

УДК 541.183.5

©1993

УЧЕТ ВНУТРЕННИХ СТАТСУММ КЛАСТЕРОВ ПРИ РАСЧЕТАХ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

М.А.Митцев, Н.Д.Потехина, А.Ю.Потехин

В рамках модели решеточного газа проведен анализ влияния учета внутренних статсумм кластеров, образующихся на поверхности, на концентрационные зависимости предэкспоненциального множителя в уравнении для скорости десорбции адатомов с поверхности и на спектры, получаемые методом термодесорбционной спектроскопии. Показано, что такой учет дает возможность объяснить ряд экспериментальных фактов, которые не находили объяснения в традиционном рассмотрении, не учитывавшем внутренние статсуммы.

В работах [1,2] нами предложен простой способ учета внутренних статсумм кластеров из i -адсорбированных атомов в теории решеточного газа. Было показано, что даже приближенный учет этих статсумм значительно расширяет возможности теории в описании экспериментов по термодесорбции. Например, в отличие от традиционной теории решеточного газа [3-7], не способной в большинстве случаев описать зависимость предэкспоненты C в константе скорости десорбции с поверхности от покрытия θ , полученные нами формулы дают объяснение как ее уменьшения, так и роста на несколько порядков при изменении θ .

В настоящей работе будет продолжено рассмотрение возможностей нового подхода для описания экспериментов по адсорбционно-десорбционному равновесию, а также экспериментальных результатов, получаемых с помощью термодесорбционной спектроскопии (ТДС). При этом особое внимание будет уделено адсорбционным системам, в которых между атомами на поверхности действуют силы притяжения. Будут рассмотрены также причины, обуславливающие отклонение введенного нами энтропийного параметра α_0 от единицы, и обсуждены некоторые аналитические свойства предэкспоненты $C(\theta)$ как функции от покрытия при разных α_0 .

1. В работах [1,2] мы исходили из того, что вероятность заданного заполнения $(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z)$ кластера двумерной решетки, состоящего из центральной и z ближайших ячеек поверхностной решетки, определяется не только его энергией, входящей в больцмановский множитель $\exp(-E/kT)$, как это сделано в работах [3-7], но и внутренней статсуммой этой группы адатомов.

Мы предположили, что каждая вновь сформированная связь с ближайшим соседом изменяет статсумму центрального адатома в α раз. Это приводит к появлению в большой статсумме адслоя добавочного пред-

$$F(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z) \simeq f_A^{\theta_0 + \dots + \theta_z} \alpha_0^{\theta_0(\theta_1 + \dots + \theta_z)}, \quad (1)$$

в котором $f_A = f_{1S} \exp(-E_{1S}/kT)$ — статсумма изолированного адатома, E_{1S} — энергия его основного состояния, числа принимают значения 0 или 1. В [1,2] показано, что введение этого множителя не изменяет формул теории решеточного газа [3-7], если в них произвести замену параметров $\eta = \exp(-u/kT)$ и $\eta^* = \exp(-u^*/kT)$ (u, u^* — энергии взаимодействия адатома с ближайшим соседом в основном и активированном состояниях) на параметры

$$\eta_1 = \alpha_0 \eta, \quad \eta_1^* = \alpha^* \eta^*. \quad (2)$$

Однако для зависимости предэкспоненты $C(\theta)$ в константе скорости десорбции с поверхности

$$k_\alpha(\theta) = C(\theta) \exp[-E(\theta)/kT] \quad (3)$$

от θ такая замена приводит к очень важным последствиям: если при $\alpha_0 = 1$ функция $C(\theta)$ слабо изменяется в интервале $0 \leq \theta \leq 1$ и антисимметрична относительно точки $\theta = 1/2$, то при $\alpha_0 \neq 1$ она может стать и монотонно меняющейся во всем интервале θ . Величина этого изменения может достигать многих порядков [1,2]. Для иллюстрации таких выводов в работах [1,2] были приведены расчетные зависимости $E(\theta)$ и $C(\theta)$ для некоторых значений параметров u и α_0 , в основном соответствующих случаю компенсации, когда с ростом θ происходит одновременное увеличение (уменьшение) экспоненциального члена и уменьшение (увеличение) предэкспоненциального множителя в константе скорости десорбции (3).

На рис. 1 приведены зависимости $C(\theta)$, вычисленные при других, чем в [1,2], значениях параметров u и α_0 . Интервал и шаг изменения параметра α_0 выбирались таким образом, чтобы эти зависимости при заданной величине u ($u > 0$ соответствует оттапливанию между адатомами, а $u < 0$ притяжению) были представлены достаточно полно как для случая компенсации, так и для случая антикомпенсации. Вычисления величины C производились по формулам, полученным на основе [3-7] для $u^* = 0$

$$\ln [C(\theta)/C_0] = z \ln \left[\frac{2\theta - 1 + \gamma_1}{2\eta_1 \theta} \right] - \frac{zu}{2kT} \left[\frac{2\theta - 1 + \gamma_1}{\gamma_1} \right], \quad (4)$$

где

$$\gamma_1 = \sqrt{1 - 4(1 - \eta_1)\theta(1 - \theta)}, \quad \eta_1 = \alpha_0 \exp(-u/kT),$$

C_p — значение C для $\theta = 0$. Напомним, что при тех же условиях зависимость изостерической теплоты адсорбции от покрытия описывается выражением

$$E = E_1 - \frac{zu}{2} \left(\frac{\gamma_1 - 1 + 2\theta}{\gamma_1} \right), \quad (5)$$

где E_1 — значение E для $\theta = 0$. При $\alpha_0 = \exp(u/kT)$, когда $\eta_1 = 1$, функции (4) и (5) совпадают с линейными зависимостями

$$f(\theta) = -\theta z \lg \alpha_0, \quad (6)$$

$$E(\theta) = E_1 - z\theta u. \quad (7)$$

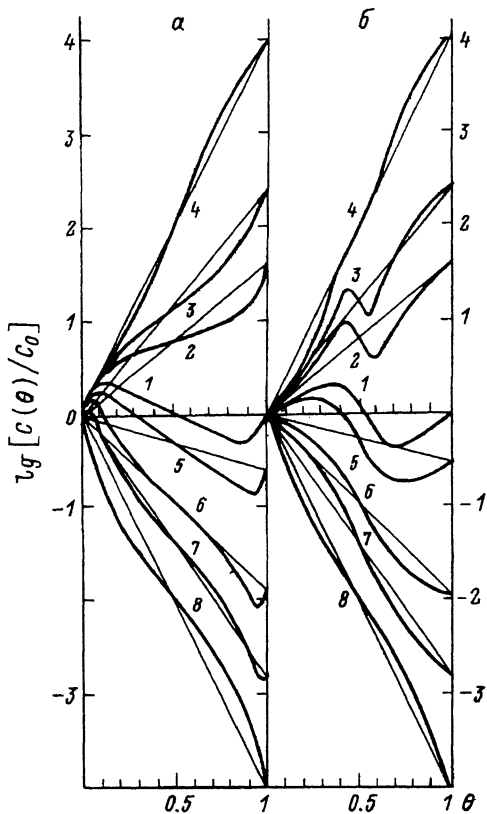


Рис. 1. Зависимости предэкспоненциального множителя $C(\theta)$ от степени покрытия θ при разных значениях параметра α_0 .

α — случай притяжения между адатомами, β — случай отталкивания. Прямые линии соответствуют зависимостям $f(\theta) = -\theta z \lg \alpha_0/6$. Значения параметра α_0 для зависимостей $C(\theta)$ и $f(\theta)$: 1 — 1, 2 — 0.4, 3 — 0.25, 4 — 0.1, 5 — 1.4, 6 — 3.0, 7 — 5.0, 8 — 10.

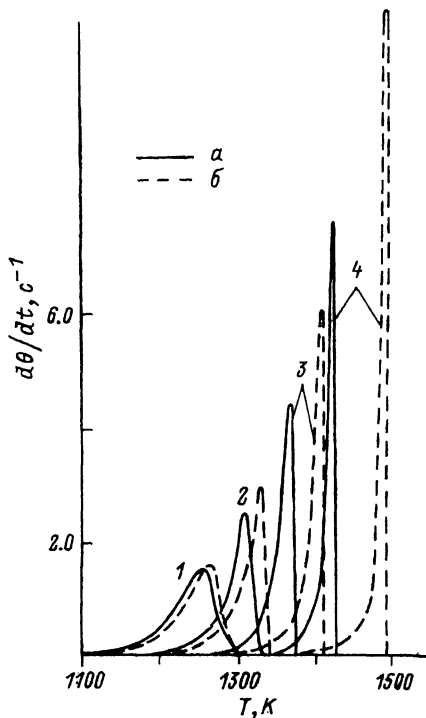


Рис. 2. Влияние параметров u и α_0 на термодесорбционные спектры в случае латерального притяжения.

Мономолекулярная десорбция, $n = 1$. $\theta_0 = 1$, $E_1 = 3$ эВ, $C_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $\beta = 100$. α (сплошные кривые): $\alpha_0 = 1$, $u = -0.5$ (1), -0.1 (2), -0.15 (3), -0.2 эВ (4); β (штриховые кривые): $u = 0$, величина α_0 подбиралась таким образом, чтобы при $T_0 = 1100$ К получалось такое же значение параметра η_1 , как и в случае α при $\alpha_0 = 1$ и соответствующем значении u . α_0 : 1 — 1.69, 2 — 2.87, 3 — 4.87, 4 — 8.25.

В остальных случаях, т.е. при $\eta_1 \neq 1$, зависимости (4) и (5) пересекаются с прямыми (6) и (7) в точках $\theta = 0, 1/2$ и 1. В частности, при $\theta = 1$

$$E(1) - E_1 = -zu, \quad \lg[c(1)/c_0] = -z \lg \alpha_0. \quad (8)$$

Отметим, что кривые для $\alpha_0 > 1$ (рис. 1а) и $\alpha_0 < 1$ (рис. 1б) соответствуют одновременному росту (или уменьшению) обоих сомножителей $C(\theta)$ и $\exp(-E/kT)$ в (3) (случай антикомпенсации). Эта часть кривых (4) имеет более сложную форму, чем при $\alpha = 1$, за счет дополнительных точек пересечения с прямыми (6). Однако во всей области значений α_0 они остаются антисимметричными относительно точки $\theta = 1/2$ на этих прямых. При выполнении правила компенсации для $C(\theta)$ и $\exp(-E/kT)$, чему

соответствуют кривые с $\alpha_0 < 1$ (рис. 1а) и с $\alpha_0 > 1$ (рис. 1б), зависимости $\lg[C(\theta)/C_0]$ сохраняют свою форму относительно $f(\theta)$ для значений α_0 от 1 до $\alpha_0 < \exp(u/kT)$ и меняют свою кривизну на обратную при переходе через значение $\alpha_0 = \exp(u/kT)$, при котором они являются прямыми (6). На рис. 1 это видно при переходе $\alpha_0 = 0.25 \rightarrow 0.1$ для $u = -0.2$ эВ и $\alpha_0 = 5 \rightarrow 10$ для $u = +0, 2$ эВ.

Традиционное рассмотрение [3-7] не допускает, чтобы $c(\theta)$ менялось быстрее, чем экспонента в (3). Введение $\alpha_0 \neq 1$ снимает это ограничение. В результате становится возможным достижение адсорбционно-десорбционного равновесия в адслое с латеральным притяжением при температурах, более низких, чем в традиционной теории решеточного газа, что и наблюдается на опыте. Так, например, для адсорбционной системы Nd - W(100) [8,9] равновесие между адслоем и газовой фазой наблюдалось при температурах $T \gtrsim 1700$ К, существенно меньших критической температуры

$$T_{кр} = \frac{u}{2 \ln \left(\frac{z}{z-2} \right)} = 2340 \text{ К.}$$

Последнее значение следует из рассмотрения [3-7], если использовать полученный из эксперимента при $\theta \leq 0.35$ параметр $u = -0.28$ эВ ($z = 4$). Такое расхождение между предсказаниями теории и экспериментом может быть объяснено только в нашем подходе [1,2], в котором критическая температура определяется формулой

$$T_{кр} = \frac{u}{2 \ln \left(\frac{z}{z-2} \right) - \ln \alpha_0}. \quad (9)$$

При $\alpha_0 = 0.11$ [1,2] значение $T_{кр}$ для системы Nd - W(100) получается равным 904 К. Из этой оценки следует, что все измерения в работах [8,9] были выполнены при температурах выше критической. Благодаря этому и было возможным достижение в опытах адсорбционно-десорбционного равновесия.

2. В настоящем разделе будет показано, насколько новый подход к теории решеточного газа расширяет возможности объяснения результатов, полученных с помощью термодесорбционной спектроскопии.

При описании термодесорбционных (ТД) спектров в традиционной теории решеточного газа получались следующие выводы [7]: увеличение начального покрытия θ_0 вызывает сдвиг максимумов пиков в случае отталкивания между адатомами в сторону низких температур, а в случае притяжения — в сторону высоких T ; при отсутствии взаимодействия они своего положения не меняют. Такие выводы противоречат некоторым экспериментальным результатам. Так, например, в работах [10-13] было найдено, что даже при действии сил притяжения между адатомами ТД спектры с увеличением покрытия сдвигаются в сторону низких, а не высоких температур. Эти экспериментальные результаты, как будет показано в настоящем разделе, могут быть объяснены путем введения энтропийного множителя α_0 .

Согласно [1,2], процесс термодесорбции описывается следующими уравнениями (n — порядок десорбции, $n = 1$ — мономолекулярная,

$n = 2$ — ассоциативная десорбция):

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{n,d}(\theta)\theta^n, \quad T = T_0 + \beta t, \quad (10)$$

$$k_{n,d}(\theta) = \begin{cases} \kappa \frac{kT}{h} \frac{f_{1s}^\#}{f_{1s}} l^{-\frac{E_1}{kT}} \left(\frac{1 + \eta_1^* \varepsilon_1}{1 + \eta_1 \varepsilon_1} \right)^2, & n = 1, \\ \kappa \frac{kT}{h} \frac{\eta_1 \varepsilon_1}{1 + \eta_1 \varepsilon_1} \frac{f_{2S}^\#}{f_{2S}} l^{-\frac{E_2}{kT}} \left(\frac{1 + \eta_1^* \varepsilon_1}{1 + \eta_1 \varepsilon_1} \right)^{2z-2} / \theta, & n = 2, \end{cases} \quad (11)$$

где β — постоянный коэффициент, t — время, $\varepsilon_1 = (2\theta - 1 + \gamma_1)/[2\eta_1(1 - \theta)]$, $E = E_{ns}^\# - E_{ns}$ — энергия активации мономолекулярной ($n = 1$) или ассоциативной ($n = 2$) десорбции при $\theta = 0$, κ — коэффициент трансмиссии в теории переходного состояния. Внутренние статсуммы атомов и молекул в активированном состоянии $f_{1S}^\#$ и $f_{2S}^\#$ не включают в себя координаты реакции.

Константа скорости десорбции в (11) определяется лишь величиной $\eta_1 = \alpha_0 \exp(-u/kT)$, но не значением параметров α_0 и u в отдельности. Поэтому уменьшение (рост) α_0 в принципе ведет к тем же результатам, что и рост (уменьшение) величины u . Однако так как влияние энергии взаимодействия u на величину параметра η_1 с ростом T уменьшается, а α_0 не зависит от T , то ТД спектры с разными α_0 должны отличаться от спектров с разными u , если, например, исходить из одинаковых значений $\eta_1(T_0)$ при некоторой выбранной температуре T_0 . Это утверждение иллюстрируется рис. 2, 3.

На рис. 2 показаны характерное для традиционной теории [7] смещение ТД спектров вправо с увеличением притяжения ($u < 0$) между адатомами при $\alpha_0 = 1$ (сплошные линии) и аналогичное смещение спектров при отсутствии латерального взаимодействия ($u = 0$) за счет увеличения α_0 (штриховые линии). Значения α_{0i} и u_i на рис. 2 попарно связаны соотношением $\alpha_{0i} = \exp(-u_i/kT_0)$ с $T_0 = 1100$ К.

Такое же попарное сравнение влияния роста u или соответствующего уменьшения α_0 , но в случае отталкивания дано на рис. 3. Из сопоставления рис. 2 и 3 следует, что в случае притяжения рост α_0 сдвигает спектры вправо сильнее, чем рост $|u|$. В случае же отталкивания имеет место обратная ситуация. Такое различие обусловлено тем, что ТД спектры для $u > 0$ смещены относительно спектров для $u < 0$ в область более низких температур, и поэтому для них влияние величины u и ее изменений более существенно, чем для спектров, соответствующих случаю притяжения между адатомами.

На рис. 4 показано, что при малых $\alpha_0 < \exp(u/kT)$ спектры с ростом θ_0 даже в случае латерального притяжения могут смещаться влево, а не вправо, как это было бы при $\alpha_0 = 1$. При этом возможно, как в случае отталкивания, расщепление спектров.

На рис. 5 показано влияние величины α_0 на характер ТД спектров при действии сил отталкивания между адатомами: значения $\alpha_0 < 1$ увеличивают расщепление спектров и их смещение в сторону низких температур, при $\alpha_0 > 1$ имеет место обратная ситуация. Первый случай ($\alpha_0 < 1$) соответствует выполнению правила антикомпенсации между $C(\theta)$ и $E(\theta)$ в (3), а второй случай — компенсации.

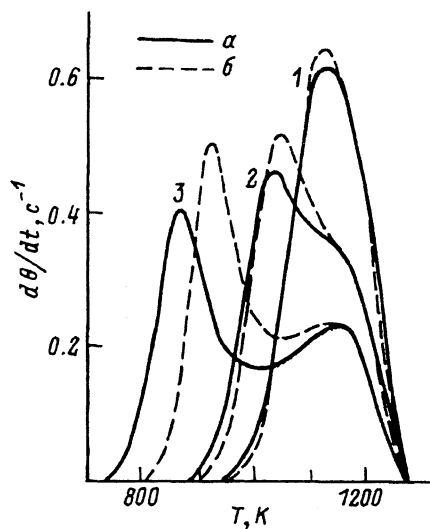


Рис. 3. Влияние параметров u и α_0 на термодесорбционные спектры в случае латерального отталкивания.

Мономолекулярная десорбция, $n = 1$. $\theta_0 = 1$, $E_1 = 3$ эВ, $C_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $\beta = 100$. а — $\alpha_0 = 1$, $u = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 эВ (3); б — $u = 0$, величина α_0 подбиралась таким образом, чтобы при $T_0 = 1100$ К получалось такое же значение параметра η_1 , как и в случае (а) при $\alpha_0 = 1$ и соответствующем значении u . α_0 : 1 — 0.59, 2 — 0.35, 3 — 0.12.

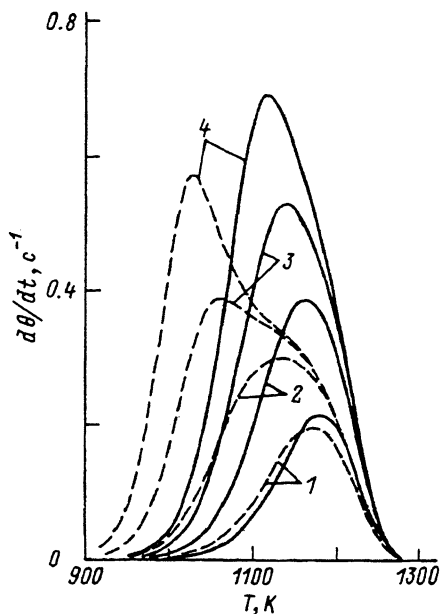


Рис. 4. Изменение термодесорбционных спектров с ростом θ_0 в случае латерального притяжения при малых значениях параметра α_0 .

$\alpha_0 = 0.1$ (штриховые линии), 0.2 (сплошные линии), $u = -0.1$ эВ. θ_0 : 1 — 0.25, 2 — 0.50, 3 — 0.75, 4 — 1.0. Мономолекулярная десорбция, $n = 1$. $E_1 = 3$ эВ, $C_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $\beta = 100$.

Из рис. 6 видно, что в случае сильной антикомпенсации при большом отталкивательном взаимодействии ($\alpha_0 > 8$, $u = 0.1 E_1$) высокотемпературный пик для $\theta_0 = 1$ может оказаться выше низкотемпературного, что при традиционном рассмотрении получается лишь при учете четырех частичных взаимодействий в адслое [14], причем эти взаимодействия должны быть сильнее парного отталкивания. Возможно, что учет обоих факторов — внутренних статсумм кластеров и многочастичных взаимодействий — приведет к еще более разумным значениям параметров, обеспечивающих согласие с опытом.

На рис. 7 приведены экспериментальные [11] и рассчитанные нами ТД спектры адсорбционной системы $\text{Eu} - \text{W}(211)$. Для этой системы в интервале покрытий $0 < \theta_0 \leq 0.5$ наблюдается рост как теплоты адсорбции, так и предэкспоненты [11]. В этом же интервале θ уплотнение адсорбционной пленки сопровождается сдвигом экспериментальных ТД спектров в область низких температур. Из экспериментальных данных [11] следует, что величина α_0 для рассматриваемой системы равна $\alpha_0 \approx 0.3$. Расчеты ТД спектров в настоящей работе производились при значениях $E_1 = 3.8$ эВ и $C_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-1}$, при которых максимумы эксперименталь-

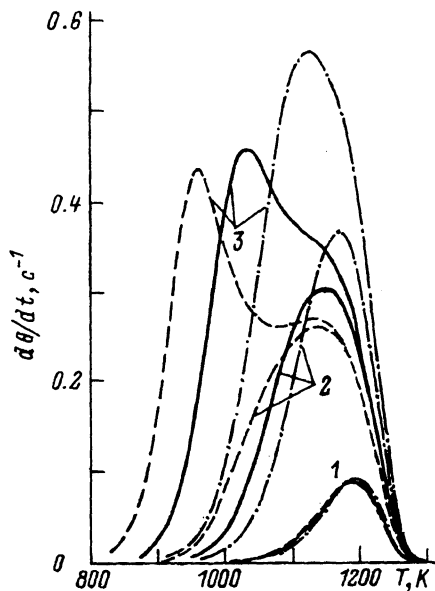


Рис. 5. Зависимость термодесорбционных спектров от θ_0 в случае латерального отталкивания при разных значениях параметра α_0 .

$\alpha_0 = 1$ (сплошные линии), 0,6 (штриховые линии), 1,4 (штрихпунктирные линии), θ_0 : 1 — 0,1, 2 — 0,5, 3 — 1,0. Мономолекулярная десорбция, $n = 1$. $u = +0,1$ эВ, $E_1 = 3$ эВ, $C_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $\beta = 100$.

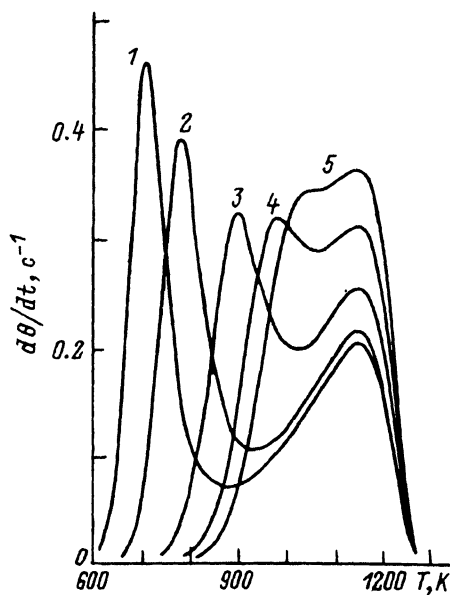


Рис. 6. Изменение термодесорбционных спектров при увеличении α_0 в случае сильного латерального отталкивания.

$u = 0,1 E_1 = 0,3$ эВ. α_0 : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 8, 5 — 10. Мономолекулярная десорбция, $n = 1$, $E_1 = 3$ эВ, $C_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $\beta = 100$, $\theta_0 = 1$.

ных и расчетных пиков для $\theta_0 = 0,09$ лежат при одной и той же температуре.

Из рис. 7 следует, что рассчитанные спектры, так же как и экспериментальные, при увеличении покрытия сдвигаются в сторону низких температур, несмотря на рост теплоты адсорбции. Как уже отмечалось, такой сдвиг не может быть объяснен традиционной теорией решеточного газа.

Рассчитанные в настоящей работе ТД спектры для системы $\text{Eu} - \text{W}(211)$ сдвигаются в сторону низких температур более слабо, чем экспериментальные. Такое расхождение может быть связано с большими упрощениями в используемой модели.

3. Рассмотрим теперь причины, обуславливающие отклонение величины α_0 от 1, и оценим возможный диапазон этих отклонений.

Использование добавочного (по сравнению с [3-7]) множителя (1) для определения вероятности заданной конфигурации адатомов в решеточном кластере означает, что при рассмотрении химического равновесия $A + A \rightleftharpoons AA$ в адслое вероятность P_{AA} заполнения адатомами двух соседних ячеек определяется уравнением, более близким к уравнению химического равновесия, чем принималось раньше [7]

$$\frac{P_{AA} P_{00}}{P_{A0}^2} = \frac{1}{4} \frac{F(1, 1, 0, \dots, 0)}{f_A^2} l^{-\frac{u}{kT}} = \frac{1}{4} \alpha_0 l^{-\frac{u}{kT}}, \quad (11)$$

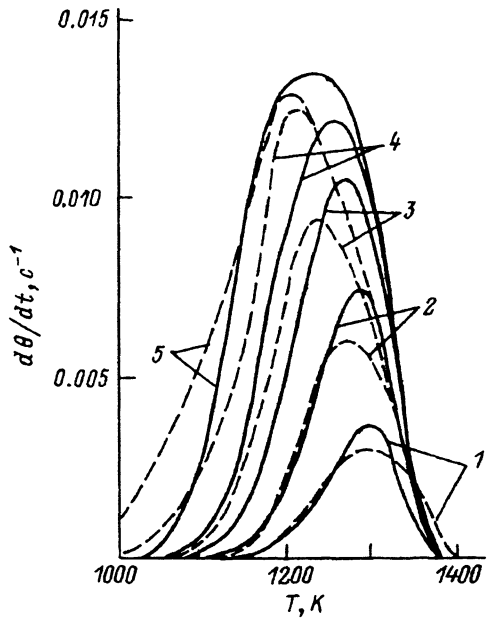


Рис. 7. Сравнение экспериментальных [11] (штриховые линии) и рассчитанных (сплошные линии) термоадсорбционных спектров для адсорбционной системы $Eu - W(211)$.

θ_0 : 1 — 0.09, 2 — 0.2, 3 — 0.33, 4 — 0.495, 5 — 0.595. Расчеты производились для следующих значений параметров: $n = 1$ (мономолекулярная десорбция), $E_1 = 3.8$ эВ, $C_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $u = -0.03$ эВ, $\alpha_0 = 0.2$, $\beta = 4.3 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$.

где P_{A0} , P_{00} — вероятность того, что из двух соседних ячеек занята одна или обе свободны. В (11) в отличие от [3-7] учтен множитель

$$\alpha_0 = \frac{F(1, 1, 0, \dots, 0)}{f_A^2} = f_{11}/f_{1S}^2 \neq 1, \quad (11a)$$

который является отношением внутренних статсумм f_{11} квазимолекулы AA и двух одиночных частиц на поверхности f_{1S} . Величина u является разностью энергий основных состояний этих конфигураций. Отличие α_0 от единицы отражает более глубокие изменения электронного и колебательного спектров адсорбции при их объединении в кластер, чем добавка только к энергии взаимодействия u . В α_0 может быть включено также и изменение состояния подложки при образовании квазимолекулы на поверхности. В случае притяжения адатомов множитель f_{11} может быть ближе к статсумме двухатомной молекулы f_{2S} , чем к произведению $(f_{1S})^2$. Можно приблизительно оценить диапазон возможных изменений величины α_0 на гипотетическом примере слабо связанных с поверхностью двухатомной гомеоплярной молекулы и составляющих ее атомов. Ограничимся локализованной адсорбцией и предположим, что электронные и колебательные степени свободы разделяются. Тогда статсуммы адатома и пары связанных адатомов можно записать в виде произведений

$$f_{1S} \simeq G_1^{el} f_1(\nu_{\perp}) f_1^2(\nu_{\parallel}), \quad f_{2S} \simeq G_2^{el} \prod_{i=1}^6 f_2(\nu_i), \quad (12)$$

где

$$G_m^{el} = g_{m0} + \sum_j g_{mj} \exp[-(E_{mj} - E_{m0})/kT]$$

— электронная статсумма ,

$$f_m(\nu_i) = [1 - \exp(-D_i/kT)] / 2\text{sh}(h\nu_i/2kT)$$

— статсуммы одной колебательной степени свободы с частотой ν_i ; ν_{\perp} — частота колебаний адатома, перпендикулярных поверхности; ν_{\parallel} — частота колебаний, параллельных поверхности; D — энергия диссоциации i -й связи. Для $f_2(\nu_i)$ даже при $h\nu_i \gtrsim kT$ приближенно выполняется соотношение

$$f_2(\nu_i) \lesssim \frac{kT}{h\nu_i} [1 - \exp(-D_i/kT)].$$

Подставляя (12) в (11a), имеем

$$\alpha_0 = G_2^{el} \prod_{i=1}^6 f_2(\nu_i) / \left[G_1^{el} \prod_{i=1}^3 f_1(\nu_i) \right]^2. \quad (13)$$

Колебания пары связанных адатомов отличаются от колебаний изолированных атомов: часть частот повышается, часть понижается, так что отношение

$$\prod_{i=1}^6 f_2(\nu_i) / \left[\prod_{i=1}^3 f_1(\nu_i) \right]^2$$

(может быть как больше единицы, так и меньше). Что касается величины $G_2^{el}/(G_1^{el})^2$, то она скорее всего будет меньше единицы. Рассмотрим это отношение на примере некоторых молекул, моделирующих кластеры, которые образуются в адслое при действии сил притяжения. При образовании молекулы электронные состояния расщепляются и уменьшают свою симметрию, а следовательно, x и свои статвеса. При этом по крайней мере половина уровней повышается, значительно уменьшая свой вклад в G_2^{el} .

Для статвесов атомарных и молекулярных термов используем выражения [15]

$$g_{lj}^{el} = \begin{cases} (2S_j + 1)(2L_j + 1), & (LS)\text{-связь,} \\ (2J + 1), & (JJ)\text{-связь,} \end{cases}$$

$$g_{2j}^{el} \left(2S_j + 1 \bigwedge_j \right) = \begin{cases} 2S_j + 1, & \text{если } \bigwedge = 0, \\ 2(2S_j + 1), & \text{если } \bigwedge \neq 0, \end{cases}$$

где L_j , S_j , J_j — орбитальный, спиновый и полный моменты электронов j -го терма в атоме; \bigwedge_j — проекция орбитального момента молекулы на ее ось. Можно показать, что статвес каждого из молекулярных термов меньше, чем у атома, но число этих термов значительно больше. Если основное состояние гомоядерной молекулы (а это чаще всего состояние $\sum s \bigwedge = 0$) сильно отделено от возбужденных, то тогда электронная статсумма G^{el} при объединении атомов в молекулу уменьшается.

В таблице приведены величины отношений $G_2^{el}/(G_1^{el})^2$ для некоторых гомоядерных молекул. Термы атомов и молекул взяты из справочников

Термы наимизших состояний атомов (A_1), молекул (A_2), электронные статсуммы G^{el} и их отношение $G_2^{el}/(G_1^{el})^2$ при $T = 1700$ К

| Атом | Терм | | Терм | | |
|-------|-----------------|------------|---------------|------------|-------------------------|
| A_1 | A_1 | G_1^{el} | A_2 | G_2^{el} | $G_2^{el}/(G_1^{el})^2$ |
| Li | $^2S_{1/2}$ | 2 | $^1\sum_g^+$ | 1 | 0.25 |
| B | $^2P_{1/2,3/2}$ | 6 | $^3\sum_g^-$ | 3 | 0.08 |
| C | $^3P_{0,1,2}$ | 9 | $^1\sum_g^+$ | 4.3 | 0.05 |
| N | $^4S_{3/2}$ | 4 | $^3\prod_u^+$ | | |
| O | $^3P_{2,1,0}$ | 8.5 | $^1\sum_g^-$ | 1 | 0.06 |
| S | $^3P_{2,0,1}$ | 9 | $^3\sum_g^-$ | 3 | 0.04 |
| Cl | $^2P_{3/2}$ | 4.95 | $^3\sum_g^-$ | 3 | 0.04 |
| | $^2P_{1/2}$ | | $^1\sum_g^+$ | 1 | 0.04 |
| Au | $^2S_{1/2}$ | 2 | $^1\sum_g^+$ | 1 | 0.25 |
| Mg | 1S_0 | 1 | $^1\sum_g^+$ | 1 | 1 |

[16,17]. Таблица носит иллюстративный характер, показывая, что в случае притяжения между адатомами и образования квазимолекулы величина α_0 может быть меньше единицы. Исключение составляют атомы с замкнутыми оболочками, для которых это отношение равно единице. Ясно, что при хемосорбции электронные статсуммы атомов, и молекул могут претерпевать сильные изменения. Поэтому для их определения надо решать квантовомеханическую задачу для всей адсорбционной системы, как это приближенно сделано в работе [18] для случая физадсорбции атомов He на металле.

Из приведенного выше рассмотрения гомеоплярных молекул можно сделать вывод, что в случае притяжения между адатомами скорее всего $\alpha_0 < 1$, а в случае отталкивания $\alpha_0 \gtrsim 1$. Этим может быть объяснен наблюдаемый на опыте компенсационный эффект. Кроме изменения электронных составляющих статсуммы при объединении адатомов в кластер, имеется ряд других причин, обуславливающих отличие α_0 от единицы. К ним относятся уже упоминавшееся изменение частот колебаний, сопровождающее образование кластера, малая величина числителя в статсумме $f_2(\nu_i)$ при малой величине энергии диссоциации D_i , что обычно и бывает у квазимолекул на поверхности, уменьшение подвижности адатомов в случае притяжения между ними и ее увеличение в случае отталкивания, уменьшение свободной площади, приходящейся на каждый адатом, а также изменение статсуммы как подложки, так и адатомов при реконструкции подложки. В настоящей статье более подробно было рассмотрено изменение электронной составляющей статсуммы адслоя. Это вызвано тем, что до сих пор влияние этого фактора в статистических рассмотрениях адсорбции игнорировалось. Учитывался он только в квантовомеханических расчетах, аналогичных [18]. А именно такие расчеты лучше всего описывали наблюдаемые тенденции в скоростях десорбции [19].

Подводя итоги, можно сделать вывод, что учет изменения внутренних статсумм адатомов, сопровождающего изменение покрытия, необходим в теории решеточного газа как для ее „смыкания“ с теорией нуклеации, где необходимость такого учета уже давно признана [20,21], так и для более полного и гибкого описания адсорбционных явлений с помощью такой простой модели, как решеточный газ. Такой учет дает возможность объяснить и адсорбционно-десорбционное равновесие при наличии притяжения в адслое в широком интервале температур, и компенсационный эффект, и сильную зависимость предэкспоненты C от θ , а также наблюдаемые смещения спектров термодесорбции при росте θ , не поддающиеся объяснению в традиционном рассмотрении с $\alpha_0 = 1$. В то время как традиционная модель решеточного газа не учитывает изменения спектра подложки при росте θ , включение в рассмотрение добавочного энтропийного параметра $\alpha_0 \neq 1$ частично компенсирует этот дефект. В дальнейшем необходимо рассмотреть возможность использования этого параметра и в более сложных моделях решеточного газа, в которых сделаны попытки учесть взаимодействия с более далекими соседями [22], влияние реконструкции поверхности [23], а также зависимость $u(\theta)$ [24].

Список литературы

- [1] Митцев М.А., Потехина Н.Д. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 21. С. 71–75.
- [2] Митцев М.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 61–68.
- [3] Peierls R. // Proc. Cambr. Phyl. Soc. 1936. V. 32. N 3. P. 471–476.
- [4] Roberts J.K. // Proc. Roy. Soc. (L) Ser.A. 1937. V. 161. N 904. P. 141–153.
- [5] Adams D.L. // Surf. Sci. 1974. V. 42. N 1. P. 12–36.
- [6] Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960. 486 с.
- [7] Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 319 с.
- [8] Логинов М.В., Митцев М.А. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 3. С. 164–167.
- [9] Логинов М.В., Митцев М.А. // Поверхность. 1987. № 5. С. 37–45.
- [10] Pfnür H., Feulnr P., Engelhardt H.A., Menzel D. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. N 3. P. 481–486.
- [11] Kotackiewicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1985. V. 154. N 2/3. P. 357–370.
- [12] Kotackiewicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1985. V. 178. N 3. P. 487–507.
- [13] Логинов М.В., Митцев М.А., Плешков В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 10. С. 0000–0000.
- [14] Мышлявцев А.В., Яблонский Г.С. // Поверхность. 1991. № 10. С. 36–40.
- [15] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: ГИФМЛ, 1963. 702 с.
- [16] Раддиг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- [17] Раддиг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
- [18] Somer E., Kreuzer H.J. // Surf. Sci. 1982. V. 119. N 2. P. L331–L338.
- [19] Seelbauer E.G., Kong A.C.F., Schmidt L.D. // Surf. Sci. 1988. V. 193. N 2. P. 417–436.
- [20] Френкель Я.И. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. № 2. С. 199–210.
- [21] Hirth J.P. // J. Cryst. Growth. 1979. V. 17. N 1. P. 63–70.
- [22] Sales J.L., Zgrablich G., Zhdanov V.P. // Surf. Sci. 1989. V. 209. N 1. P. 208–214.
- [23] Zhdanov V.P. // Surf. Sci. 1989. V. 219. N 3. P. L571–L575.
- [24] Milchev A. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 4. P. 1994–1998.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
23 октября 1992 г.