

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ W(110) ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ~ 5 К

В.Д.Осовский¹⁾, Ю.Г.Птушинский, В.Г.Сукретный, Б.А.Чуйков

Институт физики НАН Украины
252650 Киев, Украина

Поступила в редакцию 23 апреля 1998 г.

В сверхвысоковакуумной установке типа "черной камеры" наблюдалась изотермическая десорбция молекул водорода с поверхности W(110) при $T_s \sim 5$ К при быстром перекрытии молекулярного пучка. Зарегистрирована десорбция из трех различных состояний, которые идентифицируются соответственно как состояние типа полислоистой конденсации и состояния физической адсорбции в виде двумерного газа и двумерного конденсата. Распределение физадсорбированных молекул между этими состояниями зависит от интенсивности потока молекул на поверхность, следствием чего является, на первый взгляд, аномальное уменьшение количества изотермически десорбированных молекул при увеличении потока.

PACS: 68.45.Da

Изучая низкотемпературную адсорбцию молекул водорода методами молекулярного пучка и термодесорбционной спектроскопии [1–6], наряду с получением данных о спектре слабосвязанных адсорбционных состояний, мы также наблюдали изотермическую десорбцию молекул водорода при температуре подложки $T_s \sim 5$ К [1, 3]. Изотермическая десорбция проявлялась в том, что при быстром (за время ≤ 50 мс) перекрытии молекулярного пучка ионный ток масс-спектрометрического детектора десорбированных молекул падал не мгновенно, а в течение времени, намного превышающего постоянную времени регистрирующей аппаратуры. Настоящая работа посвящена более детальному исследованию изотермической десорбции молекул водорода с поверхности W(110) при $T_s \sim 5$ К в расчете на то, что это исследование прольет дополнительный свет на особенности низкотемпературной адсорбции изотопов водорода.

Исследование взаимодействия водорода с поверхностью твердых тел представляет значительный интерес в связи с его участием в важных каталитических реакциях, например, синтезе аммиака, а также как перспективного экологически чистого топлива. Изучение адсорбции водорода при очень низких температурах позволяет наблюдать слабосвязанные молекулярные адсорбционные состояния, которые могут служить в качестве предсостояний при диссоциативной адсорбции. Кроме того, при низких температурах можно ожидать проявления различия квантовых свойств изотопов водорода. Насколько нам известно, изотермическая десорбция водорода при $T_s \sim 5$ К ранее не исследовалась.

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке типа "черной камеры", в которой реализованы формирование молекулярного пучка из эффузионного источника и режим однократного пролета десорбируемых молекул [4, 7]. В рабочем режиме при залитом в манипулятор образца жидком гелии и включенном молекулярном пучке давление остаточных газов в установке составляло $\sim 10^{-12}$ торр и

¹⁾ e-mail: osov@marion.iop.kiev.ua

поток молекул на поверхность из молекулярного пучка в 10^4 раз превышал фоновый поток. Процедура измерения изотермической десорбции состоит в следующем. На чистой охлажденной до $T_s \sim 5$ К поверхности W(110) из молекулярного пучка адсорбировался водород до насыщения, о чем свидетельствовала стабилизация величины ионного тока детектора десорбированных молекул. При достижении насыщения в адсорбированной пленке устанавливалось динамическое равновесие между потоками адсорбирующихся и десорбирующихся молекул. После достижения равновесия молекулярный пучок быстро перекрывался и измерялась зависимость $I(t)$ ионного тока детектора от времени. Определив коэффициент пропорциональности α между током детектора и скоростью десорбции, мы получали зависимость скорости десорбции от времени и количество десорбированных молекул в промежутке времени $t_1 - t_2$:

$$n(t) = \alpha \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt. \quad (1)$$

Величина α определялась из калибровочного эксперимента, в котором регистрировалась десорбция (в виде молекул) насыщенного атомарного адсорбированного слоя водорода, содержащего, согласно [8], $\sim 1.4 \cdot 10^{15}$ ат/см² или $\sim 0.7 \cdot 10^{15}$ мол/см². На степень корректности такой калибровки в принципе могут повлиять различие пространственных распределений частиц, десорбирующихся из молекулярного и атомарного адсорбированных слоев, а также различие температур подложки, при которых десорбируются эти адсорбированные слои. Контрольные эксперименты показали, что указанные факторы не влияют существенно на результаты измерений.

На рис.1 представлена зависимость скорости десорбции от времени после перекрытия молекулярного пучка интенсивностью $\sim 1 \cdot 10^{13}$ мол/см²·с. В соответствие с темпом снижения скорости десорбции процесс можно условно разделить на быструю стадию, завершающуюся за несколько секунд, и медленную стадию, продолжающуюся сотни секунд. В быстрой стадии десорбируется очень мало молекул по сравнению с медленной ($< 1\%$ общего количества десорбированных молекул). Мы полагаем, что быстрая стадия представляет собой десорбцию незначительного (динамически равновесного при включенном потоке) количества молекул водорода, вероятно, находящихся в состоянии типа полислоистой конденсации. Мы не имеем в виду, что на поверхности образовалась сплошная полислоистая пленка конденсированного водорода, а речь идет о молекулах с теплотой десорбции, близкой к теплоте сублимации водорода.

На врезке рис.1 показан спектр термодесорбции, измеренный через некоторое время после начала медленной стадии десорбции. Скорость повышения температуры образца в интервале 50 – 100 с составляет 0.7 К/с, в интервале 125 – 250 с ~ 7 К/с. В первом интервале происходит термодесорбция молекулярно адсорбированного водорода, во втором интервале – атомарно адсорбированного [8]. По нашей оценке, температуры первого и второго пиков десорбции молекулярно адсорбированного водорода близки к 6 и 10 К, соответственно. В случае дейтерия аналогичные пики наблюдались при 8 и 15 К [5]. Отметим, что заметная изотермическая десорбция дейтерия при $T_s \sim 5$ К, в отличие от водорода, не наблюдается. Причину различия термодесорбционных характеристик водорода и дейтерия мы видим в том, что в физадсорбционной потенциальной яме уровни нулевых колебаний молекул водорода и дейтерия различны [5]. Аналогичная трактовка различия адсорбционных свойств

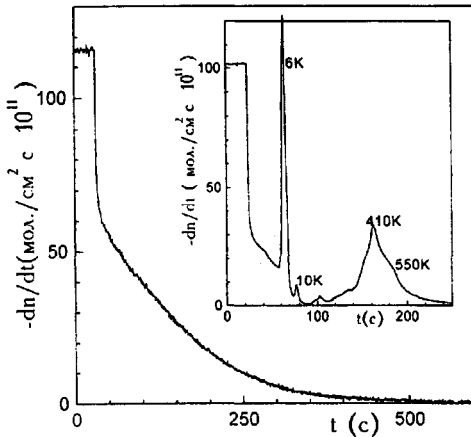


Рис.1. Изотермическая десорбция молекул H_2 из адсорбированного слоя, сформированного при интенсивности потока $\sim 10^{13}$ моль/см 2 .с. На врезке – спектр термодесорбции

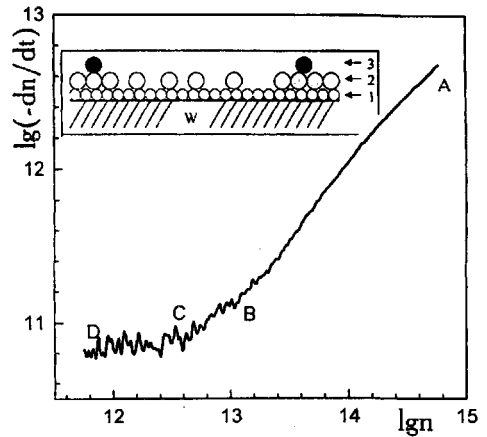


Рис.2. Зависимость скорости десорбции молекул H_2 от поверхности концентрации в логарифмическом масштабе. На врезке – гипотетическая модель адсорбированной пленки водорода: 1 – атом водорода, 2 – молекула H_2 в состоянии физадсорбции, 3 – молекула H_2 в состоянии полислойной конденсации

водорода и дейтерия на поверхности Ru(001) дана в [9]. Как видно из термодесорбционного спектра на рис.1, основная часть молекул водорода десорбируется из состояния 6 К. В состоянии 10 К содержится менее 3% общего количества десорбированных молекул.

Для описания термодесорбции обычно используют уравнение Поляни – Вигнера:

$$-dn/dt = \nu n^a \exp(-E_d/kT_s), \quad (2)$$

где ν – предэкспоненциальный множитель, n – поверхностная концентрация, a – порядок реакции десорбции, E_d – энергия активации десорбции, k – постоянная Больцмана. Представим уравнение (2) в логарифмическом виде:

$$\lg(-dn/dt) = \lg \nu + a \lg n - 0.43 E_d/kT_s. \quad (3)$$

Зависимость $\lg(-dn/dt)$ от $\lg n$ (рис.2) можно аппроксимировать двумя линейными отрезками AB и CD с существенно различными наклонами и соответственно различными порядками реакции десорбции: для AB величина a близка к 1, а для CD – близка к 0. Эти результаты свидетельствуют о том, что изотермическая десорбция молекул водорода осуществляется из двух различных состояний. Мы считаем, что участок AB представляет изотермическую десорбцию из состояния двумерного (2D) газа, а участок CD – десорбцию с участием островков 2D конденсированной фазы. В условиях, когда вследствие истощения 2D газовой фазы скорость десорбции становится очень малой, начинает играть существенную роль механизм подпитки газовой фазы за счет 2D испарения островков 2D конденсата, стабилизирующий на какое-то время поверхностную концентрацию в газовой фазе. Эта стабилизация приближает порядок десорбции к нулевому. По-видимому, молекулы H_2 в обоих состояниях локализованы в одном и том же первом физадсорбированном монослое, так как их общее

количество ($\sim 1 \cdot 10^{15}$ мол/см²) меньше монослойного. На врезке рис.2 показана гипотетическая модель такой адсорбированной пленки водорода. Первый от поверхности металла монослой – это хемосорбированный атомарный, второй – физадсорбированный молекулярный. В третьем слое содержится очень малое количество молекул H₂ в состоянии полислойной конденсации. Представления о двухфазном строении физадсорбированного слоя H₂ (2D газ + конденсат) привлекались также в [9] при исследовании системы H₂/Ru(001).

Обсудим теперь вопрос о соответствии между характером наблюдаемой изотермической десорбции и спектром термодесорбции. Состояние типа полислойной конденсации не проявляется в спектре термодесорбции, поскольку молекулы H₂ очень быстро десорбируются из этого состояния после перекрытия молекулярного пучка, и к моменту начала измерения спектра термодесорбции это состояние уже опустошено. Пик 6 К представляет десорбцию молекул из состояния 2D газа и соответствует участку *AB* кривой на рис.2. Грубая оценка времени жизни молекулы водорода в этом адсорбционном состоянии при $T_s \sim 5$ К в предположении, что при $T_s \sim 6$ К время жизни равно 1 с, дала величину ~ 200 с, что не противоречит экспериментальным данным, приведенным на рис.1.

На первый взгляд, кажется заманчивым поставить второй пик (10 К) в спектре термодесорбции в соответствие с участком *CD* кривой на рис.2, представляющим десорбцию с участием островков 2D конденсированной фазы. Однако температура этого пика и соответствующая энергия связи молекулы в этом состоянии слишком высоки, чтобы десорбция при $T_s \sim 5$ К могла быть зарегистрирована. Каково же происхождение пика молекулярной десорбции при $T_s \sim 10$ К? Мы полагаем, что этот пик соответствует десорбции молекул H₂ из середины островков 2D конденсата, где энергия связи должна быть существенно больше, чем в 2D газовой фазе и на краю островка. Вследствие динамического характера эксперимента, при измерении спектра термодесорбции (температура образца непрерывно повышается со скоростью 0.7 К/с) наступает момент, когда скорость десорбции с участков с большей энергией связи становится больше, чем с участков с меньшей энергией (из-за более крутой зависимости от T_s). Другими словами, при сравнительно быстром подъеме температуры островки не успевают 2D испариться и молекулы десорбируются в вакуум из их центральной части.

Таким образом, для интерпретации результатов наблюдения изотермической десорбции молекул H₂ при $T_s \sim 5$ К мы привлекли представление о существовании островков 2D конденсированной фазы. Поэтому нам казалось целесообразным провести эксперименты с адсорбированной пленкой H₂, сформированной при существенно большем потоке молекул на поверхность. Разумно ожидать, что при увеличении потока вероятность образования островков 2D конденсата возрастет и соответственно увеличится доля поверхности, покрытой этой фазой. Известно, что критический размер зародышей конденсированной фазы уменьшается при увеличении пересыщения, то есть при возрастании потока молекул на поверхность. При этом становится более вероятным осуществление фазового перехода газ – конденсат за время эксперимента.

Перейдем к рассмотрению результатов, полученных при увеличении потока молекул H₂ приблизительно до $2 \cdot 10^{14}$ мол/см²·с. На рис.3 показана кривая изотермической десорбции молекул H₂ после выключения молекулярного пучка. Сравнивая

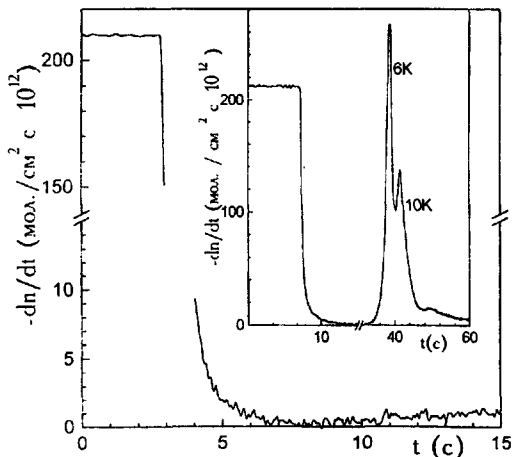


Рис.3. Изотермическая адсорбция молекул H_2 из адсорбированного слоя, сформированного при интенсивности потока $\sim 2 \cdot 10^{14}$ мол./см 2 ·с. На врезке – спектр термодесорции

рис.1 и рис.3, мы видим, что в последнем случае практически отсутствует медленная фаза изотермической десорбции и общее количество десорбированных молекул (пропорциональное площади под кривой десорбции) меньше более чем в 50 раз. На врезке рис.3 показана низкотемпературная часть спектра термодесорции, измеренного по истечении 20 с после перекрытия молекулярного пучка. В спектре присутствуют те же состояния 6 К и 10 К, что и в случае потока малой интенсивности, однако, в отличие от последнего случая, количества молекул, десорбированных из состояний 6 К и 10 К, сравнимы. Таким образом, главным отличием результатов эксперимента при большом потоке являются очень малое количество изотермически десорбированных молекул и большое количество молекул в состоянии 10 К. По нашей оценке, общее количество молекул, десорбированных из состояний 6 К и 10 К при повышении температуры образца, соответствует полному монослою.

Мы полагаем, что отсутствие значительной изотермической десорбции при $T_s \sim \sim 5$ К в случае большого потока связано с тем, что подавляющее количество молекул H_2 адсорбировано в составе 2D конденсированной фазы, тогда как при малом потоке в островках конденсированной фазы содержится очень малая часть адсорбированных молекул. Существенное увеличение пика 10 К в спектре термодесорции также свидетельствует в пользу более интенсивного образования 2D конденсированной фазы при увеличении потока молекул.

Наконец, остановимся еще на одном наблюдении. В эксперименте с большим потоком мы заметили, что после быстрого снижения скорости десорбции практически к нулю при перекрытии молекулярного пучка наблюдалось медленное возрастание скорости десорбции (рис.3). Мы убедились в том, что давление в камере при этом оставалось стабильным и это возрастание тока детектора не вызвано увеличением фона, а действительно отражает увеличение скорости десорбции молекул водорода. Мы думаем, что причиной увеличения скорости изотермической десорбции является изъязвление 2D конденсированной фазы, сопровождающейся удлинением "береговой линии" и способствующее переходу все большего количества молекул в 2D газовую фазу, из которой, как видно из рис.1, происходит заметная изотермическая десорбция.

В заключение подытожим основные результаты. Наблюдалась изотермическая десорбция физадсорбированных молекул водорода с поверхности W(110) при $T_s \sim 5$ К. Результаты свидетельствуют о двухфазном строении физадсорбированного монослоя H_2 . Мы предположили, что этими фазами являются состояния 2D газа и 2D конденсата. Относительное содержание молекул H_2 в этих фазах зависит от потока молекул на поверхность. При малом потоке ($\sim 10^{13}$ мол/см²·с) подавляющая часть молекул находится в термически менее устойчивом состоянии 2D газа, при больших потоках ($\sim 2 \cdot 10^{14}$ мол/см²·с) – в состоянии 2D конденсата. По этой причине в последнем случае за время эксперимента при $T_s \sim 5$ К изотермически десорбируется в ~ 50 раз меньше молекул H_2 , чем в первом случае. В отличие от водорода, изотермическая десорбция молекул дейтерия при $T_s \sim 5$ К не наблюдалась, что объясняется более глубоким залеганием уровня нулевых колебаний последних в физадсорбционной потенциальной яме.

Авторы выражают искреннюю благодарность Министерству Украины и INTAS за финансовую поддержку работы. Авторы благодарны А.Г.Наумовцу за полезные обсуждения.

-
1. В.В.Двауреченских, В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский и др., Письма в ЖЭТФ **54**, 41 (1991) (JETP Lett. **54**, 40 (1991)).
 2. В.В.Двауреченских, В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский и др., УФЖ **37** 716 (1992).
 3. В.А.Chuikov, V.V.Dvurechenskikh, V.D.Osovskii et al., Surface Sci. **285**, 75 (1993).
 4. В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский, В.Г.Сукретный, Б.А.Чуйков, ФНТ **19**, 570 (1993) (Low Temp. Phys. **19**, 406 (1993)).
 5. В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский, В.Г.Сукретный, Б.А.Чуйков, Письма в ЖЭТФ **60**, 569 (1994) (JETP Lett. **60**, 586 (1994)).
 6. В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский, В.Г.Сукретный, Б.А.Чуйков, ФНТ **23**, 773 (1997) (Low Temp. Phys. **23**, 587 (1997)).
 7. В.А.Chuikov, V.D.Osovskii, Yu.G.Ptushinskii, and V.G.Sukretnyi, Surface Sci. **213**, 359 (1989).
 8. P.W.Tamm and L.D.Schmidt, J. Chem. Phys. **54**, 4775 (1971).
 9. W.Frieb, H.Schlichting, and D.Menzel, Phys. Rev. Lett. **74**, 1147 (1995).