

О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ, ДЕСОРБИРУЮЩИХСЯ С ПОВЕРХНОСТИ

С.Ю.Крылов, Л.А.Максимов*, А.В.Просьянов, В.Д.Борман

Московский инженерно-физический институт
115409 Москва, Россия

*Российский исследовательский центр "Курчатовский институт"
123482 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 декабря 1993 г.

Показано, что даже слабое взаимодействие молекул с фононами во время их движения в области действия поверхностных сил может оказывать существенное влияние на распределение десорбирующихся молекул. В рамках кинетической теории, учитывающей релаксацию ансамбля десорбирующихся частиц на фононах, удается впервые непротиворечивым образом объяснить экспериментальные данные по ассоциативной десорбции водорода с поверхности металла.

Исследование динамики адсорбции и десорбции хемосорбирующихся частиц вызывает в последнее время повышенный интерес [1–3]. Еще в работе [4] было установлено (см. рисунок *a*), что средняя энергия (ϵ) молекул D_2 , десорбирующихся с поверхности Ni (111), при малых углах вылета (ϑ) больше соответствующей равновесной величины (удвоенной температуры поверхности, $2T$). При больших углах ϑ наблюдается уменьшение энергии, и величина ϵ становится меньше $2T$ ("охлаждение" десорбирующихся молекул). В появившейся недавно работе [5] качественно такие же результаты были получены для десорбции водорода с другой грани Ni (100). Такая зависимость энергии десорбирующихся молекул от угла вылета противоречит установившимся на сегодня представлениям [3, 6–9] об активационном характере диссоциативной хемосорбции. Действительно, существование активационного барьера должно, как нетрудно убедиться, приводить [6, 7] к наличию избыточной энергии у молекул, десорбирующихся в направлении, близком к нормальному ("нагрев" молекул $\epsilon > 2T$), и монотонному увеличению ϵ с увеличением угла вылета (пунктирная линия на рисунке *a*).

Как показано в настоящей работе, наблюдаемое в [4, 5] распределение десорбирующихся молекул можно объяснить сосуществованием и конкуренцией двух физических факторов: вышеупомянутого активационного барьера (предопределяющего нагрев молекул, десорбирующихся при малых ϑ) и, как новый момент, релаксации молекул на фононах за время их пролета области взаимодействия с поверхностью. На первый взгляд, можно было бы ожидать, что роль такой релаксации пренебрежима, поскольку взаимодействие молекул водорода с фононами, как известно [10], весьма слабо. Это утверждение верно, однако, лишь в среднем. Для молекул, движущихся под достаточно малыми углами к поверхности и проводящими большое время в области взаимодействия, релаксация на фононах может быть сколь угодно сильной. Неожиданный результат приведенного ниже анализа в рамках кинетической теории заключается в том, что влияние взаимодействия с фононами на величину энергии ϵ десорбирующихся молекул оказывается эффективно сильным

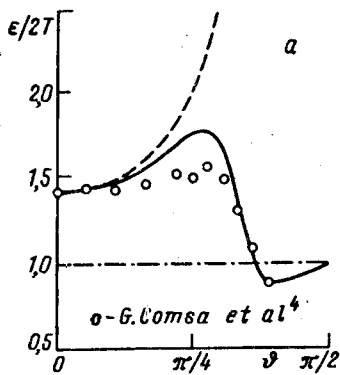


Рис.а

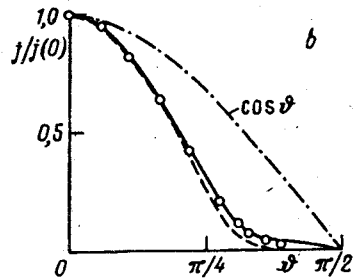


Рис.б

уже при промежуточных углах вылета ϑ . Тогда наблюдаемое в эксперименте падение ϵ при промежуточных ϑ становится сразу понятным, поскольку релаксация подразумевает стремление ϵ к ее равновесному значению $2T$, и энергия "перегретых" молекул действительно должна уменьшаться. Наблюдаемый при больших углах эффект охлаждения молекул ($\epsilon < 2T$), как показано ниже, оказывается также естественным и имеет ту же микроскопическую природу [11], что и известный эффект охлаждения при десорбции физически адсорбированных частиц [12].

Независимо от характера хемосорбции (диссоциативной и активированной, как в рассматриваемом случае, так и в любом другом) для определения функции распределения десорбирующихся молекул необходимо учесть, что после выхода из хемосорбированного состояния частицы продолжают взаимодействовать с решеткой твердого тела до их вылета из области действия поверхностных сил и, следовательно, релаксируют на фононах. Для описания состояния ансамбля частиц, релаксирующих на фононах, воспользуемся квазиклассической кинетической теорией, развитой нами ранее [11, 13] для случая физической адсорбции частиц на поверхности. При этом будем учитывать, что десорбция молекул с поверхности происходит в экспериментальных условиях в вакуум и нам достаточно следить лишь за функцией распределения ρ^+ молекул, летящих от поверхности. Кинетическое уравнение для функции ρ^+ , усредненной, как и в работах [11, 13], по нормальной к поверхности координате z в области взаимодействия, имеет вид

$$\frac{d\rho^+}{dt} = \frac{\rho_0^+ - \rho^+}{\tau} - \theta(E_z + E_a) \frac{\rho^+}{t_{fl}} + \theta(E_z - E_a) \frac{\chi}{t_{fl}}. \quad (1)$$

Здесь E_z - полная энергия (кинетическая плюс потенциальная) нормального к поверхности движения молекул, E_a - величина активационного барьера хемосорбции, E_d - энергия активации десорбции из физсорбционного состояния, τ - среднее время релаксации ансамбля частиц на фононах, t_{fl} - время пролета молекулами области взаимодействия с поверхностью, $\theta(x) = 0$ при $x < 0$, $\theta(x) = 1$ при $x \geq 0$, ρ_0^+ - (локально) равновесная функция распределения, пропорциональная плотности частиц, движущихся от поверхности. "Интеграл столкновений" молекул с фононами в уравнении (1) записан в простейшем

приближении времени релаксации, оказавшимся, как было показано нами ранее [11, 13], вполне работоспособным для описания динамики физической адсорбции и десорбции. Возможными тонкими эффектами, связанными с колебательными [2] и вращательными [14, 15] степенями свободы молекул, а также с неоднородностью взаимодействия с поверхностью в тангенциальном направлении, здесь и ниже мы для простоты пренебрегаем, так что функция распределения ρ^+ в (1) зависит только от E_z . Существенно новым моментом, отличающим уравнение (1) от уравнений, обоснованных ранее в работах [11, 13], является учет "источника" молекул, образующихся вследствие ассоциации хемосорбированных на поверхности атомов (третий член в правой части (1)). Функцию распределения χ таких молекул ниже для простоты (как это фактически всегда делалось и ранее [6-8]) будем предполагать равновесной (χ_0).

Решив уравнение (1) в стационарных условиях, для функции распределения десорбирующихся молекул вне области действия поверхностных сил $f^+ = \theta(E_z)\rho^+$ получим:

$$f^+(v, \vartheta) = A_1(v, \vartheta) + A_2(v, \vartheta), \quad (2)$$

$$A_1(v, \vartheta) = [1 - \alpha(v, \vartheta)]\theta(v_z - v_a)\chi_0(v), \quad (3)$$

$$A_2(v, \vartheta) = \alpha(v, \vartheta)\chi_0(v) \times$$

$$\times \left(\int_0^\infty \alpha(v_z) \exp(-mv_z^2/2T) v_z dv_z \right)^{-1} \left[\int_{v_a}^\infty \alpha(v_z) \exp(-mv_z^2/2T) v_z dv_z \right]. \quad (4)$$

Здесь $v_a = (2E_a/m)^{1/2}$. Величина $\alpha(v, \vartheta)$ в (2)-(4), имеющая смысл вероятности релаксации частиц на фонах [11], определяется выражением

$$\alpha(v, \vartheta) = \frac{1}{1 + (\tau/t_{f1})} = \frac{1}{1 + \beta(v/\bar{v}) \cos \vartheta}. \quad (5)$$

При записи второго равенства в (5) мы приняли для простоты, что $\tau = \text{const}$, $t_{f1} = L/v_z$, $v_z = v \cos \vartheta$ - нормальная компонента скорости частиц, ϑ - угол вылета, L - размер области взаимодействия с фонами, $\bar{v} = (2T/m)^{1/2}$. Величина релаксационного параметра β определяется отношением характерных времен релаксации и пролета области взаимодействия, $\beta = \tau\bar{v}/L$. Функция χ_0 определяется выражением

$$\chi_0 = (m^2 j_s / 2\pi T^2) \exp[-(mv^2/2T) + (E_a/T)],$$

где j_s - число частиц газа, образующихся в единицу времени на единицу поверхности в результате ассоциации хемосорбированных атомов.

С помощью функции распределения f^+ нетрудно вычислить основные характеристики десорбирующихся молекул, в частности потоки числа частиц (j) и энергии (j_e) как функций угла вылета ϑ :

$$j(\vartheta) = 2\pi \int_0^\infty v \cos \vartheta f^+(\vartheta) v^2 dv, \quad j_e(\vartheta) = 2\pi \int_0^\infty v \cos \vartheta (mv^2/2) f^+(\vartheta) v^2 dv \quad (6)$$

и среднюю энергию десорбирующихся частиц $\epsilon(\vartheta) = j_e(\vartheta)/j(\vartheta)$.

В отсутствие релаксации частиц на фонах (то есть при $\beta \rightarrow \infty$ или $\alpha = 0$ в (2)–(5)) определяемые по формулам (2)–(6) зависимости j и ϵ от ϑ сводятся к известным ранее [6,7], см. пунктирные линии на рисунке. Предсказываемые при этом резкое падение потока j и неограниченный (в противоречие с экспериментом!) рост средней энергии ϵ при увеличении угла вылета ϑ обусловлены наличием активационного барьера и легко понятны. Поскольку у выходящих из хемосорбированного состояния молекул энергия $E_z > E_a$, а полная энергия $E = E_z / \cos^2 \vartheta$, то для вылета под большими углами ϑ частицы должны иметь большую энергию, а вероятность вылета таких частиц по статистическим причинам экспоненциально уменьшается. С математической точки зрения это обусловлено обрезанием интегрирования по скоростям в формулах (6) из-за соответствующей активационному барьеру функции Хевисайда в (3).

Расчет зависимостей $j(\vartheta)$ и $\epsilon(\vartheta)$ по формулам (2) – (6) с учетом релаксации на фонах приводит к результатам (сплошные линии на рисунке), удовлетворительно описывающим экспериментальные данные [4] и для $j(\vartheta)$ и для $\epsilon(\vartheta)$, при этом значение релаксационного параметра $\beta = 85$, а высота активационного барьера $E_a = 1660$ К. Полученные значения параметров β и E_a качественно согласуются с найденными ранее из независимых экспериментальных данных в нашей работе [11] и статье [16], соответственно.

Как и следовало ожидать, учет релаксации приводит к уширению пикообразного распределения $j(\vartheta)$ (то есть к стремлению к равновесному закону косинуса) в области больших углов ϑ , когда, в соответствии с (5), взаимодействие с фонами становится более существенным. Хотя согласие с экспериментом при этом действительно несколько улучшается (см. рисунок), качественный ход кривой $j(\vartheta)$ заметным образом не изменяется. (По-видимому, по этой причине измерения $j(\vartheta)$, проведенные рядом авторов для различных систем, и не выявили противоречий с классической моделью [5]).

С другой стороны, учет релаксации ведет к качественному изменению зависимости средней энергии ϵ от угла ϑ (см. рисунок а). Чтобы понять физические причины этого, перепишем выражение для ϵ в виде $\epsilon = (j_e^{(1)} + j_e^{(2)}) / (j^{(1)} + j^{(2)})$. Здесь величины с индексами 1 и 2 определяются частями A_1 и A_2 функции распределения (2) и, в силу $A_1 \propto (1 - \alpha)$, $A_2 \propto \alpha$, могут интерпретироваться как потоки, которые соответствуют частицам, пролетающим область взаимодействия без и с релаксацией на фонах. В силу $\beta \gg 1$, при малых углах вылета ϑ имеем в (2) – (5) $\alpha \ll 1$ и $A_1 \gg A_2$, как следствие $\epsilon \approx j_e^{(1)} / j^{(1)}$. Тогда зависимость $\epsilon(\vartheta)$ определяется в основном лишь наличием активационного барьера, при этом $\epsilon > 2T$ и ϵ растет с ростом ϑ . В другом предельном случае, $\vartheta \rightarrow \pi/2$, имеем в (2)–(5) $\alpha \approx 1$ и $A_1 \ll A_2$, поэтому $\epsilon \approx j_e^{(2)} / j^{(2)}$. Этот результат совпадает с выражением для ϵ , полученным в работе [11] для десорбции физически адсорбированных частиц в условиях сильной релаксации на фонах. Вычисление ϵ по этой формуле приводит к наблюдаемому в эксперименте охлаждению десорбирующихся частиц ($\epsilon < 2T$, см. рисунок а), а его физической причиной является (см. подробнее в работе [11]) зависимость времени пролета t_{j_e} от скорости молекул. Таким образом, с ростом ϑ должен наблюдаться переход от нагрева к охлаждению молекул, что объясняет наблюдаемое падение ϵ с ростом ϑ .

Существенно, что максимум в зависимости $\epsilon(\vartheta)$ и падение ϵ за счет релаксации на фонах проявляются уже при промежуточных углах вылета $\vartheta \sim \pi/4$, а не при $\vartheta \rightarrow \pi/2$, как можно было бы ожидать в случае слабой релаксации на фонах ($\beta \gg 1$). Этот неочевидный результат оказывается в рамках развитой теории вполне естественным. Потoki $j^{(1)}$ и $j_e^{(1)}$ падают с ростом ϑ не столько в силу отмеченной выше зависимости $\alpha(\vartheta)$, но, главным образом, в силу малой вероятности выхода частиц из хемосорбционных состояний под большими углами ϑ . Как нетрудно убедиться с помощью формул (2) – (6), положив в них для простоты $\alpha = \text{const}$, $j^{(1)}$, $j_e^{(1)} \propto \exp(-E_a/T \cos^2 \vartheta)$. В эксперименте [4] $T = 1143 \text{ K}$, $T \sim E_a$, поэтому максимум в зависимости $\epsilon(\vartheta)$ действительно должен наблюдаться уже при промежуточных углах.

Итак, учет релаксации десорбирующихся молекул на фонах естественным образом снимает обнаруженные ранее [4] и подтвержденные недавно [5] противоречия. Ранее для ликвидации этих противоречий либо вводились в рассмотрение [7,8] дополнительные безактивационные адсорбционные центры на поверхности (что не согласуется с прямыми экспериментальными данными по термодесорбции [9]), либо указывалось [3,5] на проявление некоего гипотетического канала адсорбции-десорбции.

Авторы благодарят Я.Бинаккера (J.J.M.Beenakker), Й.Германса (L.J.F.Hermans) и А.Кляйна (A.W.Kleyn) за обсуждение полученных результатов. Авторы благодарны также Голландскому фонду фундаментальных исследований материи (FOM) за поддержку этой работы.

-
1. U.Bischler, P.Sandl, E.Bertel et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 3603 (1993).
 2. C.T.Rettner, D.J.Auerbach, and H.A.Michelsen, Phys. Rev. Lett. **68**, 1164 (1992).
 3. K.D.Rendulic, Surface Sci. **272**, 34 (1992).
 4. G.Comsa, R.David and B.-J.Schumacher, Surface Sci. **85**, 45 (1979).
 5. K.-H.Allers, H.Pfnur, P.Feuler, and D.Menzel, Surface Sci. **286**, 297 (1993).
 6. W.van Willigen, Phys. Lett. **28A**, 80 (1968).
 7. G.Comsa and R.David, Chem. Phys. Lett., **49**, 512 (1977).
 8. Y.Ohno, T.Nakamura, and H.Kita, Appl. Phys. **A50**, 551 (1990).
 9. J.N.Russel, S.M.Gates, and J.T.Yates, J. Chem. Phys. **85**, 6792 (1986).
 10. J.A.Barker and D.J.Auerbach, Surface Sci. Rep. **4**, 1 (1985).
 11. В.Д.Борман, С.Ю.Крылов, А.В.Просянов, ЖЭТФ, **94**, 271 (1988).
 12. J.E.Hurst, L.Wharton, K.C.Janda, and D.J.Auerbach, J.Chem. Phys. **83**, 1376 (1985).
 13. В.Д.Борман, С.Ю.Крылов, А.В.Просянов, ЖЭТФ, **97**, 1795 (1990).
 14. G.D.Kubiak, G.O.Sitz, and R.N.Zare, J. Chem. Phys. **83**, 2538 (1985).
 15. R.W.M.Hoogeveen, L.J.F.Hermans, V.D.Borman, and S.Yu.Krylov, Phys. Rev. **A42**, 6480 (1990).
 16. H.J.Robota, W.Vielhaber, M.C.Lin et al., Surface Sci. **155**, 101 (1985).