

Дискретная модель адсорбции с конечным числом состояний

© С.А. Каплий, А.В. Проказников, Н.А. Рудь

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150000 Ярославль, Россия

(Поступило в Редакцию 21 октября 2004 г.)

В рамках теории вероятностных клеточных автоматов построена дискретная модель адсорбции с возможностью перезарядки состояния и с учетом латерального взаимодействия между молекулами. Обнаружено, что данная модель приводит к возникновению организованного поведения системы с глобальной синхронизацией параметров всей системы. Переход от турбулентных (хаотических) режимов к упорядоченным происходит через возникновение локальной упорядоченности, связанной с появлением локальных ведущих центров (пейскекеров), а также спиральных волн. Возникновение организованного поведения является результатом развития собственной внутренней неустойчивости в системе. Процесс упорядочения связан с коллективным поведением подсистем, образующих систему. Модель может быть обобщена на случай протекания химических реакций в ходе взаимодействия адсорбата с поверхностью.

Введение

Проблема исследования адсорбции различных веществ на поверхности твердых тел привлекает к себе пристальное внимание исследователей на протяжении длительного времени, так как поверхность тела является единственным каналом проникновения в глубь кристалла [1]. Процессы на поверхности определяют также состояния более сложных систем, состоящих из граничащих друг с другом сред, например жидкости или газа с твердым телом. Кроме того, модификация свойств поверхности существенно сказывается на изменении объемных свойств твердого тела, особенно в областях с малыми размерами кристаллитов, где объем и площадь поверхности объектов становятся соизмеримыми. Модификация веществ также непосредственно связана с процессами, происходящими на поверхности, что определяет как динамику процессов, так и физические свойства конечных структур.

В ходе процессов анодирования полупроводниковых кристаллов кремния в плавиковой кислоте в определенных режимах было обнаружено периодическое изменение динамических характеристик процесса с изменением времени [2–9]. Осцилляционные явления были обнаружены и при дотравливании пористого кремния в воде [10]. Аналогичные явления были обнаружены в ходе экспериментов с электролюминесцентными устройствами [11] на основе пористого кремния, помещенными в среду поверхностно-активных веществ, как правило содержащих полярные молекулы [12,13]. В работе [14] были также зарегистрированы периодические изменения динамических переменных при снятии вольт-амперных характеристик структур на основе пористого кремния, помещенных в среду с полярными молекулами.

Адсорбция и десорбция атомов, способных изменять свое зарядовое состояние, обнаруживают периодичность в динамике развития процесса во времени. В работе [15,16] обнаружены автоколебательные эффекты при полевой десорбции калия с поверхности вольфрама, на которой находилась смесь адсорбатов золото-калий. Эти

эффекты состояли в периодических изменениях ионного тока и десорбционных изображений при постоянных условиях эксперимента [15,16].

Все приведенные выше факты свидетельствуют о необходимости развития теории, способной объяснить совокупность экспериментальных данных, которые относятся к различным областям физики.

Постановка задачи

Задача адсорбции с изменением зарядового состояния применительно к процессам травления кремния атомарным фтором была рассмотрена в работе [17], где представлены энергетические диаграммы адсорбированных на поверхности атомов (ионов) фтора, система кинетических уравнений и их решение для процессов травления кремния атомарным фтором. Непрерывная модель для усредненных величин поверхностной плотности адсорбированных молекул, описывающая явления осцилляции при адсорбции поверхностно-активных молекул, разработана и описана в работе [13]. Во многом эта работа опирается на представления, развитые в работе [17].

Для дальнейшего анализа поставленной проблемы удобнее начать с записи уравнений, определяющих кинетику процессов для адсорбированных на поверхности молекул, в форме, аналогичной работе [13], удобной для описания поверхностной концентрации нейтральных и заряженных (P) молекул (атомов). Эта система уравнений дает представление о физике явлений, сопровождающих адсорбцию молекул на поверхности твердого тела, и проясняет дальнейшие шаги по обобщению данной модели на двумерный случай посредством метода вероятностных клеточных автоматов [18].

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\Gamma - P}{\tau_T} - \frac{P}{\tau'_T} - \frac{P}{\tau_S}, \quad (1)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{\Gamma_t - \Gamma}{\tau_a} - \frac{\Gamma}{\tau_d} - \frac{P}{\tau_S}. \quad (2)$$

Здесь P — поверхностная концентрация заряженных молекул (атомов); Γ — суммарная поверхностная концентрация нейтральных и заряженных молекул; Γ_t — поверхностная концентрация активных центров адсорбции; $\tau_T, (\tau_T')$ — время прямого (обратного) туннелирования носителей заряда для молекул (атомов); τ_a (τ_d) — время адсорбции (десорбции) молекулы (атома); τ_S — время активационного преодоления (ухода) поверхностного барьера заряженной молекулой. Ниже мы не будем подробно решать систему уравнений (1), (2), что проделано в работах [13,17,19] для различных случаев. В работе [17] представлены решения аналогичной системы кинетических уравнений для случая стационарного травления, соответствующие не зависящему от времени значению скорости травления кремния атомарным фтором.

Система уравнений, аналогичная (1), (2), может быть использована для описания процессов анодирования кремния в растворах плавиковой кислоты [19]. В этом случае используется стационарное решение системы, а также связь между изгибом зоны и приложенным внешним напряжением и активационный вид зависимости времен вступления в реакцию. В этом случае реакция должна протекать по выделенным местам, где вероятность взаимодействия максимальна, и такой режим, по-видимому, можно отождествить с режимом порообразования [19]. Зависимость плотности тока от приложенного напряжения в этом случае определяется следующей формулой (закон Тафеля):

$$j = e\tilde{k}_r \exp \left\{ \frac{V}{kT} \right\},$$

где константа химической реакции выражается

$$k_r = k_r^0 \exp \left\{ -\frac{E-V}{kT} \right\} = \tilde{k}_r \exp \left\{ \frac{V}{kT} \right\},$$

причем барьер для химической реакции E снижается за счет приложенного потенциала U на величину $V = eU$.

Для исследования нестационарного (зависящего от времени) решения системы (1), (2) из уравнения (1) выражаем Γ и подставляем в (2), причем необходимо также учесть, что латеральное взаимодействие приводит к особому виду вольт-амперной характеристики, имеющей участок с отрицательной дифференциальной проводимостью [13]. В работе [13] продемонстрировано, что система уравнений (1), (2) с учетом нелинейного вида латерального взаимодействия может быть сведена к одномерному уравнению Ван-дер-Поля относительно некоторой усредненной величины поверхностной концентрации заряженных молекул. Фазовые портреты для динамических переменных, представляющих решения одномерного уравнения Ван-дер-Поля являются иллюстрацией наличия предельного цикла (осцилляции переменных) в описываемой динамической системе.

Таким образом, как это продемонстрировано в работах [13,17,19], система уравнений (1), (2) способна

описать достаточно широкий класс задач, связанных с наличием молекул (атомов), которые могут находиться в двух состояниях (нейтральном и заряженном). Тем не менее ряд процессов демонстрируют более сложную динамику поведения, чем описывает система уравнений (1), (2) [6–10], ряд явлений также свидетельствует о наличии в подобных системах фазовых волн, распространяющихся в латеральном направлении и имеющих различную конфигурацию [15,16,20]. Все эти факты ставят задачу дальнейшего обобщения рассматриваемого теоретического подхода [18].

В настоящей работе ставится задача воспроизвести на основе физических принципов, описываемых системой уравнений (1), (2), динамику и характерные свойства по возможности большого числа процессов, наблюдаемых в работах [2–10, 12–16]. Следующей задачей было обобщение разработанного подхода по возможности до пределов, допустимых основными чисто математическими принципами, т.е. выход за рамки математического формализма, достаточного только для обобщения системы уравнений (1), (2) на двумерный случай с учетом латерального взаимодействия. Таким образом, описываемый ниже подход является достаточно широким и включает в себя большое число частных случаев.

Двумерная дискретная модель адсорбции с тремя состояниями

Решение поставленной задачи воспроизведения достаточно сложного поведения динамических систем проводилось методом клеточных автоматов. Учитывалась возможность обмена электроном между молекулой (атомом) и твердым телом за счет процессов туннелирования. Вся поверхность твердого тела условно делилась на квадратные элементарные ячейки, которые могли находиться в трех возможных состояниях: белое (-1) — без адсорбированной молекулы (атома), серое (0) — с адсорбированной нейтральной молекулой (атомом), черное ($+1$) — с адсорбированной заряженной молекулой (атомом). Важным моментом нашей модели является тот факт, что характерные времена физических процессов $\tau_a, \tau_d, \tau_T, \tau_T', \tau_S$ имеют конечное значение. Это обусловлено тем, что все физические процессы происходят не мгновенно, а спустя некоторое характерное время, причем свое для каждого процесса, когда установится определенное состояние системы. Например, для процессов, связанных с перераспределением свободного заряда, это максвелловские времена ($\tau_m \sim 10^{-12}$ s для Ge) и т.п. Предполагается лишь, что эти времена могут быть различными для разных состояний элементарной ячейки, т.е. для белого (-1), серого (0) и черного ($+1$) состояний характерные времена задачи могут быть различными.

В основе решения проблемы определения динамики системы посредством метода клеточных автоматов лежит задание локальных правил пошагового перехода элементарных ячеек из одного состояния в другое.

Это производится посредством задания соответствующих правил дискретного отображения. Латеральное взаимодействие вводится посредством учета состояний ближайших соседей. Условно простейшее отображение можно представить состоящим из двух этапов, каждый из которых содержит начальное, промежуточное отображение множества в другое более широкое множество и окончательное отображение этого более широкого множества в начальное (но не тождественное). Естественно подчеркнуть этот факт, что в целом отображение не является тождественным. Условно этот простейший, „базовый“ вариант отображения можно представить в следующем виде:

$$1) \bar{X}(i, j, t + 1) = [\theta(\tau_{m_{i,j}(t_{on})} - t)X(i, j, t) + \theta(t - \tau_{m_{i,j}(t_{on})})g(n_2(t), n_3(t))] \times [1 - \delta_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)} \cdot \theta(t - (\tau_{m_{i,j}(t_{on})} + 1))], \quad (3)$$

причем $\bar{X}(i, j, t + 1) = X(i, j, t)$, если $t < \tau_{m_{i,j}(t_{on})}$, далее отображение, если $t \geq \tau_{m_{i,j}(t_{on})}$: если $A_l^i < \bar{X}(i, j, t + 1) < A_l$, где $l = l_{\min} \dots l_{\max}$, то

$$X(i, j, t + 1) = F(x) = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ +1 \end{cases}; \quad (4)$$

$$2) \bar{X}(i, j, t + 1) = [X(i, j, t) + g(n_2(t), n_3(t))] \times \delta_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)} \theta(t - \tau_{m_{i,j}(t_{on}+1)}), \quad (5)$$

далее отображение: если $A_l^i < \bar{X}(i, j, t + 1) < A_l$, где $l = l_{\min} \dots l_{\max}$, то

$$X(i, j, t + 1) = F(x) = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ +1 \end{cases}; \quad (6)$$

3) далее опять следует первый этап, и т.д. Здесь

$$\theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ 1, & t \geq 0 \end{cases}$$

— тэта-функция (включения), или функция Хэвисайда; $g(n_2(t), n_3(t))$ — „весовой“ множитель, учитывающий состояние ближайшего окружения исходной клетки; $\delta_{i,j}$ — дельта-символ Кронекера; $m_{i,j}(t) = 1, 2, 3$ — состояние клетки (i, j) в момент времени t , причем 1 — белый (−1), 2 — серый (0), 3 — черный (+1); $n_1(t)$, $n_2(t)$, $n_3(t)$ — число белых, серых, черных клеток в момент времени t в качестве ближайших соседей данной клетки (i, j) , причем $n_1(t) + n_2(t) + n_3(t) = N$, в нашем случае $N = 8$ (область Мура); t_{on} — момент включения второго слагаемого в формуле (3),

$$X(i, j, t) = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ +1 \end{cases};$$

$g(n_2(t), n_3(t))$ — весовой множитель, учитывающий влияние ближайших соседей, находящихся в определенных цветовых состояниях, причем так как $n_1(t) + n_2(t) + n_3(t) = N$, то число белых клеток может быть выражено из этого соотношения, так что $g(n_2(t), n_3(t))$ — зависит только от $n_2(t)$, $n_3(t)$, а число белых соседей $n_1(t)$ играет „пассивную“ роль.

Наиболее просто идею „базового“ отображения можно пояснить следующим образом. Пронумеруем все возможные комбинации „цветовых“ состояний определенным числом ближайших соседей в конкретных состояниях некоторым образом. Например, если окружение клетки состоит только из белых соседей, то этой ситуации припишем номер (он же „вес“ состояния), равный 1. Если в ближайшем окружении находится только одна серая клетка, а остальные белые, то припишем этой ситуации номер („вес“), равный 4. Здесь необходимо отметить, что у нас имеется вырождение по перестановкам серой клетки, так как эквивалентных состояний с равными „весами“ будет 8 штук. Кроме того, номера („веса“) 1, 4, 8, 12, ... выбраны таким образом, чтобы отображение происходило однозначно в определенное число, после добавления значения первого слагаемого в (3), принимающего значения −1, 0, +1 (вырождение имеется только по перестановкам). Тогда промежуточное отображение произойдет в числа 0, 1, 2, 3, 4, ..., т.е. состояние исходной клетки (i, j) (равное либо −1, либо 0, или +1), плюс „вес“ окружения (равный 1, 4, 8, ...) отобразятся на основании (3) в 0, 1, 2, 3, 4, ..., причем, пронумеровав конкретные „цветовые“ комбинации ближайшего окружения (с вырождением только по перестановкам), мы будем знать, во что произошло отображение конкретной клетки (i, j) с учетом состояния клеток ближайшего окружения. Подчеркнем, что вырождение остается только по перестановкам.

Первый этап отображения, т.е. применение формул (3), (4), включаются во времени по определенным правилам. Первый член в (3) работает вплоть до времени $\tau_{m_{i,j}(t_{on})}$ включительно, причем $\tau_{m_{i,j}(t_{on})}$ зависит от состояния клетки (i, j) в момент ее появления в новом состоянии (t_{on}) , и (3) определяет промежуточное отображение. Далее, если после второй части первого этапа отображения (формула (4)) исходная клетка изменяет свое первоначальное состояние, то все начинается с начала, т.е. с формулы (3), уже на следующем этапе.

Если же после второй части первого этапа отображения исходная клетка сохранила свое первоначальное состояние, то переходим ко второму этапу (формула (5)). δ -символ в квадратных скобках (3) включается в момент времени $(\tau_{m_{i,j}(t_{on})} + 1)$, а если клетка не изменила своего состояния, тогда происходят обнуление формулы (3) и переход к формуле (5).

Формула (5) по времени действует до тех пор, пока клетка (i, j) сохраняет свое начальное состояние, однако теперь в отличие от первого этапа, когда клетка сохраняла свое первоначальное состояние все время после своего появления до момента $\tau_{m_{i,j}(t_{on})}$, на втором этапе переход в иное состояние может произойти

в любой последующий момент времени. Обратно это можно выразить следующим образом. Чтобы перейти в иное состояние клетка должна „созреть“ в течение времени $\tau_{m_{i,j}(t_{\text{он}})}$, а затем она может изменить свое состояние (либо сохранить его) в любое последующее время. θ -функция в (5) включается в момент времени последующего цикла после $t_{\text{он}}$, что обозначено $t_{\text{он}} + 1$. δ -символ в (5) оставляет только переходы с неизменными состояниями.

Теперь рассмотрим вторые части отображений (3) и (5), т.е. формул (4) и (6). Эти отображения устанавливают связь между промежуточным отображением и отображением этого промежуточного множества в три основные состояния клетки. задается числовой диапазон (A'_l, A_l) , попадая в который клетка в конечном состоянии объявляется находящейся в определенном конечном „цветовом“ состоянии. Это производится из соображений физического смысла следующим образом. Отметим, что можно не задаваться физическими соображениями в задании правил отображения, а руководствоваться исключительно математическими принципами, однако мы руководствовались при задании условий отображения большей частью соображениями, имеющими физический смысл. Итак, если по каким-то причинам есть основания полагать, что серая клетка, находясь в окружении трех черных (и более) клеток, перейдет в черное состояние, то (A'_l, A_l) выбираются так, чтобы внутрь диапазона попали эти комбинации с $n_3 \geq 3$, все эти комбинации отображаются в $(+1)$ (черное состояние), и т.д.

Теперь перейдем к наиболее общей формулировке отображения. Оно определяется согласно следующим правилам:

$$1) \bar{X}(i, j, t + 1) = \left[\theta(\tau_{m_{i,j}(t_{\text{он}})} - t) \cdot X(i, j, t) g_{m_{i,j}(t)} + \theta(t - \tau_{m_{i,j}(t_{\text{он}})}) \sum_{\substack{n_3(t)=n_3 \\ n_3(t) \geq n_3}}^N \sum_{\substack{n_2(t)=n_2 \\ n_2(t) \geq n_2}}^{N-n_3} C_N^{n_3(t)} \cdot C_{N-n_3(t)}^{n_2(t)} \times g(n_2(t), n_3(t)) \right] D \cdot [1 - \delta_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)}] \times \theta(t - (\tau_{m_{i,j}(t_{\text{он}})} + 1)) \cdot P_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)}, \quad (7)$$

где

$$D = \left[3 \times \sum_{n_3(t)=1}^N \sum_{n_2(t)=1}^{N-n_3} C_N^{n_3(t)} \cdot C_{N-n_3(t)}^{n_2(t)} \right]^{-1}$$

— нормировочный множитель, учитывающий все возможные состояния клетки (i, j) и ее окружения, причем $\bar{X}(i, j, t + 1) = X(i, j, t)$, если $t < \tau_{m_{i,j}(t_{\text{он}})}$; $n_3(t) \geq n_3$ в обозначении суммирования означает, что суммирование ведется только по всем значениям $n_3(t)$, большим или равным n_3 ; $C_N^{n_3(t)}$ — соответственно число сочетаний из N по $n_3(t)$ и т.д.; далее следует отображение: если

$A'_l < \bar{X}(i, j, t + 1) < A_l$, где $l = l_{\text{min}} \dots l_{\text{max}}$, то

$$X(i, j, t + 1) = F(x) = \begin{Bmatrix} -1 \\ 0 \\ +1 \end{Bmatrix} \quad (8)$$

с вероятностью $P_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)}$;

$$2) \bar{X}(i, j, t + 1) = \left[X(i, j, t + 1) g_{m_{i,j}(t)} + \sum_{\substack{n_3(t)=n_3 \\ n_3(t) \geq n_3}}^N \sum_{\substack{n_2(t)=n_2 \\ n_2(t) \geq n_2}}^{N-n_3} C_N^{n_3(t)} \cdot C_{N-n_3(t)}^{n_2(t)} \cdot g(n_2(t), n_3(t)) \right] \times D \delta_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)} \cdot \theta(t - \tau_{m_{i,j}(t_{\text{он}})}) \cdot P_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)}, \quad (9)$$

где

$$P_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)} = \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & w_{13} \\ w_{21} & w_{22} & w_{23} \\ w_{31} & w_{32} & w_{33} \end{pmatrix} \quad (10)$$

— матрица вероятности переходов из состояния $m_{i,j}(t)$ в состояние $m_{i,j}(t + 1)$; $m_{i,j}(t) = 1, 2, 3$; $g_{m_{i,j}(t)}$, $g(n_2(t), n_3(t))$ — „весовой“ множитель соответствующего начального состояния и множитель, учитывающий состояние ближайшего окружения исходной клетки, соответственно.

Суммирование $n_3(t) \geq n_3$ означает, что в общее множество, которое затем отображается в одно определенное „цветовое“ состояние $m_{i,j}(t)$, попадают все состояния с числом „черных“ (n_2 — „серых“) соседей $n_3(t)$, большим либо равным n_3 , и т.д. Это суммирование в зависимости от условий, накладываемых на переходы, может быть связано и с другими соотношениями между $n_3(t)$ и n_3 , $n_2(t)$ и n_2 . Например, при условии, когда переходы в другие состояния осуществляются (или „блокируются“) при $n_3(t) \leq n_3$, $n_2(t) \leq n_2$, суммирование ведется следующим образом:

$$\sum_{\substack{n_3(t)=0 \\ n_3(t) \leq n_3}}^{n_3} \sum_{\substack{n_2(t)=0 \\ n_2(t) \leq n_2}}^{n_2} C_N^{n_3(t)} \cdot C_{N-n_3(t)}^{n_2(t)} \cdot g(n_2(t), n_3(t)),$$

причем необходимо следить за выполнением соотношения $n_1 + n_2 + n_3 = N$ в любой определенный момент времени.

Весовой множитель $g_{m_{i,j}(t)}$ при первых слагаемых в (7), (9) определяет эффект „подмешивания“ в промежуточное состояние начального состояния. Проще всего это можно понять из следующих соображений. Если, как это было объяснено при изложении „базового“ отображения (формулы (3), (4)), второе слагаемое дает нам отображение в зависимости от ближайшего окружения в числа 1, 4, 8, ..., а с учетом „цветового“ состояния клетки (i, j) отображение происходит в числа 0, 1, 2, 3, 4, ..., то с учетом „весового“ множителя при первом слагаемом этот последний ряд чисел отображения будет уже другим. Если мы оставим конечные правила,

определяющие вторую часть отображения $A'_l < x < A_l$ (например, формулы (6)), теми же, что и без „весовых“ множителей (т.е. не будем переопределять интервалы отображения), то „весовой“ множитель $g_{m_i,j}(t)$ „подмешает“ нам в эти интервалы несколько иные сочетания состояний: клетка (i, j) + ближайшее окружение.

Отображение (7)–(10) является, на наш взгляд, наиболее общим отображением, которое может представлять исследуемый класс задач, так что „включая“ и „выключая“ различные компоненты этого общего отображения можно получить более частные случаи, примером которого является „базовое“ отображение (3)–(6).

Обсуждение результатов

Отметим, что общее отображение в виде (7)–(10) дает настолько огромный спектр динамических структур строго периодических, хаотических, ведущих центров, спиральных волн, различных конфигураций и „цветовых“ сочетаний, что исчерпать на данный момент все

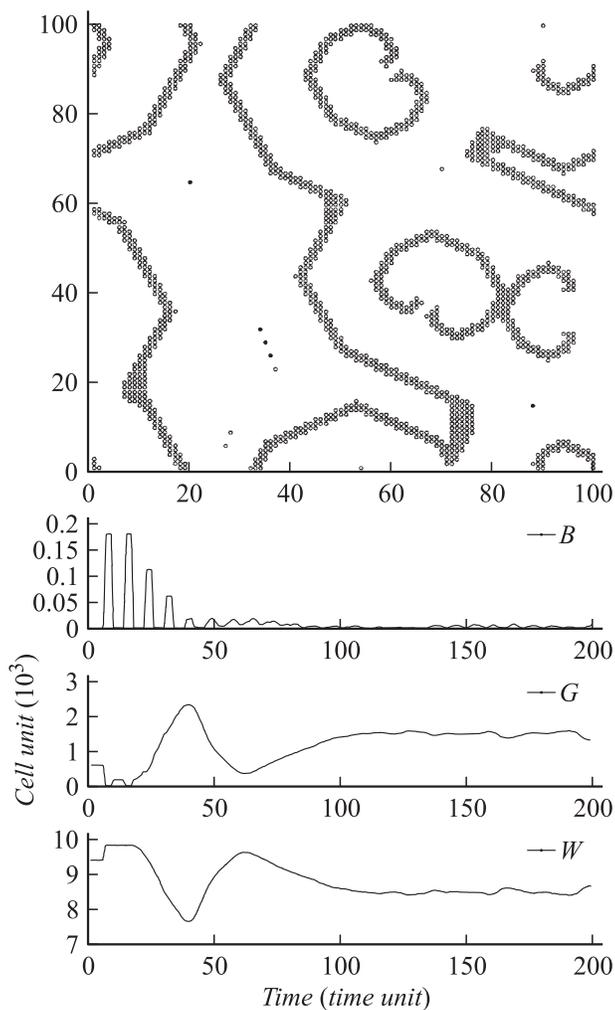


Рис. 1. Спиральные волны: серые клетки на белом фоне (вверху); зависимость числа черных клеток (B) от времени (тактов), то же для серых (G) и белых клеток (W) (внизу).

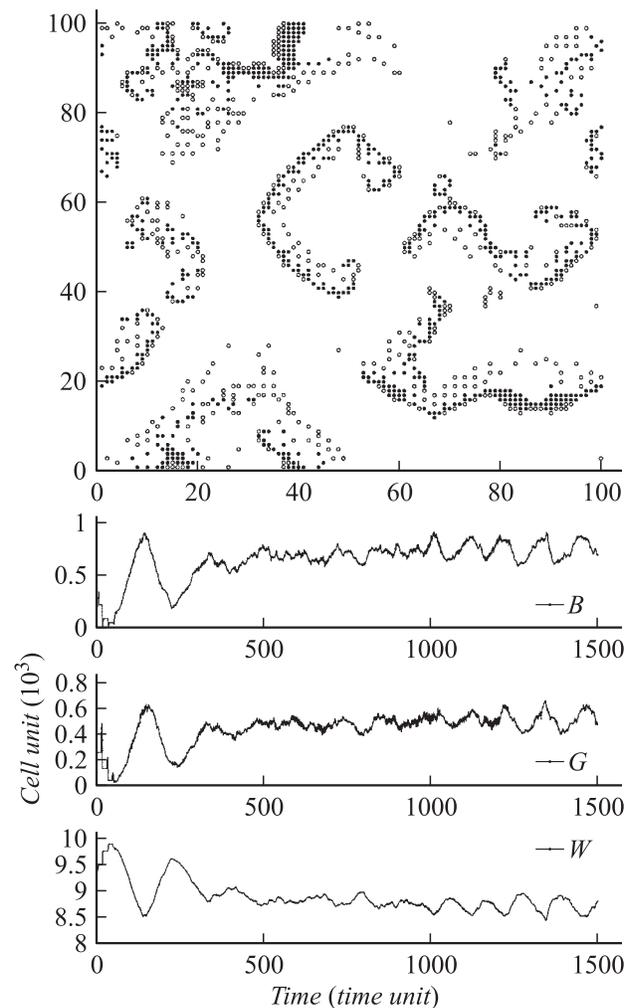


Рис. 2. Спиральные волны, в том числе взаимодействующие спиральные волны: серые и черные клетки на белом фоне (вверху); зависимость числа черных клеток (B) от времени (тактов), то же для серых (G) и белых клеток (W) (внизу).

возможные исходы отображения (7)–(10) не представляется возможным. Остановимся, однако, на некоторых закономерностях, обнаруженных нами на данный момент. Ряд характерных особенностей нашей модели рассмотрен в работе [18]. В этой работе [18] приведены характерные структуры, образующиеся в режиме формирования ведущих центров, а также зависимость числа „черных“ ячеек от времени (тактов), отражающая хаотическую, строго периодическую динамику системы и динамику в режиме ведущих центров для некоторых значений параметров системы.

Приведем несколько рисунков динамических структур, формирующихся в результате отображения (7)–(10), а также зависимости числа черных (B), серых (G) и белых (W) клеток от времени (тактов). На рис. 1, 2 приведены „мгновенные“ снимки спиральных волн, состоящих как из серых (на фоне белых — рис. 1), так и из черно-серо-белых (на фоне белых) и соответствующие зависимости от времени (тактов)

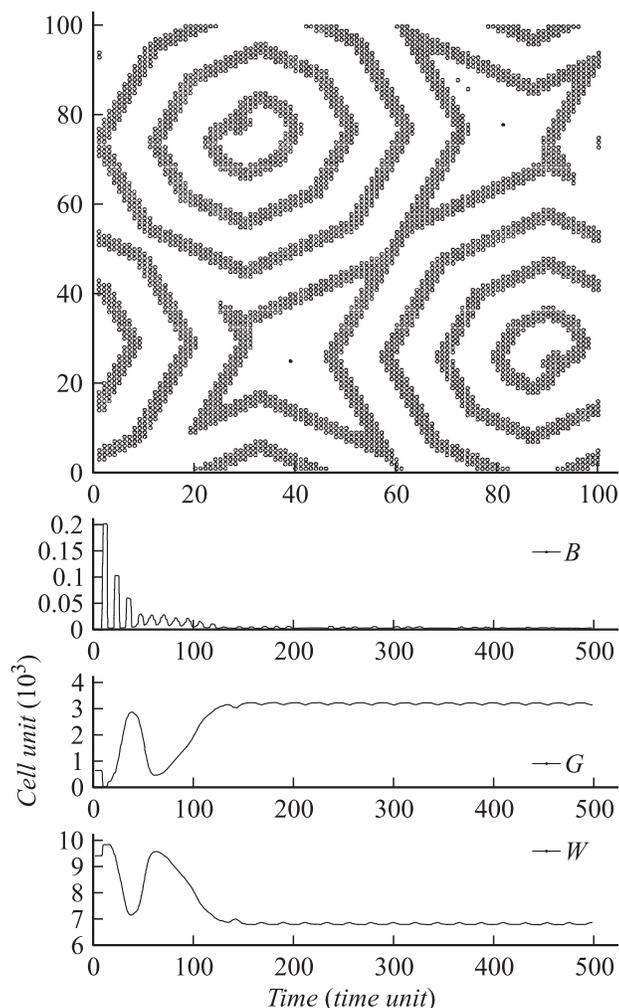


Рис. 3. Ведущие центры восьмиугольной формы: серые клетки на белом фоне (вверху); зависимость числа черных клеток (B) от времени (тактов), то же для серых (G) белых клеток (W) (внизу).

числа клеток (ячеек) в соответствующих состояниях. Спиральные волны состоят из двух участков с различной киральностью, состав же их может быть различным, как это видно из рис. 1, 2. Отметим, что спиральные волны представляют собой тип элементарных самоподдерживающихся структур в возбудимых средах. Наполнение спиральных волн различно в зависимости от возбудимости активной среды. Формирование „ведущих центров“ связано во многом с внешними причинами, в нашем случае с начальным забросом активных элементарных ячеек.

На рис. 3 приведены „мгновенные“ снимки ведущих центров восьмиугольной формы и соответствующие динамические зависимости. Отметим, что структуры с резко обозначенными углами зарождаются при „блокированном“ вероятностном факторе $P_{m_{i,j}(t), m_{i,j}(t+1)}$, в то время как при его „включении“ могут быть получены структуры также и с округлыми формами, т.е. „стохастический“ фактор способен придавать образующимся структурам в том числе и более округлые формы.

На рис. 4, 5 приведены „мгновенные“ снимки и динамические зависимости числа различных точек от времени (тактов) для систем, находящихся в различных хаотических режимах. Динамическое поведение в этом случае характеризуется большим разнообразием.

Поведение адсорбционной системы с тремя состояниями, описываемое локальными правилами (7)–(10), гораздо богаче, чем поведение усредненных глобальных характеристик, которые описываются одномерным уравнением Ван-дер-Поля [13]. Во многом подобный факт объясняется эффективной размерностью системы. Так, известно, что обобщение одномерного уравнения Ван-дер-Поля на случай трехмерного пространства [21] содержит в качестве решения стохастический (странный) аттрактор. Эти уравнения описывают генератор с инерционной нелинейностью (генератор Анищенко–Астахова) [21].

Важно отметить, что одномерная адсорбционная задача с двумя состояниями для вероятностных клеточных автоматов не приводит к такому разнообразию

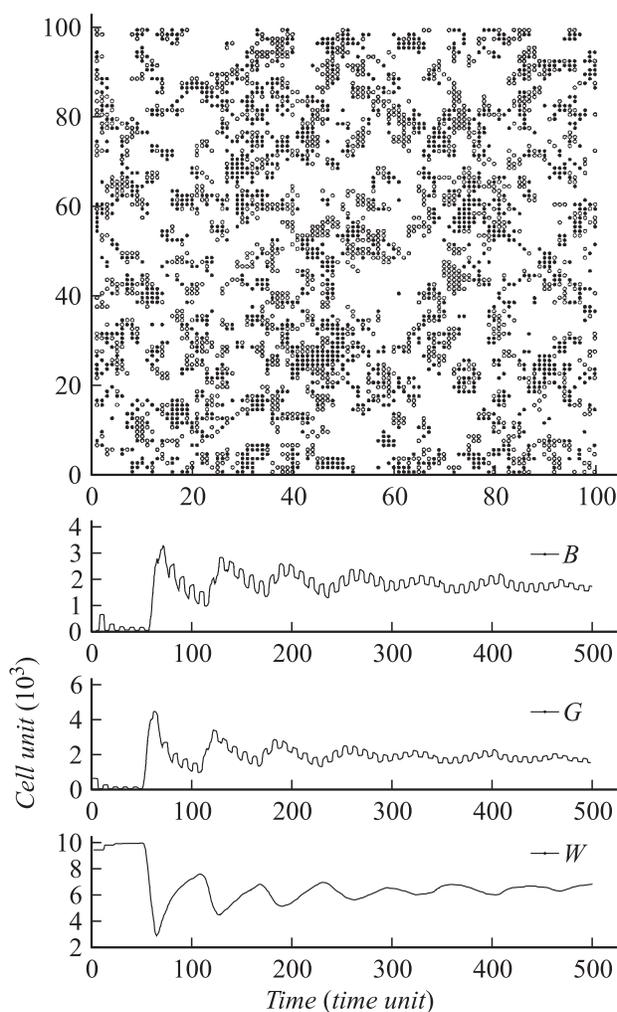


Рис. 4. Хаотическая динамика: серые и черные клетки на белом фоне (вверху); зависимость числа черных клеток (B) от времени (тактов), то же для серых (G) и белых клеток (W) (внизу).

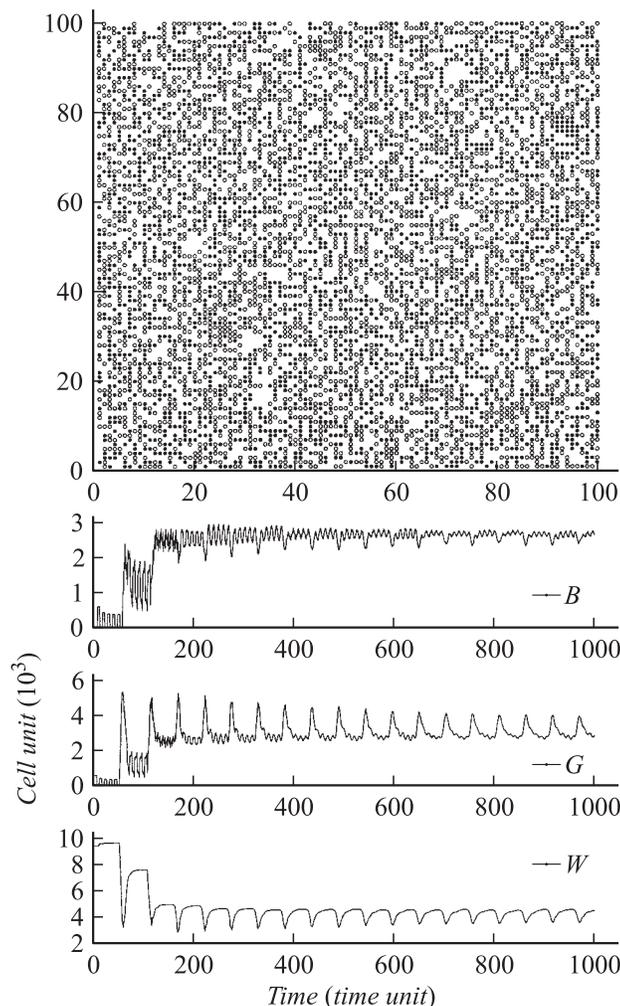


Рис. 5. Хаотическая динамика: серые и черные клетки на белом фоне (вверху); зависимость числа черных клеток (B) от времени (тактов), то же для серых (G) и белых клеток (W) (внизу).

решений [22], причем полностью отсутствуют осциллирующие решения и решения с наличием пейсмекеров. Одномерная задача с тремя состояниями для классических клеточных автоматов дает три класса решений: турбулентные, периодические и решения типа распространяющихся солитонов [23]. В работе [24] отмечалось, что на настоящее время отсутствует ответ на вопрос о том, как находить локальные правила, следуя которым множество отдельных элементов будет воспроизводить желаемую динамику.

Как отмечено в работе [20], в осцилляционном режиме порообразования в локальных, выделенных местах наблюдалось экспериментально формирование различных пористых структур, которые можно отождествить с результатом работы пейсмекеров различной конфигурации как сферической формы, так и с прямыми углами. Фронты фазовых волн в этих двух типах ведущих центрах разбегаются как по окружностям, так и под прямыми углами. Наша модель, как это показано в работе [18],

описывает ведущие центры подобных форм, которые наблюдались в работе [20].

Отметим, что одним из наиболее интересных выводов данного исследования является тот факт, что при переходе от хаоса к глобальной синхронизации система вначале локально синхронизируется в режиме ведущих центров. Это означает, что возникают локально осциллирующие центры с определенными частотами колебаний. Наиболее удобным параметром, характеризующим различные режимы динамики исследуемой системы, является динамическая энтропия (Колмогорова–Синяя), связанная с показателями Ляпунова [25], значение которой максимально для режимов хаотических колебаний и равно нулю в режиме регулярных осцилляций, причем для режимов с наличием ведущих центров энтропия имеет промежуточные значения. В заключение отметим, что построена и исследована двумерная модель негамильтоновой системы, обладающая всеми характерными свойствами, присущими активным средам с самоорганизацией. Результаты данной работы могут быть использованы для прогнозирования и интерпретации результатов работы различных сенсорных устройств (см., например, [12,13]).

Подчеркнем, что предметом исследования настоящей работы являются динамические свойства адсорбционных систем с учетом возможности изменения состояний основных, базовых, структурных элементов (атомов, молекул), тогда как традиционный подход концентрирует внимание на изучении главным образом некоторых усредненных глобальных характеристик системы (см., например, [1,26,27]).

Изложенная выше модель может быть обобщена на случай с большим, чем три, числом состояний клеток. Это обобщение может учитывать вступление молекул (атомов) в различные химические реакции на поверхности твердого тела. Подобным образом может быть учтено большее число факторов, сопутствующих различным процессам, происходящим на поверхности твердого тела. Отметим, что разработанная модель может также найти применение в сфере социологических исследований (см., например, [28] и ссылки в ней).

Авторы выражают свою признательность проф. Х. Феллю и Й.К. Клауссену из Университета г. Кили (Германия) за привлечение внимания к данной проблеме.

Приложение 1

Разработанный на основе отображения (7)–(10) алгоритм был реализован на компьютере в среде MatLab [29]. В этой среде наиболее оптимально могут быть реализованы векторные и матричные вычисления.

Настоящий алгоритм базируется на модельных представлениях адсорбционной системы, согласно которым адсорбированные на поверхности твердого тела атомы могут находиться в двух различных состояниях: нейтральном и заряженном вследствие туннельного обмена электроном между атомом и твердым телом.

В алгоритме рассматривается элементарная ячейка на поверхности твердого тела, которая может находиться в трех состояниях: без адсорбированного атома (молекулы), с адсорбированным нейтральным атомом и с адсорбированным заряженным атомом. Элементарная ячейка может изменять свое зарядовое состояние в зависимости от состояния ближайших соседей, таким образом учитывается латеральное взаимодействие между адсорбированными атомами. Данная модель процесса является двумерной и связана с поверхностью твердого тела, которая считается идеальной, т.е. не учитываются дефекты и неоднородности на поверхности. Кроме того, граница рабочей области является циклически замкнутой в обоих измерениях.

Рассматриваемая в данной работе компьютерная модель основывается на теории вероятностных клеточных автоматов (ВКА). Все поле событий на поверхности твердого тела разбивается на элементарные квадратные ячейки, которые могут находиться в одном из трех состояний: пустое (белое), занятое нейтральной молекулой (серое), занятое заряженной молекулой (черное). Для хранения информации о местоположении черных и серых клеток используются две разреженные (*sparse*) квадратные (100×100) матрицы. Учет латерального взаимодействия производится таким образом, что вероятность ячейке перейти в то или иное состояние зависит от числа ближайших соседей, находящихся в определенном состоянии.

Вычисление динамики переходов клеток по цветам решается при помощи матричных операций, что существенно ускоряет работу алгоритма [29]:

```
% инициализация матриц для хранения информации о
местоположении,
% серых и черных точек,
m = 100; % размер матриц,
% инициализация матрицы X серых и Y черных точек на
белом фоне,
X = sparse(m, m); Y = sparse(m, m);
% матрица 100x100 равномерно распределенных слу-
чайных чисел [0...1],
R = rand(m);
% матрица времен жизни клеток,
T = zeros(m, m);
% количество серых N1 и черных N2 соседей,
N1 = neighbors(X); N2 = neighbors(Y);
% соответствующие вероятности переходов tau_i, где
i = 1...7;
% белые→(серые|белые);
% серые→(белые|серые|черные);
% черные→(белые|серые|черные);
% ttl_w; ttl_g; ttl_b времена жизни соответствующих
точек;
% локальные правила переходов
% белые→(серые|белые)
dX1 = ~ X & ~ Y & T >= ttl_w & (((N1 >= 1 | N2 >= 2) &
R <= tau_1) | (N1 == 0 & ... & N2 == 0 & R <= tau_7));
% серые→(черные|белые|серые),
```

```
dY1 = X & T >= ttl_g & R <= tau_2 &
(N1 >= 3 | N2 >= 2);
% серые→черные,
dW1 = ~ dY1 & X & T >= ttl_g & R <= tau_3;
% серые→белые,
% черные→(серые|белые|черные),
dX2 = Y & T >= ttl_b & R <= tau_4 &
(N1 >= 3 | N2 >= 2);
% черные→серые,
dW2 = ~ dX2 & Y & T >= ttl_b & R <= tau_5;
% черные→белые,
% обнуление TTL вновь измененных клеток,
T = ~ ((dX1 | dY1 | dW1 | dX2 | dW2) & T) * T;
X = X + dX1 - dY1 - dW2 + dX2; % изменение серых,
Y = Y + dY1 - dX2 - dW2; % изменение черных,
T = T + 1; % увеличение TTL на 1.
```

Реализация описанного выше алгоритма приводит к большому числу разнообразных динамических режимов, которые тем не менее могут быть классифицированы согласно четырем основным группам [30].

Список литературы

- [1] Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [2] Ozanam F., Chazalviel J.-N., Radi A., Etman M. Ber. Bunsenges. // Phys. Chem. 1991. Vol. 95. P. 98.
- [3] Carstensen J., Prange R., Poprikov G.S., Foll H. // All. Phys. A. 1998. Vol. 67. P. 459–467.
- [4] Smith R.L., Collins S.D. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. N 8. P. R1–R22.
- [5] Бучин Э.Ю., Проказников А.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 5. С. 1–7.
- [6] Dini D., Catarin S., Decker F. // Intern. Conf. „Porous Semiconductors — Science and Technology“. Mallorca (Spain), 1998. P. 13.
- [7] Parhutik V., Chu Y., Nagy Z., Montano P.A. // Ibid. P. 16–17.
- [8] Parhutik V., Matveeva E. // Ibid. Madrid, 2000. P. 66–68.
- [9] Parhutik V., Matveeva E., Tkachenko I., Ferrer C., Nadal A. // Ibid. P. 297–298.
- [10] Костишко Б.М., Нагорнов Ю.С. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 60–66.
- [11] Babanov Yu.E., Prokaznikov A.V., Rud N.A., Svetovoy V.B. // Phys. St. Sol. (a). 1997. Vol. 162. N 1. P. R7–R8.
- [12] Лантев А.Н., Проказников А.В., Рудь Н.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 23. С. 47–54.
- [13] Лантев А.Н., Проказников А.В., Рудь Н.А. // Микросистемная техника. 2002. № 6. С. 31–40.
- [14] Bilenko D.I., Belobrovaya O.Y., Zharkova E.A., Mysenko I.B., Khasina E.I. // Semiconductors. 2002. Vol. 36. N 4. P. 466–471.
- [15] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. С. 22–26.
- [16] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 8. С. 1494–1497.
- [17] Babanov Yu.E., Prokaznikov A.V., Svetovoy V.B. // Vacuum. 1990. Vol. 41. P. 902–905.
- [18] Каплий С.А., Проказников А.В., Рудь Н.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 14. С. 46–51.

- [19] *Бабанов Ю.А., Проказников А.В., Световой В.Б.* // Российская конф. с участием зарубежных ученых „Микроэлектроника-94“. Звенигород, 1994. Ч. 2. С. 593–594.
- [20] *Buchin E.Yu., Prolaznikov A.V.* // Phys. Low-Dimens. Structures. 2003. Vol. 7/8. P. 69–76.
- [21] *Анищенко В.С.* Сложные колебания в простых системах. М.: Наука, 1990.
- [22] *Fuks H.* arXiv:nlm. CG/0302015. 2003.
- [23] *Ono Y., Kohmoto M.* // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 2927–2931.
- [24] *Ванаг В.К.* // УФН. 1999. Т. 169. № 5. С. 481–505.
- [25] *Benettin G., Galgani L., Strelcyn J.-M.* // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 14. N 6. P. 2338–2345.
- [26] *Протодьяконов И.О., Ситаров С.В.* Механика процесса адсорбции в системах газ-твердое тело. Л.: Наука. 1985. 298 с.
- [27] *Восилюс И., Пранявичюс Л.* Процессы на поверхности твердых тел, активируемые ионными пучками. Вильнюс: Моклас, 1987. 212 с.
- [28] *Traulsen A., Claussen J.C.* arXiv:cond-mat/0404694. 2004. Vol. 1.
- [29] *Каплий С.А., Проказников А.В., Рудь Н.А.* // Вторая Всерос. научн. конф. „Проектирование инженерных и научных приложений в среде MatLab“. М.: 2004. С. 559–564
- [30] *Wolfram S.* // Rev. Mod. Phys. 1983. Vol. 55. P. 601.