectivity // Surface Science. – 1993. – V. 287. – P. 146-150.

430 Gauthier Y. et al. An unusual composition profile: a LEED–TBIM study of Pt25Cu75 (1 1 1) // Surface Science. -2003. - V.527. - N.1-3. - P.71-79.

431 Luyten J. et al. Construction of modified embedded atom method potentials for Cu, Pt and Cu–Pt and modelling surface segregation in Cu<sub>3</sub>Pt alloys // Surface Science. -2007. - V. 601. - N. 14. - P. 2952-2961.

432 Schurmans M. et al. Surface segregation in CuPt alloys by means of an improved modified embedded atom method // Physical Review B. – 2007. – V. 76. – N. 17. – P. 174208.

433 Khodyrev V. A. et al. Shower approach in the simulation of ion scattering from solids // Physical Review E. -2011. - V. 83. - N. 5. - P. 056707.

434 Beikler R., Taglauer E. Surface segregation at the binary alloy CuAu (100) studied by low-energy ion scattering // Surface Science. – 2016. – V. 643. – P. 138-141.

435 Overbury S. H., Huntley D. R. Determination of the scattering potential for low energy alkali-metal ions from a Mo(001) surface // Physical Review B. – 1985. – V. 32. – N. 10. – P. 6278.

436 Gainullin I. K., Dudnikov V. G. Theoretical investigation of the negative ionization of hydrogen particles on metal surfaces with low work function // Plasma Research Express. -2020. - V. 2. - P. 045007.

437 Gainullin I. K., Dudnikov V. G. Theoretical calculation of the hydrogen negative ionization probability on the low work function surfaces //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2021. - V. 2373. - N. 1. - P. 020002.

438 Гайнуллин И. К., Зыкова Е. Ю., Дудников В. Г. Теоретическое изучение вероятности отрицательной ионизации водорода, дейтерия, трития и мюония на металлических поверхностях // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2022. — Т. 86. — С. 673–680.

## Приложение 1 – Список сокращений

- GPU Graphical Processing Unit (графический вычислитель).
- MPI Message Passing Interface (интерфейс передачи сообщений).
- NCT normalized calculation time (нормированное время расчета), величина измерения относительной производительности расчетов (см. раздел 2.6.6).
- АП адиабатическое приближение.
- АСМ атомно-силовой микроскоп.
- КУ кинетическое уравнение.
- ЛКАО (метод) линейной комбинации атомных орбиталей.
- РВП (метод) распространения волновых пакетов.
- СТС сканирующая туннельная спектроскопия.
- СТМ сканирующая туннельная микроскопия.
- ТФП теория функционала плотности.

## Приложение 2 – Словарь терминов

Активный электрон – термин, используемый в научной литературе для описания одноэлектронного резонансного туннелирования. Примером активного электрона являются внешние электроны нейтральных атомов щелочных металлов (например, 2s электрон для Li или 3s электрон для Na) и "дополнительный" 1s электрон в ионе H<sup>-</sup>, имеющий энергию -0.75 эB.

Атомная частица – нейтральный атом или положительный/отрицательный ион. В данной работе рассматриваются только однократно заряженные ионы.

Бесконечная тонкая пленка – тонкая пленка имеющая относительно большую (макроскопическую) площадь поверхности.

Вероятность электронного перехода (перезарядки) – доля электронной плотности, перешедшая с атомной частицы на поверхность или наоборот за время взаимодействия атомной частицы с поверхностью.

Зарядовое состояние – см. Заселенность (иона/атомной частицы).

Зарядовый обмен – см. Электронный переход.

Заселенность (иона/атомной частицы) – вероятность нахождения электрона на ионе/атомной частице.

*k*-пространство – пространство волновых векторов.

Комплекс программ – совокупность утилит и программных пакетов (модулей) для трехмерного моделирования электронного обмена.

Массивный (макроскопический) образец – металлический образец макроскопических размеров, поверхность которого используется для изучения электронного перехода.

Наносистема – физический объект, один или несколько размеров которого имеют порядок равный нанометру. Пример наносистем – тонкие

металлические (бесконечные) пленки и тонкие островковые пленки на поверхности.

Одномерный псевдопотенциал – модельный одноэлектронный потенциал, описывающий движение активного электрона в металле. Значение псевдопотенциала зависит только от расстояния до поверхности металла. Широко используются псевдопотенциалы, описанные в работах [74,75].

Параллельная скорость – параллельная поверхности компонента скорости атомной частицы.

Перезарядка – см. Электронный переход.

Поверхность со свободным движением электрона – поверхность металла, для которой туннелирование электрона вдоль нормали не ограничено. Как правило, к таковым относится поверхность (110).

Поверхность с ограниченным движением электрона (projected band gap) – поверхность металла, для которой туннелирование электрона вдоль нормали ограничено в определенном интервале энергий. Как правило, к таковым относятся поверхности (100) и (111).

Подхват электрона – переход электрона с образца (металлической поверхности) на атомную частицу.

Полубесконечный металл – см. Массивный образец.

Потеря электрона – переход электрона с атомной частицы на образец.

Программный пакет (для решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера) — основная часть Комплекса программ, реализующая трехмерные вычисления.

Трехмерный псевдопотенциал - одноэлектронный потенциал, описывающий движение активного электрона в металле. Алгоритм построения трехмерных

псевдопотенциалов задействует теорию функционала плотности и подробно описан в разделе 2.3.3.

Ширина уровня – см. Эффективность электронного перехода.

Уровень атомной частицы (иона) - см. Энергетическое положение.

Фракция выхода (атомной частицы в определенном зарядовом состоянии, например, Н<sup>-</sup> или Li<sup>0</sup>) – доля атомных частиц, имеющих определенное зарядовое состояние, по отношению к общему количеству частиц этого типа, рассеянных в регистрируемый телесный угол. Термин Фракция выхода, обычно применяется к экспериментальным данным, при проведении расчетов его аналогом являются Вероятность электронного перехода и Заселенность состояния.

Электронный обмен – см. Электронный переход.

Электронный переход – по умолчанию (если не оговорено иное) под электронным переходом подразумевается процесс резонансного электронного туннелирования.

Энергетическое положение (атомной частицы) - энергия активного электрона, локализованного на атомной частице. Например, энергетическое положение положительного иона относительно уровня вакуума равняется энергии ионизации соответствующего нейтрального атома.

Энергия уровня – см. Энергетическое положение.

Эффект параллельной скорости – характерная зависимость вероятности электронного перехода от параллельной поверхности компоненты скорости при скользящем рассеянии ионов. Подробное описание см. в разделе 4.4.

Эффективность электронного перехода – вероятность перехода электрона в единицу времени. Подробное описание дано в разделе 2.6.4.

Приложение 3 – Пример входного файла с параметрами для Программного пакета решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера

Sample=PotSample3D(Cu110_55);	//
Projectile=H-;	//
CudaKernel=2;	//
DEBUG=0;	//
GPUSync=0;	//
GRID,NP,K=2;1;1; // NP - nur processes; K - number of timesteps between MPI synchroniz	nber of MPI ations
xmin,ymin,zmin,y0,z0=-50.0;-50.0;-50.0;5.0;5.0;	// Grid min values
dx,dy,dz,drho,dt=0.2;0.2;0.2;0.2;0.001;	// Grid step
DimX,DimY,DimZ,DimRHO,DimPHI=1;1;128;1;128; block (in calc. grid points)	// Size of CUDA
BlocksX,BlocksY,BlocksZ,BlocksRHO,BlocksPHI=1;500;4 CUDA grid (in blocks)	;600;1; // Size of
LenX,NStreamsX,NStreamsY=600;1;1; LenX - lenght of X block for the one CUDA thread; NStrean streams	// ns - number of CUDA
PX,PY,PZ=0.00;0.00;5.00; initial position	// Projectile
PPotSize,PPotdR=2000;0.1; the projectile potential (spherical symmetry)	// Size and step of
VX,VY,VZ=0.500;0.000;0.020; Projectile velocity	//
ZTurn,DZTurn,AlphaTurn,ZStop=1.0;0.1;2.0;15.1; point (along Z axe) and projectile deceleration parameters	// Turn
WFReflectionZ,WFReflectionR,WFReflectionK=1.0;5.0;1.0 for the wave-function reflection in the turn point	; // Parameters
MWindow,MWDist,MWOffset=1;250;96; // Moving Window	

SX,SY,SZ=0.0;0.0;-0.0; // Sample center position gobblerd,gobblerk,gobblerd2,gobblerk2,gobblerk3=20;0.0025;60;0.00125;0.00001 // Absorbing potential parameters 5; NormalizationStep=100; // Step for the wave-function normalization and statictics calculation WFSparseStep,WFCutoff,WFCutoff2=4;100;100; // Wave-function sparse step and cutoff from the border FinalTime=350.010; // Calculation time DumpFilePrefix=Cu110\_55\_from\_zero // Full or relative path and prefix for the dump file NDumps=4;DumpTimes= 87.500 175.000 262.500 350.000