

УДК 541.183.5

© 1992

УЧЕТ ВНУТРЕННИХ СТАТСУММ КЛАСТЕРОВ В ТЕОРИИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

М. А. Митцев, Н. Д. Потехина

В рамках теории решеточного газа проведен детальный анализ влияния учета внутренних статистических сумм ассоциатов (кластеров), образующихся на поверхности в результате взаимодействий между адсорбированными атомами, на уравнение состояния адсорбированного слоя, критическую температуру, ниже которой возможен фазовый переход I рода, и скорость десорбции адчастиц с поверхности. Показано, в частности, что при некоторых значениях указанных сумм концентрационные зависимости теплоты адсорбции и предэкспоненциального множителя в уравнении для скорости десорбции качественно отличаются от зависимостей, получаемых при традиционном рассмотрении, не учитывающем внутренние статсуммы кластеров. Проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными.

1. В статистической теории решеточного газа $[1-6]$, которая используется для описания локализованной адсорбции с учетом латеральных взаимодействий между адатомами, традиционно пренебрегают отличием внутренних статсумм образующихся на поверхности ассоциатов (кластеров) из i частиц от статсуммы составляющих их одиночных атомов $(f_A)^i$. Указанное приближение отчасти оправдано в адслое с отталкивательным латеральным взаимодействием, но является слишком грубым в случае притяжения, когда на поверхности образуются не эфемерные, а реальные, хотя и слабо связанные, кластеры из i частиц со своим спектром энергетических уровней, а значит, и с характерной для них внутренней статсуммой. Подтверждением справедливости такого вывода могут служить некоторые экспериментальные результаты. Так, в работах $[7,8]$ было показано, что концентрационные зависимости предэкспоненты десорбции и порядка десорбционной кинетики для адсорбционной системы Nd—W (100) могут быть объяснены только путем учета различий во внутренних статсуммах одиночного адатома и адатома в кластере.

2. В предлагаемой работе мы пытаемся восполнить указанный пробел теории решеточного газа, приближенно учитывая внутренние статсуммы кластеров в методе Бете—Пайерлса $[1-5]$. Ограничимся, как и в $[1-6]$, простейшими приближениями.

а) Соседями являются только ближайшие z мест вокруг адатома. Сами соседи между собой не взаимодействуют.

б) Взаимодействие между парой частиц не зависит от окружения, т. е. $u = \text{const}$.

в) Взаимодействие каждого из ближайших соседей адатома с остальной решеткой определяется в приближении среднего поля $\bar{u}(\theta)$.

Более точные модели, авторы которых отказались от некоторых из сделанных выше предположений, рассмотрены в $[4,9-11]$.

Запишем, следуя [1.2], большую статсумму Ξ адслоя, учитывая все возможные кластеры, которые образуются при заполнении центрального места с индексом 0 и i мест из z ближайших соседей. Заполнение всех мест определяется набором чисел $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z$, где θ_0 и θ_i принимают значения 0 или 1. Учтем при этом в отличие от работ [1-5] внутреннюю статсумму каждого кластера. Тогда

$$\Xi = \sum_{\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z} F(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z) e^{\frac{\mu(\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_z)}{kT}} e^{-\frac{u\theta_0(\theta_1 + \dots + \theta_z)}{kT}} e^{-\frac{u(\theta_1 + \dots + \theta_z)}{kT}}, \quad (1)$$

где μ — химпотенциал адатома. Множитель $F(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z)$ отражает изменение статсумм адчастиц при их объединении в кластер. Учитывая, что латеральные взаимодействия слабы, представим $F(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z)$ приближенно в виде произведения измененных латеральным взаимодействием статсумм отдельных атомов в кластере. При этом предположим в соответствии с [12], что каждая вновь образованная связь изменяет статсумму отдельного адатома в α_0 раз, т. е.

$$F(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z) = f_A^{\theta_0} \alpha_0^{\theta_0(\theta_1 + \dots + \theta_z)} f_A^{\theta_1 + \dots + \theta_z}, \quad (2)$$

где $f_A = f_{1S} \exp(-E_{1S}/kT)$ — статсумма изолированного адатома, E_{1S} — энергия его основного состояния.

Используя обозначения работ [1.2]

$$\lambda \equiv \exp(\mu/kT), \quad \eta \equiv \exp(-u/kT), \quad \zeta \equiv \exp(-\bar{u}/kT), \quad \varepsilon \equiv \lambda\zeta \quad (3)$$

и вводя новые

$$\lambda_1 \equiv f_A \lambda, \quad \eta_1 \equiv \alpha_0 \eta, \quad \varepsilon_1 \equiv f_A \varepsilon, \quad (4)$$

получим статсумму (1) в таком же виде, как и в работах [1.2.5], в которой, однако, величины λ , η и ε заменены на λ_1 , η_1 и ε_1

$$\Xi = \sum_{\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z} \lambda_1^{\theta_0} \eta_1^{\theta_0(\theta_1 + \dots + \theta_z)} \varepsilon_1^{\theta_1 + \dots + \theta_z}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что все уравнения теории решеточного газа сохраняются, но в них параметры (3) должны быть заменены на параметры (4). Выполнив суммирование в (5), получим для большой статсуммы выражение

$$\Xi = \Xi_{(\theta_0=1)} + \Xi_{(\theta_0=0)} = \lambda_1 (1 + \eta_1 \varepsilon_1)^z + (1 + \varepsilon_1)^z, \quad (6)$$

с помощью которого по аналогии с [2.5] получим среднюю вероятность заполнения одного адсорбционного центра решетки

$$\bar{\theta} = \theta = \lambda_1 (1 + \eta_1 \varepsilon_1)^z / \Xi, \quad 1 - \theta = (1 + \varepsilon_1)^z / \Xi, \quad (7)$$

химпотенциал адсорбированного слоя

$$\exp(\mu/kT) = \frac{\lambda_1}{f_A} = \varepsilon_1 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 + \eta_1 \varepsilon_1} \right)^{(z-1)} / f_A \quad (8)$$

и уравнение для определения параметра ε_1 с решением

$$\varepsilon_1 = (2\theta - 1 + \gamma_1) / [2\eta_1 (1 - \theta)], \quad \gamma_1 = [1 - 4(1 - \eta_1)\theta(1 - \theta)]^{1/2}. \quad (9)$$

С помощью (8) и (9) выражение для химпотенциала адслоя запишется в том же виде, что и в работах [1-4]

$$\lambda = \frac{1}{f_A} \frac{\theta}{1-\theta} \left[\left(\frac{\gamma_1 - 1 + 2\theta}{\gamma_1 + 1 - 2\theta} \right) \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) \right]^{-1/2} \eta_1^{-z/2}. \quad (10)$$

Однако величины γ_1 , η_1 и ε_1 , входящие в (10), зависят не только от энергии взаимодействия u , как это было в работах [1-4], но и от энтропийного множителя α_0 .

Критическая температура, ниже которой в адслое возможен фазовый переход I рода, когда на поверхности сосуществуют две фазы со степенями покрытия θ_1 и $\theta_2 = 1 - \theta_1$, определяется уравнением

$$[\eta_1(T_{кр})]^{1/2} = z/(z-2)$$

или

$$kT_{кр} = -u / \left[2 \ln \left(\frac{z}{z-2} \right) - \ln \alpha_0 \right]. \quad (11)$$

Наличие добавочного по сравнению с соответствующими результатами работ [1-4] члена $\ln \alpha_0$ в знаменателе (11) определяет новые условия для существования фазового перехода I рода на поверхности

$$\begin{aligned} z/(z-2) &> \sqrt{\alpha_0}, & u < 0, \\ z/(z-2) &< \sqrt{\alpha_0}, & u > 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, фазовый переход оказывается возможным и в случае отталкивательного взаимодействия, а его критическая температура определяется не только энергией латерального взаимодействия, но и изменением статсумм адатомов при образовании ассоциатов.

3. При обсуждении физического смысла величины α_0 следует отметить, что все вышеприведенные результаты могут быть получены путем рассмотрения химического равновесия реакции на поверхности



(AS обозначает пару адсорбционных центров, один из которых занят адатомом A, а другой свободен и т. д.), если в ее константе равновесия (в отличие от работ [4,6]) учесть предэкспоненциальный множитель

$$K = \frac{f_{AA} f_{SS}}{f_{AS}^2} = \frac{1}{4} \alpha_0 \exp(-u/kT), \quad (14)$$

где $f_{AS} = 2f_A$ — статсумма пары AS, в которой учтен конфигурационный множитель 2 ($f_S = 1$); $f_{AA} = f_{AA}^0 \exp(-E_2/kT)$ — статсумма пары AA; E_2 — ее энергетический уровень; f_{SS} — статсумма пары SS. Так как $f_{SS} = 1$, а статсумма f_{AA} соответствует величине $F(1, 1, 0 \dots 0) \exp(-u/kT)$ в формулах (1), (2), то, согласно (2), (14), множитель

$$\alpha_0 = F(1, 1, 0 \dots 0) / f_{1S}^2 = f_{AA}^0 / f_{1S}^2 \quad (15)$$

является отношением внутренних статсумм квазимолекулы AA и двух одиночных частиц на поверхности, а величина u — разностью энергий основных состояний этих конфигураций. При таком определении с помощью величины α_0 может быть учтено изменение статсуммы двух мест подложки, происходящее при образовании квазимолекулы AA. Это означает, что таким методом реконструкция подложки, происходящая при образовании квазимолекулы, может быть отражена в параметрах α_0 и u .

4. Найдем теперь, как изменится выражение для скорости десорбции при учете α_0 в (2) или в (15). Согласно теории абсолютных скоростей реакций [13],

скорость десорбции определяется как скорость прохождения активационного барьера переходным комплексом. Учитывая возможность десорбции адатома из любого i-окружения, получим

$$-\frac{dN}{dt} = \kappa \sum_i \nu_i^* N_{Ai}^* = \kappa \sum_i \nu_i^* N_{Ai} Q_{Ai}^* / Q_{Ai}, \quad (16)$$

где N_{Ai} и N_{Ai}^* — количество кластеров в основном и возбужденном состоянии на поверхности (предполагается равновесие между ними); κ — коэффициент трансмиссии, который в дальнейшем мы будем полагать равным 1; ν_i^* — частота колебаний вдоль координаты реакции адатома в переходном комплексе в i -м окружении; Q_{Ai}^* , Q_{Ai} — статсуммы i -кластера при $\theta_0 = 1$ в возбужденном и основном состояниях. Выделяя из Q_{Ai}^* статсумму медленных колебаний вдоль координаты реакции, получим

$$Q_{Ai}^* \approx (kT/h\nu_i^*) Q_{Ai}^{\ddagger} \quad (17)$$

где Q_{Ai}^{\ddagger} не включает координату реакции (десорбции). Тогда в соответствии с выражением (1)

$$\frac{Q_{Ai}^{\ddagger}}{Q_{Ai}} = \frac{F^{\ddagger}(1, \theta_1, \dots, \theta_z)}{F(1, \theta_1, \dots, \theta_z)} \exp \left[-\frac{u^* - u}{kT} (\theta_1 + \dots + \theta_z) \right], \quad (18)$$

где u^* — взаимодействие возбужденного адатома с ближайшим соседом. По аналогии с (2) предположим, что статсумма активированного кластера выражается через статсуммы составляющих его частиц. Тогда получим

$$F^{\ddagger}(1, \theta_1, \dots, \theta_z) \approx f_A^{\ddagger} f_A^{(\theta_1 + \dots + \theta_z)} \alpha^{*(\theta_1 + \dots + \theta_z)}. \quad (19)$$

Следует подчеркнуть, что статсумма десорбирующейся частицы $f_A^{\ddagger}(T)$ не включает в себя координаты реакции, о чем иногда забывают, не делая различия между Q_{Ai}^* и Q_{Ai}^{\ddagger} [1].

Введем по аналогии с [6] $P_{Ai}(1, \theta_1, \dots, \theta_z) = N_{Ai}/N_0$ вероятность того, что узел решетки с i -м окружением [$i = (\theta_1, \dots, \theta_z)$] занят адатомом ($\theta_0 = 1$). Тогда скорость десорбции (16), учитывая (17) и $\theta = N/N_0$, можно записать в виде

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} \sum_i \frac{Q_{Ai}^*}{Q_{Ai}} P_{Ai}(1, \theta_1, \dots, \theta_z). \quad (20)$$

Величина $P_{Ai}(1, \theta_1, \dots, \theta_z)$ с помощью (6)–(9) может быть записана в виде

$$P_{Ai}(1, \theta_1, \dots, \theta_z) = \theta (\eta_1 \varepsilon_1)^{(\theta_1 + \dots + \theta_z)} / (1 + \varepsilon_1 \eta_1)^z. \quad (21)$$

Тогда после подстановки (18), (19) и (21) в (20) получаем уравнение для скорости десорбции в виде

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_d(\theta) \theta, \quad k_d(\theta) = \frac{kT}{h} \frac{f_{1S}^{\ddagger}}{f_{1S}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \left(\frac{1 + \eta_1^* \varepsilon_1}{1 + \eta_1 \varepsilon_1} \right)^z, \quad (22)$$

где $\eta_1^* = \alpha^* \exp(-u^*/kT)$, $E_0 = (E_{1S}^* - E_{1S})$ — энергия активации десорбции одиночного атома при $\theta \rightarrow 0$. Отличие формулы (22) от формул, имеющих в литературе [1–6, 9, 14], заключается в учете предэкспонент α_0 и α^* в η_1 и η_1^* . Отметим, что в работе [14] величина, аналогичная α^* , учитывалась в выражении для η_1^* , однако для основного состояния изменение внутренних статсумм при образовании кластеров игнорировалось, хотя именно в основном состоянии взаимодействие наиболее сильное, а для возбужденного состояния часто полагают, что

$u^* = 0$ и $\eta_1^* = 1$ [9]. Представим теперь константу скорости десорбции $k_d(\theta)$ в форме закона Аррениуса

$$k_d(\theta) = C(\theta) \exp \left[-E_d(\theta)/kT \right]. \quad (23)$$

Сравнивая (22) и (23), имеем

$$E_d(\theta) = -\frac{\partial}{\partial(1/kT)} \ln [k_d]_{\theta}, \quad (24)$$

$$C(\theta) = C_0 \left(\frac{1 + \varepsilon_1 \eta_1^*}{1 + \varepsilon_1 \eta_1} \right)^z \exp \left(\frac{E_d - E_0}{Kt} \right), \quad (25)$$

где $C_0 = (kT/h) f_{1S}^*/f_{1S} \approx \nu_1$, ν_1 — частота перпендикулярных поверхности колебаний адатома в основном состоянии, $C(\theta) |_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow C_0$. Принимая, что $C_0 = \text{const}$ и $\eta_1^* = 1$, получим из (22) и (24) выражение

$$E_d(\theta) = E_0 - \frac{zu}{2} \left(1 - \frac{1-2\theta}{\gamma_1} \right), \quad (26)$$

которое совпадает с выражением для дифференциальной теплоты адсорбции $q_1(\theta)$, полученной в [3]. Таким образом, если на эксперименте зависимость энергии активации десорбции от θ определяется с помощью соотношения (24), то $E_d(\theta)$ является дифференциальной теплотой адсорбции, а измеряемая в тех же опытах предэкспонента десорбции должна описываться выражением (25). Из уравнения (25) виден компенсационный характер $C(\theta)$ по отношению к $E_d(\theta)$. Из этого уравнения следует также, что введение в константу равновесия (14) множителя $\alpha_0 \neq 1$ может качественно изменить характер зависимости $C(\theta)$. Действительно, с помощью (25), (26) и (9) легко получить выражение

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \ln \frac{C(\theta)}{C_0} = \frac{z}{\gamma_1} \left[\frac{2(1-\eta_1)}{1+\gamma_1} - \frac{u\eta_1}{kT\gamma_1^2} \right]. \quad (27)$$

Можно показать, что при $\alpha_0 = 1$ и $\eta_1 = \eta$, как это принималось в [1-6,9], функция $\ln [C(\theta)/C_0]$ имеет экстремумы и антисимметрична относительно $\theta = 0.5$. Но если $\alpha_0 \neq 1$, то возможна и монотонная зависимость $C(\theta)$ во всем интервале изменения θ от 0 до 1, если правая часть уравнения (27) не меняет знак в этом интервале. В частности, в случае притяжения между адатомами ($u < 0$) при $\eta_1 < 1$ и $\alpha_0 < \exp(-|u|/kT)$ будет монотонный рост, а в случае отталкивания ($u > 0$) при $\eta_1 > 1$ и $\alpha_0 > \exp(u/kT)$ — монотонное уменьшение $C(\theta)$ с ростом θ .

Представляет интерес частный случай $\eta_1 = 1$, когда $C(\theta)$ приобретает простой вид

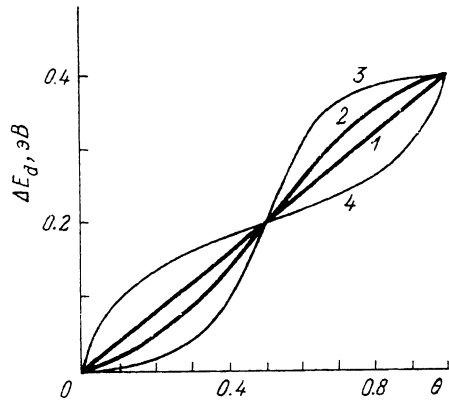
$$C(\theta)/C_0 = \exp \left[(E_d - E_0)/kT \right] = \exp(\Delta E_d/kT). \quad (28)$$

Из (28) следует, что при $\eta_1 = 1$ изменение экспоненциального члена в (23) при увеличении θ полностью компенсируется изменением предэкспоненциального множителя, в результате чего константа скорости десорбции $k_d(\theta)$ при уплотнении адсорбированной пленки остается постоянной, несмотря на латеральное взаимодействие в адслое.

Посмотрим на некоторых конкретных примерах, как сказывается на зависимостях $E_d(\theta)$ и $C(\theta)$ замена величины η в традиционной теории [1-6] на $\eta_1 = \alpha_0 \eta$. На рис. 1 показаны зависимость $\Delta E_d(\theta)$ для случая притяжения между адатомами. Видно, что при $\eta_1 < 1$ кривизна функции $\Delta E_d(\theta)$ противоположна получаемой при традиционном рассмотрении (когда $\eta > 1$, кривая 4), но с точностью до знака аналогична случаю отталкивания при $\alpha_0 = 1$ [3].

Рис. 1. Зависимости величины ΔE_d от покрытия, рассчитанные по уравнению (26) для случая притяжения между адатомами.

$u = -0.1$ эВ, $kT = 0.1$ эВ. η_1 и (α_0) : 1 — 1.0 (0.368), 2 — 0.4 (0.147), 3 — 0.1 (0.0368), 4 — 5 (1.839).



На рис. 2 приведены зависимости $\lg(C/C_0) = f(\theta)$, вычисленные с помощью формулы (25) для $u < 0$, $z = 4$ и ряда значений η_1 , включая $\eta_1 = \eta$. На рис. 3 приведены аналогичные зависимости для случая отталкивания между адатомами. Из этих рисунков следует, что величина $C(\theta)$ существенным образом зависит от α_0 . При некоторых значениях α_0 изменение $C(\theta)$

в интервале $0 < \theta \leq 1$ может достигать нескольких порядков. Для получения таких же результатов при традиционном рассмотрении необходимо предполагать, что величина $|u|/kT$ имеет очень большие (на наш взгляд, нереалистичные) значения $|u|/kT = 5 \div 6$ [9].

На рис. 4 представлены зависимости $\lg(C/C_0) = f(|u|/kT)$, из которых следует, что при росте θ в случае притяжения между адатомами и $\eta_1 < 1$ предэкспонента в (23) растет быстрее, чем убывает второй множитель. Это означает,

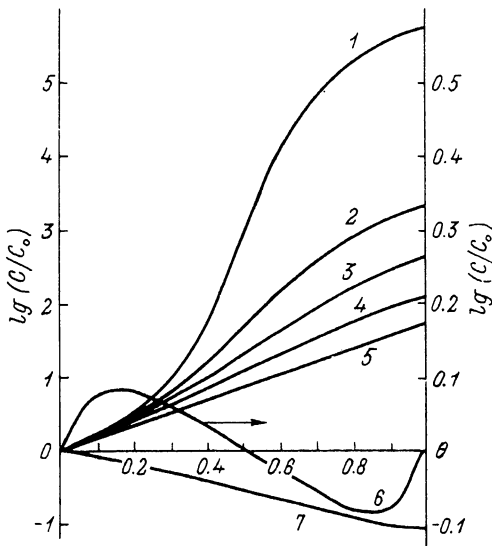


Рис. 2. Концентрационные зависимости предэкспоненты C , рассчитанные по уравнению (25) для случая притяжения между адатомами.

$u = -0.1$ эВ, $kT = 0.1$ эВ. η_1 и (α_0) : 1 — 0.1 (0.0368), 2 — 0.4 (0.147), 3 — 0.6 (0.221), 4 — 0.8 (0.294), 5 — 1.0 (0.368), 6 — 2.718 (1.0) (традиционное рассмотрение), 7 — 5.0 (1.839). Зависимости 6 соответствует правая ось ординат, остальным зависимостям — левая ось.

что, несмотря на действие сил притяжения между адатомами, увеличение θ при $\eta_1 < 1$ сопровождается ростом константы скорости десорбции и соответственно уменьшением термической стабильности адсорбированного слоя. Экспериментальные данные для адсорбционной системы Nd—W (100) [7,8] подтверждают этот вывод.

Результаты расчетов (рис. 2, 3) демонстрируют довольно большое разнообразие форм зависимостей $C(\theta)$. Это дает основание предполагать, что с помощью

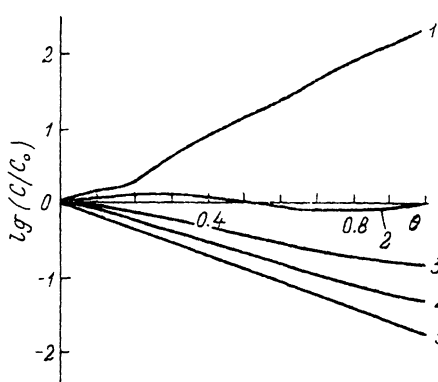


Рис. 3. Концентрационные зависимости предэкспоненты C , рассчитанные по уравнению (25) для случая отталкивания между адатомами.

$u = 0.1$ эВ, $kT = 0.1$ эВ. η_1 и (α_0) : 1—0.1 (0.272), 2—0.368 (1.0) (традиционное рассмотрение), 3—0.6 (1.631), 4—0.8 (2.175), 5—1 (2.718).

рассмотренного в настоящей работе подхода можно удовлетворительно объяснить экспериментальные результаты многочисленных работ, в которых

прослеживались зависимости $C(\theta)$ (см., например, обзор [15]). До настоящего времени большая часть этих результатов объяснения не получила. В качестве иллюстрации справедливости такого предположения на рис. 5 приведены результаты сопоставления проведенных нами расчетов с экспериментальными данными для адсорбционной системы Nd—W (100) [7,8]. Наилучшее согласие между экспериментом и теорией получено при $u = -0.28$ эВ и $\eta_1 = 0.6$. Так как в экспериментах с системой Nd—W (100) среднее значение kT было равно $kT = 0.17$ эВ, то для нее $|u|/kT \approx 1.7$, а $\alpha_0 = 0.11$. Малая величина энтропийного множителя α_0 может свидетельствовать об увеличении жесткости связей адатомов и атомов подложки, происходящем при образовании кластера. Это может проявиться и в других экспериментах с этой адсорбционной системой.

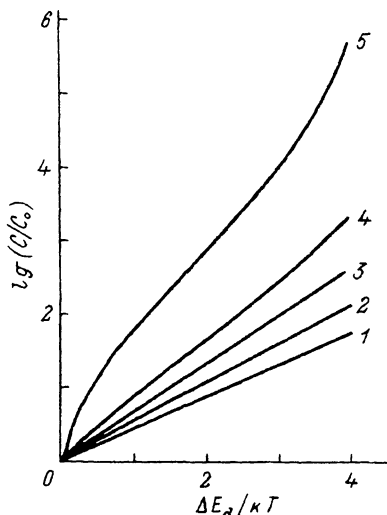


Рис. 4. Зависимости $\lg(C/C_0) = f(\Delta E_d)$ для случая притяжения между адатомами.

$u = -0.1$ эВ, $kT = 0.1$ эВ. η_1 и (α_0) : 1—1.0 (0.368), 2—0.8 (0.294), 3—0.6 (0.221), 4—0.4 (0.147), 5—0.1 (0.0368).

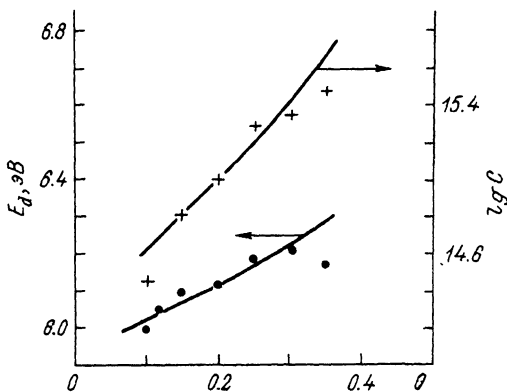


Рис. 5. Сравнение расчетных (сплошные линии) и экспериментальных (точки) зависимостей $E_d(\theta)$ и $C(\theta)$ для адсорбционной системы Nd—W (100).

Расчетные зависимости получены при $u = -0.28$ эВ, $kT = 0.17$ эВ, $\eta_1 = 0.6$ и $\alpha_0 = 0.11$.

В заключение следует отметить, что величина α_0 , как показано выше (уравнение (15)), имеет вполне определенный физический смысл. Поэтому экспериментальное определение этой величины может дать дополнительную информацию о процессах в адсорбированном слое и в подложке. Значимость такой информации усиливается тем обстоятельством, что она соответствует состояниям адсорбированных пленок при высоких температурах, при которых многие экспериментальные методы не могут быть использованы.

Список литературы

- [1] Peierls R. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1936. V. 32. N 3. P. 471—476.
- [2] Roberts J. K. // Proc. Roy. Soc. (L.). Ser. A. 1937. V. 161. N 904. P. 141—153.
- [3] Wang J.-S. // Proc. Roy. Soc. (L.). Ser. A. 1937. V. 161. N 904. P. 127—140.
- [4] Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960. 486 с.
- [5] Adams D. L. // Surf. Sci. 1974. V. 42. N 1. P. 12—36.
- [6] Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 319 с.
- [7] Логинов М. В., Митцев М. А. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 3. С. 164—168.
- [8] Логинов М. В., Митцев М. А. // Поверхность. 1987. № 5. С. 37—45.
- [9] Johansson P. K. // J. Chem. Phys. Lett. 1979, V. 65. N 2. P. 366—370.
- [10] Milchev A. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 4. P. 1994—1998.
- [11] Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 476 с.
- [12] Браун О. М., Волокитин А. И., Жданов В. П. // УФН. 1989. Т. 158. № 3. С. 421—450.
- [13] Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
- [14] Zhdanov V. P. // Surf. Sci. 1989. V. 209. N 3. P. 523—535.
- [15] Seebauer E. G., Kong A. C. F., Schmidt L. D. // Surf. Sci. 1988. V. 193. N 3. P. 417—436.

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

Поступило в Редакцию
12 июля 1991 г.