

АДСОРБЦИЯ H_2 И D_2 НА ПОВЕРХНОСТИ $W(110)$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

*В.В.Дзуреченских, В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский,
В.Г.Сукретный, Б.А.Чуйков*

*Институт физики АН УССР
252650, Киев*

Поступила в редакцию 13 мая 1991 г.

Обнаружены слабосвязанные состояния молекулярной адсорбции водорода с температурами десорбции $\sim 5, 8$ и 60 К. Показано, что при $T \sim 5$ К, наряду с молекулярными, заполняются также атомарные состояния адсорбции. Показано, что формирование молекулярного состояния 8 К приводит к уширению углового распределения рассеянных молекул.

Исследование адсорбции водорода на поверхности переходных металлов представляет большой интерес как в прикладном, так и в фундаментальном аспектах. Гетерогенный катализ с участием водорода, запасение водорода в металлах, как перспективного экологически чистого топлива, водородное охрупчивание металлов и т. п. в качестве одной из основных стадий процесса включают хемосорбцию водорода. Очень малый размер и масса атома (и молекулы) водорода определяют "чувствительность" этого адсорбата к особенностям атомной и электронной структуры поверхности, недоступным более крупным адатомам. Малая масса водорода позволяет рассчитывать на проявление квантовых эффектов в кинетике фазовых переходов в адслое при низких температурах.

Адсорбция водорода на поверхности переходных металлов довольно обстоятельно изучена ¹, однако это нельзя отнести к адсорбции при очень низких температурах подложки ($T \lesssim 20$ К). Опубликовано лишь несколько работ, в которых изучалось поведение адслоев водорода и дейтерия при T , близких к температуре жидкого гелия ²⁻⁶. В основном в этих работах изучались фазовые переходы и подвижность адатомов, однако они не содержат прямых данных о заселенности слабосвязанных состояний адсорбции, что необходимо для достоверной интерпретации низкотемпературных экспериментов с адслоями.

Целью настоящей работы было исследование слабосвязанных состояний адсорбции водорода и дейтерия и кинетики их заполнения на поверхности $W(110)$. Использовались техника молекулярных пучков и термодесорбционная спектроскопия с прямопролетной регистрацией десорбированных частиц ⁷. Ось молекулярного пучка параллельна нормали к поверхности образца. Детектирование рассеянных (и десорбированных) молекул проводилось в телесном угле $0,2\pi$ стерадиан. Ось конуса детектирования ориентирована под 45° к нормали.

На рис. 1 показан спектр термодесорбции водорода, полученный после адсорбции при $T \sim 5$ К до насыщения. В спектре видны четыре адсорбционных состояния с пиками термодесорбции при $8, 60, 410$ и 550 К. Последние два состояния наблюдались и ранее ⁸, состояния же при 8 и 60 К обнаружены впервые. На рис. 1 видны также признаки еще более низкотемпературного состояния ~ 5 К в виде спадания ионного тока детектора при перекрытии

молекулярного пучка за время, существенно превышающее временное разрешение аппаратуры.

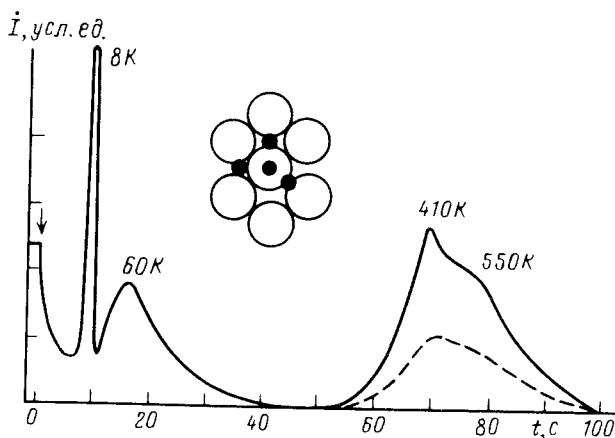


Рис. 1. Спектр термодесорбции водорода. Стрелкой указан момент перекрытия молекулярного пучка и начала разогрева образца. На врезке светлые кружки - атомы W, темные кружки - молекулы H_2

Природа наблюдаемых адсорбционных состояний была выяснена методом изотопного обмена: на образец направляли молекулярный пучок $H_2 + D_2$ и следили за термодесорбцией молекул HD. Спектр термодесорбции HD показан на рис. 1 пунктирной кривой. Видно, что отсутствуют низкотемпературные пики HD, что свидетельствует о молекулярной форме адсорбции в этих состояниях. Изотопный обмен в состояниях при 410 и 550 К свидетельствует о диссоциативной форме адсорбции (в согласии с ⁸).

На рис. 2 кривыми 1 - 4 показана кинетика заполнения различных состояний адсорбции водорода на поверхности W(110) при ~ 5 К. Состояния атомарной адсорбции при 550 и 410 К заполняются последовательно; молекулярное состояние при 60 К начинает заполняться одновременно с состоянием при 550 К и насыщается вместе с состоянием при 410 К; молекулярное состояние 8 К начинает заполняться после значительного заполнения остальных состояний.

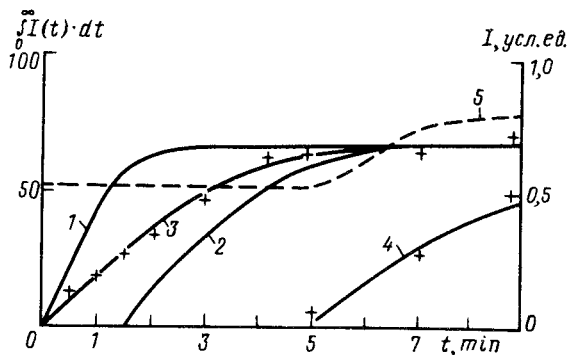


Рис. 2. Кинетика заполнения состояний адсорбции водорода: 1 - 550 К, 2 - 410 К, 3 - 60 К, 4 - 8 К, 5 - ионный ток детектора рассеянных молекул

Согласно ⁹ диссоциативной адсорбции водорода при $T \lesssim 60$ К на W(110) не происходит, и это заставляет предположить, что пики 410 и 550 К на рис. 1 появились в результате конверсии молекулярного водорода при повышении T . Однако результаты следующего эксперимента показывают, что это не так. Молекулярные состояния адсорбции формировались на поверхности W(110) с предварительно заполненными атомарными состояниями (при $T \sim 100$

К). На рис. 2 крестиками показан рост молекулярных состояний при $T \sim 5$ К на такой поверхности. Видно, что содержание водорода в молекулярных состояниях не зависит от наличия или отсутствия (как в первом эксперименте) атомарных состояний. Такое совпадение было бы невозможно, если бы часть молекулярной фазы тратилась на образование атомарной.

Таким образом, при $T \sim 5$ К на поверхности W(110) параллельно формируются атомарное и молекулярное состояния, т. е. для части молекул H_2 активационный барьер для перехода в диссоциативное состояние очень мал, для другой части он значителен. Попадание молекул в различную ситуацию можно объяснить значительным разнообразием вероятных мест адсорбции на поверхности W(110) (показаны на врезке рис. 1). Причиной малости активационного барьера для перехода H_2 в состояние диссоциативной хемосорбции может служить подавление паулиевского отталкивания за счет перераспределения электронов между s и d состояниями металла¹⁰.

На рис.2 кривой 5 показана также зависимость ионного тока детектора рассеянных молекул от времени экспозиции образца при ~ 5 К в потоке водорода. Видно, что при заполнении молекулярного состояния 8 К, ионный ток детектора заметно возрастает. Причиной этого возрастания может служить изменение углового распределения рассеянных молекул от близкого к зеркальному к косинусоидальному. Известно, что молекулы водорода рассеиваются на атомно гладких поверхностях металла почти зеркально¹, образование же "подушки" из слоя физически адсорбированных молекул вполне может привести к нарушению зеркальности. Нельзя, правда, исключить и влияния дифракционных эффектов, поскольку слой водорода, адсорбированный при столь низкой температуре обладает некоторой упорядоченной структурой².

Результаты для адсорбции D_2 практически не отличаются от таковых для H_2 .

В заключение отметим основные результаты: 1) обнаружены слабосвязанные состояния адсорбции молекулярного водорода с температурами десорбции ~ 5 , 8 и 60 К; 2) показано, что при $T \sim 5$ К водород адсорбируется как в молекулярной, так и в атомарной форме; 3) обнаружено расширение углового распределения рассеянных молекул водорода при заполнении молекулярного состояния адсорбции, характеризуемого температурой десорбции 8 К.

Литература

1. Christmann K. Surface Sci. Rep., 1988, 9, 1.
2. Гончар В.В., Каган Ю.М., Канаш О.В. и др. ЖЭТФ, 1983, 84, 249.
3. Гончар В.В., Канаш О.В., Федорус А.Г. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 162.
4. Луцишин П.П., Панченко О.А., Сологуб С.В. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 31.
5. Гончар В.В., Канаш О.В., Котлярова И.А. и др. ЖЭТФ, 1989, 95, 1773.
6. Ватаманюк В.И., Кундзич А.Г., Луцишин П.П. и др. Поверхность, 1990, в. 11, 46.
7. Chuikov B.A., Osovskii V.D., Ptushinskii Yu.G., Sukretnyi V.G., Surface Sci., 1989, 213, 359.
8. Tamm P.W., Schmidt L.D. J. Chem. Phys., 1971, 54, 4775.
9. Polizotti R.S., Ehrlich G. J. Chem. Phys., 1979, 71, 259.
10. Harris J., Andersson S. Phys. Rev. Lett., 1985, 55, 1583.