

01; 11

© 1991

ВЛИЯНИЕ УЧЕТА ВНУТРЕННИХ СТАТСУММ КЛАСТЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В АДсорБИРОВАННОМ СЛОЕ, НА СКОРОСТЬ ДЕСОРБЦИИ АТОМОВ

М.А. М и т ц е в, Н.Д. П о т е х и н а

Скорость десорбции из слоя взаимодействующих адсорбированных частиц описывается [1-4] с помощью теории решеточного газа [5-8], в которой при вычислении вероятности любой конфигурации адатомов учитывается взаимодействие между ближайшими соседями в адслое. При этом полностью пренебрегают изменением внутренней статсуммы адатомов при объединении их в кластер, вычисляя лишь конфигурационную статсумму слоя. Это приближение является слишком грубым, особенно в случае притяжения между адатомами. И действительно, большое число полученных в эксперименте зависимостей скоростей десорбции от покрытия не объясняется существующей теорией [9-11].

Мы покажем, что даже приближенный учет внутренних статсумм кластеров значительно расширяет возможности теории в описании экспериментов по десорбции. Используя приближения Бете-Пайерлса [5, 6], запишем большую статсумму Ξ адслоя, учитывая взаимодействие адатома лишь с ближайшими соседями и принимая приближение среднего поля для взаимодействия этих соседей с остальными адатомами. Заполнение Z соседних мест вокруг центрального с индексом 0 определяется набором чисел $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z$, принимающих значения 0 и 1. При этом, в отличие от работ [1-8], мы вводим добавочный множитель $F(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_z)$, отражающий изменение статсуммы адатомов при их объединении в кластер. Имеем

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

Здесь μ - химпотенциал адатома, u - взаимодействие ближайших соседей, $\bar{u}(\theta)$ - среднее поле от всех адатомов при заданной степени покрытия θ . Статсумму $F(\theta_0, \dots, \theta_z)$ запишем в предположении, что каждая вновь образованная связь изменяет статсумму изолированного адатома в α_0 раз,

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

Здесь $f_A = f_{1S} \exp(-E_{1S}/kT)$, E_{1S} - энергия основного состояния адатома, f_{1S} - его статсумма с отсчетом энергии от E_{1S} . Тогда выражение для Ξ с учетом (2) примет такой же вид, как в работах [1, 5, 6], но с заменой величин

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

на величины

$$\lambda_1 = f_A \cdot \lambda; \quad \eta_1 = \alpha_0 \eta; \quad \varepsilon_1 = \lambda_1 \exp(-\bar{u}/kT), \quad (4)$$

а именно,

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

Таким образом, при описании состояния адслоя по-прежнему будут выполняться все уравнения квазихимического приближения [1-8], но с параметрами (4) вместо (3). Однако, несмотря на формальное сходство, учет множителя $\alpha_0 \neq 1$ в (2), (5) приводит к качественно новым результатам. Отметим следующие.

1) Критическая температура T_K , ниже которой в адслое возможен фазовый переход 1-го рода, определяется теперь уравнением

$$kT_K = (-u) / \left[2 \ln \frac{z}{z-2} - \ln \alpha_0 \right], \quad (6)$$

которое отличается от известного ранее [5, 8] наличием слагаемого $(-\ln \alpha_0)$, что делает возможным фазовый переход типа конденсации не только в случае притяжения, но и в случае отталкивания ($u > 0$) между адчастицами, если $\alpha_0 > [z/(z-2)]^2$.

2) Качественно меняется характер зависимости скорости десорбции от θ . Используя теорию абсолютных скоростей реакций [12] и приближение для $F^*(\theta_0, \dots, \theta_z)$ в активированном состоянии, аналогичное (2), но с множителем α^* вместо α_0 и параметром u^* вместо u , имеем уравнения:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_d(\theta)\theta; \quad k_d(\theta) = \frac{kT}{h} \frac{f_{1S}^*}{f_{1S}} \left(\frac{1 + \eta_1^* \varepsilon_1}{1 + \eta_1 \varepsilon_1} \right)^z \exp\left(-\frac{l_a}{kT}\right), \quad (7)$$

$$\varepsilon = (2\theta - 1 + \eta_1) / [2\eta_1(1-\theta)]; \quad \eta_1 = [1 - 4(1-\eta_1)\theta(1-\theta)]^{1/2}, \quad (8)$$

где $\eta_1^* = \alpha^* \exp(-u^*/kT)$, $l_a = (E_{1S}^* - E_{1S})$ - энергия активации десорбции при $\theta \rightarrow 0$. Константу скорости десорбции $k_d(\theta)$

В (7) можно представить в форме закона Аррениуса:

$$k_d(\theta) = C(\theta) \exp[-E_d(\theta)/kT], \quad (9)$$

где

$$E_d(\theta) = - \frac{\partial}{\partial(1/kT)} \ln \left(\frac{d\theta}{\theta dt} \right) = \tau_a - \frac{z\mu}{2} \left[1 - \frac{1-2\theta}{\gamma_1} \right] \quad (10)$$

совпадает (в предположении $\mu^* = 0$) с выражением для дифференциальной теплоты десорбции $q_1(\theta)$ в работе [7];

$$C(\theta) = C_0 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 + \gamma_1 \varepsilon_1} \right)^z \exp \left(\frac{E_d(\theta) - \tau_a}{kT} \right), \quad (11)$$

$C_0 = (kT/h) (f_{1S}^{\neq} / f_{1S}) \approx \nu_L$ - частота колебаний адатома.
 На рис. 1 приведены вычисленные по формулам (8)-(11) зависимости $C(\theta)$ в случае притяжения ($\mu < 0$) для разных значений α_0 . Видно, что учет $\alpha_0 \neq 1$ кардинально меняет ход $C(\theta)$ в интервале $0 \leq \theta \leq 1$: вместо антисимметричной, слабо меняющейся функции при $\alpha_0 = 1$ (кривая 6) получаем монотонное изме-

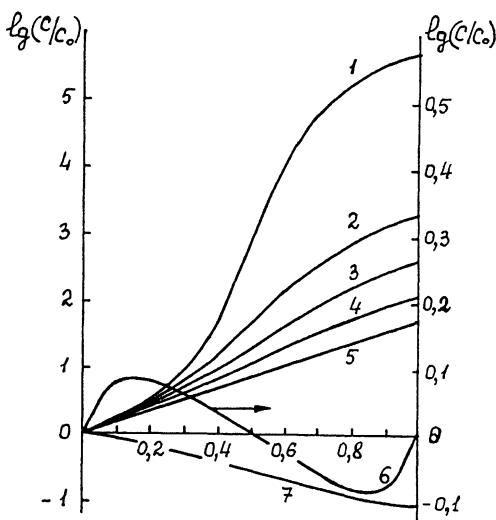


Рис. 1. Концентрационные зависимости предэкспоненты C , рассчитанные по уравнению (11) для случая притяжения между адатомами. $\mu = -0.1$ эВ; $kT = 0.1$ эВ. γ_1 и (α_0) : 1 - 0.1 (0.0368); 2 - 0.4 (0.147); 3 - 0.6 (0.221); 4 - 0.8 (0.294); 5 - 1.0 (0.368); 6 - 2.718 (1.0), 7 - 5.0 (1.839). Зависимости 6 соответствует правая ось ординат, остальным зависимостям - левая ось.

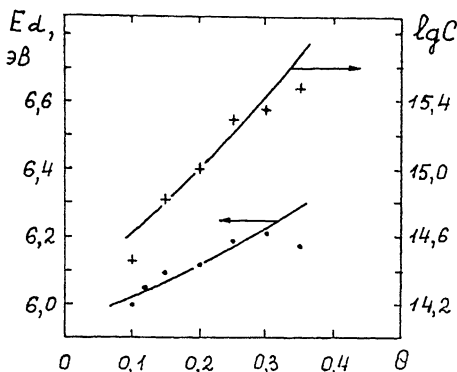


Рис. 2. Сравнение расчетных (сплошные линии) и экспериментальных (точки и крестики) зависимостей $E_d(\theta)$ и $C(\theta)$ для адсорбционной системы $Nd - W$ (100).

нение $C(\theta)$, достигающее нескольких порядков величины при малых α_0 . Таким образом, отход от приближения $\alpha_0=1$ [1-8] создает большое разнообразие зависимостей $C=f(\theta)$, что обеспечивает большую гибкость при описании экспериментальных результатов. На рис. 2 приведено сравнение результата расчетов по формулам (7)-(10) с экспериментальными данными для адсорбционной системы $Nd - W$ (100) [9, 10] при $T=1950$ К. Наилучшее согласие между ними получено при $\mu=-0.28$ эВ, $\alpha_0=0.11$ ($\eta_1=0.6$, $\mu=1.7$ кТ). Малая величина энтропийного множителя α_0 может свидетельствовать об увеличении жесткости связей адатомов и между атомами подложки при образовании кластера.

3) Учет $\alpha_0 \neq 1$ приводит к тому, что в случае притяжения между адатомами и $\eta_1 < 1$ предэкспонента в (9) растет быстрее, чем убывает второй множитель. Это означает, что несмотря на действие сил притяжения, увеличение θ сопровождается ростом константы скорости десорбции, уменьшением стабильности адсорбированного слоя. Данные для адсорбционной системы $Nd - W$ (100) [9, 10] подтверждают этот вывод.

Таким образом, учет внутренних статсумм кластеров в теории решеточного газа приводит к таким качественно новым результатам, как возможность фазового перехода типа конденсации при отталкивательном взаимодействии в адслое; изменение его критической температуры T^k ; качественное изменение концентрационных зависимостей $C(\theta)$ и $E_d(\theta)$; возможность уменьшения (роста) термической стабильности адслоя в случае притяжения (отталкивания) между его частицами. Возможности теоретического анализа эксперимента существенно расширяются.

- [1] A d a m s D.L. // Surf. Sci. 1974. V. 42. N 1. P. 12-16.
- [2] Ж д а н о в В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука. 1988. 319 с.
- [3] Т о в б и н Ю.К. // ЖТХ. 1986. Т. 61. № 12. С. 3380-3383.
- [4] J o h a n s s o n P.K. // J. Chem. Phys. Lett. 1979. V. 65. N 2. P. 366-370.
- [5] P e i e r l s R. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1936. V. 32. N 3. P. 471-476.
- [6] R o b e r t s J.K. // Proc. Roy. Soc. (L.). Ser. A. 1937. V. 161. N 904. P. 141-153.
- [7] W a n g Y.-S. // ibidem, P. 127-140.
- [8] Х и л л Т. Статистическая механика. М.: ИЛ. 1960. 486 с.
- [9] Л о г и н о в М.В., М и т ц е в М.А. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 3. С. 164.
- [10] Л о г и н о в М.В., М и т ц е в М.А. // Поверхность. 1987. Т. 15. С. 37-45.
- [11] S e e b a u e r E.G., K o n g A.C.F., S c h m i d t L.D. // Surf. Sci. 1988. V. 193. N 3. P. 417-436.
- [12] Г л е с с т о н С., Л е й д л е р К., Э й р и н г Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ. 1948. 583 с.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
24 октября 1991 г.