

Колебательные моды ограниченной цепочки атомов

Е. Я. Глушко, В. А. Хрисанов

*Криворожский государственный педагогический институт,
Украина, 342086, г. Кривой Рог, пр. Гагарина, 54
E-mail: eyagl@kpi.dp.ua*

Статья поступила в редакцию 21 апреля 1997 г., после переработки 28 июня 1997 г.

Изучена адсорбированная на поверхности сложная ограниченная молекулярная цепочка без учета периодических граничных условий и приближения трансляционной инвариантности. Решением уравнения движения является стоячая волна. Получены и исследованы уравнение дисперсии для зонных мод и условия существования локализованных состояний. Построенные параметрические диаграммы позволяют определить зоны колебательного спектра и локальные моды (в случае их существования) в образцах $(\text{SN})_x$, С–С. Предлагается использовать возбуждения локальных и зонных мод адсорбированных молекул для низкотемпературной лазерной очистки поверхности и в молекулярной инженерии.

Вивчено адсорбованих на поверхні складний обмежений молекулярний ланцюжок без урахування періодичних граничних умов і наближення трансляційної інваріантності. Рішенням рівняння руху є стояча хвиля. Одержано і досліджено рівняння дисперсії для зонних мод і умови існування локалізованих станів. Побудовані параметричні діаграми дозволяють визначити зони коливального спектра і локальні моди (у випадку їх існування) у зразках $(\text{SN})_x$, С–С. Пропонується використовувати збудження локальних і зонних мод адсорбованих молекул для низькотемпературного лазерного очищення поверхні і в молекулярній інженерії.

PACS: 68.35.-p, 05.20.-y

Введение

Задача о малых колебаниях линейной цепочки атомов традиционно относится к числу точно решаемых задач, лежащих в основе динамической теории кристаллических решеток [1–3]. Используемые при этом приближение периодических граничных условий (ПГУ) и предположение о независимой от номера элементарной ячейки фазе колебаний [4,5] позволяют получить аналитическое решение для дисперсии зонных модовых частот простейших цепочек. Переход к описанию реальных, в том числе и конечных, систем происходит путем более точного учета межатомного взаимодействия, его квантовомеханической природы при сохранении приближения ПГУ и условия трансляционной инвариантности (ТИ) решения [6]. Распространенная аргументация в пользу ПГУ-приближения, начиная с Борна и Кармана, опирается на известное из эксперимента отсутствие зависимости объемных свойств — электронного и фононного спектров — от состояния грани-

цы одномерного или трехмерного кристаллов, если их размеры достаточно большие (см., например, [5]). Теоретическое доказательство малости возмущения плотности нормальных колебаний, вносимого циклическими граничными условиями в случае массивных кристаллов, принадлежит Ледерману [7]. Более полное исследование влияния свободной поверхности на колебательные состояния полубесконечного кристалла предпринято Лифшицем и Розенцвейгом [8] с использованием метода регулярных возмущений. Были получены общие соотношения для поверхностных локальных состояний, отщепляющихся от сплошных зон. Вместе с тем ПГУ становятся неприменимыми, даже если речь идет о зонных состояниях, в малых или мезоскопических кристаллах из-за принципиальной неустранимости влияния границ на объемные состояния в таких системах. Еще меньше оснований для использования ПГУ имеется при анализе локальных состояний — их частот, условий отщепления от зон и распределения амплитуд. Приближенно локальные состояния

могут быть получены в полуограниченной цепочке введением комплексного волнового числа, мнимая часть которого ответственна за уменьшение амплитуды локальной моды колебаний с удалением от границы [4,9]. Точному же рассмотрению соответствует решение конечной системы зацепляющихся динамических уравнений, в которой уравнения движения пограничных атомов отличаются от остальных из-за особого положения этих атомов. В таком подходе фазы смещений атомов определяются условиями согласования и, как будет показано ниже, «чувствуют» удаленность своего хозяина от границы решетки.

Механизм влияния границ на электронный спектр периодической системы был выяснен в работе [10]: в сколь угодно большой системе благодаря всегда присутствующей отраженной волне собственные состояния имеют характер стоячих волн (см. также [11]) и не обладают свойством ТИ. Подобного же следует ожидать в задаче о колебательных модах в ограниченной цепочке, представляющей по сути одну большую молекулу. Распределение модовых амплитуд в такой системе существенно для понимания термодинамических и оптических свойств, условий адсорбции и десорбции. Атомные и молекулярные цепочки конечных размеров играют важную роль в современной микроэлектронике, представляя собой один из элементов сверхминиатюрных полупроводниковых устройств [12]: мостиков, переключателей, элементов оптической памяти и др. Электронные, фононные и оптические свойства линейных цепочек и сверхструктур сейчас интенсивно исследуются как экспериментально [13], так и теоретически [14,15]. Среди немногих работ, выходящих за рамки приближений ТИ и ПГУ, можно отметить [16], в которой методом якобиевых матриц Переседы рассмотрены точные аналитические выражения для интегральных характеристик одноатомной линейной цепочки: теплоемкости, функции спектрального сдвига, а также спектральной плотности.

В настоящей работе найдено точное решение классической задачи о колебательных модах в сложной линейной гармонической цепочке, содержащей произвольное число элементарных ячеек N , без использования приближений ТИ и ПГУ. Показано, что при $N \gg 1$ положения краев акустической и оптической зон состояний практически совпадают с результатами ТИ- и ПГУ-приближений, однако локальные колебательные состояния и распределение модовых амплитуд по цепочке отличаются коренным образом. Распределение модовых амплитуд зонных состояний напоминает

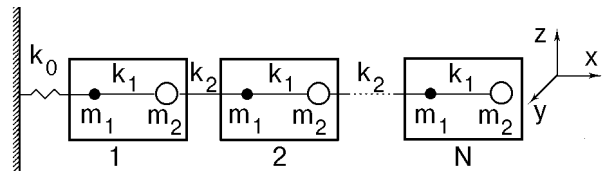


Рис. 1. Схематическое изображение модельной цепочки.

картину стоячих волн в резонаторе с поглощающими стенками. В случае двухатомной цепочки получены дисперсионные уравнения для зонных и локальных состояний, исследованы диаграммы состояний и условия отщепления локальных мод в зависимости от отношения упругих констант и масс атомов. Проводятся оценки для параметров цепочек $(SN)_x$ и $C-C$. Обсуждаются возможности селективного воздействия на отдельные участки линейных молекул в низкотемпературных экспериментах.

Описание модели

Рассмотрим линейную двухатомную цепочку, содержащую N однотипных ячеек. Массы атомов в каждой ячейке обозначим m_1 и m_2 . Продольное взаимодействие между атомами одной ячейки описывается силовой константой k_1 , а взаимодействие между ячейками — силовой константой k_2 . Будем считать, что существует поверхность, с которой связывается первый атом цепочки, во время как последний атом остается свободным (рис. 1). Связь цепочки с поверхностью приводит к изменению силовых констант вблизи первого атома. В предположении, что взаимодействуют только ближайшие соседи, можно считать, что измененной будет только константа связи цепочки с поверхностью, которую обозначим k_0 . Поперечные степени свободы линейной цепочки описываются другими наборами силовых констант (k'_0, k'_1, k'_2) и (k''_0, k''_1, k''_2) . В случае малых колебаний ввиду сепарабельности потенциала взаимодействия задача решается независимо для каждой ветви колебаний. Результирующий спектр получается комбинацией трех решений, полученных аналогично.

Точное решение задачи малых колебаний линейной ограниченной цепочки

Рассмотрим продольные колебания адсорбированной модельной цепочки, показанной на рис. 1. Запишем систему классических уравнений движения в гармоническом приближении:

$$m_\alpha \ddot{x}_\alpha = k_\alpha x_{\alpha-1} - (k_\alpha + k_{\alpha+1})x_\alpha + k_{\alpha+1}x_{\alpha+1} \quad (1)$$

$$\alpha = 1, \dots, 2N,$$

где x_α — смещение α -го атома из положения равновесия при выполнении следующих условий:

$$x_0 = 0 \quad \text{и} \quad k_{2N+1} = 0, \quad (2)$$

которые соответственно означают статичность поверхности и несвязность последнего атома. Решение системы (1) будем искать в виде

$$x_\alpha = x_{0\alpha} e^{i\omega t}, \quad (3)$$

где $x_{0\alpha}$ — амплитуда колебаний α -го атома. Заметим, что ввиду конечных размеров линейного кристалла, x_α не обладает трансляционной инвариантностью.

Условием существования ненулевого решения системы (1) является равенство нулю ее определителя. С учетом (3) получаем

$$\begin{vmatrix} b_2^* & b_3 & 0 & 0 & \dots \\ a_1 & a_2 & a_3 & 0 & \dots \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & a_1 & a_2 & a_3 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & b_1 & b_2 & b_3 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & a_1 & a_2^* \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Порядок детерминанта (4) равен $2N$. Левая часть (4) может быть представлена в виде произведения матриц

$$(D, -D') \hat{\Lambda}^n \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = 0, \quad n = N - 2 \quad (5)$$

с матричными элементами

$$\begin{aligned} D &= \begin{vmatrix} b_2^* & b_3 \\ a_1 & a_2 \end{vmatrix}, & D' &= \begin{vmatrix} b_2^* & 0 \\ a_1 & a_3 \end{vmatrix}, \\ A_1 &= \begin{vmatrix} b_2 & b_3 \\ a_1 & a_2^* \end{vmatrix}, & B_1 &= \begin{vmatrix} b_1 & b_3 \\ 0 & a_2^* \end{vmatrix}, \\ C &= \begin{vmatrix} b_2 & b_3 \\ a_1 & a_2 \end{vmatrix}, & C' &= \begin{vmatrix} b_2 & 0 \\ a_1 & a_3 \end{vmatrix}, \\ Q &= \begin{vmatrix} b_1 & b_3 \\ 0 & a_2 \end{vmatrix}, & R &= \begin{vmatrix} b_1 & 0 \\ 0 & a_3 \end{vmatrix}, \\ \hat{\Lambda} &= \begin{pmatrix} C & -C' \\ Q & -R \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6)$$

и

$$\begin{aligned} a_2^* &= \omega_{12}^2 - \omega^2; & b_2^* &= \omega_0^2 + \omega_{11}^2 - \omega^2; \\ a_1 &= -\omega_{12}^2; & a_2 &= \omega_{12}^2 + \omega_{22}^2 - \omega^2; & a_3 &= -\omega_{22}^2; \\ b_1 &= -\omega_{21}^2; & b_2 &= \omega_{11}^2 + \omega_{21}^2 - \omega^2; & b_3 &= -\omega_{11}^2, \end{aligned}$$

где $\omega_{ij}^2 = k_i / m_j$, $i, j = 1, 2$; $\omega_0^2 = k_0 / m_1$.

Уравнение (5) допускает точное решение, если матрицу $\hat{\Lambda}$ представить в виде суммы двух матриц \hat{X}_1 и \hat{X}_2 , обладающих свойствами ортогональности

$$\hat{X}_1 \cdot \hat{X}_2 = \hat{0} \quad (7)$$

и репродуктивности

$$\hat{X}_i^2 = \alpha_i \hat{X}_i, \quad i = 1, 2. \quad (8)$$

Легко проверить, что матрицы

$$\hat{X}_1 = \begin{pmatrix} 1 & x \\ y & xy \end{pmatrix}, \quad \hat{X}_2 = \begin{pmatrix} 1 & z \\ -1/x & -z/x \end{pmatrix} \quad (9)$$

удовлетворяют условиям (7), (8). При этом трансфер-матрица выражается в виде

$$\hat{\Lambda} = h(\hat{X}_1 + \hat{X}_2), \quad (10)$$

где $h = C/2$, а для коэффициентов α_i в (8) имеем

$$\alpha_1 = 1 + xy, \quad \alpha_2 = 1 - z/x. \quad (11)$$

С учетом (10) получаем формулу для n -й степени матрицы $\hat{\Lambda}$

$$\hat{\Lambda}^n = h^n \left(\alpha_1^{n-1} \hat{X}_1 + \frac{\alpha_1^{n-1} - \alpha_2^{n-1}}{\alpha_1 - \alpha_2} \hat{X}_1 \hat{X}_2 + \alpha_2^{n-1} \hat{X}_2 \right). \quad (12)$$

Несколько иной подход при получении (12) описан в [20]. Компоненты матриц \hat{X}_1 и \hat{X}_2 находим из сопоставления уравнений (6), (9) и (10):

$$\begin{cases} x = -\frac{C+R}{2Q} + \left[\left(\frac{C+R}{2Q} \right)^2 - \frac{C'}{Q} \right]^{1/2} \\ y = -\frac{C+R}{2C'} + \left[\left(\frac{C+R}{2C'} \right)^2 - \frac{Q}{C'} \right]^{1/2} + 2 \frac{Q}{C} \\ z = \frac{C+R}{2Q} + \left[\left(\frac{C+R}{2Q} \right)^2 - \frac{C'}{Q} \right]^{1/2} - 2 \frac{C'}{C} \end{cases}$$

После сложения матриц в скобках правой части (12) имеем

$$\hat{\Lambda}^n = \frac{h^{n-1}}{\alpha_1 - \alpha_2} \hat{V}. \quad (13)$$

Здесь \hat{V} — матрица с компонентами v_{ij} :

$$\begin{aligned} v_{11} &= -L_1 \alpha_1^n + L_2 \alpha_2^n, & v_{12} &= -C'(\alpha_1^n - \alpha_2^n), \\ v_{21} &= Q(\alpha_1^n - \alpha_2^n), & v_{22} &= L_2 \alpha_1^n - L_1 \alpha_2^n, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} L_1 &= C'/x, & L_2 &= Qx, \\ \alpha_1 &= (C + L_2)/h, & \alpha_2 &= (C + L_1)/h. \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом (14), (15) общее дисперсионное уравнение (5) записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{x(L_2 - L_1)} \left[(C + L_2)^n (A_1 + B_1 x) (DC' + D'L_2) - \right. \\ \left. - (C + L_1)^n (D' + Dx) (C'B_1 + A_1 L_2) \right] = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Значения $C + L_1$ и $C + L_2$ являются сопряженными, что следует из (15) и (13):

$$C + L_2 = \beta + \xi\sqrt{g}, \quad C + L_1 = \beta - \xi\sqrt{g}, \quad (17)$$

где $\beta = (C - R)/2$, $\xi = \text{sgn } Q$, $g = (C + R)^2/4 - C'Q$. Замечая, что $x(L_2 - L_1) \neq 0$, получаем из (16) с учетом (17) обобщенное дисперсионное уравнение колебательных мод линейной цепочки

$$\begin{aligned} (\beta + \xi\sqrt{g})^n (A_1 L_1 + B_1 C') (DC' + D'L_2) - \\ - (\beta - \xi\sqrt{g})^n (D'L_1 + DC') (C'B_1 + A_1 L_2) = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Уравнение (18) имеет структуру, совпадающую со структурой дисперсионных уравнений для электронных состояний в ограниченной периодической системе потенциальных ям, а также для электромагнитных колебательных мод ограниченной структуры чередующихся слоев с различными диэлектрическими проницаемостями [10]. Характером решений (18) управляет знак функции g . Распределенные по цепочке делокализованные состояния компактно располагаются в тех частотных интервалах, где $g < 0$. В нашем случае эти интервалы отвечают акустическим и оптическим зонам. Положительным g соответствуют участки частот, где возможно существование лишь локальных состояний.

Для частот, принадлежащих акустической или оптической зонам, выражения $\beta + \xi\sqrt{g}$ и $\beta - \xi\sqrt{g}$ являются комплексно сопряженными:

$$\beta \pm \xi\sqrt{g} = e^{\pm i\phi}. \quad (19)$$

Поскольку x также становится комплексной величиной,

$$x = |x| e^{i\varphi}, \quad (20)$$

где $|x| = \sqrt{C'/Q}$, $\cos \varphi = -\xi(C + R)/\sqrt{4C'Q}$, $0 < \varphi < \pi$. Подставляя (19) и (20) в обобщенное дисперсионное уравнение (18), получаем уравнение дисперсии для зонных колебательных мод

$$\sin(n\phi + \psi) = 0, \quad (21)$$

где

$$\psi = \arccos(p_1 / \sqrt{p_1^2 + p_2^2}), \quad 0 < \psi < \pi,$$

$$\phi = \arccos \beta, \quad 0 < \phi < \pi,$$

$$p_1 = \frac{A_1 D'}{|x|} + B_1 D|x| + (B_1 D' + A_1 D) \cos \varphi,$$

$$p_2 = (B_1 D' - A_1 D) \sin \varphi.$$

Из (21) следует, что при $N \gg 1$ концы цепочки слабо сказываются на модовом спектре зонных состояний, поскольку дополнительная фаза $\psi \in [0, \pi]$. Для достаточно длинных цепочек точный результат (21) совпадает с полученным в ТИ- и ПГУ-подходе [4], с тем отличием, что число зонных мод уменьшается на число отщепившихся локальных. На рис. 2 показан вычислен-

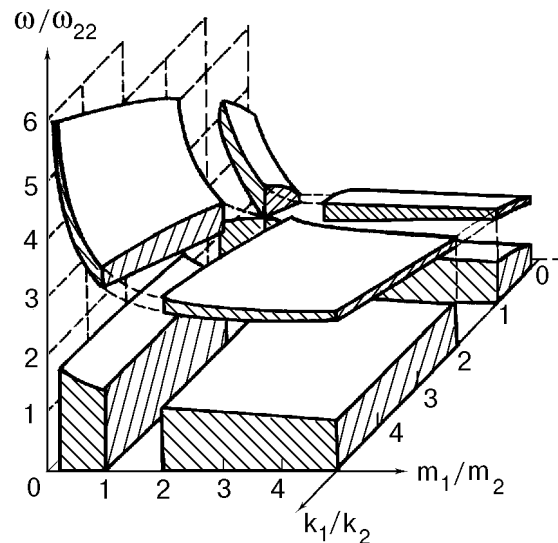


Рис. 2. Зонный рельеф двухатомной цепочки при $k_0 = k_2$ как функция относительных параметров модели. Зонные состояния заштрихованы, локальные не показаны

ный по формуле (21) зонный рельеф для случая $k_0 = k_2$. Видно, что акустическая и оптическая зоны смыкаются при $m_1/m_2 = k_1/k_2 = 1$. С ростом неэквивалентности атомов запрещенная зона уширяется, а зона оптических колебаний сужается. В частотной области, где $g > 0$, уравнение (18) описывает краевые локальные состояния, отщепившиеся от зон в запрещенную область. В случае длинной цепочки ($N \gg 1$) дисперсионное уравнение для локальных состояний (18) упрощается. При $\xi\beta > 0$ частоты локальных мод определяются нулями первого слагаемого (18), а в случае $\xi\beta < 0$ — второго.

Локальные моды и распределение амплитуд

Общее дисперсионное уравнение (18) позволяет сформулировать условие отщепления локальных состояний от краев зон для длинных цепочек. Требование $g = 0$ дает

$$A_1 D - B_1 D' = 0. \quad (22)$$

Анализируя (22), получаем, что от потолка оптической зоны локальное состояние отщепляется при следующем соотношении параметров модели:

$$2\zeta(1 + \varepsilon - \alpha) + \alpha = 0. \quad (23)$$

Условие отщепления локальных состояний от дна оптической зоны и от потолка акустической зоны имеет вид

$$\zeta(1 + \varepsilon - \alpha)(1 \pm \sigma) + 3\alpha - 8 = 0, \quad (24)$$

где знак «+» соответствует отщеплению от дна оптической зоны, а «-» — от потолка акустической. Здесь

$$\zeta = \frac{(\varepsilon + 1)(\gamma + 1)}{\varepsilon\gamma}, \quad \sigma = \left(1 - \frac{16}{\varepsilon\gamma^2}\right)^{1/2},$$

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_2}, \quad \gamma = \frac{k_1}{k_2}, \quad \alpha = \frac{k_0}{k_2}.$$

Соотношения (23), (24) позволяют рассчитать области существования локализованных состояний на диаграммах параметров модели. Очевидно, что для цепочек с любыми параметрами ε и γ всегда можно указать такое значение α , при котором возникнет локальное надоптическое состояние. На плоскости (γ, α) область локализации располагается над прямой $\alpha = 1$. Область отщепления локальных состояний от потолка оптической зоны на параметрической диаграмме (ε, α) располагается между линиями $\alpha = 1 + \varepsilon$ и $\alpha = 2\varepsilon + 2/(\varepsilon + 2)$, как показано на рис. 3.

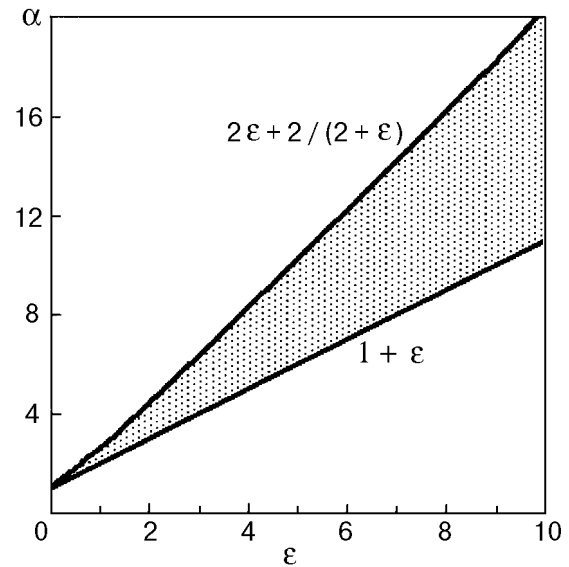


Рис. 3. Область существования локальных состояний над оптической зоной в зависимости от соотношения параметров $\varepsilon = m_1/m_2$ и $\alpha = k_0/k_2$.

Рассмотрим различные случаи связи атомной цепочки с поверхностью.

1. Если с поверхностью связан тяжелый атом, $m_1/m_2 > 1$, то в запрещенной зоне присутствует не зависящий от величины связи с поверхностью уровень. Его положение зависит от отношения k_1/k_2 . При $k_1/k_2 > 1$ уровень располагается вблизи дна оптической зоны тем ближе, чем больше величина отношения k_1/k_2 . При $k_1/k_2 < 1$ уровень занимает положение вблизи акустической зоны аналогичным образом. В случае $k_1 = k_2$ уровень локализуется посередине запрещенной зоны. Кроме того, при увеличении жесткости связи цепочки с поверхностью от акустической зоны отщепляется уровень, который с увеличением k_0 приближается к оптической зоне. Отношение k_1/k_2 влияет на характер этого приближения: при $k_1/k_2 > 1$ наблюдается асимптотическое приближение уровня к дну оптической зоны (рис. 4,а), а при $k_1/k_2 < 1$ локальное состояние быстро достигает оптической зоны и исчезает (рис. 4,б). В обоих случаях увеличение жесткости связи цепочки с поверхностью приводит к отщеплению локального состояния в зоне выше оптической полосы спектра. Надоптическая мода быстро формируется по мере удаления локального состояния от края зоны в узкой области у свободного конца цепочки. При некоторых значениях параметров m_1/m_2 и k_1/k_2 область локализации колебаний с надоптической частотой по мере увеличения жесткости связи k_0 может перемещаться с одного конца линейной цепочки на другой и даже распределиться по обоим краям

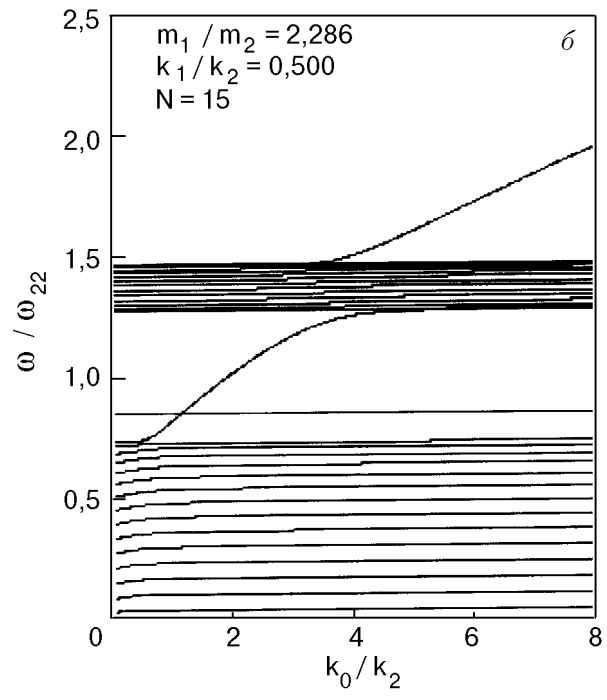
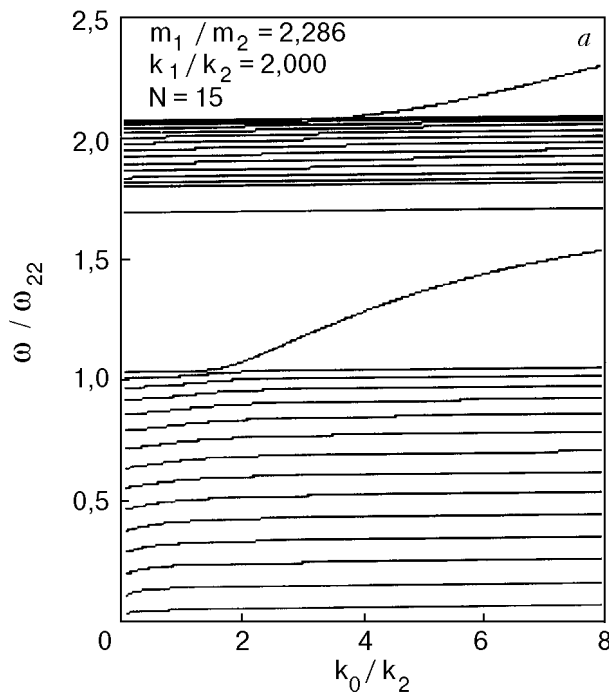


Рис. 4. Диаграмма локальных состояний при связи с поверхностью через тяжелый атом: сильная связь тяжелого атома с цепочкой (а); слабая связь (б).

цепочки. Такое явление наблюдается, например, при $m_1 = m_2$ и $k_1 = k_2$, когда отношение k_0/k_2 увеличивается от 2 до 5. При $k_1/k_2 > 1$ в жестко адсорбированной цепочке присутствуют три локальные моды, в то время как при $k_1/k_2 < 1$ такое их количество может быть только в очень узкой полосе значений k_0 .

2. Если с поверхностью связан легкий атом, то, как следует из (24), в запрещенной зоне не может быть более одного локального состояния (рис. 5). При $k_1/k_2 > 1$ и жесткой связи k_0 локальный уровень располагается вблизи акустической зоны и тем ближе к ней, чем ближе к единице отношение констант связей k_1/k_2 . Другой локальный

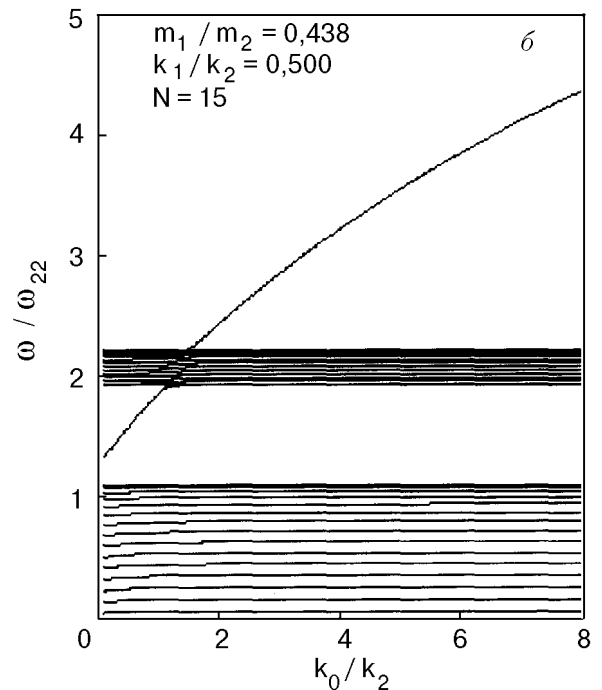
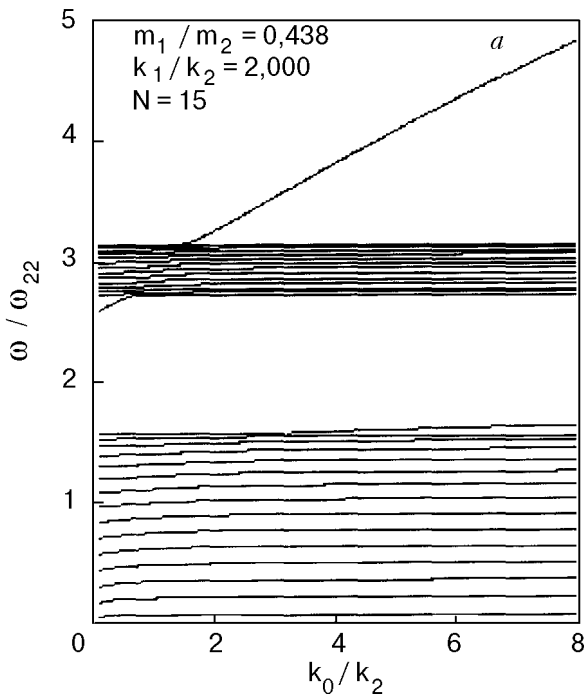


Рис. 5. Диаграмма локальных состояний при связи с поверхностью через легкий атом: сильная связь легкого атома с цепочкой (а); слабая связь (б).

уровень наблюдается над оптической зоной. В мягко связанной с поверхностью цепочке присутствует только одно локальное состояние в запрещенной зоне, которое удаляется от оптической полосы по мере того, как связь с поверхностью становится все более мягкой (рис. 5,а). При $k_1 = k_2$ локальное состояние от акустической зоны уже не отщепляется и в дальнейшем, когда константы связей k_1 и k_2 такие, что $k_1/k_2 < 1$, на диаграмме присутствует только верхняя локальная ветвь, наклон которой меньше в сравнении со случаем $k_1/k_2 > 1$ (рис. 5,б). Таким образом, при жесткой связи цепочки с поверхностью посредством любого из двух атомов, т.е. при любом отношении m_1/m_2 , в спектре частот присутствует надоптическая сильно локализованная мода колебаний. Независимо от жесткости связи цепочки с поверхностью в спектрах частот цепочек, связанных с поверхностью посредством тяжелого атома, всегда присутствует хотя бы одно локальное колебание, а в спектрах цепочек, связанных посредством легкого атома, наблюдается диапазон значений константы связи k_0 , в котором не возникает ни одного локального состояния. Например, при $m_1/m_2 = 0,5$ и $k_1/k_2 = 0,9$ локальные состояния не возникают для значений k_0/k_2 из диапазона от 1,0 до 1,5. Независимо от типа атома, соединяющего цепочку с поверхностью, все локальные колебания, показанные на рис. 4 и 5, возникают на правом, свободном, конце цепочки.

Вторая часть задачи колебаний конечной цепочки для амплитуд колебательных мод $x_{0\alpha}$ также имеет точное решение. Подстановка модовых частот в (1) приводит к неоднородной системе $2N - 1$ линейных уравнений, решаемых методом Крамера. Свертка возникающих здесь детерминантов производится описанной выше процедурой (7)–(13) (см. также [10]). Аналитические выражения для $x_{0\alpha}$ оказываются вещественными как для зонных, так и для локальных мод.

Распределение модовых амплитуд зонных состояний в линейной цепочке выборочно показано на рис. 6. Цепочка включает 30 атомов. Состояние с номером $i = 5$ отвечает пятому уровню, который расположен внутри акустической зоны, а состояние с номером $i = 29$ — верхней границе оптической зоны. Полный спектр частот включает также одно локальное колебание с частотой, лежащей выше оптической зоны. Цепочка связана с поверхностью легким атомом. Результаты расчетов с очевидностью подтверждают, что зонные колебательные моды в ограниченных колебательных системах не обладают свойством трансляционной инвариантности и амплитуда $x_{0\alpha}$ в (3) существен-

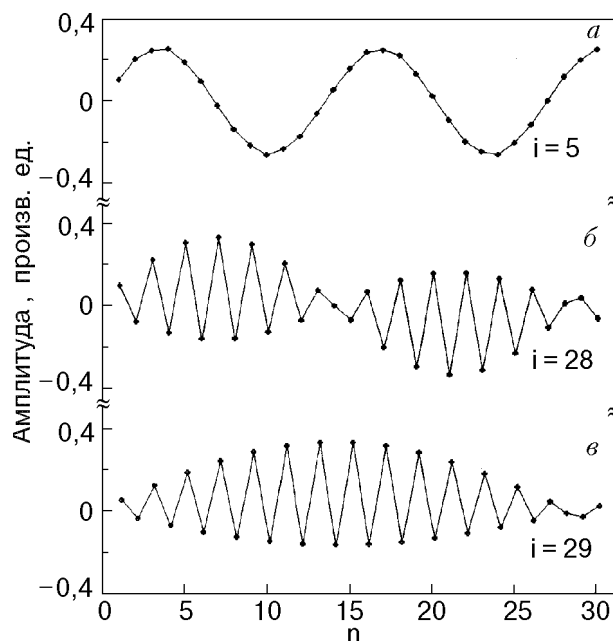


Рис. 6. Распределение модовых амплитуд в произвольных единицах по 30-атомной цепочке. Атомы отмечены звездочками и для удобства восприятия соединены прямыми: пятая снизу мода акустической зоны (4 узла) (а); моды вблизи потолка оптической зоны (б, в).

но зависит от расположения атома в цепочке. Отщепление локальной моды у одного из концов цепочки сопровождается ослаблением амплитуд ближайших зонных мод в этом месте (рис. 6,в). Аналитические выражения для амплитуд локальных колебаний дают их экспоненциальное уменьшение от края.

Заключение

Представленное исследование определяет границы применимости традиционно используемых приближений постоянной фазы и ПГУ в колебательной задаче [1–9,21]. Полученные аналитические результаты указывают на крайне слабую зависимость делокализованных модовых частот периодических структур при $N \gg 1$ от выбора граничных условий, а также от вида ТИ-предположений относительно фазы колебаний. Если же речь идет о локальных модах, то указанные приближения сильно искажают (в лучшем случае) их частоту. Точные распределения модовых амплитуд всех типов принципиально отличаются от полученных в приближении постоянной фазы — они имеют характер стоячих волн в периодической структуре с полупроницаемыми стенками. При этом хорошо выполняется известная осцилляционная теорема о связи числа узлов функции распределения амплитуд в моде с порядковым номером этой моды.

Информация о положении локальной колебательной моды адсорбированной цепочки атомов может оказаться важной для практических целей лазерной очистки поверхностей при управляемой низкотемпературной десорбции [17]. В процессе тонкой очистки световое излучение расходуется на «разогрев» одной лишь приповерхностной локальной моды вплоть до обрыва связи и последующей десорбции. С другой стороны, появление десорбированных молекул при некоторой частоте лазера в низкотемпературном эксперименте позволяет по параметрическим диаграммам (рис. 4, 5) определять упругую константу связи линейной молекулы с поверхностью.

Селективное возбуждение зонных мод адсорбированной цепочки при достаточно низких температурах позволяет выдерживать в ее линейной структуре определенную последовательность пучностей и узлов для последующей рестрикции или иного воздействия на систему.

Были выполнены приближенные оценки частот и амплитуд колебаний для кристалла $(\text{SN})_x$, который структурно представляет собой совокупность слабо взаимодействующих цепочек. Мы рассматривали отдельную цепочку как одномерную решетку с двумя атомами в элементарной ячейке и с одинаковыми константами связей ($k_1 = k_2$). Исходя из значения энергии диссоциации связи S–N [19] и приняв отношение энергии колебательного кванта S–N к энергии диссоциации связи S–N таким же, как для C–H [17], для константы связи S–N получаем $k = 1,43$ мдин/Å. Тогда оптический спектр лежит в полосе $(1-1,3) \cdot 10^{14}$ с⁻¹, акустический спектр занимает диапазон $(0,3-7,4) \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Амплитуды колебаний верхних мод в акустической и оптической зонах соответственно составляют 0,10 и 0,13 Å при средней длине связи S–N равной 1,61 Å [18].

Для цепочки C=C=C ширина акустической зоны оценивается как $1,3 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, что дает для упругой константы связи величину около 3,3 мдин/Å.

1. М. Борн, Х. Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).

2. А. М. Косевич, *Основы динамики кристаллической решетки*, Наука, Москва (1972).
3. Дж. Рейсленд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975).
4. R. L. Vjork, *Phys. Rev.* **105**, 456 (1957).
5. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Наука, Москва (1978).
6. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, Наука, Москва (1971).
7. W. Ledermann, *Proc. Roy. Soc.* **182**, 362 (1944).
8. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг, *ЖЭТФ* **18**, 1012 (1948); Л. Н. Розенцвейг, *Труды физического отделения физико-математического факультета Харьковского государственного университета* **2**, 19 (1950).
9. Ф. Г. Басс, В. Л. Фалько, С. И. Ханкина, *УФЖ* **38**, 901 (1993).
10. Е. Я. Глушко, *ФТТ* **38**, 2051 (1996); *Оптика и спектроскопия* **82**, 331 (1997).
11. Е. Я. Глушко, В. Н. Евтеев, *УФЖ* **40**, 719 (1995).
12. *Proc. of the IInd NATO ASI Conf. «Quantum Dot Materials for Nonlinear Optics Applications»*, Sept. 15–26, Bressanone, Italy (1996).
13. R. M. Friend, *Physica Scripta* **66**, 9 (1996).
14. О. А. Жикол, В. О. Черановский, *ФНТ* **22**, 793 (1996).
15. О. В. Усатенко, *ФТТ* **33**, 1665 (1991).
16. Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев, *ФНТ* **20**, 586 (1994).
17. A. Zewail, *Physics Today*, November, 1980, p. 27.
18. М. Поуп, Ч. Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах*, т. 2, Мир, Москва (1985).
19. В. В. Некрасов, *Основы общей химии*, т. 1, Химия, Москва (1963).
20. В. В. Ульянов, *Задачи по квантовой механике и квантовой статистике*, Вища школа, Харьков (1980).
21. Л. И. Мандельштам, *Лекции по колебаниям*, Изд-во АН СССР, Москва (1955).

Oscillatory modes of terminated atoms chain

E. Ya. Clushko and V. A. Khrisanov

A complex terminated molecular chain adsorbed at the surface is analysed in an exact direct approach. The periodical boundary conditions and translational invariant approximation are not taken into account. The solution of the motion equation is a standing wave. The dispersion equations for band modes are obtained and the conditions of localized state existence are investigated. The calculated parametric diagrams allow us to evaluate vibrational bands and local modes (if existing) for different samples: $(\text{SN})_x$, C–C. It is proposed to use the local and band modes of adsorbed molecules for low temperature laser cleaning of the surface and for molecular engineering purposes.