

Низкотемпературная адсорбция газов на поверхности металлов (Обзор)

Ю.Г. Птушинский

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: ptush@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2003 г.

Представлен обзор опубликованных результатов исследования адсорбции некоторых простых газов на поверхности металлов при низких (≤ 30 К) температурах подложки, вплоть до температуры жидкого гелия. Кратко описаны методы исследования низкотемпературной адсорбции газов. Наибольшее внимание уделено адсорбции водорода на переходных и благородных металлах. Результаты экспериментальных исследований на переходных металлах включают сведения о состоянии адсорбированных частиц (атомы–молекулы), спектрах адсорбционных состояний, кинетике адсорбционно-десорбционных процессов, участии преадсорбционных состояний в механизме адсорбции, роли различия квантовых свойств молекул H_2 и D_2 , влиянии двумерных фазовых переходов, структуре адсорбированного слоя, электронно-стимулированных процессах. Экспериментальные исследования адсорбции водорода на благородных металлах в сочетании с теоретическими расчетами предоставили информацию о тонких особенностях квантового механизма прилипания, в частности, захвате молекул в квазисвязанные состояния и влиянии дифракции на решетке поверхностных атомов. Рассмотрены данные о роли вращательного состояния молекул, орто-пара конверсии и прямой фотодесорбции. Приведен также обзор немногочисленных работ по адсорбции кислорода, окиси углерода и азота.

Подано огляд опублікованих результатів дослідження адсорбції деяких простих газів на поверхні металів при низьких (≤ 30 К) температурах підкладки, аж до температури рідкого гелію. Коротко описано методи дослідження низькотемпературної адсорбції газів. Найбільшу увагу приділено адсорбції водню на перехідних та благородних металах. Результати експериментальних досліджень на перехідних металах включають відомості про стан адсорбованих частинок (атоми–молекули), спектри адсорбційних станів, кінетику адсорбційно-десорбційних процесів, участь преадсорбційних станів у механізмі адсорбції, роль розбіжностей квантових властивостей молекул H_2 і D_2 , вплив двовимірних фазових переходів, структуру адсорбованого шару, електронно-стимульовані процеси. Експериментальні дослідження адсорбції водню на благородних металах в сполученні з теоретичними розрахунками надали інформацію про тонкі особливості квантового механізму прилипания, зокрема, про захоплення молекул у квазізв'язані стани та вплив дифракції на ґратці поверхневих атомів. Розглянуто дані про роль обертового стану молекул, орто-пара конверсію та пряму фотодесорбцію. Наведено також огляд нечисленних робіт з адсорбції кисню, окису вуглецю та азоту.

PACS: 68.45.Da

Содержание

1. Введение.	4
1.1. Адсорбция газов и ее роль.	4
1.2. Общие качественные представления о механизме адсорбции газов на металлах.	5
2. Методы исследования низкотемпературной адсорбции газов.	6

2.1. Метод автоэлектронного проектора (FEM) [14,15]	6
2.2. Метод дифракции медленных электронов (LEED)	7
2.3. Метод гальваномангнитного размерного эффекта	7
2.4. Методы электронной спектроскопии [26]	7
2.5. Методы молекулярного пучка и температурно-программируемой десорбции	8
3. Водород	10
3.1. Процессы адсорбции-десорбции водорода на поверхности переходных металлов	10
3.1.1. Диссоциативная хемосорбция	10
3.1.1.1. Начальный коэффициент прилипания	12
3.1.2. Адсорбционно-десорбционные процессы в молекулярной фазе	13
3.1.2.1. Кинетика адсорбции	13
3.1.2.2. Кинетика изотермической десорбции H_2 с W(110)	15
3.1.2.3. Особенности кинетики адсорбции водорода на поверхности Mo(110) при $T_s \sim 5$ К	17
3.1.3. Структура адслоя водорода при $T_s \sim 5$ К	18
3.2. Адсорбция водорода на благородных металлах	21
3.2.1. Состояние адсорбированных частиц	21
3.2.2. Кинетика адсорбции	22
3.2.2.1. Зависимость коэффициента прилипания от степени покрытия	22
3.2.2.2. Зависимость начального коэффициента прилипания от энергии и угла падения молекул	22
3.2.3. Влияние структуры поверхности на адсорбцию	23
3.2.4. Спектры возбуждения вращательных состояний физадсорбированного водорода	24
3.2.5. Фотодесорбция физадсорбированного водорода	25
4. Кислород, окись углерода, азот	25
4.1. Кислород	25
4.1.1. Адсорбция на металлических пленках	26
4.1.2. Адсорбция на монокристаллах	26
4.1.2.1. Спектры адсорбционных состояний	26
4.1.2.2. Кинетика адсорбции	28
4.1.2.3. Электронная спектроскопия и состояние адсорбированных частиц	29
4.1.2.4. Адсорбция кислорода и рассеяние электронов проводимости	31
4.2. Окись углерода, азот	32
4.2.1. Окись углерода	32
4.2.2. Азот	33
5. Заключение	34
Список литературы	34

1. Введение

1.1. Адсорбция газов и ее роль

Ключевая роль адсорбции в ряде важных процессов в технике и живой природе общеизвестна. Достаточно упомянуть гетерогенный катализ, микро- и нанoeлектронику, накопление водородного топлива, водородное охрупчивание металлов, коррозию, усвоение атмосферного азота живыми организмами. Адсорбированный слой, помимо прочего, представляет собой низкоразмерную систему, изучение свойств которой крайне важно для фундаментальной физики.

Сказанное объясняет столь большой интерес к исследованию адсорбционных процессов и публикацию огромного количества как экспериментальных, так и теоретических работ. Внедрение сверхвысокого вакуума в экспериментальную технику в начале 60-х годов прошлого столетия и создание многих ис-

ключительно информативных методов диагностики поверхности обеспечили невиданный прогресс в этой области. В качестве примеров можно назвать методы температурно-программируемой десорбции (TPD) или термодесорбционной спектроскопии (TDS), дифракции медленных электронов (LEED), оже-электронной спектроскопии (AES), фотоэлектронной спектроскопии ультрафиолетовой (UPS) и рентгеновской (XPS), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов обычного (EELS) и высокого разрешения (HREELS), сканирующего туннельного микроскопа (STM) и т.п.

Невозможно, да и нет нужды, в одной обзорной статье охватить всю эту необъятную область. Поэтому кардинально сузим рамки рассмотрения. Во-первых, ограничимся адсорбционными системами, в которых адсорбентами (подложками) являются металлы, а адсорбатами – молекулы простых газов. Во-вторых, в основном сосредоточимся на низко-

температурной адсорбции, условно приняв за верхнюю границу этой температурной области температуру адсорбента $T_s = 30$ К.

Можно указать на несколько особенностей, определяющих интерес именно к низкотемпературной адсорбции. При достаточно низких температурах возможно удержание на поверхности и экспериментальное исследование слабосвязанных, физически адсорбированных молекул. Молекулярные адсорбционные состояния часто выступают в роли предсостояний (precursor states) для диссоциативной хемосорбции. Таким образом, исследование поведения молекул в подобных состояниях существенно для понимания механизма диссоциативной адсорбции, являющейся ключевой стадией упоминавшихся выше процессов. Адсорбция монослоев молекул при низких температурах является начальной стадией и представляет интерес для изучения роста кристаллов. Исследование фазового состояния физадсорбированных квазидвумерных слоев и возможных изотопных эффектов (особенно актуально в случае водорода) также требует проведения экспериментов при низких температурах подложки и представляет самостоятельный интерес.

Как отмечено выше, изучению адсорбции посвящено огромное количество работ, и их результаты в значительной мере обобщены в ряде обзоров и монографий (см., например, [1–6]). Однако по отношению к низкотемпературной адсорбции это не так. Нам известны лишь обзор Илиска [7] 1992 г., посвященный орто-пара конверсии физадсорбированных молекул водорода, и недавно опубликованный обзор Панченко и сотр. [8] об исследованиях гальваномангнитных размерных эффектов на поверхности металла и их использовании для изучения адсорбции и процессов упорядочения слоя адсорбата. Частично проблема низкотемпературной адсорбции газов затронута в обзоре Наумовца [9]. Следует отметить, что и количество оригинальных статей по низкотемпературной адсорбции газов не идет ни в какое сравнение с количеством работ по адсорбции газов в обычных температурных условиях. Мы считаем своей задачей в какой-то мере восполнить этот пробел и рассмотреть результаты исследований низкотемпературной адсорбции газов, не ограничиваясь какой-либо конкретной методикой или поверхностно-чувствительным эффектом.

1.2. Общие качественные представления о механизме адсорбции газов на металлах

Хотя специфичной для низких температур подложки является молекулярная физическая адсорбция, диссоциативная хемосорбция, как будет видно из дальнейшего, также при этих условиях имеет

место. Поэтому представляется целесообразным коснуться механизма диссоциативной адсорбции молекулярных газов. Современный уровень представлений о механизме диссоциативной адсорбции основан на результатах экспериментальных исследований с применением метода молекулярных пучков (чаще, сверхзвуковых с малым разбросом энергий молекул [2]) и теоретических квантово-динамических расчетах многомерной поверхности потенциальной энергии [1,5,10], правда, в основном для молекул водорода. Разумеется, 6-размерную поверхность потенциальной энергии изобразить невозможно, поэтому часто прибегают к демонстрации ее двумерного сечения [6].

Однако для качественной интерпретации экспериментальных результатов и для большей наглядности можно воспользоваться и одномерной потенциальной диаграммой Леннард-Джонса, схематически изображенной на рис. 1 [11]. Приближаясь к поверхности, молекула прежде всего испытывает вандерваальсово притяжение, которое затем сменяется паулиевским отталкиванием вследствие перекрытия хвостов блоховских волновых функций металла и заполненных орбиталей молекулы. Эти два взаимодействия формируют мелкую физадсорбционную

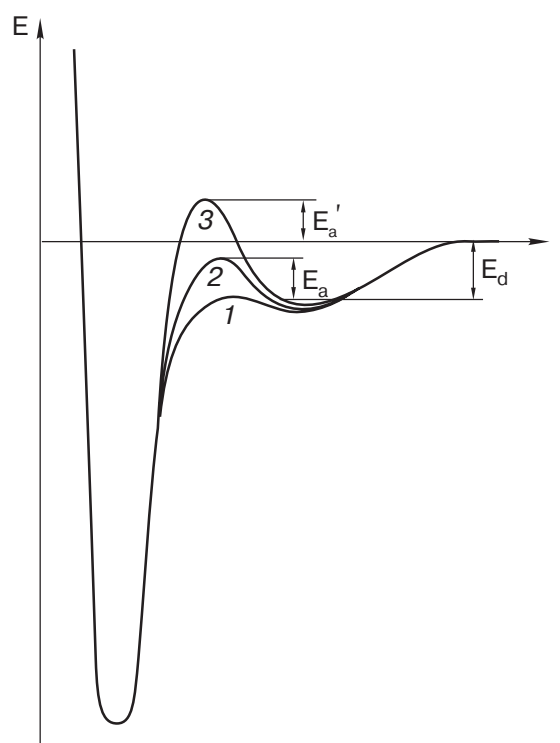


Рис. 1. Одномерная потенциальная диаграмма. Хемосорбция: 1 — прямая; 2 — через предсостояние; 3 — активированная. E_a — энергия активации перехода из предсостояния в состояние хемосорбции, E_d — энергия активации десорбции, E'_a — энергия активации адсорбции.

потенциальную яму, которая при дальнейшем приближении молекулы к поверхности сменяется глубокой хемосорбционной ямой. Между указанными потенциальными ямами существует барьер, от величины которого зависит механизм диссоциативной адсорбции. Можно выделить три варианта барьера: 1 — барьер ничтожно мал, и молекула, не задерживаясь в состоянии физадсорбции, «соскальзывает» в хемосорбционную яму, это механизм прямой диссоциативной адсорбции; 2 — барьер значителен, однако не достигает нулевого уровня энергии (потенциальная энергия молекулы на бесконечном удалении). Молекула в течение какого-то времени пребывает в состоянии физадсорбции и с некоторой вероятностью может перейти в состояние хемосорбции либо десорбироваться. Это механизм хемосорбции с участием предсостояния. Различают два типа предсостояний: над свободным адсорбционным центром (intrinsic или собственное) и над занятым центром (extrinsic или внешнее) [12]. 3 — барьер превышает нулевой уровень энергии. Для того чтобы попасть в состояние хемосорбции молекуле нужно сообщить кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера. Это механизм активированной хемосорбции.

В работе Харриса и Андерссона [13] рассмотрена трансформация электронной структуры молекулы (водорода) и металла по мере их сближения. Ситуации существенно отличаются для благородного (медь) и переходного (никель) металлов. В обоих случаях диссоциация молекулы наступает вследствие перетекания электронов металла на разрыхляющую σ_u -орбиталь молекулы H_2 . Поскольку в случае меди в этом процессе участвуют $4s$ -электроны металла, то перекрытие их волновых функций с заполненной σ_g -орбиталью водорода формирует активационный барьер, и упомянутое перетекание электронов на σ_u -орбиталь может произойти лишь после преодоления активационного барьера. Высота активационного барьера зависит от свойств партнеров взаимодействия. Например, согласно [13], для системы H_2/Na высота барьера равна 0,2 эВ, а для H_2/Al — 1 эВ.

Иная ситуация имеет место в случае переходного металла никеля. Наличие незаполненных d -состояний вблизи уровня Ферми приводит к тому, что при достаточном сближении молекулы с поверхностью $3d$ -уровни оказываются в энергетической шкале ниже $4s$ -уровней, и последние опустошаются. Этот переход электронов на компактные $3d$ -орбитали препятствует образованию паулиевского активационного барьера, и молекула, подлетев ближе к поверхности, диссоциирует.

Приведенная качественная картина адсорбционного взаимодействия молекулы с поверхностью металла не является специфичной для низкотемпературной адсорбции и подходит для описания адсорбции при любых температурных условиях. Мы ограничимся этим кратким описанием механизма адсорбции и перейдем к рассмотрению методик, применяемых при экспериментальном исследовании низкотемпературной адсорбции газов.

2. Методы исследования низкотемпературной адсорбции газов

Общими требованиями к экспериментальным исследованиям адсорбции газов (не только низкотемпературной) являются обеспечение сверхвысоковакуумных условий (давление остаточных газов $\leq 10^{-10}$ торр), контроль атомарной чистоты и структуры поверхности, контроль чистоты исследуемого газа. Такой контроль обычно осуществляется методами AES, LEED и масс-спектрометрии. В дальнейшем кратко остановимся на некоторых методиках, применявшихся для получения данных о характеристиках низкотемпературной адсорбции газов. Поскольку все применявшиеся методики адсорбционных исследований основательно описаны в литературе, лишь кратко коснемся особенностей их применения в низкотемпературной области.

2.1. Метод автоэлектронного проектора (FEM) [14,15]

Наиболее ранней известной нам работой с применением метода FEM для изучения подвижности водорода на поверхности вольфрамового острия, охлажденного жидким гелием, является работа Гомера и соавт. [16]. Адсорбированный слой водорода наносили на часть поверхности острия с резкой границей и следили за продвижением этой границы на непокрытые участки. Прибор подобного типа использовали также Медведев и Снитко при исследовании полевой эмиссии ионов водорода [17]. Схема этого прибора приведена на рис. 2. Впоследствии Мазенко, Банавар и Гомер модернизировали метод FEM для измерения параметров поверхностной диффузии путем наблюдения корреляции флуктуаций автоэмиссионного тока с разных участков острия [18].

Метод FEM использовался также Полизотти и Эрлихом для сравнительного исследования адсорбции водорода (и азота) на разных гранях вольфрама и родия, правда, температура острия не понижалась ниже 38 К [19].

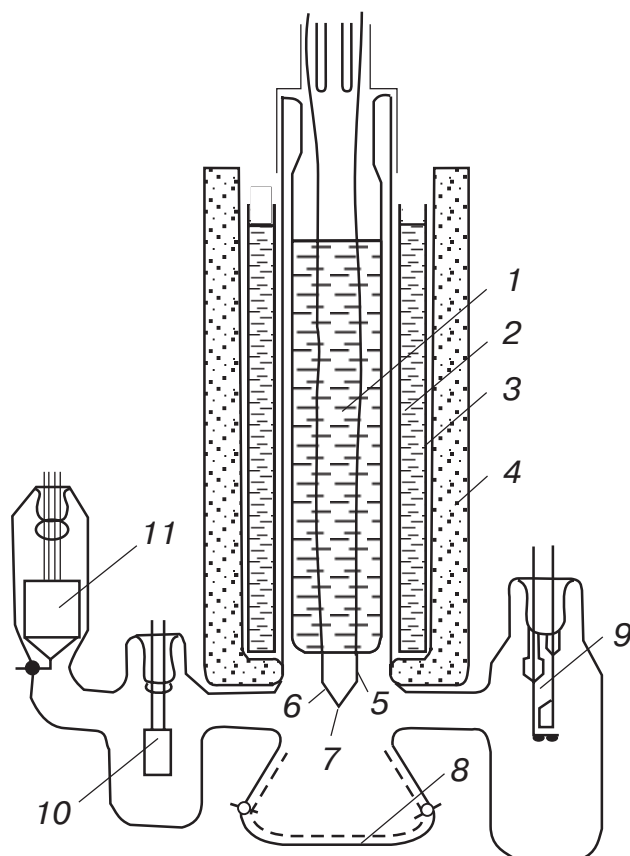


Рис. 2. Автоэлектронный проектор с охлаждаемым острием [17]. 1 — дьюаровская ножка с жидким гелием; 2 — медный сосуд; 3 — жидкий азот; 4 — пенопластовая теплоизоляция; 5 — молибденовые вводы; 6 — вольфрамовая дужка; 7 — вольфрамовое острие; 8 — люминесцентный экран; 9 — титановый насос; 10 — источник водорода; 11 — манометр.

2.2. Метод дифракции медленных электронов (LEED)

Метод LEED один из наиболее информативных и широко применяемых для исследования структуры поверхности и адсорбированного слоя. На рис. 3 [20] схематически показан низковольтный электронограф в стеклянной оболочке для исследования структуры адсорбированных слоев при $T_s \sim 5$ К, созданный Федорусом. Им также разработан электронограф, вмонтируемый в сверхвысоковакуумную металлическую установку «Ribeg» и предназначенный для работы при $T_s \sim 5$ К [21]. Электронограф подобного типа создан Стронгином и соавт. [22].

2.3. Метод гальваномагнитного размерного эффекта

Панченко и сотр. развит метод исследования низкотемпературной адсорбции газов, основанный на измерении магнитосопротивления (статического

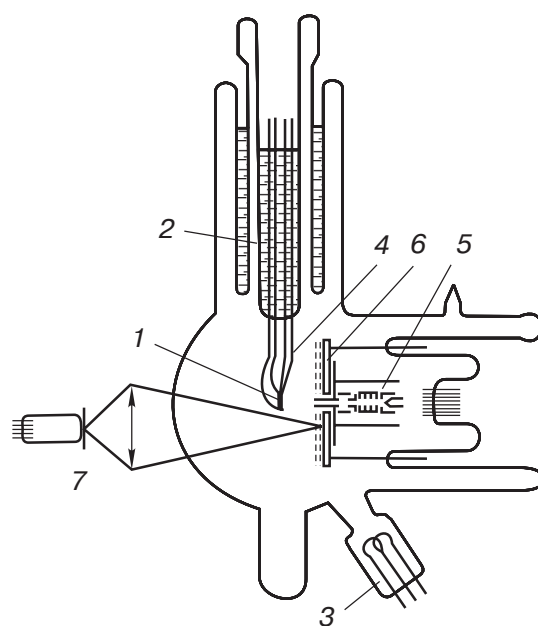


Рис. 3. Стеклянный электронограф с охлаждаемым образцом [20]. 1 — образец; 2 — ножка с жидким гелием; 3 — источник водорода; 4 — термопара; 5 — электронная пушка; 6 — люминесцентный экран; 7 — телескопический фотометр.

скин-эффекта [23]) и осцилляций Зондгеймера [24] в тонких монокристаллических пластинах металла (в основном, вольфрама). На рис. 4 [25] показано схематическое изображение стеклянного сверхвысоковакуумного прибора, предназначенного для исследования статического скин-эффекта и снабженного низковольтным электронографом.

Рассматриваемый метод основан на том, что рассеяние и дифракция электронов проводимости на поверхности чувствительны к ее структуре и структуре адсорбированного слоя, и, таким образом, по изменению магнитосопротивления в процессе адсорбции можно судить о структурных изменениях. Важной особенностью метода является его неразрушающий характер. Для детального ознакомления с этим методом рекомендуем обратиться к обзорной статье [8].

2.4. Методы электронной спектроскопии [26]

При исследовании низкотемпературной адсорбции газов используется несколько разновидностей электронной спектроскопии: оже-электронная, ультрафиолетовая и рентгеновская фотоэлектронные, характеристических потерь энергии электронов. Для определения физического состояния и характера возбуждений газовых адсорбатов при низких T_s особенно эффективной является спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) [27,28].

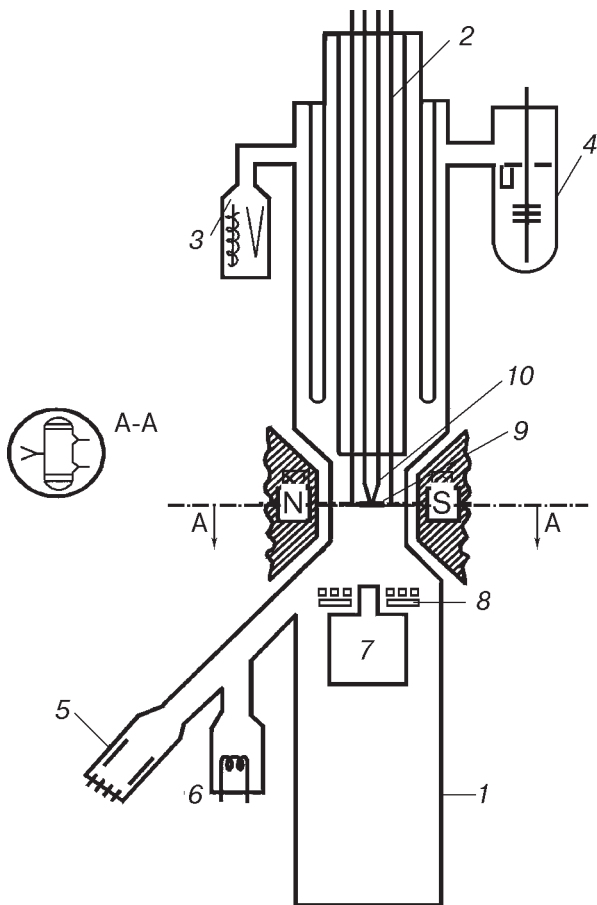


Рис. 4. Прибор, сочетающий метод статического скин-эффекта и LEED [8,25]. 1 — стеклянный корпус; 2 — гелиевый криостат; 3 — манометр; 4 — геттерный насос; 5,6 — источники адсорбата; 7 — электронная пушка; 8 — сетки и люминесцентный экран; 9 — образец; 10 — термопара.

2.5. Методы молекулярного пучка и температурно-программируемой десорбции

Для определения параметров низкотемпературной адсорбции, таких как поверхностная концентрация молекул n , коэффициент прилипания S , спектры адсорбционных состояний, энергия активации десорбции, применяются сверхвысоковакуумные установки, в которых реализуются методы молекулярного пучка и температурно-программируемой десорбции. Метод молекулярного пучка применяют в двух модификациях: с источником эффузионного типа и источником в виде «сверхзвукового сопла» [29]. Преимуществом последнего является значительно меньший энергетический разброс молекул в пучке, однако он более сложен в реализации из-за необходимости нескольких ступеней дифференциальной откачки.

Весьма совершенная установка с сопловым моноэнергетическим молекулярным пучком создана в

Чалмерском университете и описана в работе [30]. Установка применялась для исследования прилипания (и рассеяния) нормальных газов ($n\text{-H}_2$ и $n\text{-D}_2$), а также пара- и ортомодификаций ($p\text{-H}_2$ и $o\text{-D}_2$) с целью выяснения влияния вращательных состояний молекул на прилипания. Пучки последних молекул получались с помощью конверсии нормальных газов с использованием никель-силикатного катализатора при температуре 25 К. Образец монокристалла меди охлаждался холодным газом гелия до $T_s \sim 10$ К. Детектором рассеянных молекул служил подвижный ионизационный манометр с узким входным каналом, что позволяло наблюдать дифракцию молекулярного пучка на поверхности образца. В установке была возможность изменять угол падения молекулярного пучка в довольно широких пределах. Измерение коэффициента прилипания в зависимости от покрытия производили путем регистрации парциального давления исследуемого газа в основной камере с помощью масс-спектрометра в процессе как адсорбции, так и десорбции газа.

Весьма оригинальный метод измерения коэффициента прилипания и покрытия реализован Шлихтингом и Менцелем [31]. Эти параметры определяли по повышению давления при термодесорбции адсорбированных частиц в стеклянный колпачок малого объема, в котором размещен ионный источник масс-спектрометра. Колпачок отделен от основной камеры узким зазором с малой проводимостью. Подобное ухищрение значительно повышает чувствительность метода термодесорбции по сравнению с тем, когда регистрируется повышение давления в основной камере большого объема. После завершения цикла адсорбции охлажденный жидким гелием образец перемещается в позицию перед входным отверстием колпачка, и производится термодесорбция. На рис. 5 [31] схематически изображен описанный фрагмент экспериментальной установки. Исследуемый газ подавали на образец из эффузионного источника. Охлаждение образца осуществляли через медный блок, контактирующий с жидким гелием [32].

Наконец, остановимся кратко на методике исследования низкотемпературной адсорбции газов, реализованной в лаборатории автора. Нами была создана сверхвысоковакуумная установка типа «черной камеры» [33,34], основными особенностями которой являются возможность формирования эффузионного молекулярного пучка и прямопролетная регистрация десорбированных или рассеянных молекул. Режим прямопролетной регистрации устраняет влияние вторичных процессов на стенках камеры, искажающее результаты измерений. Прямопролетный режим регистрации и формирование молекулярного пучка достигались за счет встроен-

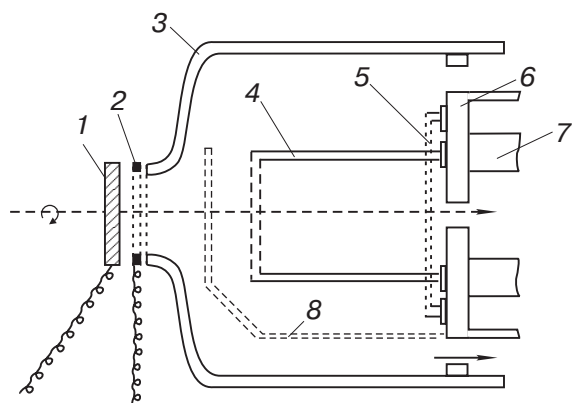


Рис. 5. Фрагмент установки с ограниченным объемом для накопления десорбируемого газа [31]. 1 – образец; 2 – емкостное кольцо; 3 – стеклянный колпачок; 4 – камера ионного источника; 5 – нить ионного источника; 6, 7 – детали квадрупольного масс-спектрометра; 8 – заслонка.

ной в вакуумную камеру рубашки с двойными стенками, охлаждаемой жидким азотом и покрытой свеженапыленной пленкой титана. Схематическое изображение установки показано на рис. 6 [34]. Охлаждение образца осуществлялось через медный стержень, непосредственно контактирующий с жидким гелием, залитым в трубчатый манипулятор. На стержень плотно насажена вольфрамовая трубка, к противоположному концу которой в качестве дна контактной сваркой приварен исследуемый образец.

Рассмотрим, как определяются такие параметры процесса адсорбции, как коэффициент (вероятность) прилипания молекулы S , поверхностная кон-

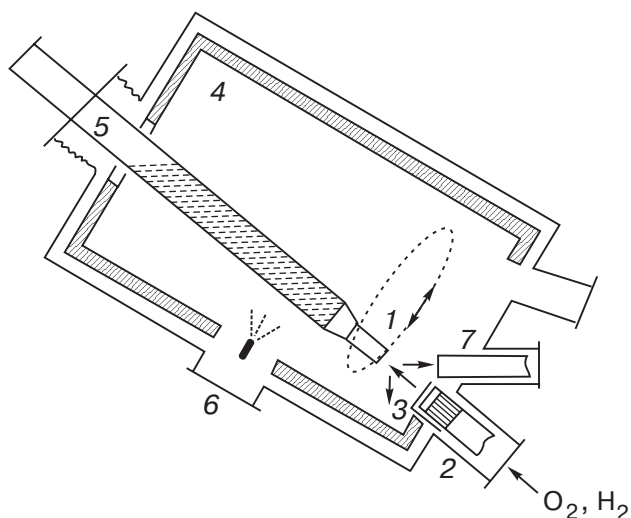


Рис. 6. Схема установки с эффузионным молекулярным пучком и однопролетной регистрацией [34]. 1 – образец; 2 – источник молекулярного пучка; 3 – заслонка; 4 – азотная рубашка; 5 – манипулятор; 6 – испаритель титана; 7 – масс-спектрометрический детектор.

центрация адсорбата n (или степень покрытия θ) и спектр состояний адсорбции. Коэффициент прилипания – это доля адсорбирующихся молекул из потока падающих на поверхность:

$$S = \frac{dn}{dt} \frac{1}{F}, \quad (2.1)$$

где F – поток молекул на поверхность.

В основном применяются два способа измерения коэффициента прилипания. Один из них заключается в дифференцировании экспериментальной зависимости поверхностной концентрации от времени, определяемой методом термодесорбции. Этот способ применяется, например, Фриссом, Шлихтингом и Менцелем [35,36]. Второй метод основан на измерении потока молекул, рассеянных или десорбированных поверхностью. Укажем на две разновидности этого метода. Первая предложена Кингом и Уэллсом [37,38] и базируется на измерении давления газа в камере в условиях, когда молекулярный пучок падает на поверхность образца и когда образец убран в сторону от зоны молекулярного пучка. Вторая разновидность предложена Босовым и Чуйковым [39] и основана на непрерывном измерении интенсивности потока рассеянных или десорбированных молекул через ионный источник масс-спектрометрического детектора до взаимодействия со стенками камеры. Насколько последнее условие является важным, особенно при измерении спектра термодесорбции, иллюстрируют результаты работ [40,41]. Спектр термодесорбции кислорода, измеренный в условиях, когда десорбированные частицы могут попадать в ионный источник не только непосредственно, но и после взаимодействия со стенками, содержит наряду с атомарным кислородом также CO , O_2 , CO_2 [40]. Однако если исключить влияние стенок, то в спектре остается только атомарный кислород [41].

В методе Босова и Чуйкова коэффициент прилипания определяется из уравнения

$$S(t) = 1 - I(t)/I_m, \quad (2.2)$$

где $I(t)$ и I_m – ионные токи детектора в момент времени t и после образования насыщенного адсорбированного слоя соответственно. Поверхностная концентрация молекул определяется из уравнения

$$n(t) = F \int_0^t S(t) dt. \quad (2.3)$$

Степень покрытия $\theta(t) = n(t)/n_a$, n_a – концентрация поверхностных атомов подложки (для граней (110) W и Mo $\sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Если это специально не оговорено, то в дальнейшем изложении

θ — количество молекул на один поверхностный атом подложки вне зависимости от того, диссоциирована ли молекула.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов исследования низкотемпературной адсорбции газов. Наиболее детально сосредоточимся на результатах для водорода, менее подробно — для кислорода и весьма кратко — для окиси углерода и азота, что определяется, во-первых, объемами опубликованных результатов для этих газов и, во-вторых, научными интересами автора. Для краткости будем употреблять используемые в литературе термины *адатом* (адсорбированный атом), *адмолекула* (адсорбированная молекула), *адчастица* (адсорбированная частица), *адслой* (адсорбированный слой).

3. Водород

Среди простых газов (H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2) водород является простейшим. Атом водорода обладает всего одним электроном (молекула — двумя), и это делает его более доступным для теории адсорбционного взаимодействия с поверхностью металла. Водород представляет значительный интерес с точки зрения практического использования, как участник важных каталитических процессов (например, синтеза аммиака), как перспективное экологически чистое топливо и т.п. Ключевым звеном в катализе и растворении водородного топлива в твердотельном носителе является диссоциативная хемосорбция водорода. Изотопы водорода обладают уникальным отношением масс (D_2 вдвое тяжелее H_2), это наиболее благоприятно для проявления различных изотопных эффектов.

Исследование адсорбции водорода при низких температурах представляет интерес как в чисто научном, так и в прикладном аспектах. Только при температурах, близких к температуре жидкого гелия, можно стационарно удерживать на поверхности водород в молекулярных состояниях адсорбции и изучать свойства таких физически адсорбированных слоев, фазовые переходы, изотопные и квантовые эффекты в них. Кроме того, физадсорбированные молекулы могут выступать в качестве предсостояний для диссоциативной хемосорбции, и изучение поведения молекул в состоянии физадсорбции очень важно для понимания механизма хемосорбции.

3.1. Процессы адсорбции—десорбции водорода на поверхности переходных металлов

3.1.1. Диссоциативная хемосорбция

Важной характеристикой адсорбционной системы является состояние адсорбированных частиц:

диссоциативное атомарное или молекулярное. В частности, каталитически активными могут быть только те поверхности, на которых происходит диссоциативная хемосорбция. Первые известные нам работы по низкотемпературной ($T_s \sim 4,2$ К) адсорбции водорода на поверхности вольфрама опубликованы в 1955–57 гг. Гомером и соавт. [16,42,43]. В [16] дано подробное описание экспериментов и результатов. Эксперименты проводили в автоэлектронном проекторе с вольфрамовым острием, охлажденным жидким гелием. На одну сторону острия наносили адслой водорода с резкой границей и по автоэмиссионному изображению на люминесцентном экране следили за распространением границы по поверхности (110), выходящей на вершину острия. При больших покрытиях движение границы наблюдается уже при $T_s < 20$ К, что приписывается миграции физадсорбированных молекул водорода по хемосорбированному атомарному слою. Если же начальное покрытие существенно меньше, то движение границы начинается лишь при $T_s \geq 180$ К, и это, скорее всего, поверхностная диффузия атомарного водорода. Таким образом, авторы [16] пришли к выводу, что диссоциативная хемосорбция водорода на чистой поверхности $W(110)$ происходит при температуре жидкого гелия.

К противоположному заключению пришли Полизотти и Эрлих [19]. Проводя исследование адсорбции водорода при $T_s = 80$ К в автоэлектронном проекторе, авторы [19] обнаружили, что изменение работы выхода (электрона) грани $W(110)$ ϕ_{110} (измерена с помощью зондового отверстия) начинается лишь после того, когда изменение работы выхода Φ_{mean} , усредненной по всему острию, уже заканчивается. Поскольку причиной изменения работы выхода является адсорбция, авторы [19] пришли к выводу, что диссоциативная адсорбция водорода на $W(110)$ при этих условиях не происходит, а запаздывающее изменение ϕ_{110} вызвано «наполнением» атомов водорода с периферийных рыхлых участков острия. При $T_s = 38$ К ϕ_{110} и Φ_{mean} изменяются синхронно, однако при отогреве острия до 77 К ϕ_{110} возвращается к первоначальному значению без признаков конверсии молекулярного водорода в атомарный. Таким образом, авторы [19] утверждают, что при низкой температуре на поверхности $W(110)$ диссоциативная адсорбция водорода не происходит.

Нам трудно судить о причинах подобного различия выводов работ [16] и [19]. Можно лишь высказать предположение, что на характер изменения работы выхода, измеренной по автоэмиссионному току с очень малого участка поверхности, оказывает влияние сильное электрическое поле, необходимое для автоэлектронной эмиссии. В экспериментах

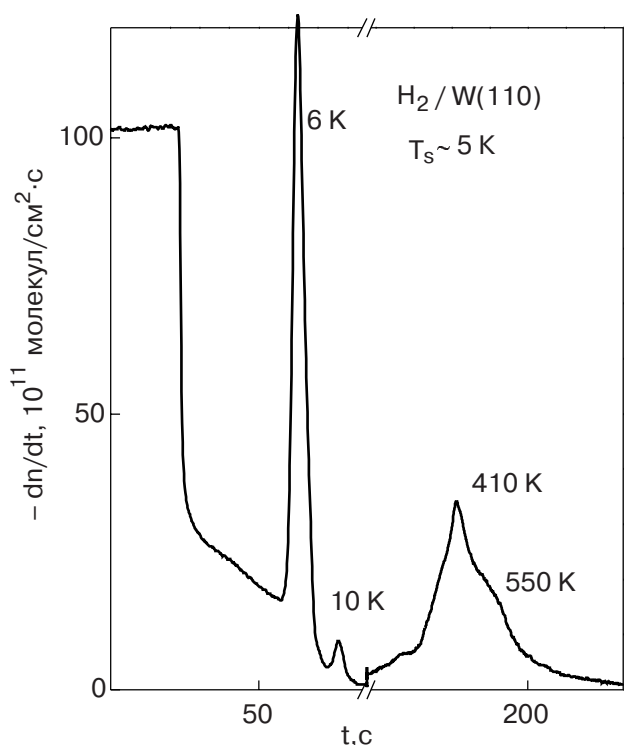


Рис. 7. Спектр термодесорбции водорода [44].

[16] сильное поле также присутствует, однако о характере адсорбции судили не по работе выхода, а по движению границы адсорбированного слоя на автоэмиссионном изображении. Ниже приведем еще несколько аргументов в пользу диссоциативной адсорбции при $T_s \sim 5$ К, полученных в экспериментах с макрокристаллами в отсутствие какого-либо электрического поля.

В спектре термодесорбции (рис. 7 [44]) адсорбированного слоя водорода, образованного на поверхности W(110) при $T_s \sim 5$ К, помимо низкотемпературных пиков, относящихся к молекулярным адсорбционным состояниям (о них подробно ниже), содержатся два высокотемпературных пика (410 и 550 К), относящихся к атомарной хемосорбции и ранее наблюдавшихся Таммом и Шмидтом [45]. Атомарная природа этих состояний установлена методом изотопного обмена [45,46]. Правда, нельзя в принципе исключить, что атомарная хемосорбированная фаза образовалась не в процессе адсорбции при 5 К, а вследствие конверсии молекулярной фазы при повышении температуры. Однако результаты работы [46] доказывают, что это не так. Если бы молекулярная фаза адсорбции участвовала в образовании атомарной фазы, то количество молекул в низкотемпературной фазе десорбции было бы существенно меньше в том случае, когда адсорбция происходит на первоначально чистой поверхности, чем в случае адсорбции на заранее сформированную

атомарную фазу (в последнем случае молекулярная фаза не тратилась бы на образование атомарной). На самом деле, спектры термодесорбции в этих двух случаях оказались идентичными.

В пользу диссоциативной адсорбции водорода при $T_s \sim 5$ К на W(110) на начальном этапе процесса свидетельствует также характер зависимости коэффициента прилипания от степени покрытия $S(\theta)$. Накопление на поверхности слабосвязанных молекул с самого начала процесса адсорбции должно сопровождаться увеличением коэффициента прилипания, как это наблюдали Андерссон и соавт. [30] для адсорбции H_2 на меди, когда диссоциации молекул H_2 не происходит. Результаты экспериментов для системы $H_2/W(110)$ свидетельствуют о том, что на начальном этапе коэффициент прилипания уменьшается с увеличением покрытия. Это видно на рис. 8 [47] (подробнее о зависимости $S(\theta)$ см. ниже).

О диссоциативном механизме адсорбции водорода также и на поверхности W(111) при $T_s \sim 5$ К свидетельствуют результаты работ [46,48]. В пользу этого говорит изотопный обмен для высокотемпературных пиков десорбции и отсутствие влияния температуры подложки на кинетику начальной стадии адсорбции в интервале 5–150 К. Если бы при переходе от $T_s = 150$ К к $T_s = 5$ К происходило изменение механизма адсорбции, то это сказалось бы на кинетике процесса. Утверждение о диссоциативном характере адсорбции водорода (и дейтерия) при $T_s \sim 5$ К на начальном этапе процесса на переходном металле рутении содержится в работе Фрисса, Шлихтинга и Менцеля [35]. Косвенные признаки диссоциативной адсорбции водорода на Mo(110)

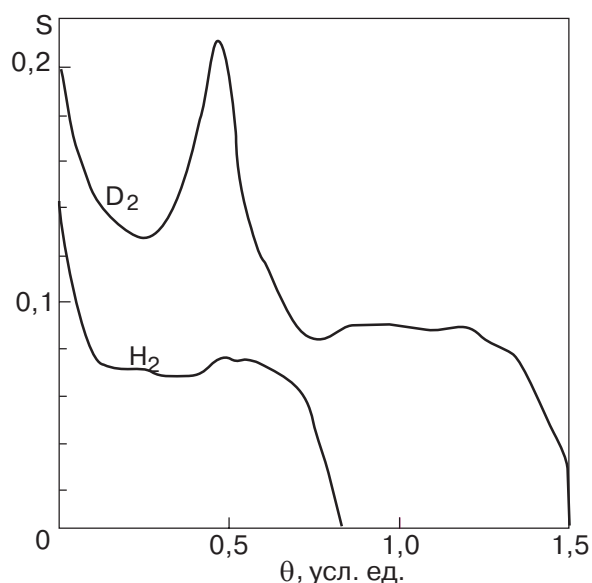


Рис. 8. Зависимости коэффициента прилипания H_2 и D_2 от степени покрытия [47].

при $T_s \sim 5$ К можно найти в работе [49], на чем мы детальнее остановимся ниже.

Таким образом, имеются достаточные, с нашей точки зрения, основания утверждать, что при $T_s \sim 5$ К на поверхности переходных металлов (W, Mo, Ru) на начальной стадии процесса происходит диссоциативная хемосорбция водорода (дейтерия) вплоть до образования монослоя, а в дальнейшем на поверхности металла, покрытой хемосорбированным монослоем атомов, образуются молекулярные фазы адсорбции.

3.1.1.1. Начальный коэффициент прилипания.

Сведения о начальном коэффициенте прилипания S_0 (при $\theta \rightarrow 0$) и влиянии на него таких факторов, как температура подложки, температура и давление (поток) адсорбирующегося газа представляют значительный интерес как источник информации о характере потенциала взаимодействия газ–металл, в частности о том, какой из вариантов потенциала на рис. 1 реализуется. С учетом того, что на начальном этапе адсорбция H_2 на переходных металлах при низких температурах является диссоциативной, уместно рассмотреть данные о начальном коэффициенте прилипания в разделе, посвященном диссоциативной адсорбции. На рис. 9 [47] для системы $D_2/W(110)$ и рис. 10 [49] для систем $H_2/Mo(110)$ и $D_2/Mo(110)$ показаны зависимости начального коэффициента прилипания от температуры газа $S_0(T_g)$. В случае $D_2/W(110)$ зависимость является немонотонной, при $T_g < 200$ К S_0 уменьшается с ростом T_g , а при $T_g > 200$ К S_0 увеличивается. Такой характер зависимости $S_0(T_g)$ для адсорбции D_2 на W(110) свидетельствует о наличии двух каналов адсорбции: 1) через собственное предсостояние, когда вероятность захвата в предсостояние естественно уменьшается с ростом кинетической энергии падающей молекулы; 2) через активационный барьер, когда вероятность диссоциативной хемосорбции путем преодоления барьера увеличивается с ростом кинетической энергии молекул. Таким образом, в этом случае «работают» два варианта потенциала – 2 и 3 на рис. 1.

В случае адсорбции на Mo(110) как для водорода, так и для дейтерия наблюдается монотонное уменьшение S_0 с ростом T_g (рис. 10), то есть диссоциативная адсорбция преимущественно происходит по второму пути – через собственное предсостояние. Следует отметить, что последнее утверждение не бесспорно, и некоторые авторы отдают предпочтение механизму стиринг-эффекта, также объясняющему уменьшение S_0 с ростом T_g [50–54]. Суть стиринг-эффекта состоит в том, что медленнее летящая молекула в поле поверхностных сил лучше успевает приспособиться к наиболее энергетически

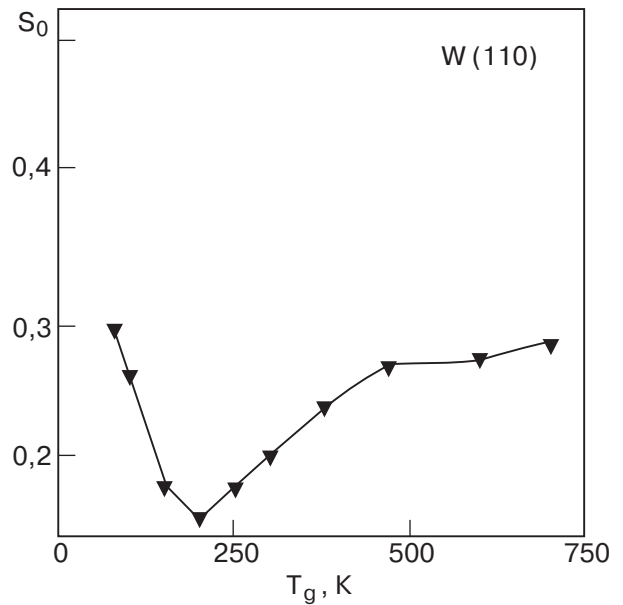


Рис. 9. Зависимость начального коэффициента прилипания D_2 на W(110) от температуры газа [47].

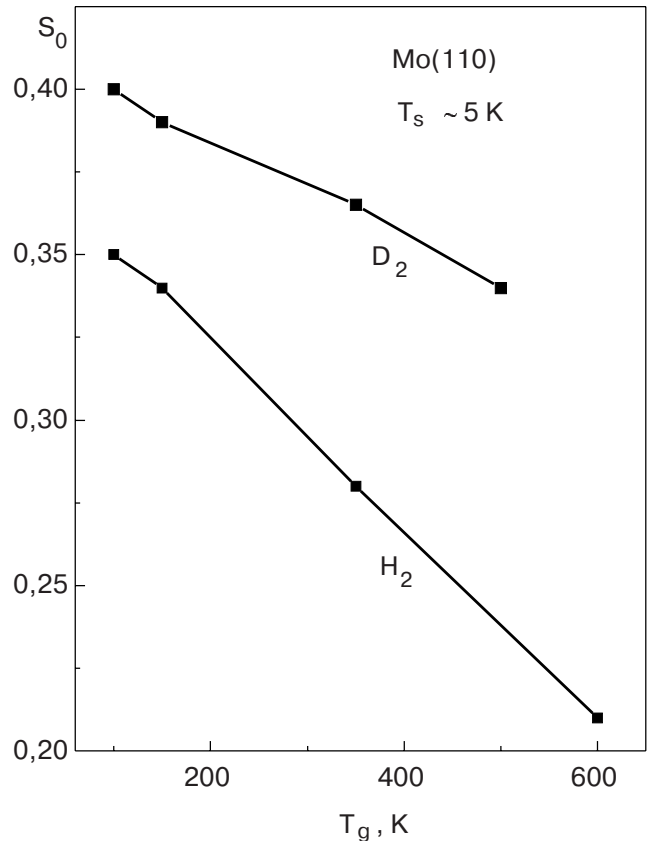


Рис. 10. Зависимость начального коэффициента прилипания H_2 и D_2 на Mo(110) от температуры газа [49].

выгодной конфигурации. Хотя этот эффект вполне возможен, и имеются экспериментальные свидетельства его существенной роли [52–54], однако участие предсостояния в механизме диссоциативной адсорбции водорода нельзя сбрасывать со счетов.

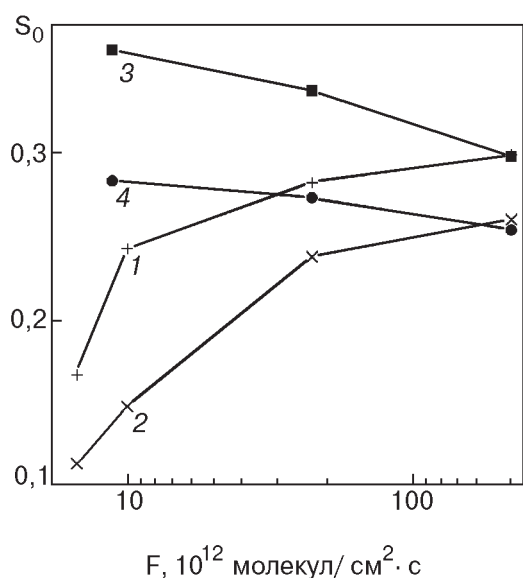


Рис. 11. Зависимости начального коэффициента прилипания H_2 и D_2 на $W(110)$ от потока молекул газа [55]. 1,3 — соответственно H_2 и D_2 на чистой поверхности; 2,4 — H_2 и D_2 на поверхности, предварительно покрытой хемосорбированным монослоем.

Об этом свидетельствуют, в частности, результаты работы [55], рассмотренные ниже.

На рис. 11 [55] показана зависимость S_0 от потока молекул для H_2 и D_2 на $W(110)$. В случае H_2 наблюдается значительный рост S_0 при увеличении потока от $\sim 5 \cdot 10^{12}$ до $2 \cdot 10^{14}$ молекул/см 2 .с. Нам представляется несомненным, что наблюдаемое изменение S_0 с увеличением потока возможно в том случае, когда в механизме адсорбции принимает участие собственное предсостояние, и молекулы, пребывающие в предсостоянии, взаимодействуют друг с другом. В [55] показано, что, с учетом данных о подвижности молекул H_2 в предсостоянии и реальных характеристик измерительной установки, сближение и взаимодействие молекул в предсостоянии вполне возможно, и увеличение коэффициента прилипания связывается с образованием кластеров $2D$ конденсированной фазы и затрудненной термодесорбцией молекул из таких кластеров. Без учета упругого отражения молекул коэффициент прилипания можно выразить следующим образом [11,56]:

$$S_0 = \left[1 + \frac{v_d}{v_a} \exp\left(\frac{E_a - E_d}{kT_s}\right) \right]^{-1}, \quad (3.1)$$

где v_a , v_d — частотные множители; E_a , E_d — энергии активации перехода из предсостояния в состояние хемосорбции и десорбции соответственно. Энергия активации десорбции молекулы из кластера должна быть больше из-за латерального притягивательного взаимодействия молекул в кластере.

Из (3.1) видно, что увеличение E_d приводит к увеличению S_0 .

Как видно на рис. 11, для адсорбции дейтерия подобного увеличения S_0 с ростом потока не происходит (более того, S_0 даже несколько уменьшается, чему пока нет объяснения). Мы полагаем, что причиной отсутствия увеличения S_0 для дейтерия является невозможность образования кластеров $2D$ фазы, подобно водороду. Это, в свою очередь, объясняется более глубоким положением уровня нулевых колебаний молекулы D_2 в физадсорбционной потенциальной яме, т.е. более глубоким, чем для H_2 , потенциальным рельефом вдоль поверхности. Нельзя исключить и влияния квантовой туннельной диффузии в случае водорода. Мы не видим иного объяснения роста начального коэффициента прилипания с увеличением потока при $T_s \sim 5$ К на $W(110)$, кроме взаимодействия молекул в собственном предсостоянии и, таким образом, по крайней мере, для системы $H_2/W(110)$ оно действует.

3.1.2. Адсорбционно-десорбционные процессы в молекулярной фазе

3.1.2.1. Кинетика адсорбции. Насколько нам известно, кинетика низкотемпературной адсорбции водорода на переходных металлах, кроме наших работ для W и Mo [46–49,55,57,58], исследовалась в работе Фрисса, Шлихтинга и Менцеля для рутения [35].

На рис. 12 [59] приведены зависимости коэффициента прилипания H_2 от покрытия на поверхности $W(110)$, предварительно заполненной хемосорбированным монослоем атомов водорода. Такая поверхность формировалась путем отжига до температуры ~ 100 К образца, ранее насыщенного водородом при $T_s \sim 5$ К. Зависимости $S(\theta)$ получены при различных интенсивностях молекулярного пучка. Сплошные кривые — экспериментальные [55], точки получены с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло [59]. Рассмотрим вначале одну из зависимостей, например, для максимального потока $F = 2 \cdot 10^{14}$ молекул/см 2 .с. Наблюдающийся рост коэффициента прилипания с покрытием объясняется повышением эффективности потери кинетической энергии падающей молекулы при ее столкновении с ранее адсорбированной слабосвязанной молекулой. Это происходит из-за уравнивания масс участников акта соударения, тогда как при ударе о чистую поверхность или покрытую жесткосвязанными атомами водорода различие масс очень велико и коэффициент аккомодации мал. Подобный рост коэффициента прилипания с увеличением покрытия в молекулярной адсорбированной фазе наблюдался в наших более ранних работах [47,58] для $W(110)$, а также Фриссом, Шлихтин-

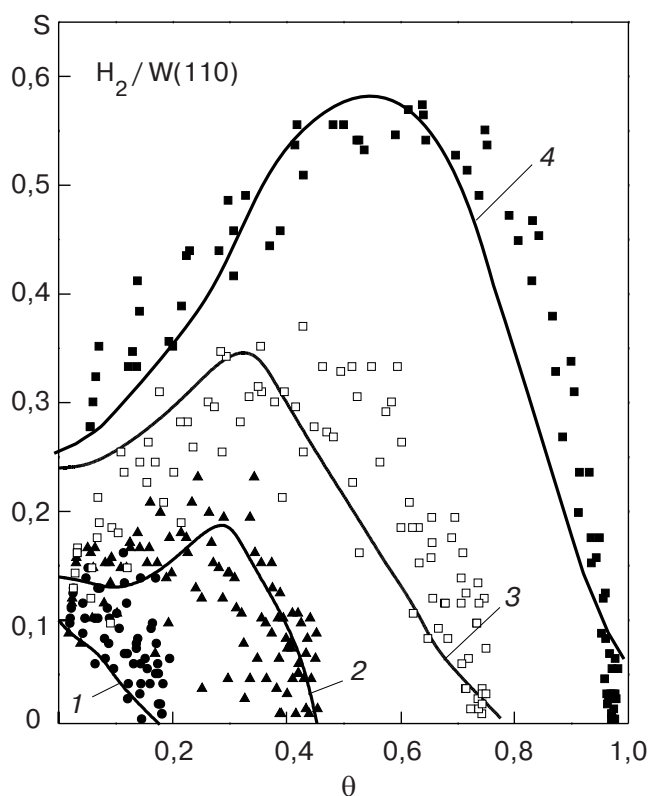


Рис. 12. Зависимости коэффициента прилипания H_2 от степени покрытия на поверхности W(110), предварительно заполненной хемосорбированным монослоем [59]. Сплошные линии — эксперимент, точки — моделирование методом Монте-Карло; поток, F , $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$: $0,6\cdot 10^{13}$ (1); $0,9\cdot 10^{13}$ (2); $4\cdot 10^{13}$ (3); $20\cdot 10^{13}$ (4).

гом и Менцелем для рутения [35], Андерссоном и соавт. [30] и Вильценом и соавт. [60] для адсорбции на меди (к подробному обсуждению результатов для меди мы обратимся ниже). Назовем это эффектом амортизации.

Последующее уменьшение коэффициента прилипания с ростом θ (рис. 12) может быть вызвано несколькими причинами. Одна из главных причин — термодесорбция. Об этом свидетельствует сильная зависимость равновесной степени покрытия от потока газа. При отсутствии дефицита свободных адсорбционных мест равновесное покрытие устанавливалось таким, чтобы потоки десорбирующихся и падающих молекул уравнивались. Кроме того, результаты моделирования методом Монте-Карло, учитывающего амортизацию, термодесорбцию и слабое латеральное взаимодействие между молекулами [59], удовлетворительно согласуются с экспериментом (рис. 12), и это подтверждает вывод об определяющей роли термодесорбции в возникновении спадающей ветви зависимости $S(\theta)$.

Весьма оригинальная трактовка причины уменьшения коэффициента прилипания в области за-

вершения застройки первого физадсорбированного монослоя H_2 на поверхности (001) рутения предложена Фриссом, Шлихтингом и Менцелем [35]. Авторы [35] видят причину понижения коэффициента прилипания в области $\theta \approx 1$ в усилении жесткости решетки молекулярного адслоя водорода вследствие латерального сжатия этого слоя по сравнению с молекулярной плоскостью кристалла водорода. Движущей силой такого сжатия является довольно большое различие энергии связи молекул с подложкой в первом и втором физадсорбированных слоях (в первом E_d существенно больше). Поэтому падающим на поверхность молекулам энергетически выгоднее «втискиваться» в первый монослой, чем застраивать второй слой. Такая возможность, в свою очередь, объясняется аномально высокой сжимаемостью водородного слоя вследствие большой амплитуды нулевых колебаний молекулы H_2 . Об аномальной сжимаемости кристалла водорода сообщалось в [61]. На рис. 13, воспроизведенном из [35], показаны зависимости коэффициента прилипания H_2 на Ru(001) от степени покрытия. Видно, что при завершении формирования первого монослоя S резко уменьшается. В [35] при $T_s = 4,8$ К в спектре термодесорбции наблюдались два пика, соответствующие первому и второму слоям. Если температуру адсорбции повысить до 5,5 К, чтобы не удерживался второй слой, то в спектре термодесорбции остается один пик, и зависимости $S(\theta)$ в [35] и наших работах качественно подобны. Как отмечалось выше, моделирование Монте-Карло, учитывающее термодесорбцию и не учитывающее эффект сжатия адслоя, удовлетворительно описывает наши экспериментальные результаты [59], хотя нельзя исключить, что какое-то незначительное влияние на спадающую ветвь зависимости $S(\theta)$ эффект сжатия мог оказать. Для более уверенного ответа на этот вопрос мы планируем провести эксперименты при более низкой температуре, когда будут удерживаться несколько молекулярных слоев.

В порядке сопоставления результатов наших работ для системы $H_2/W(110)$ [55,58,59] с результатами работы [35] для системы $H_2/Ru(001)$ необходимо коснуться еще двух вопросов. Первый заключается в том, почему в нашем случае измеренные зависимости $S(\theta)$ простираются до $\theta \approx 1$, а в [35] — до $\theta \approx 2$. Возможно, причина этого различия состоит в том, что энергия активации десорбции H_2 для рутения (~ 30 мэВ [35]) существенно выше, чем для вольфрама (~ 15 мэВ [58,59]). Вероятно, и для второго молекулярного адслоя в случае Ru(001) E_d больше, чем в случае W(110). Возможно, поэтому в наших экспериментах не достигается плотность первого адслоя, при которой может играть существен-

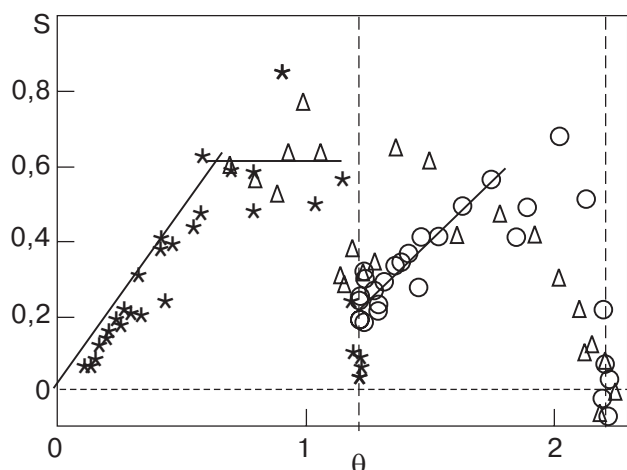


Рис. 13. Зависимости коэффициента прилипания H_2 от степени покрытия на поверхности $Ru(001)$, предварительно заполненной хемосорбированным монослоем [35]. Δ — $T_s = 4,8$ К; \star — $T_s = 5,5$ К; \circ — адсорбция во втором слое при $T_s = 4,8$ К.

ную роль эффект сжатия и усиления жесткости решетки адслоя.

Второй вопрос относится к спектрам термодесорбции водорода. Как в наших работах, так и в [35] наблюдались два главных пика десорбции молекулярной фазы адсорбции. Однако в нашем случае оба пика представляют десорбцию одного физадсорбированного слоя, в котором молекулы находятся в разных состояниях [44,57]. В [35] каждый из двух пиков термодесорбции представляет отдельный монослой.

3.1.2.2. Кинетика изотермической десорбции H_2 с $W(110)$. Поскольку изменение потока молекул на поверхность оказывает влияние на кинетику низкотемпературной адсорбции H_2 на $W(110)$, согласно принципу детального равновесия, можно ожидать влияния потока и на кинетику десорбции. Результаты исследования влияния потока молекул при формировании адслоя водорода на кинетику последующей изотермической десорбции при $T_s \sim 5$ К получены в работах [44,57].

На рис. 14 [57] показаны временные зависимости скорости изотермической десорбции H_2 с $W(110)$ при $T_s \sim 5$ К из адслоев, сформированных при потоках $\sim 1 \cdot 10^{13}$ и $2 \cdot 10^{14}$ молекул/см²·с. Видно, что увеличение потока резко подавляет изотермическую десорбцию: количество молекул, десорбировавшихся в случае большого потока, приблизительно в 50 раз меньше, чем в случае малого потока. В [44,57] подавление изотермической десорбции H_2 интерпретируется как следствие фазового перехода $2D$ газ — $2D$ конденсат в адсорбированном слое. Известно, что критический размер зародышей конденсированной фазы уменьшается при возрастании пересыщения.

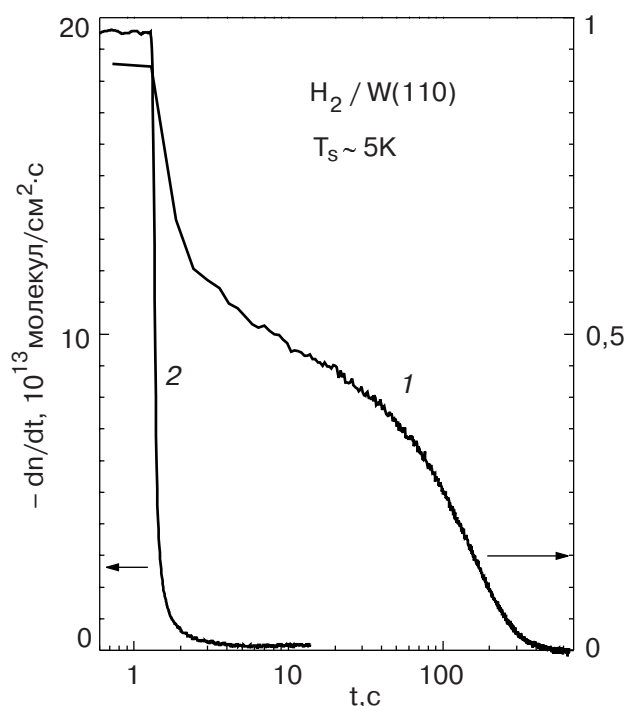


Рис. 14. Зависимость скорости изотермической десорбции H_2 от времени [57]. 1 — малый поток; 2 — большой поток.

Это позволяет ожидать, что вероятность осуществления фазового перехода газ-конденсат за время эксперимента увеличивается при возрастании потока, что, скорее всего, и наблюдается. Энергия активации десорбции из $2D$ конденсированной фазы должна быть больше, чем из $2D$ газовой фазы, из-за латерального притягивательного взаимодействия молекул. Это и является причиной подавления изотермической десорбции при увеличении потока.

При малом потоке наблюдается быстрая (несколько секунд) и медленная (сотни секунд) стадии десорбции. При большом потоке наблюдается только быстрая стадия десорбции. Быстрая стадия десорбции — это десорбция незначительного количества молекул, содержащихся во втором молекулярном слое. Медленную стадию можно проанализировать, воспользовавшись уравнением Поляни-Вигнера в логарифмической форме:

$$\lg \left(-\frac{dn}{dt} \right) = \lg v_d + a \lg n - 0,43 \frac{E_d}{kT_s}, \quad (3.2)$$

где n — поверхностная концентрация, v_d — частотный множитель, E_d — энергия активации десорбции, a — порядок реакции десорбции.

На рис. 15 [57] показана зависимость скорости десорбции от концентрации. Видно, что большая часть адслоя десорбируется по первому порядку реакции, что разумно приписать десорбции из $2D$ газовой фазы. Однако в незначительном интервале

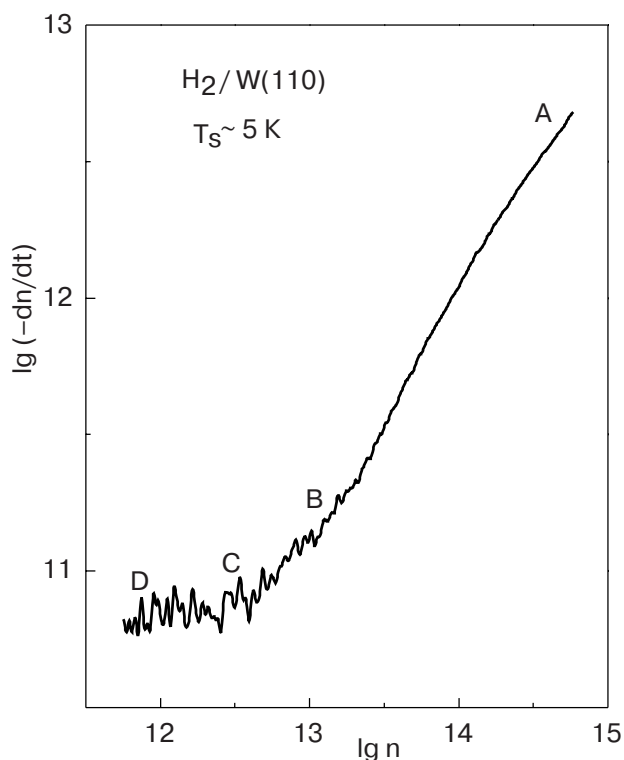


Рис. 15. Зависимость скорости изотермической десорбции H_2 от концентрации в логарифмическом масштабе [44,57]. Отрезок AB — $a \approx 1$; отрезок CD — $a \approx 0$.

концентраций 10^{12} – 10^{13} молекул/см² порядок реакции близок к нулевому. В [44,57] последний результат интерпретируется как следствие подпитки $2D$ газовой фазы за счет «таяния» островков $2D$ конденсата. По-видимому, и при малом потоке (при формировании адслоя) вблизи дефектов поверхности образуются островки $2D$ конденсата, в которых однако содержится очень незначительная доля общего числа молекул в адслое.

В пользу рассмотренной интерпретации свидетельствуют спектры термодесорбции адсорбированных слоев, образованных при малом и большом потоках. На рис. 16 приведены такие спектры [57]. Видно, что для малого потока основное количество десорбированных молекул содержится в пике 6 К ($2D$ газ) и лишь незначительное количество — в пике 10 К ($2D$ конденсат). В случае же большого потока содержание молекул в пике 10 К выросло в десятки раз.

На основе рассмотренных результатов в [44,57] предложена гипотетическая модель адслоя водорода на $W(110)$ при $T_s \sim 5$ К, изображенная на рис. 17. В первом молекулярном слое $2D$ газ соседствует с островками $2D$ конденсата, и во втором молекулярном слое в равновесии с падающим потоком содержится совсем малое количество молекул, которые очень быстро улетучиваются при перекрытии потока.

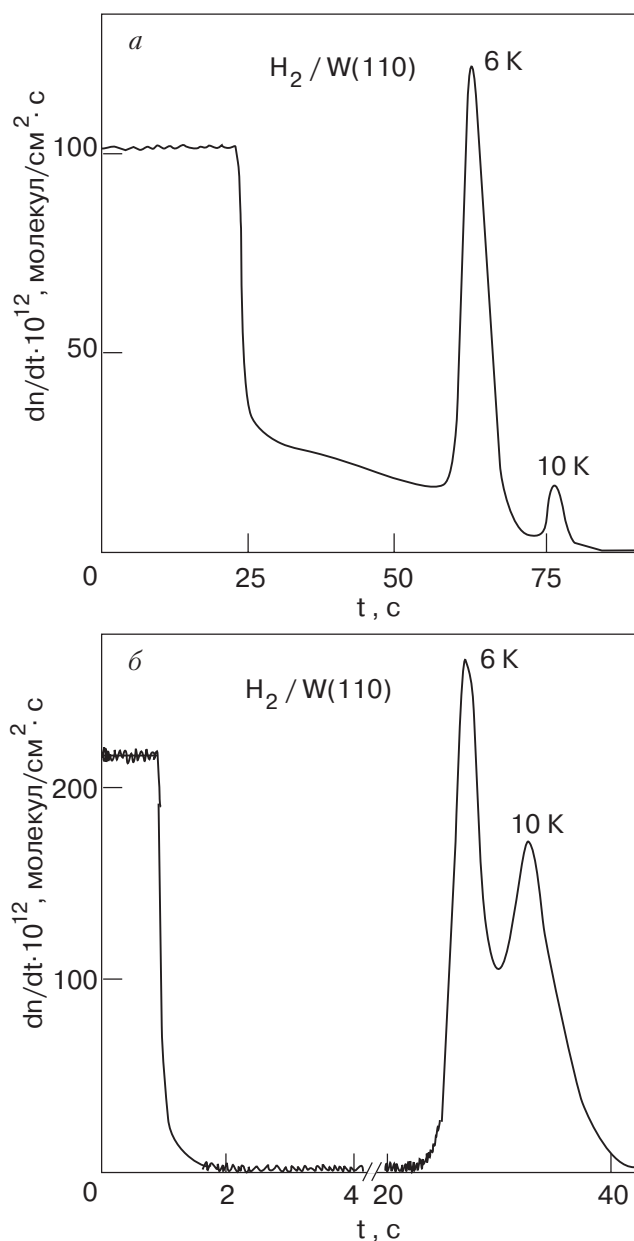


Рис. 16. Спектры термодесорбции для малого потока (а) и большого (б) потоков [44,57].

Представляется интересным выяснить, каков характер перехода от $2D$ газа к $2D$ конденсату при увеличении потока молекул на поверхность. На рис. 18 [57] показана зависимость полного количества изотермически десорбированных молекул H_2 (в долях монослоя) от потока. До величины потока $\sim 1 \cdot 10^{14}$ молекул/см²·с экспериментальные точки укладываются на изотерму Ленгмюра [62]. Это означает, что при таких потоках в адслое не происходит существенных изменений. Однако при потоке $2 \cdot 10^{14}$ молекул/см²·с количество десорбированных молекул резко уменьшается. Таким образом, существует критическое значение потока (пересы-

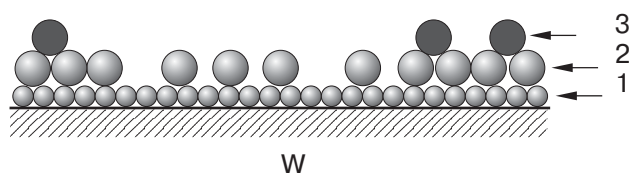


Рис. 17. Модель адсорбции водорода при $T_s \approx 5$ К [57]. 1 — монослой хемосорбированных атомов; 2 — монослой физадсорбированных молекул в виде 2D газа и 2D конденсата; 3 — полислоенная конденсация.

щение), которое должно быть превышено для осуществления фазового перехода 2D газ – 2D конденсат.

В заключение этого параграфа укажем, что заметная изотермическая десорбция дейтерия при $T_s \sim 5$ К не наблюдается. Это обстоятельство мы связываем с более глубоким положением уровня нулевых колебаний более тяжелой молекулы D_2 в физадсорбционной потенциальной яме.

3.1.2.3. Особенности кинетики адсорбции водорода на поверхности $Mo(110)$ при $T_s \sim 5$ К. Поверхность $Mo(110)$ имеет атомную структуру, практически идентичную структуре $W(110)$, однако электронная структура этих металлов несколько отличается. Представляет интерес сравнить кинетику адсорбции H_2 на этих поверхностях. На рис. 19 [57] показаны зависимости коэффициента прилипания H_2 и D_2 на поверхности $Mo(110)$ от покрытия.

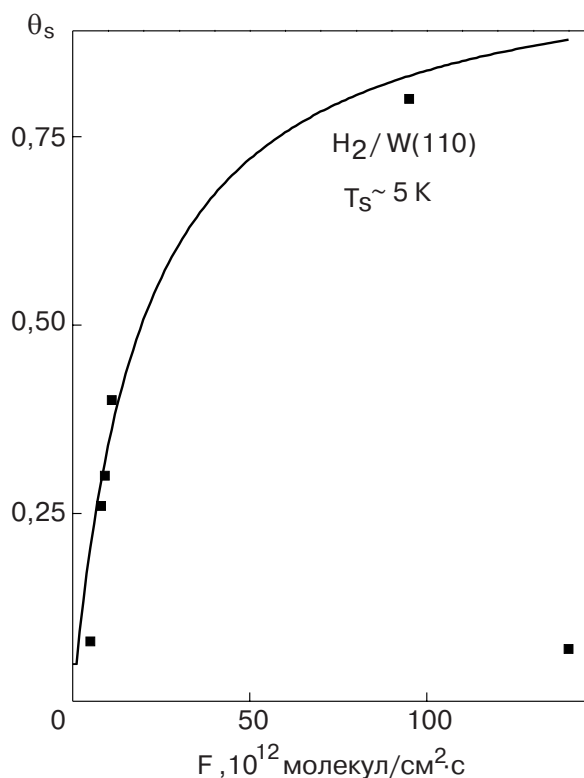


Рис. 18. Изотерма Ленгмюра [57]. ■ — экспериментальные точки.

Очень слабое изменение (в случае D_2 практически неизменность) коэффициента прилипания на начальной стадии процесса адсорбции свидетельствует о механизме адсорбции через внешнее предстояние, в отличие от того, что наблюдается для $W(110)$ (см. разд. 3.1.1, рис. 8). Как уже отмечалось, отсутствие значительного роста коэффициента прилипания свидетельствует о том, что водород (дейтерий) вначале накапливается на поверхности в атомарной, а не в молекулярной форме. Обращает на себя внимание резкий и глубокий минимум вблизи $\theta = 0,5$ для водорода, что соответствует монослою хемосорбированных атомов.

В [49,57] предложено следующее объяснение этой особенности. До практически полной застройки слоя хемосорбированных атомов молекулы H_2 , вследствие аномально высокой подвижности на слое адатомов, находят незанятые участки поверхности и диссоциативно хемосорбируются. Будучи заполненной хемосорбированным монослоем атомов, поверхность становится инертной (иссякают ненасыщенные валентные связи), и коэффициент прилипания катастрофически падает. Поскольку температура достаточно низкая, чтобы удерживался физадсорбированный молекулярный слой, на поверхности начинают накапливаться слабосвязанные молекулы, аккомодация улучшается, и коэффициент прилипания растет.

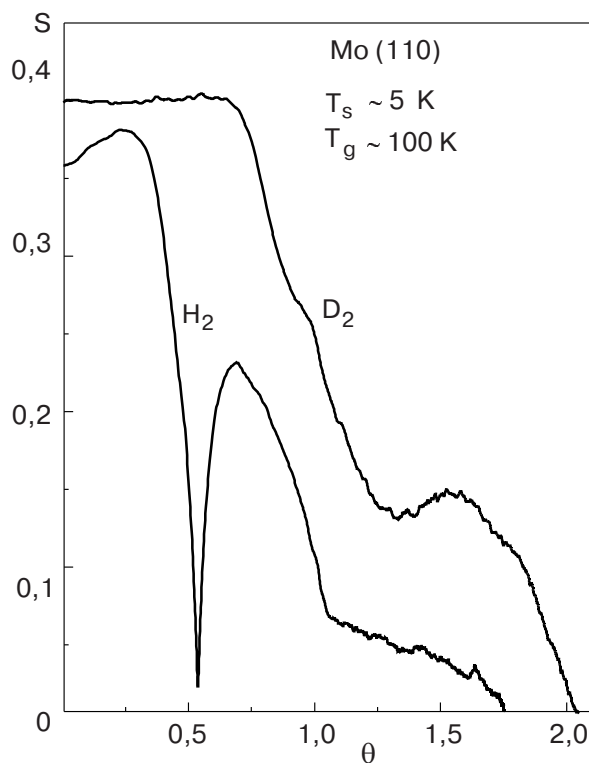


Рис. 19. Зависимости коэффициента прилипания H_2 и D_2 на $Mo(110)$ от степени покрытия [49,57].

Правомерен вопрос, почему такая особенность не наблюдается в случае адсорбции дейтерия. Мы полагаем, что причина опять-таки в отличии квантовых свойств молекулы D_2 . Более глубокое положение уровня нулевых колебаний (по сравнению с водородом) определяет более развитый потенциальный рельеф и меньшую подвижность молекул. Поэтому еще до завершения застройки хемосорбированной атомарной фазы на поверхности накапливаются молекулы D_2 , что компенсирует уменьшение коэффициента прилипания за счет снижения химической активности поверхности. Мы не исключаем, что какую-то роль в возникновении рассмотренной особенности зависимости $S(\theta)$ для $H_2/Mo(100)$ играет квантовая диффузия молекул. Для проверки этого предположения следует понизить температуру образца.

3.1.3. Структура адслоя водорода при $T_s \approx 5$ К

Структура адслоев водорода при $T_s \sim 5$ К исследовалась на переходных металлах W, Mo и Ni методом дифракции медленных электронов в работах Федоруса и соавт. [63–68]. Некоторые результаты этих исследований приведены в обзоре Наумовца [9]. Основные и наиболее надежные данные относятся к структуре атомарного хемосорбированного слоя на плотноупакованных гранях (110) вольфрама и молибдена, который получен при соответствующем отжиге адслоя водорода, образованного при $T_s \sim 5$ К. Адсорбция при $T_s \sim 5$ К приводит к образованию почти неупорядоченного слоя, хотя авторы [63] и [68] усматривают в дифракционных картинках слабое проявление некоторого порядка. Как показано в работах [34,44,46–49,57], на поверхности W(110) и Mo(110) при $T_s \sim 5$ К образуется монослой хемосорбированных атомов, поверх которого формируется молекулярный физадсорбированный слой. Аналогичный результат получен в [35] для адсорбции водорода на поверхности рутения. Для такого составного адслоя надежно интерпретировать наблюдаемые картины LEED, по-видимому, вряд ли возможно.

Хорошо интерпретируемые и четкие картинки LEED для системы водород на W(110) получаются после отжига до 120–160 К адслоя, полученного при $T_s \sim 5$ К. После отжига образец снова охлаждали до 5 К и для покрытий $\theta = 0,5$; $\theta = 0,75$ и $\theta = 1$ наблюдали структуры $p(2 \times 1)$, (2×2) и (1×1) соответственно. Модели двух первых структур приведены на рис. 20 [63]. На этом же рисунке показаны зависимости интенсивности рефлексов этих структур от температуры подложки. Видно, что фазовый переход порядок–беспорядок происходит при температурах значительно ниже комнатной, и для структу-

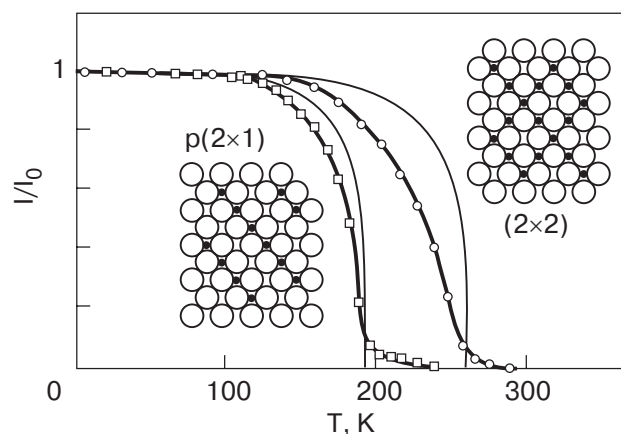


Рис. 20. Температурные зависимости интенсивности дифракционных рефлексов для структур $p(2 \times 1)$ и (2×2) водорода на W(110) [63]; тонкие линии — расчет для модели Изинга.

ры (2×2) температура перехода выше, чем для $p(2 \times 1)$, что объясняется более сильным взаимодействием адатомов водорода в более плотной структуре. Люксютов и Федорус [20] детально изучили фазовые переходы порядок–беспорядок в структурах $p(2 \times 1)$ и (2×2) , установили, что температурные зависимости интенсивности соответствующих рефлексов подчиняются степенному закону и определили критические индексы $\beta = 0,13$ для $p(2 \times 1)$ и $\beta = 0,25$ для (2×2) . Для водорода на поверхности Mo(110) не наблюдалась структура $p(2 \times 1)$, а только (2×2) при степени покрытия $\theta = 0,5$, и авторами [64] предложена модель такой структуры.

Федорусом с соавторами обнаружен эффект электронно-стимулированного разупорядочения (ЭСР) хемосорбированного слоя водорода при $T_s \sim 5$ К на поверхности W(110) [63] и поверхности Mo(110) [64], а затем — эффект электронно-стимулированного упорядочения (ЭСУ) [64,66]. В работе [66] показано, что и при ЭСР, и при ЭСУ степень порядка со временем стремится к одному и тому же уровню неполного упорядочения, что говорит об универсальности механизмов ЭСР и ЭСУ. Причиной неполного ЭСР является конкурирующее воздействие ЭСУ. Характерно, что в случае адсорбции на W(110) ЭСР достигает значительно большей степени, чем в случае адсорбции на Mo(110) [65]. Это различие можно объяснить существенно меньшей подвижностью адатомов на W(110) (глубже потенциальный рельеф вдоль поверхности). Можно усмотреть некую аналогию между указанным различием поведения пленки водорода на W(110) и Mo(110) и различием кинетики адсорбции водорода на этих подложках [49]. В дальнейшем эффекты электронно-стимулированного разупорядочения и

упорядочения подробно исследовались, и был предложен механизм этого явления [64–69]. Одним из наиболее вероятных считается механизм, заключающийся в возбуждении колебательных состояний адатомов водорода, которые могут мигрировать вдоль поверхности, обеспечивая повышенную подвижность адатомов. Вследствие малой массы атома водорода возбуждаются высокочастотные колебания, являющиеся долгоживущими из-за неэффективного обмена энергией с подложкой [69].

Несколько слов об изотопных эффектах в структуре адслоев водорода. Адслои H, D и H+D на W(110) характеризуются одним и тем же набором структур: $p(2\times 1)$, (2×2) и (1×1) ; изотопный эффект в фазовых переходах порядок–беспорядок не наблюдается: пленки H, D и H+D разупорядочиваются практически при одинаковых температурах [65]. Зато сильный изотопный эффект наблюдается в скорости ЭСР: в пленках дейтерия ЭСР происходит в 5 раз медленнее, чем в пленках водорода [65,66].

Характерной особенностью ЭСР адслоев водорода и дейтерия является отсутствие энергетического порога: эффект имеет место даже при тепловых энергиях электронов [65–68]. Это объясняется тем, что при попадании электрона на поверхность высвобождается энергия ~ 5 эВ (разница между уровнем вакуума и уровнем Ферми металла), и эта энергия расходуется на возбуждение колебаний адатома. Авторы [65] указывают на некоторые признаки квантовой диффузии в молекулярной фазе. Следует, однако, заметить, что при степенях покрытия $\theta < 1$ (в атомах) практически весь водород содержится в атомарной хемосорбированной фазе, особенно для поверхности Mo(110) [49], и факты, обнаруженные в [65], вряд ли могут быть отнесены к молекулярной фазе. Авторы [65] считают ошибочным заключение работы Ди Фоггио и Гомера [70] о проявлении туннельной диффузии адатомов водорода на W при $T_s < 140$ К.

Некоторую информацию о структуре адслоя водорода при $T_s \approx 5$ К могут предоставить исследования методом статического скин-эффекта [71–79]. Поскольку недавно Панченко и соотр. опубликовали обзор, посвященный гальваномагнитным размерным эффектам, в число которых входит и статический скин-эффект [8], здесь нет необходимости подробно останавливаться на описании этого метода. Однако, стремясь к определенной самодостаточности настоящей статьи, мы не ограничимся только тем, что отошлем читателя к упомянутому обзору [8], а кратко изложим суть метода и экспериментальные результаты исключительно в аспекте их связи со структурой адсорбированного слоя водорода.

Если пластину из чистого монокристалла металла охладить до температуры ~ 5 К и поместить в достаточно сильное магнитное поле, направленное, например, параллельно поверхности пластины, то проводимость пластины будет определяться узким приповерхностным слоем (толщиной порядка ларморского радиуса), так как более глубокие слои будут «замагничены». Это происходит вследствие того, что электроны, сталкивающиеся с поверхностью, получают возможность распространяться на расстояния порядка длины свободного пробега, и их вклад в проводимость будет тем больше, чем выше степень зеркальности их отражения [8].

Согласно идеям, изложенным в статье Андреева [74], отражение электронов проводимости поверхностью металла определяется дифракционными эффектами на внешнем атомном слое. Поэтому характер отражения электронов зависит от структуры этого внешнего слоя. На отражение электронов должна влиять также структура адсорбированного слоя. Это подтвердилось в экспериментах Панченко и соавт. [23,25,72,74,75]: адсорбция неупорядоченного монослоя (кислорода) привела к увеличению магнитосопротивления вольфрамовой пластины с поверхностью (110) вдвое.

Влияние упорядоченного монослоя водорода на магнитосопротивление пластины вольфрама с поверхностью (110) исследовано в работе [25] с помощью прибора, совмещающего методику статического скин-эффекта с методом дифракции медленных электронов (рис. 4). Методом LEED получена та же последовательность структур при изменении покрытия, что и в работах Федоруса и соавт.: $p(2\times 1)$, (2×2) и (1×1) [63]. В процессе адсорбции при 5 К дифракционные картинки размываются, и рефлексы становятся четкими после краткого отжига до $T \sim 200$ К. На рис. 21 [25] показаны временные зависимости магнитосопротивления пластины W(110) при адсорбции водорода при $T_s \sim 5$ К и после отжига. При адсорбции на охлажденную подложку сопротивление сначала растет, что связано с хаотичным расположением адатомов, а затем уменьшается, достигая некоторого стационарного уровня. Указанное уменьшение, по-видимому, вызвано частичным упорядочением адслоя, а стационарный уровень свидетельствует о достижении некоторой предельной степени порядка. Таким образом, и при $T_s \sim 5$ К идет процесс упорядочения. После отжига зависимость в начальной части почти не отличается от предыдущей, а затем появляется глубокий минимум, приходящийся на максимальное развитие структуры $p(2\times 1)$. В дальнейшем сопротивление снова возрастает, падает, проходит через второй максимум и достигает значения, характерного для чистой под-

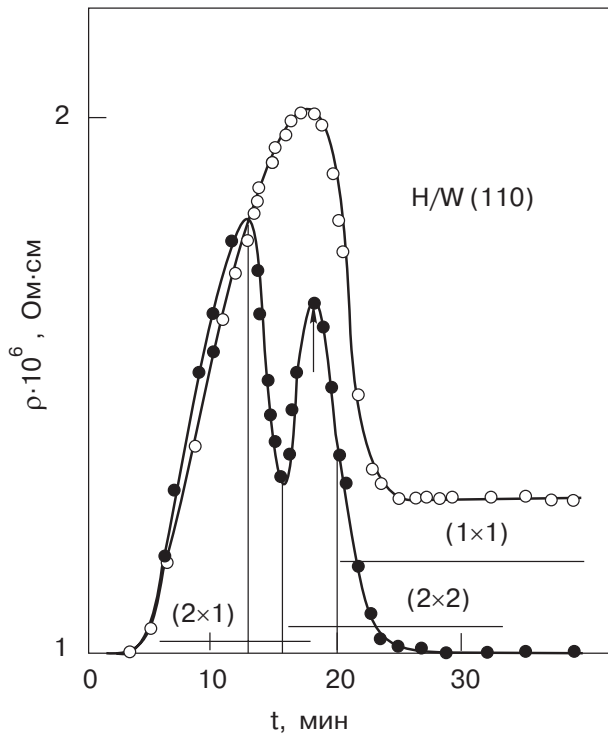


Рис. 21. Зависимость магнитосопротивления пластины W(110) от времени экспозиции в водороде [8,25]. \circ — адсорбция при $T_s = 4,2$ К; \bullet — отжиг до 200 К; вертикальные линии ограничивают области существования структур.

ложки при образовании структуры (1×1). Таким образом, главную роль играет симметрия, а не химическая природа поверхностного слоя. Проведенный в [25] анализ возможных электронных переходов между различными участками поверхности Ферми объясняет резкое уменьшение сопротивления при образовании структуры $p(2\times 1)$ и его рост при образовании (2×2) за счет включения электронно-дырочных перебарсов.

Поскольку магнитосопротивление пластины чувствительно к степени порядка в адсорбированном слое, Панченко и соавт., исследовав зависимость сопротивления пластины с адсорбированным при 5 К насыщенным адслоем водорода (дейтерия) от времени отжига в диапазоне температур 160–190 К, оценили энергию активации и коэффициент диффузии атомарных водорода и дейтерия [77]. Авторы убедились в том, что поверхностная диффузия атомарного водорода на грани W(110) носит термоактивированный характер, в противоположность выводам работы Ди Фоггио и Гомера о квантовой природе диффузии атомарного водорода [70]. Энергия активации оценена как 0,33 эВ для водорода и 0,35 эВ для дейтерия.

Исследования методом статического скин-эффекта позволили Панченко и соавт. [8,78] наблюдать кинетику перехода в первый (атомарный) слой мо-

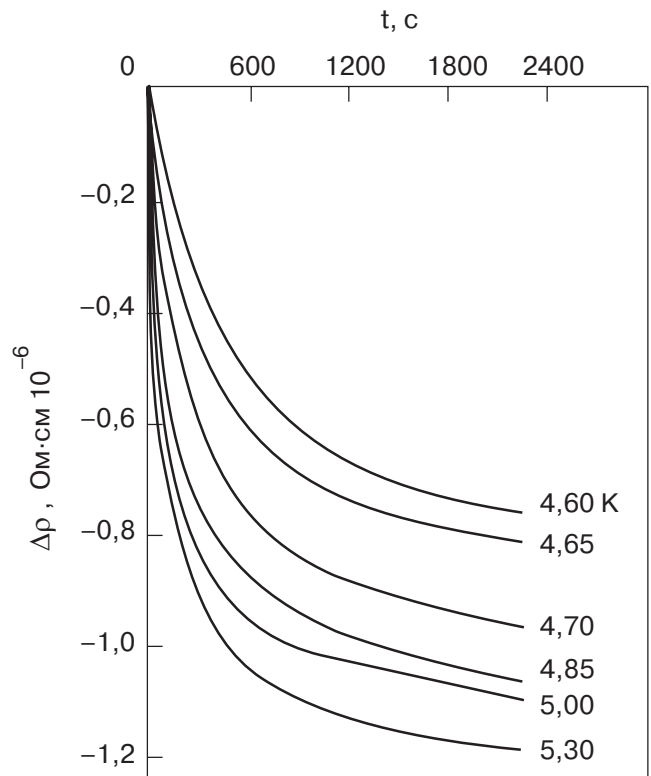


Рис. 22. Зависимость магнитосопротивления пластины W(110) с фиксированной концентрацией H_2 от времени отжига при разных T_s [8,78].

лекул водорода (дейтерия), адсорбированных во втором слое в виде внешнего предсостояния для диссоциативной хемосорбции. Было обнаружено, что после прекращения доступа газа к поверхности на спадающей ветви кривой зависимости магнитосопротивления от времени продолжается медленное его уменьшение. Для системы $D_2/W(110)$ это показано на рис. 22 [8]. Причиной уменьшения сопротивления авторы [8,78] вполне обоснованно считают увеличение площади островков атомарной фазы (1×1) за счет диффузии молекул к краю островка и перехода их в первый слой, сопровождающегося диссоциацией. Подобная релаксация магнитосопротивления наблюдалась и для систем $H_2/Mo(110)$, $H_2/W(110)$ и $D_2/W(110)$. Измерение температурных зависимостей скорости уменьшения сопротивления позволило авторам [8,78] оценить энергии активации поверхностной диффузии молекул по атомарному хемосорбированному слою: $E_m = (6,4 \pm 0,7)$ мэВ для $D_2/W(110)$, $(2,7 \pm 0,5)$ мэВ для $H_2/W(110)$, $(1,1 \pm 0,2)$ мэВ для $D_2/Mo(110)$ и $(0,8 \pm 0,2)$ мэВ для $H_2/Mo(110)$. Значительный изотопный эффект в поверхностной диффузии авторы [8] объясняют различием положения уровней нулевых колебаний молекул H_2 и D_2 , подобно объяснениям изотопных эффектов в [44,49,55,57]. Можно думать, что очень

малая величина E_m для $H_2/Mo(110)$ по сравнению с E_m для $D_2/Mo(110)$ и $H_2/W(110)$ проявилась в наличии резкой особенности на зависимости $S(\theta)$ для первой системы [49,57].

Проведенные Панченко и соавт. исследования адсорбции дейтерия на поверхности $W(100)$ методом статического скин-эффекта [79] обнаружили некоторые отличия от системы $D_2/W(110)$. Оказалось, что не наблюдается релаксации магнитосопротивления после перекрытия потока D_2 при 4,2 К. Это обстоятельство авторы объясняют отсутствием на этой поверхности при 4,2 К островков упорядоченной атомарной фазы $c(2 \times 2)$. По нашему мнению, причиной также может служить затрудненная поверхностная диффузия молекул D_2 по атомарному слою дейтерия на $W(100)$ по сравнению с $W(110)$. Кроме того, оцененная в [79] энергия активации процесса упорядочения атомарной фазы оказалась существенно больше по сравнению с $W(110)$: соответственно $\sim 0,6$ и $\sim 0,3$ эВ [77].

3.2. Адсорбция водорода на благородных металлах

3.2.1. Состояние адсорбированных частиц

Как отмечалось в разд. 1.2., при взаимодействии налетающей молекулы водорода с поверхностью меди или другого благородного металла из-за наличия паулиевского отталкивания на пути молекулы к диссоциации возникает значительный активационный барьер, преодоление которого возможно только при достаточно высокой кинетической энергии падающих молекул. Этот факт подтвержден многими экспериментами с моноэнергетическими молекулярными пучками (см., например, [80–83]). Молекулам H_2 нужно сообщить кинетическую энергию > 200 мэВ, чтобы адсорбция стала заметной [82]. Таким образом, для пучков с обычными тепловыми энергиями и при обычных температурах подложки заметная адсорбция водорода на поверхности меди отсутствует.

Ситуация коренным образом изменяется при глубоком охлаждении образца. При этом становится стабильным состояние физадсорбции, и водород накапливается на поверхности. Впервые надежно зафиксировали физадсорбцию водорода (дейтерия) на поверхности благородных металлов серебра и меди при их охлаждении жидким гелием Авоурис и соавт. [27] и Андерссон и Харрис [28]. Применяв метод HREELS, авторы [27,28] обнаружили очень слабое отличие спектров характеристических потерь энергии на вращательные и вращательно-колебательные возбуждения в физадсорбированных молекулах по сравнению с таковыми в газовой фазе. Это

свидетельствует о том, что состояние физадсорбции близко к состоянию свободной молекулы и физадсорбированная молекула ведет себя как почти незаторможенный ротатор. Подобное поведение молекул H_2 , физадсорбированных на серебре, наблюдалось также в работе [84].

В [27,28] получены несколько противоречивые данные относительно конверсии o - H_2 в p - H_2 вследствие адсорбции. Так, в работе [27] сообщается о конверсии o - H_2 в p - H_2 в физадсорбированном состоянии. В работе [28], напротив, не обнаружили заметной o - p -конверсии в физадсорбированном слое за время эксперимента. Правда, в более поздней работе [85] Свенссон и Андерссон наблюдали o - p -конверсию в физадсорбированном слое на той же $Cu(100)$ со скоростью примерно 1 монослой за 4 мин. Авторы не предлагают четкого объяснения причин различия результатов [28] и [85], допуская, что образцы $Cu(100)$ в [28] и [85] могли как-то отличаться структурой или наличием примесей. Попытка объяснения различия скорости o - p -конверсии на разных поверхностях с привлечением механизма виртуального обмена электроном между металлом и антисвязывающей орбиталью молекулы содержится в работе Илиска [86].

Авторы работы [28] обнаружили, что относительные заселенности o - и p -состояний водорода в физадсорбированном слое существенно отличаются от таковых в газовой фазе: если в газовой фазе при 300 К отношение заселенностей o - $H_2:p$ - H_2 равно 3, то в физадсорбированном слое это отношение оказалось равным 1,4. По мнению авторов [28], это свидетельствует о преимущественной адсорбции p - H_2 с $j = 0$ по сравнению с o - H_2 с $j = 1$.

В работе Андерссона и Харриса [87] более детально исследовано влияние вращательного состояния водородного газа (n - H_2 , p - H_2 , D_2 , HD) на вероятность прилипания на охлажденной до 10 К поверхности $Cu(100)$. В качестве меры адсорбции использовали интенсивности соответствующих пиков в спектре характеристических потерь энергии электронов, а также изменение работы выхода. Авторы [87] нашли, что отношение коэффициентов прилипания p - H_2 и n - H_2 составляет 1,4, т.е. молекулы с $j = 0$ адсорбируются с большей вероятностью, чем молекулы с $j = 1$. Авторы [87] пришли также к заключению, что большая часть кинетической энергии молекулы при ударе о поверхность конвертируется во вращательную энергию.

Сведения о том, что вращательное состояние падающих молекул водорода влияет на вероятность прилипания имеются и в ряде других работ (см., например, [52–54,88]), правда, для более высоких T_s и других подложек (Pd, Pt, Rh). Кстати, авторы

этих работ считают, что влияние вращательного состояния на коэффициент прилипания доказывает осуществление механизма динамического стиринга [50,51] и несущественную роль адсорбции через предсостояние.

Таким образом, на поверхности благородных металлов при глубоком охлаждении образуется физадсорбированная пленка водорода (дейтерия), контактирующая непосредственно с поверхностными атомами металла. На поверхности же переходных металлов при гелиевых температурах вначале образуется монослой хемосорбированных атомов, а поверх этого монослоя образуется физадсорбированный слой молекул (разд. 3.1).

3.2.2. Кинетика адсорбции

3.2.2.1. Зависимость коэффициента прилипания от степени покрытия. Поскольку при адсорбции водорода на меди не происходит диссоциации молекул, падающих с умеренными тепловыми скоростями, то начальный коэффициент прилипания (при нулевом покрытии) оказывается очень малым. Причиной этого является огромное различие масс соударяющихся партнеров и, как следствие, малый коэффициент аккомодации. Однако по мере накопления на поверхности физадсорбированных молекул все более вероятным становится соударение падающей молекулы с ранее адсорбированной молекулой, массы которых равны [30,60]. На рис. 23 [30] показана зависимость коэффициента прилипания дейтерия на поверхности Cu(100) при $T_s \sim 10$ K

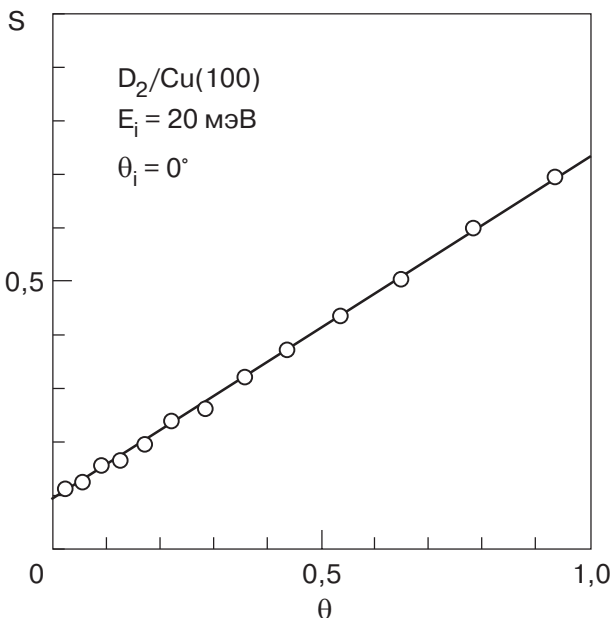


Рис. 23. Зависимости коэффициента прилипания D_2 на поверхности Cu(100) при $T_s \sim 10$ K от степени покрытия [30]. E_i — энергия падающих молекул; θ_i — угол падения.

от степени покрытия. Полученную экспериментальную зависимость авторы [30] представляют в виде

$$S = S_0(1 - \theta) + S_1\theta, \quad (3.3)$$

где S_0 и S_1 — соответственно вероятности прилипания молекулы при столкновении с чистой поверхностью и с ранее адсорбированной молекулой. Для конкретной системы $D_2/Cu(100)$ S_1 приблизительно в 8 раз больше S_0 . В случае меди этот своеобразный эффект амортизации наблюдается с нулевых покрытий, тогда как в случае переходных металлов вольфрама и молибдена указанный эффект проявляется в области завершения формирования атомарной хемосорбционной фазы (пп. 3.1.2.1. и 3.1.2.3.).

3.2.2.2. Зависимость начального коэффициента прилипания от энергии и угла падения молекул. Важные и интересные особенности прилипания молекул водорода к поверхности меди выявились при исследовании влияния энергии E_i и угла падения молекулярного пучка на начальный коэффициент прилипания. Основной вклад в исследование этого вопроса сделан группой исследователей из Чалмерского технического университета в Гетеборге. Сочетание прецизионных экспериментов с моноэнергетическими молекулярными пучками H_2 и D_2 и теоретических расчетов позволило авторам [30,89] создать весьма полную и сложную картину взаимодействия молекул водорода и дейтерия с поверхностью монокристалла металла.

Авторы [30,89] показали путем сравнения экспериментальных результатов с результатами теоретических расчетов, что процесс прилипания молекулы в физадсорбционной потенциальной яме не может быть интерпретирован на основе чисто классической модели, предсказывающей, что коэффициент прилипания легкой инертной частицы (в случае водорода — без диссоциации) в пределе нулевой энергии должен равняться единице и уменьшаться до нуля при энергии падающих частиц в несколько миллиэлектронвольт. Эксперимент же показывает, что коэффициент прилипания водорода (дейтерия) на поверхности Cu(100) изменяется от $\sim 0,2$ до очень малой величины в диапазоне энергий 0–30 мэВ, что примерно равно ширине фононных зон. С таким поведением коэффициента прилипания согласуются квантовомеханические расчеты в модели вынужденного осциллятора (FOM) или в модели, основанной на борновском приближении искаженных волн (DWBA). При малых энергиях молекул происходит однофононный процесс, при больших — многофононный. Таким образом, эти результаты свидетельствуют о существенной роли квантового механизма прилипания легких инертных частиц.

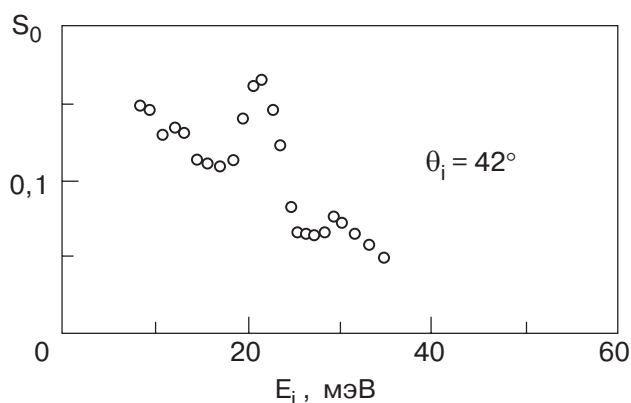


Рис. 24. Зависимости начального коэффициента прилипания H_2 на $Cu(100)$ при $T_s \sim 10$ К от энергии молекул [30].

Согласно [30,89], прилипание молекулы происходит с участием нормального и резонансного процессов. Нормальный процесс включает захват частицы с первого удара из-за неупругого рассеяния от фононной системы, что дает вклад в так называемое фоновое прилипание. Вероятность такого прилипания плавно уменьшается с ростом E_i в пределах ширины фононных зон. На рис. 24 [30] показана экспериментальная зависимость $S_0(E_i)$ для угла падения 42° по отношению к нормали. При энергии молекул ~ 20 мэВ на зависимости $S_0(E_i)$ наблюдается четкий пик и менее заметный пик при $E_i \approx 25$ мэВ. Согласно интерпретации авторов [30,89], главной причиной появления пиков является захват молекулы в квазисвязанное состояние на поверхности при резонансном возбуждении вращательных состояний молекулы. Вероятно, при этом происходит трансформация кинетической энергии молекулы во вращательную, что сопровождается уменьшением скорости поступательного движения и способствует повышению вероятности прилипания. Хотя само по себе возбуждение вращательных состояний может отрицательно сказаться на вероятности прилипания [28,52–54], уменьшение скорости поступательного движения оказывает больший положительный эффект.

Молекула в квазисвязанном состоянии (с положительной полной энергией) довольно свободно движется вдоль поверхности и может либо прилипнуть окончательно вследствие возбуждения фонона, либо быть выброшенной обратно в вакуум за счет дифракции на решетке поверхностных атомов подложки [30,89]. Вообще дифракционные эффекты, согласно [30,89], играют весьма важную роль в механизме прилипания в физадсорбционной потенциальной яме. Что касается дальнейшей судьбы физадсорбированной молекулы, то она может быть также выброшена в вакуум за счет процесса термо-

десорбции, если температура подложки достаточно высока, чтобы обеспечить заметную скорость десорбции. Как показано в разд. 3.1, термодесорбция оказывает существенное влияние на коэффициент прилипания водорода на поверхности W при $T_s \sim 5$ К.

Авторы работ [30,89] наряду с прилипанием изучали также рассеяние молекул поверхностью и обнаружили четкую корреляцию этих процессов.

3.2.3. Влияние структуры поверхности на адсорбцию

Исследователями Чалмерской группы уделено также значительное внимание влиянию структуры поверхности кристалла на параметры физадсорбции водорода. Эксперименты и теоретические расчеты выполнены для низкоиндексных граней меди [89–92] и алюминия [92]. На рис. 25 [89] приведены зависимости S_0 от E_i для нормального падения пучка. Видно, что в диапазоне энергий 5–45 мэВ начальный коэффициент прилипания (в данном случае дейтерия) существенно больший на рыхлой грани (110), чем на более плотноупакованных (111) и (100). Теория DWBA для однофононного механизма передачи энергии от молекулы к подложке объясняет обнаруженную тенденцию. Сравнение ре-

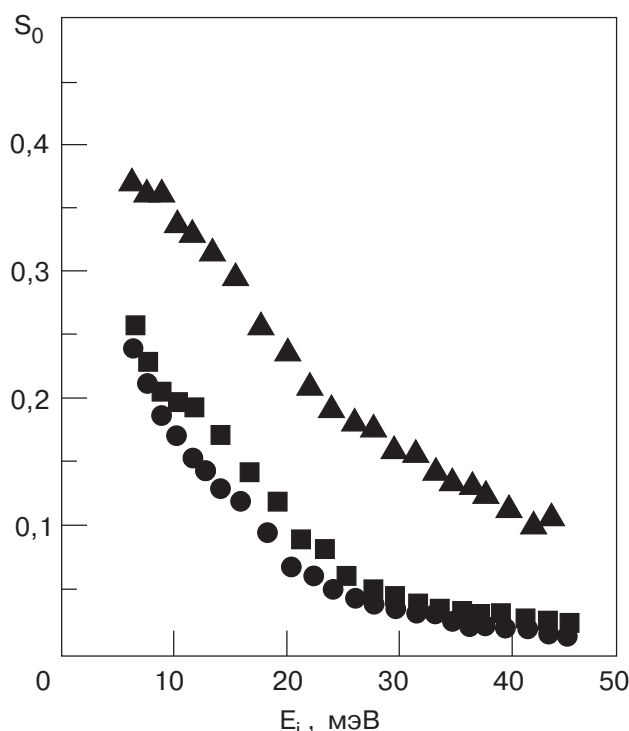


Рис. 25. Начальный коэффициент прилипания D_2 на $Cu(111)$ (●), $Cu(100)$ (■) и $Cu(110)$ (▲) при $T_s \sim 10$ К в зависимости от энергии молекул при нормальном падении [89].

зультатов эксперимента с теорией позволяет заключить [89,90], что причиной наблюдаемых различий вероятности прилипания на рыхлой и плотноупакованной гранях являются структурно-специфические различия во взаимодействии молекула-фонон. Для рыхлой поверхности с большей поверхностной элементарной ячейкой (и, соответственно, меньшим вектором обратной решетки) перенос энергии более эффективен, что и обеспечивает более интенсивное прилипание.

В работах [91,92] этих же авторов изучалось влияние кристаллографической ориентации (структуры) поверхности на энергию связи физадсорбированных молекул H_2 и D_2 . В работе [91] показано, что для адсорбции на меди глубина физадсорбционной ямы уменьшается в последовательности граней $(110) \rightarrow (100) \rightarrow (111)$, что, по словам авторов, противоречит обычным представлениям существующей теории. Это противоречие устраняется, если учесть зависящие от грани профили электронной плотности и их динамический отклик, который для открытой грани (110) обеспечивает больший вклад вандерваальсового притяжения в физадсорбционный потенциал, чем вклад паулиевского отталкивания. В работе [92] наряду с медью в качестве подложки исследовался алюминий, также обладающий гранецентрированной решеткой. В случае алюминия эффект поверхностной структуры оказался наиболее выраженным по отношению к энергии связи. Оказалось, что для граней $Al(111)$ и $Al(110)$ глубины физадсорбционной потенциальной ямы близки и на 40% превышают глубину ямы для грани $Al(100)$. Для более строгой интерпретации наблюдаемых эффектов авторы [92] считают необходимым построение теории более фундаментального уровня.

3.2.4. Спектры возбуждения вращательных состояний физадсорбированного водорода

В работах Чалмерской группы значительное внимание уделено спектрам вращательных состояний физадсорбированного водорода, полученным методом HREELS [85]. Было обнаружено, что интенсивности пиков характеристических потерь на вращательное возбуждение физадсорбированных при $T_s \sim 10$ К на $Cu(100)$ молекул $o-H_2$ ($j = 1 \rightarrow 3$) и $p-H_2$ ($j = 0 \rightarrow 2$) находятся в обратном отношении по сравнению с отношением концентраций этих молекул в газовой фазе. Этот эффект объясняется ускоренной по сравнению с газовой фазой орто-пара конверсией H_2 в адсорбированном состоянии.

Очень интересные особенности адсорбционных свойств молекулы H_2 были выявлены исследователями Чалмерской группы при изучении вращательных состояний молекул, адсорбированных на ступенчатой грани $Cu(510)$ [93,94].

Сочетая измерения методом HREELS и расчеты полной энергии с использованием метода функционала плотности, авторы [93,94] обнаружили необычные адсорбционные свойства молекулы водорода, занимающей место над атомом меди на краю ступеньки. Энергии вращательно-колебательных переходов оказались близкими к таковым для идеального двумерного квантового ротатора, а внутренние колебания молекулы дипольно активны и характеризуются чрезвычайно малой энергией. Последнее обстоятельство, а также то, что длина связи $Cu-H_2$ значительно укорочена, а длина связи $H-H$ в молекуле увеличена, являются признаками, характерными для хемосорбции. Однако энергия адсорбции молекулы H_2 в таком состоянии составляет менее 100 мэВ, что характерно для физадсорбции. Причину того, что внутримолекулярная связь возмущена, как при хемосорбции, а энергия связи молекулы с поверхностью мала, авторы [93,94] видят в том, что очень велика энергия нулевых колебаний молекулы в узкой и ангармоничной потенциальной яме над атомом меди, расположенным на краю ступеньки.

Расчеты авторов [93,94] показали также существование сильной ориентационной анизотропии, заставляющей молекулу над единичным атомом меди на ступеньке вращаться в плоскости, перпендикулярной направлению H_2-Cu связи. Этим объясняется поведение молекулы H_2 в таком состоянии, как почти идеального 2D ротатора. В отличие от адсорбции на гладкой грани $Cu(100)$, когда наблюдается ускоренная $o-p-H_2$ конверсия и преимущественное заселение адсорбционных состояний параводородом [85], на ступенчатой грани $Cu(510)$ наблюдается резкое обогащение адсорбированного слоя ортоводородом. Подобное обогащение наблюдалось авторами [93,94] при несколько повышенной (до ~ 18 К) температуре. При такой температуре концентрация молекул H_2 на террасах становится пренебрежимо малой, и весь водород сосредоточен на особых адсорбционных местах над атомами меди на краю ступеньки.

Как видно на рис. 26 [94], пики 31 и 46 мэВ в спектре потерь энергии электронов, относящиеся к $0 \rightarrow 2$ вращательным переходам соответственно двумерных и трехмерных $p-H_2$ ротаторов (согласно теоретическим расчетам), присутствуют в спектре при температуре подложки 10 К. При 16 К интенсивность пика 31 мэВ значительно уменьшается, при 18 К этот пик полностью исчезает, а появляется хорошо выраженный пик 61 мэВ, соответствующий 2D вращательному переходу $1 \rightarrow 3$ для $o-H_2$.

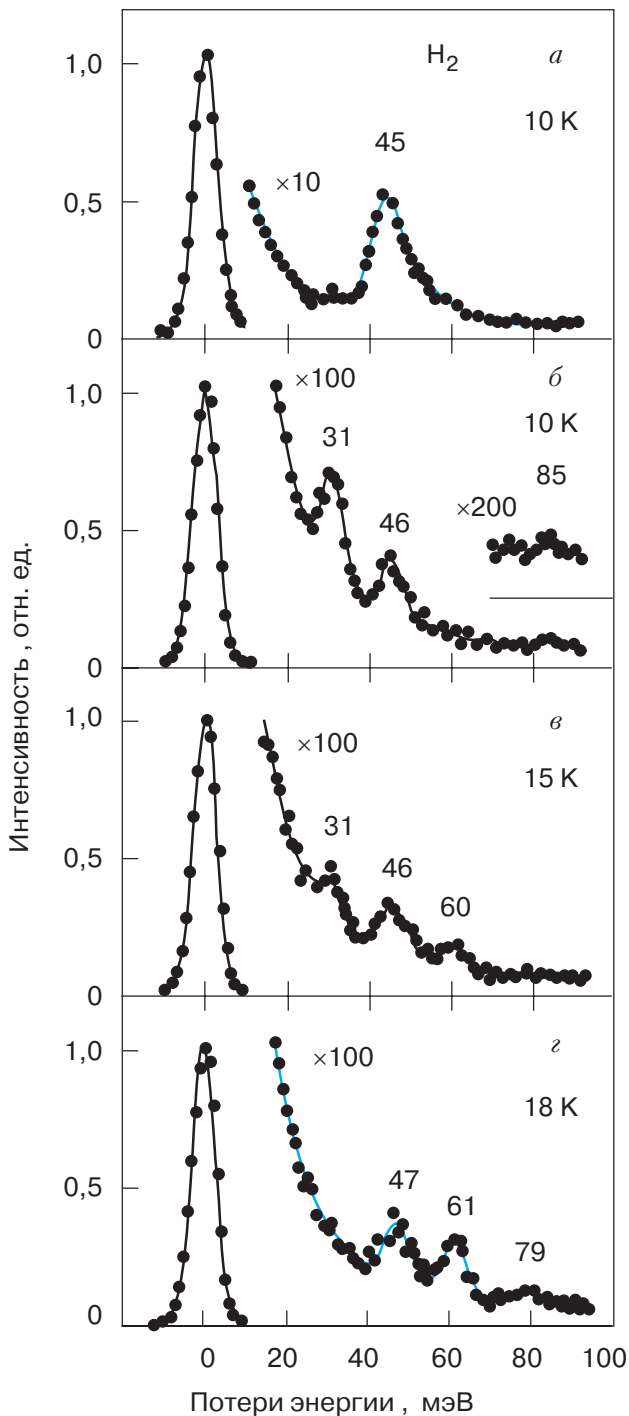


Рис. 26. Спектры характеристических потерь энергии электронов для H_2 на $Cu(510)$ [94]. Полный монослой при 10 K (а); покрыты ступени при разных T_s (б–г).

3.2.5. Фотодесорбция физадсорбированного водорода

Авторы Чалмерской группы провели также исследование фотодесорбции физадсорбированного водорода под действием инфракрасного излучения. Довольно давно была замечена значительная десорбция водорода с вакуумных криопанелей, ини-

цированная тепловым излучением стенок камеры [95]. Дальнейшие исследования [96–98] подтвердили существование такой десорбции, и их результаты указывают на нетермический характер процесса. Авторы [96,98] полагали, что десорбция молекулы инициируется фононом, который возникает при поглощении кванта инфракрасного излучения в подложке, а затем энергия фонона передается адсорбированной молекуле.

Другая точка зрения на механизм фотодесорбции высказана в работе [99]: происходит прямая фотодесорбция путем возбуждения молекулы с нижайшего колебательного уровня в физадсорбционной потенциальной яме в состояния континуума. Прямое доказательство осуществления подобного механизма получено в работах Чалмерской группы [100,101]. Исследовалась экспериментально и рассчитывалась теоретически фотодесорбция H_2 , HD и D_2 со ступенчатой поверхности $Cu(510)$ под действием излучения черного тела. Десорбция значительна, поскольку в мелкой физадсорбционной яме содержится лишь несколько состояний связи, колебательное движение молекулы является дипольно активным, и дипольный момент связи молекула–поверхность — сильно нелинейная функция смещения [102]. Выполненные расчеты показали, что скорость десорбции, индуцированной непрямым процессом, включающим возбуждение фононов в подложке, на несколько порядков величины меньше, чем наблюдаемая на опыте и рассчитанная для механизма прямой фотодесорбции.

Применяя метод HREELS, авторы [100,101] имели возможность наблюдать отдельно фотодесорбцию молекул, адсорбированных на плоских террасах и на краях ступеней. Показано, что процесс десорбции со ступеней значительно интенсивнее, чем с террас, а также обнаружен изотопный эффект: дейтерий десорбируется с меньшей скоростью, чем водород. Теория объясняет наличие такого изотопного эффекта. Не вдаваясь в детали теории, можно полагать, что более глубокое расположение уровня нулевых колебаний молекулы D_2 в физадсорбционной потенциальной яме само по себе оказывает влияние на скорость фотодесорбции. Различия в скоростях фотодесорбции с террас и краев ступеней частично объясняются большей дипольной активностью краевых молекул H_2 , однако требуются дополнительные исследования [101].

4. Кислород, окись углерода, азот

4.1. Кислород

Исследование низкотемпературной адсорбции кислорода на металлах представляет значительный

интерес, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, кислород как наиболее активная составляющая земной атмосферы при его взаимодействии с поверхностью радикально изменяет ее свойства (электронные свойства, каталитические реакции, коррозия и т.п.), и ключевой стадией этого взаимодействия является адсорбция. Как и в случае водорода, механизм диссоциативной адсорбции может быть многоступенчатым и включать предсостояние — состояние физадсорбции. Это состояние характеризуется очень малой энергией связи (правда, для кислорода большей, чем для водорода), и для его экспериментального изучения необходимо глубокое охлаждение подложки. Во-вторых, образование адсорбированного монослоя является начальной стадией роста кристалла кислорода, и свойства этого адслоя несомненно оказывают влияние на свойства выращиваемого криокристалла.

Низкотемпературной адсорбции кислорода посвящено значительно меньшее число работ, чем адсорбции водорода. Поэтому настоящий раздел статьи существенно меньше по объему. В основном речь будет идти о низкотемпературной адсорбции кислорода на переходных металлах.

4.1.1. Адсорбция на металлических пленках

Наиболее ранней известной нам работой по адсорбции кислорода при глубоком охлаждении подложки является работа Рюля [103], в которой исследовалась адсорбция на свеженапыленных пленках Mg, Mn, Al, In, Ga, Cd, Pb и Sn толщиной 50–150 Å, охлажденных вплоть до 1,5 К. Оказалось, что адсорбция (конденсация) кислорода при низких температурах (от 1,5 до 7 К для разных металлов) не оказывает существенного влияния на электросопротивление пленки. Однако повышение температуры пленки до некоторой характеристической температуры (например, для Pb в пределах 20–40 К) приводит к необратимому возрастанию сопротивления, что можно объяснить началом процесса окисления, приводящего к эффективному утоньшению пленки. Таким образом, при низкой температуре на поверхности пленки кислород на этих металлах не хемосорбируется, а образуется слой физадсорбированного или конденсированного молекулярного кислорода.

Подобные результаты позднее были получены Чоттинером и Гловером для пленок олова [104]. Авторы [104] указывают, что при конденсации толстого слоя кислорода при 5 К сопротивление пленки несколько возрастает, что соответствует потере металлической проводимости слоем эффективной толщиной 0,1 Å (пленка Sn имеет толщину ~ 150 Å). Повышение температуры пленки выше 13 К приво-

дит к необратимому увеличению сопротивления вследствие хемосорбции кислорода. Авторы [104] оценили, что это повышение сопротивления соответствует изъятию из участия в электропроводности пленки слоя Sn толщиной ~ 11 Å, а энергия активации процесса хемосорбции составляет ~ 35 мэВ. Незначительное увеличение сопротивления пленки при 5 К можно объяснить изменением условий рассеяния электронов проводимости на границе раздела Sn–O₂, поскольку при физической адсорбции практически отсутствует обмен электронами между адсорбентом и адсорбатом.

4.1.2. Адсорбция на монокристаллах

4.1.2.1. Спектры адсорбционных состояний.

Впервые адсорбцию кислорода на монокристалле вольфрама (грань (110)) при 20 К исследовали и измерили спектры термодесорбции Леунг и Гомер [105]. Ими показано, что при относительно малой экспозиции спектр термодесорбции адслоя, образовавшегося при 20 К, не отличается от наблюдавшегося после адсорбции при 300 К, и кислород десорбируется преимущественно в виде атомов. Десорбция атомарного кислорода после адсорбции при комнатной температуре наблюдалась и в наших ранних работах [40,41,106]. При увеличении экспозиции в кислороде при 20 К авторы [105] наблюдали появление в спектре термодесорбции низкотемпературных пиков 45 К, затем 27 К и, наконец, 25 К. Соответствующие адсорбционные состояния (АС) будем именовать по температуре пиков. Подобный спектр термодесорбции показан на рис. 27. Пики 45 и 27 К с увеличением экспозиции насыщаются, а пик 25 К растет неограниченно. Основываясь на измерении работы выхода и электронно-стимулированной десорбции, авторы [105] пришли к заклю-

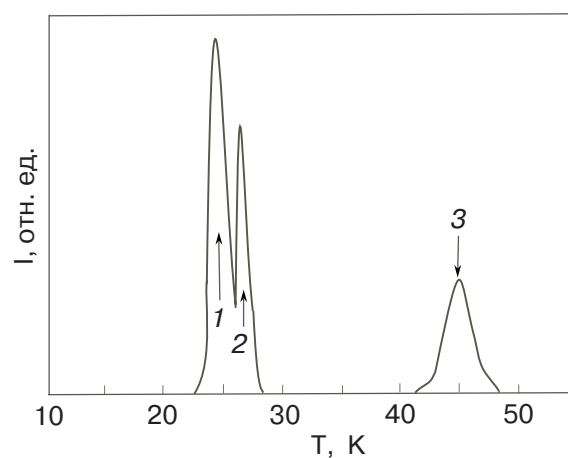


Рис. 27. Спектр термодесорбции кислорода с W(110); адсорбция при 20 К [105]. 1 — конденсация; 2 — физадсорбция; 3 — слабая молекулярная хемосорбция.

чению, что АС 27 и 25 К почти идентичны по свойствам и относятся соответственно к физадсорбции и конденсации. Адсорбционное состояние 45 К авторы [105] относят к состоянию слабой молекулярной хемосорбции и полагают, что оно заполняется за счет конверсии из состояния физадсорбции при повышении температуры. Подобная точка зрения высказывается и в работе Ванга и Гомера [107], однако позднее эта интерпретация была признана Гомером и соавт. некорректной [108].

В работе [108] с целью выяснения природы адсорбированных частиц (атомы или молекулы) на $W(110)$ при $T_s \sim 20$ К провели эксперимент с изотопами кислорода $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$, наблюдая за десорбцией при 45 К. Идея эксперимента состояла в следующем. Если последовательно адсорбировать $^{18}\text{O}_2$, а затем $^{16}\text{O}_2$, то при условии, что весь кислород адсорбирован в молекулярном состоянии, количество десорбированных при 45 К молекул $^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}_2$ будут в таком же соотношении, как количество адсорбированных. Эксперимент же показал, что при 45 К наблюдается десорбция лишь $^{16}\text{O}_2$. Это значит, что первая порция молекул ($^{18}\text{O}_2$) диссоциировала, а десорбция хемосорбированных атомов кислорода происходит при $T > 2000$ К. Авторы [108], однако, замечают, что в такой постановке эксперимента нельзя исключить, что атомарная фаза адсорбции образовалась не непосредственно при адсорбции, а в результате конверсии при повышении температуры образца для осуществления термодесорбции. О том, что в действительности это не так, свидетельствуют эксперименты Опила и Гомера с применением фотоэлектронной спектроскопии [109], которые мы рассмотрим ниже.

Описанное выше состояние адсорбированного кислорода характерно для вольфрама, однако в случае платины Арцюкович и Украинцев [110] наблюдали конверсию физадсорбированных при $T_s \sim 20$ К молекул O_2 в хемосорбированные вследствие повышения T_s до 30–40 К. Атомарное хемосорбционное состояние наблюдается при повышении T_s до 100–160 К.

Нами были измерены спектры термодесорбции кислорода, адсорбированного при $T_s \sim 5$ К на разных гранях вольфрама [33,34,111]. Спектры термодесорбции молекулярного кислорода с поверхностей $W(110)$, (100) и (112) [33,34] подобны друг другу и практически не отличаются от спектра, полученного для $W(110)$ Леунгом и Гомером [105]. Новым здесь является свидетельство отсутствия адсорбционных состояний кислорода на поверхности вольфрама с энергией связи, меньшей, чем для состояния 25 К. Несколько отличным от рассмотренных выше для граней $W(110)$, (100) и (112) являет-

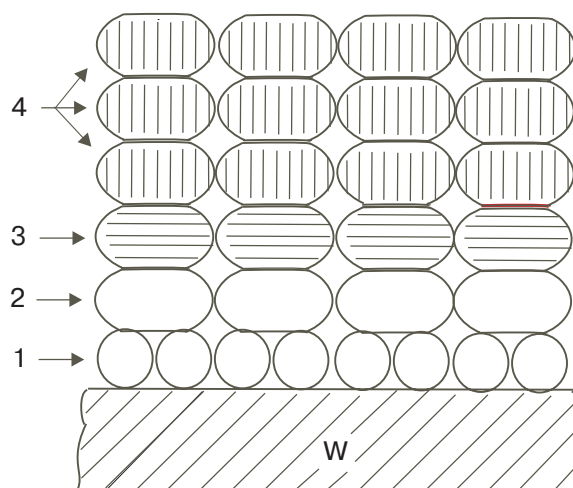


Рис. 28. Модель адслоя кислорода при $T_s \sim 5$ К [34]. 1 – атомарная хемосорбция; 2 – молекулярная хемосорбция; 3 – физадсорбция; 4 – конденсация.

ся спектр термодесорбции кислорода с поверхности $W(111)$. Отличие состоит в том, что пик, соответствующий слабой молекулярной хемосорбции, сдвинут к 60 К [111]. Оценка энергий активации десорбции для АС 25, АС 27, АС 45 и АС 60 дает соответственно 65, 70, 117 и 156 мэВ. Мы усматриваем причину увеличения энергии связи O_2 в состоянии слабой молекулярной хемосорбции на грани (111) в том, что эта грань наиболее рыхлая, и молекулы на этой грани могут соприкасаться с большим числом соседних атомов W , чем в случае более гладких граней. Опираясь на рассмотренные выше результаты, в [34] была предложена гипотетическая модель послойного роста кристалла кислорода, изображенная на рис. 28.

В заключение остановимся на результатах непосредственного наблюдения методом сканирующей туннельной микроскопии атомов и молекул кислорода на поверхности металла, охлажденного до 4 К [112]. Авторы [112] наблюдали на поверхности $\text{Cu}(110)$ адсорбированные при $T_s \sim 4$ К отдельные молекулы O_2 , кластеры молекул O_2 , а также атомы кислорода. На рис. 29 представлено STM изображение участка поверхности размером $37 \times 37 \text{ \AA}$, на котором видны молекула (светлое пятно) и пары атомов (темные пятна) кислорода. Авторы [112] усматривают в этих результатах доказательство того, что молекулярное предсостояние реально существует на поверхности и участвует в механизме диссоциативной адсорбции, хотя в некоторых работах в последнее время роль предсостояния подвергалась сомнению [50–53]. Существенным является то, что молекулы присутствуют на поверхности, на которой происходит диссоциативная адсорбция.

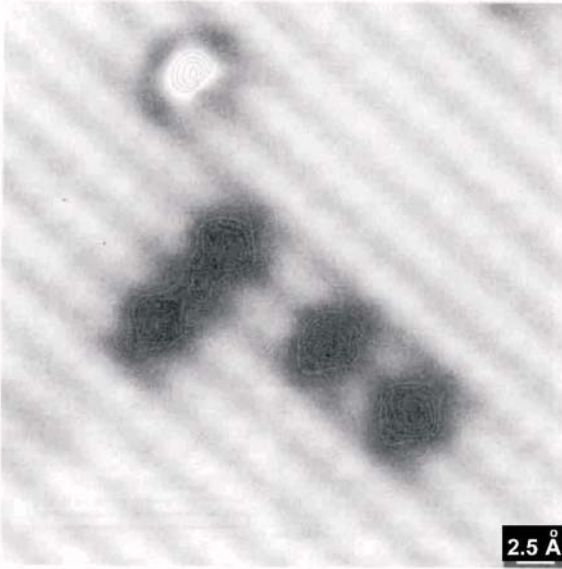


Рис. 29. STM изображение адчастиц кислорода на Cu(110) при 4 К [112].

4.1.2.2. *Кинетика адсорбции.* Рассмотрим измеренные в нашей лаборатории с помощью метода молекулярного пучка (разд. 2.5.) зависимости коэффициента прилипания кислорода от степени покрытия θ на разных гранях W [33,34,111, 113,114].

На рис. 30 [34] показаны зависимости коэффициента прилипания от θ для разных температур подложки T_s для граней вольфрама (100) и (110). Отметим, что здесь и далее θ — это количество атомов кислорода на один поверхностный атом подложки. В случае поверхности W(100) зависимости $S(\theta)$ характеризуются следующими особенностями. Начальный коэффициент прилипания равен единице и не зависит от T_s . Не зависит начальный коэффициент прилипания также и от T_g . Это свидетельствует о прямой неактивированной хемосорбции.

В предыдущем параграфе были приведены свидетельства того, что на вольфраме до определенной степени покрытия при $T_s > 20$ К кислород диссоциативно хемосорбируется в виде атомов. Нам кажется, что результаты, приведенные на рис. 30, свидетельствуют о том, что и при 5 К происходит диссоциативная адсорбция кислорода. Видно, что кривые 4 и 5 на рис. 30 в области покрытий до одного монослоя совпадают. Это означает, что механизм адсорбции в этой области покрытий не изменяется при переходе от $T_s \approx 35$ К к $T_s \approx 5$ К, т.е. и при $T_s \approx 5$ К адсорбция диссоциативная.

Обсудим теперь влияние температуры подложки в диапазоне 5–350 К на кинетику заполнения первого монослоя. Такие данные получены для $T_g = 200$ К. На рис. 30 видно, что при $T_s \approx 350$ К коэффициент прилипания резко уменьшается с покрытием, что свидетельствует о ленгмюровском механиз-

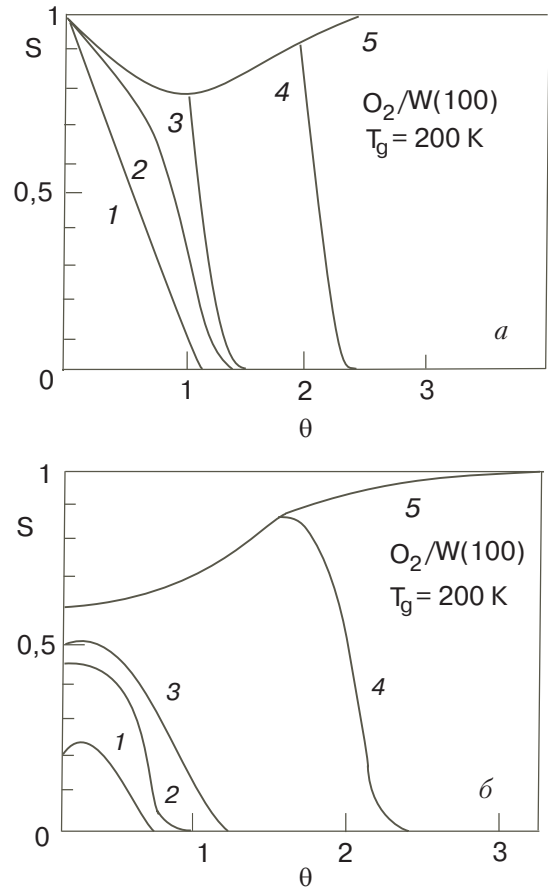


Рис. 30. Зависимости коэффициента прилипания O_2 от степени покрытия [34]. (а) W(100), T_s , К: 340 (1), 200 (2), 80 (3), 35 (4), 5 (5); (б) — W(110), T_s , К: 300 (1), 80 (2), 60 (3), 35 (4), 5 (5).

ме адсорбции, при котором молекула, упавшая на занятый адсорбционный центр, отражается обратно. Понижение T_s приводит к уменьшению наклона зависимости $S(\theta)$, что указывает на включение механизма адсорбции через внешнее предсостояние, когда молекула, упавшая на занятый центр, мигрируя вдоль поверхности, имеет возможность найти свободный центр и адсорбироваться. Качественные соображения о причине возрастания роли адсорбции через внешнее предсостояние при понижении T_s приведены в нашей обзорной статье [11] и основаны на сравнении времени жизни молекулы на поверхности по отношению к процессу термодесорбции τ и времени, необходимого для преодоления некоторого диффузионного пути t_m . Поскольку энергия активации десорбции E_d всегда существенно больше энергии активации поверхностной диффузии E_m , при понижении температуры баланс этих времен изменяется в пользу диффузии:

$$\frac{\tau}{t_m} \approx \exp\left(\frac{E_d - E_m}{kT_s}\right). \quad (4.1)$$

Следующая особенность зависимостей на рис. 30 состоит в том, что после завершения формирования первого монослоя коэффициент прилипания увеличивается, приближаясь к единице. Этот эффект, как и для адсорбции водорода (п. 3.1.2.1.), объясняется повышением эффективности потери кинетической энергии при соударении молекулы с поверхностью по мере заполнения поверхности слабосвязанной фазой молекулярной адсорбции вследствие совпадения масс соударяющихся партнеров.

Кинетическая энергия падающих молекул, не оказывая влияния на начальный коэффициент прилипания, тем не менее существенно влияет на коэффициент прилипания в области $\theta \approx 1$, когда начинает формироваться молекулярная фаза адсорбции. Коэффициент прилипания при $\theta \approx 1$ уменьшается с повышением T_g вследствие уменьшения вероятности захвата в состояние физадсорбции. Качественно подобное влияние энергии падающих частиц на вероятность прилипания наблюдалось, например, для азота на W(100) [115] и CO и Ag на Ir(110) [116] (правда, при значительно более высоких T_s).

Адсорбция кислорода на поверхности W(112) при $T_s \sim 5$ К характеризуется зависимостями $S(\theta)$, подобными показанным на рис. 30 [34], однако для адсорбции на плотноупакованной поверхности W(110) наблюдаются существенные отличия. Как видно на рис. 30, начальный коэффициент прилипания для W(110) существенно меньше единицы и уменьшается с повышением T_s . Причину того, что S_0 на поверхности W(110) существенно меньше можно усмотреть в том, что количество оборванных связей на единицу площади на этой поверхности в 1,4 раза меньше, чем на поверхности W(100).

Уменьшение S_0 с ростом T_s является признаком участия собственного предсостояния в механизме диссоциативной адсорбции (аргументация подобного заключения приведена в п. 3.1.1.1.). В отличие от W(100) и W(112), в случае W(110) признаки адсорбции через внешнее предсостояние проявляются при комнатной температуре. Это можно объяснить более высокой подвижностью молекул O_2 в предсостоянии на плотноупакованной гладкой поверхности W(110). Увеличение коэффициента прилипания на поверхности W(110) при $\theta > 1$ подобно таковому для W(100) и объясняется той же причиной.

Нам не известны работы, в которых были бы измерены зависимости $S(\theta)$ для адсорбции на металле при $T_s \sim 5$ К. Однако в работе Ванга и Гомера [117] получены подобные зависимости для W(110) при $T_s \geq 20$ К. В общих чертах эти зависимости для $T_s \sim 20$ К похожи на представленную на рис. 30: значения начальных коэффициентов прилипания

близки и наблюдается увеличение коэффициента прилипания с ростом покрытия. Однако, согласно нашим измерениям, увеличение S с ростом θ становится заметным не с нулевого покрытия, как в [117], а при $\theta > 0,5$. Авторы [117] увеличение S с ростом θ также объясняют более эффективной потерей кинетической энергии падающей молекулой при ее ударе о ранее адсорбированную молекулу. Трудно объяснимым является увеличение S с нулевого покрытия в [117], когда, согласно нашим и Гомера и соавт. данным [107,108], на поверхности накапливаются жестковязанные хемосорбированные атомы кислорода. Комплекс O-W по сути представляет собой единую квазимолекулу с очень большой массой, и аккомодация при столкновении с ней молекулы O_2 неэффективна.

4.1.2.3. Электронная спектроскопия и состояние адсорбированных частиц. Обсудим результаты нескольких работ с использованием фотоэлектронной спектроскопии для выяснения состояния адсорбированных частиц при низких температурах, а также работу с применением спектроскопии тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS) для той же цели. Выше упоминалась работа Опила и Гомера [109], в которой адсорбция кислорода на W(110) при $T_s = 26$ К исследовалась методами ультрафиолетовой (UPS) и рентгеновской (XPS) фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что с начала напуска кислорода образуется только атомарный хемосорбированный кислород, и лишь после насыщения атомарного слоя начинает расти (и со временем насыщается) слой молекулярного слабосвязанного кислорода. В XPS спектре наблюдаются два основных пика кислорода, один из которых (530,5 эВ) принадлежит атомарному кислороду и не подвержен каким-либо изменениям (рис. 31), в отличие от пика 536 эВ, который исчезает из спектра после прогрева подложки до 90 К (десорбируется молекулярная фаза). На том основании, что для молекулярной фазы наблюдается единственный нерасщепленный пик в XPS спектре, авторы [109] полагают, что оба атома молекулы O_2 находятся в одинаковом положении по отношению к подложке, то есть ось молекулы ориентирована параллельно поверхности.

Нам известны еще несколько работ, в которых применялся метод фотоэлектронной спектроскопии для выяснения состояния кислорода, адсорбированного на поверхности металла при низких температурах. Шмайссер и Якоби [118] методом UPS исследовали адсорбцию кислорода на поверхности напыленных пленок галлия. Они обнаружили, что при 10 К молекулы кислорода физадсорбированы в первом монослое, а сверху может конденсироваться

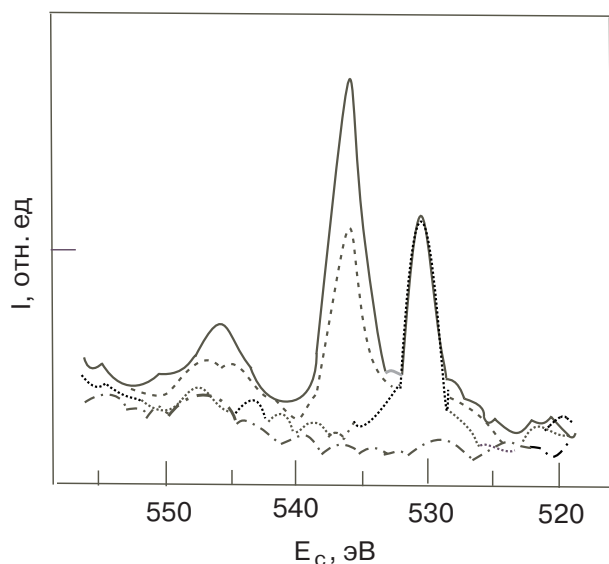


Рис. 31. Фотоэлектронный спектр адсорбированного кислорода [109]. Сплошная линия — насыщенный слой при 26 К; штриховая — прогретый до 36 К; пунктирная — прогретый до 90 К; штрих-пунктирная — чистый W.

несколько дополнительных монослоев O_2 . При повышении T_s до 70 К молекулы O_2 хемосорбируются (без диссоциации), а при 300 К кислород связан диссоциативно и образуется объемный оксид.

Метод UPS использован Якоби и соавт. [119] при исследовании адсорбции кислорода на поверхности Ni(100) ($T_s = 20$ К). Авторами [119] показано, что в субмонослойной области покрытия кислород в основном адсорбируется диссоциативно, хотя заметны и физадсорбированные молекулы. При увеличении экспозиции поверхность хемосорбированного монослоя формируется исключительно слой физадсорбированных молекул. Таким образом, на поверхности Ni(100) низкотемпературная адсорбция кислорода происходит подобно тому, как на поверхности W (см. выше).

Исследование адсорбции кислорода при $T_s = 25$ К на поверхности Pt(111) проведено Лунцем и соавт. [120] с применением XPS и TPD. Фотоэлектронные и термодесорбционные спектры обнаруживают четыре различных состояния адсорбированных частиц: полислойная конденсация (температура десорбции $T_d = 30$ К), физическая адсорбция ($T_d = 45$ К), молекулярная хемосорбция ($T_d = 750$ К). Физадсорбция служит предсостоянием для молекулярной хемосорбции, а последняя, в свою очередь, — предсостоянием для атомарной хемосорбции. Положение пика $O1s$ в спектре физадсорбированного кислорода близко к таковому для газовой фазы.

Та же адсорбционная система $O_2/Pt(111)$ методами XPS и UPS исследована Ранке [121]. В этой работе также показано, что при 20 К кислород

физадсорбируется в молекулярной форме. Вследствие прогрева подложки до 90 К фотоэлектронный спектр трансформируется, свидетельствуя о молекулярной хемосорбции в виде O_2^- или O_2^{2-} (соответственно супероксо и пероксо конфигурации). Подобные состояния молекул кислорода, адсорбированных на платине, идентифицированы путем расчетов из первых принципов в приближении локальной спиновой плотности [122]. В общих чертах результаты работы [121] согласуются с полученными методом TPD в работе [110].

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) была использована для исследования состояния адсорбированного кислорода при $T_s \leq 20$ К на поверхностях Ni(111) [123] и Nb(110) [124]. Эта разновидность электронной спектроскопии чрезвычайно эффективна для идентификации физадсорбированных молекул по соответствующим характеристическим потерям энергии на возбуждение внутримолекулярных колебаний. В работе Беккерле и соавт. [123] сделана попытка обнаружить молекулы O_2 в предсостоянии при $T_s = 8$ К в пределе нулевых покрытий. Однако эта попытка не удалась, по-видимому, из-за очень малого времени жизни молекул в предсостоянии и очень малой их концентрации.

В работе Франчи и соавт. [124] установлено, что при $T_s = 20$ К при малых экспозициях кислород на поверхности Nb(110) хемосорбируется диссоциативно, что авторы ассоциируют с образованием оксида NbO. При больших экспозициях поверхность хемосорбированного атомарного монослоя формируется физадсорбированный молекулярный, подобно тому, как это происходит на поверхности вольфрама (см. выше).

Метод HREELS также применялся для исследования резонансного рассеяния электронов слоем кислорода, физадсорбированным на поверхности серебра, в работах Танга и соавт. [125], а также Лакомба и соавт. [126]. В частности, в работе [126] показано, что угловое распределение рассеянных электронов изменяется при переходе от монослойного к мультислойному покрытию, что является следствием разной ориентации молекул в моно- и мультислойном режимах.

Еще одна разновидность электронной спектроскопии — трансмиссионная спектроскопия — была применена в работе Шайегана и соавт. [127] для исследования состояния адчастиц при адсорбции кислорода на поверхности Ni(111) при $T_s = 5,5$ К. При измерении вольт-амперной характеристики в тормозящем поле в области насыщения наблюдаются колебания тока, характеризующие состояние адсорбированного слоя [128]. Форма спектра, полученная в

[127], свидетельствует о том, что на поверхности физадсорбированы молекулы O_2 . Прогрев образца приводит к образованию хемосорбционного состояния, энергия активации этого процесса ~ 13 мэВ. На первый взгляд, результаты работ [127] и [119], в которых исследовалась низкотемпературная адсорбция кислорода на никеле, находятся в противоречии: в работе [119] наблюдалась диссоциативная хемосорбция кислорода. Следует однако учесть, что в работах [127] и [119] исследовались разные грани монокристалла никеля, а, кроме того, в [119] температура образца была существенно выше (20 К вместо 5,5 К), чем в [127]. Вполне возможно, что температура 20 К является достаточной для преодоления незначительного активационного барьера между состояниями физадсорбции и хемосорбции.

Важная информация о состоянии адсорбированного кислорода может быть получена методом NEXAFS. Такие эксперименты с использованием синхротронного излучения для адсорбционной системы $O_2/Pt(111)$ при $T_s = 17$ К описаны в работе Вурса и соавт. [129]. При температуре подложки $T_s < 30$ К спектр NEXAFS и соответственно внутримолекулярная структура адсорбированного кислорода почти неотличимы от вандерваальсово связанного твердого кислорода, и это состояние физической адсорбции с вандерваальсовой связью. При повышении температуры подложки до 80 К происходит конверсия в хемосорбционное молекулярное состояние, о чем свидетельствует трансформация спектра NEXAFS. Из-за вовлечения π^* -орбитали, перпендикулярной поверхности, в хемосорбционную связь, соответствующий резонанс ослаблен и расширен, а π^* -орбиталь, параллельная поверхности, остается невозмущенной. Результаты свидетельствуют о том, что как в физадсорбционном, так и в хемосорбционном состояниях ось молекулы O_2 ориентирована параллельно поверхности. Переход к состоянию хемосорбции приводит также к изменению магнитных свойств молекулы O_2 , что проявляется в обменном расщеплении σ^* -резонанса. Таким образом, в случае низкотемпературной адсорбции кислорода на платине не происходит диссоциации молекул O_2 , как это имеет место в случае адсорбции на вольфраме.

4.1.2.4. Адсорбция кислорода и рассеяние электронов проводимости. В работах Панченко и соавт. метод статического скин-эффекта, наряду с использованием для исследования низкотемпературной адсорбции водорода (разд. 3.1.3.), применялся также для исследования адсорбции кислорода [23,25,75,76,130]. В работе [23] показано, что сопротивление тонких ($\sim 0,1$ мм) монокристаллических пластин вольфрама и молибдена с поверхностями (110) в

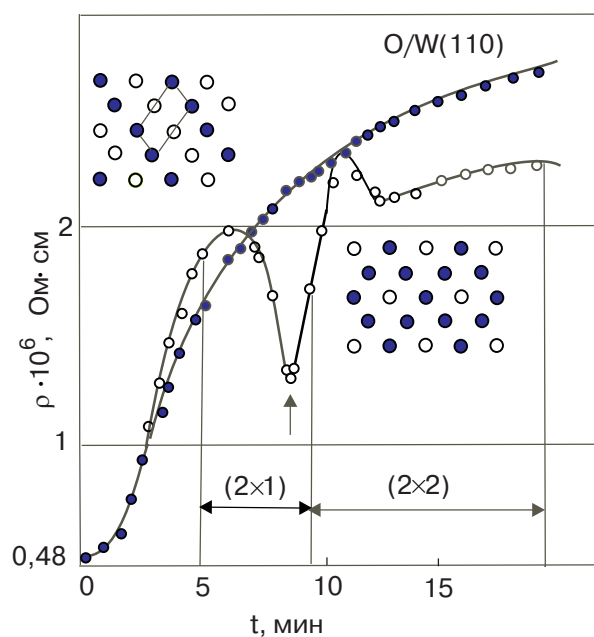


Рис. 32. Зависимость магнитосопротивления пластины W(110) от времени экспозиции в кислороде [8,25]. ● — адсорбция при $T_s = 4,2$ К; ○ — отжиг до 200 К; вертикальные линии ограничивают области существования структур, показанных на рисунке.

сильном магнитном поле, параллельном поверхности, аномально чувствительно к адсорбции кислорода. Осаждение неупорядоченного монослоя кислорода вдвое увеличивает магнитосопротивление. В работах [75,76] установлено, что эффект зависит от кристаллографической ориентации поверхности пластины, и для пластины с поверхностью (100) сопротивление почти не изменяется. В [75,76] предложена интерпретация такого поведения сопротивления пластин с поверхностями (110) и (100), основанная на учете электронно-дырочных перебросов при рассеянии электронов проводимости поверхностью.

Совместное использование метода статического скин-эффекта и дифракции медленных электронов в одном экспериментальном приборе [25,130] позволило установить четкую корреляцию между сопротивлением пластины и структурой адсорбированного слоя кислорода, упорядоченного путем отжига. На рис. 32 [25] представлена зависимость магнитосопротивления пластины вольфрама с поверхностью (110) от времени адсорбции кислорода, вертикальные линии ограничивают интервалы существования соответствующих структур адслоя. Видно, что резкий минимум магнитосопротивления достигается при максимальном развитии структуры $p(2 \times 1)$, а при формировании структуры (2×2) магнитосопротивление снова возрастает. Анализ электронных переходов при рассеянии от соответст-

вующих поверхностных структур объясняет зеркальный характер рассеяния электронов для структуры $p(2 \times 1)$ и диффузный для (2×2) .

Существенно иная ситуация имеет место при адсорбции кислорода на поверхности $\text{Mo}(110)$ [131]. На этой поверхности не образуется структура $p(2 \times 1)$, поэтому на зависимости магнитосопротивления от времени адсорбции кислорода нет резкого минимума, подобного наблюдавшемуся на поверхности $\text{W}(110)$. Таким образом, как и в случае адсорбции водорода (разд. 3.1.3.), метод статического скин-эффекта может служить неразрушающим индикатором структуры адслоя кислорода.

4.2. Окись углерода, азот

Исследование низкотемпературной адсорбции окиси углерода и азота представляет интерес в аспекте выяснения механизма их адсорбции и участия в важных каталитических процессах (в частности, роли преадсорбционного состояния), например, окисления CO в автомобильных выхлопах или синтеза аммиака, а также как начальной стадии роста кристаллов. Нам известно лишь небольшое количество работ, посвященных низкотемпературной адсорбции этих газов, поэтому этот раздел статьи будет весьма кратким.

4.2.1. Окись углерода

Коснемся нескольких известных нам работ, посвященных низкотемпературной адсорбции окиси углерода. В работе Леунга, Васса и Гомера [132] изучалось влияние адсорбции CO при $T_s = 20$ К на поверхности $\text{W}(110)$ на работу выхода и электронно-стимулированная десорбция. Показано, что работа выхода возрастает на 0,6 эВ и из такого адслоя происходит электронно-стимулированная десорбция ионов CO^+ .

В работе Нортон и соавт. [133] методом фотоэлектронной спектроскопии изучалась адсорбция CO на поверхности благородных металлов меди и золота при $T_s = 20$ К. Спектры физадсорбированной CO демонстрируют лишь незначительное расширение и смещение уровней 5σ , 1π и 4σ по сравнению с газовой фазой. Вследствие прогрева подложки до 30 К происходит конверсия физадсорбционного состояния в хемосорбционное, что говорит об очень малой энергии активации этого процесса.

Резонансное рассеяние электронов от поверхности серебра, покрытой при 20 К адсорбированным слоем CO , изучено в работе Демуса и соавт. [134]. Установлено, что частота внутримолекулярных колебаний мало отличается от таковой для газовой фазы. Показано также, что различия в электронных

спектрах адсорбированной и конденсированной фаз CO позволяют разграничить моно- и мультислойные режимы осаждения.

Адсорбция CO на поверхности $\text{Ni}(100)$ при $T_s = 20$ К исследована в работе Якоби и соавт. [119] методом UPS. Авторы нашли, что на этой поверхности CO хемосорбируется в первом слое. Это свидетельствует о малой величине энергии активации хемосорбции. В работе [119] также получены сведения о зависимости коэффициента прилипания CO от покрытия и утверждается, что до покрытия $\theta = 0,9$ коэффициент прилипания постоянен. Последний результат указывает на очень высокую подвижность молекулы CO , которая за этот счет легко находит свободный адсорбционный центр (адсорбция через внешнее предстояние).

В работе Шаегана и соавт. [135] для исследования адсорбции CO на поверхности $\text{Ni}(111)$ при $T_s = 5,5$ К применен метод трансмиссионной электронной спектроскопии. Подавление электронного тока в области насыщения вольт-амперной характеристики служит свидетельством образования физадсорбированного слоя [128]. В [135] обращается внимание на то, что физадсорбированная CO присутствует при $T_s = 5,5$ К и в области субмонослойных покрытий. Этот вывод противоположен выводам работы [119], однако необходимо учесть, что в [119] температура была значительно выше. Кроме того, поверхность $\text{Ni}(100)$ в [119] более рыхлая, чем $\text{Ni}(111)$ в [135], что способствует образованию хемосорбционной связи.

Каваи и Йошинобу исследовали низкотемпературную ($T_s \sim 20$ К) адсорбцию CO на поверхности $\text{Pt}(111)$ и $\text{Ni}(100)$ методом инфракрасной спектроскопии [136,137]. Сравнивая интенсивности различных пиков в спектрах, авторы [136,137] определяли соотношение заселенностей адсорбционных мест (центров) разного сорта на разных этапах адсорбционного процесса и пришли к заключению, что в условиях подавленной поверхностной миграции молекул CO (из-за низкой T_s) происходит не только прямая адсорбция на энергетически выгодном месте, но и стимулированное заполнение соседних адсорбционных мест при соударении падающей молекулы с ранее адсорбированной.

Заканчивая обзор работ по низкотемпературной адсорбции CO , укажем на работу Сауте и соавт. [138], в которой методом STM при $T_s = 25$ К наблюдали отдельные молекулы CO на поверхности $\text{Pd}(111)$, адсорбированные на местах разного сорта. На рис. 33 показано STM изображение отдельных молекул CO . Молекулы видны как выступы над поверхностью высотой $\sim 0,25$ и $\sim 0,15$ Å, что указывает на их адсорбцию на местах двух разных типов.

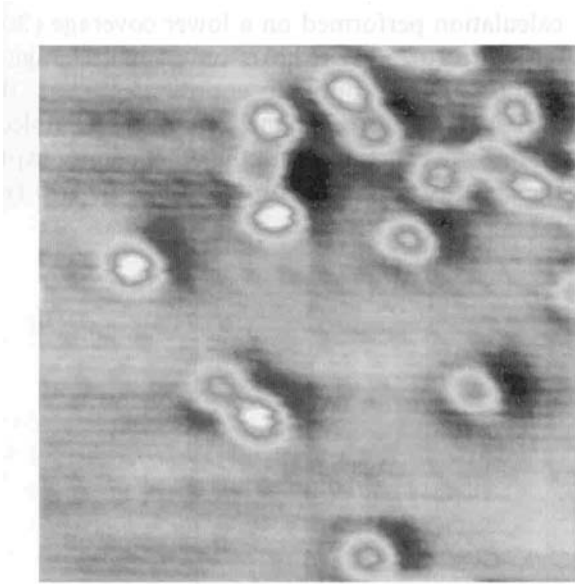


Рис. 33. STM изображение CO на Pd(111) при 25 К [138].

Теоретические расчеты полной энергии в приближении функционала плотности подтверждают такую интерпретацию.

4.2.2. Азот

Исследованию адсорбции азота на поверхности металла при низких температурах ($T_s \leq 20$ К) посвящено небольшое количество известных нам работ [84, 119, 134, 139–142]. В основном это работы с применением электронно-спектроскопических методов. В работе Грунце и соавт. [139] методом XPS наблюдали значительное отличие спектров N(1s) для азота, хемосорбированного и физадсорбированного на поверхности Ni(100), Re(0001) и W(100), и подобие спектров физадсорбированного азота и азота в газовой фазе. Попытка зафиксировать молекулы азота в собственном предсостоянии над чистой поверхностью не удалась, что, скорее всего, связано с очень быстрой конверсией молекулы N₂ из собственного предсостояния в состояние хемосорбции. Если это так, то активационный барьер для перехода в состояние хемосорбции очень мал (≤ 30 мэВ).

В работе Якоби и соавт. [119] для исследования адсорбции азота на поверхности Ni(100) при $T_s = 20$ К использован метод UPS с угловым разрешением. В субмонослойной области покрытий в основном фиксируются хемосорбированные молекулы N₂, хотя имеется примесь физадсорбированных. При увеличении экспозиции образуется слой физадсорбированных молекул. Положения пиков валентных уровней сдвинуты на величину изменения работы выхода вследствие адсорбции первого монослоя. Из факта наличия хемосорбции при 20 К, как и в

работе [139], авторы [119] заключают, что энергия активации хемосорбции N₂ на Ni(100) очень мала.

Шмейссер и соавт. [140] применили метод UPS для исследования адсорбции азота на поверхности никелевых пленок при $T_s = 7$ К. Фотоэлектронный спектр имеет признаки, характерные для физадсорбированных молекул N₂. Из относительных интенсивностей пиков 4σ-, 1π- и 5σ- уровней и слабо выраженного расщепления 1π-уровня авторы сделали заключение о том, что молекулы ориентированы не случайным образом, как в газе, а их оси параллельны поверхности.

В нескольких работах адсорбция азота на поверхности серебра исследована при низких T_s электронно-спектроскопическими методами. В работе Груйтерса и Якоби [84] наблюдалось интенсивное неупругое рассеяние электронов на поверхности Ag(111) за счет возбуждения колебательных и вращательных мод в физадсорбированных молекулах азота. Перекрытие колебательных и вращательных мод в случае азота приводит к возникновению бесструктурных неупругих хвостов валентных колебаний и их обертонов. Исследована также коадсорбция азота и водорода.

В работе Демуса и соавт. [134], как и в работе [84], исследовано резонансное неупругое рассеяние электронов от слоя молекул азота, физадсорбированных на поверхности пленки серебра. Это рассеяние связано с образованием короткоживущего состояния отрицательного иона (время жизни $\leq 10^{-14}$ с). Налетающий электрон резонансной энергии захватывается, и после распада этого состояния остается колебательно возбужденная молекула N₂. Вибрационная частота незначительно отличается от таковой для газовой фазы. Некоторые отличия в спектре возбуждения позволяют различить физадсорбированный монослой и конденсированный мультислой.

В работе Бартолуччи и Франчи [141] методами HREELS, TDS и LEED исследована адсорбция азота на поверхности Ag(110) при $T_s = 15$ К. Наблюдалась согласованная с подложкой упорядоченная структура в первом монослое и несогласованная гексагональная в конденсированном мультислое. Для мультислоя наблюдалось резонансное неупругое рассеяние электронов, вызванное возбуждением N–N связи с участием короткоживущего состояния отрицательного иона.

Якоби и соавт. [142] изучали резонансное отрицательно-ионное рассеяние электронов от монослоев N₂, адсорбированных при $T_s = 20$ К на поверхности Al(111). Валентные колебания возбуждаются резонансным рассеянием электронов с образованием короткоживущего состояния отрицательного

иона. Кроме того, авторы [142] наблюдали подавленные моды валентных колебаний N_2 при коадсорбции 0,16 монослоя воды. Этот эффект приписывают гашению отрицательно-ионного резонанса N_2 молекулами воды.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной особенностью низкотемпературной адсорбции газов является образование и стационарное удержание физадсорбированного слоя молекул (для переходных металлов — после формирования хемосорбированного адслоя, для благородных — с самого начала). Это дает возможность изучать свойства физадсорбированного слоя и механизмы его формирования.

Наиболее разнообразные и интересные эффекты наблюдались при адсорбции водорода. Различие квантовых свойств (уровней нулевых колебаний) молекул H_2 и D_2 обуславливает проявление различных изотопных эффектов, в частности, в кинетике адсорбционно-десорбционных процессов на поверхностях W и Mo. Это, в свою очередь, связано с очень высокой подвижностью молекул H_2 и возможностью образования кластеров или островков 2D конденсата. Возможно, что аномально высокой подвижностью молекул H_2 вызвано «катастрофическое» падение вероятности прилипания в области завершения формирования атомарной фазы адсорбции на Mo(110). Мы не исключаем возможности участия квантовой туннельной диффузии в этом процессе, и для проверки этого следует понизить температуру подложки до ≤ 3 К. Заслуживает упоминания сильный изотопный эффект в электронно-стимулированном разупорядочении адслоя. Исследование кинетики адсорбции дало существенные сведения о роли преадсорбционных состояний и характере потенциала взаимодействия молекула-поверхность.

Много ценной информации получено при исследовании адсорбции водорода на поверхности благородных металлов с применением моноэнергетических молекулярных пучков и методов электронной спектроскопии. Установлено, что колебательно-вращательные свойства физадсорбированных молекул подобны свойствам молекул в газовой фазе. Из экспериментов и теоретических расчетов сделан вывод о несостоятельности классической модели и необходимости применения квантовой модели прилипания, учитывающей неупругое взаимодействие молекул с поверхностью с возбуждением фононов. Раскрыты тонкие механизмы прилипания с участием захвата молекулы в квазисвязанное адсорбционное состояние при резонансном возбуждении вращательных состояний и дифракции на решетке

поверхностных атомов. Обнаружены существенные отличия орто-пара конверсии на плоской и ступенчатой гранях монокристалла. Интересен эффект амортизации, приводящий к увеличению коэффициента прилипания с покрытием.

Значительно более скудны результаты исследования низкотемпературной адсорбции кислорода и особенно — окиси углерода и азота. Для кислорода определен набор адсорбционных состояний, реализуемых при $T_s \geq 5$ К. На переходном металле в порядке повышения поверхностной концентрации это — атомарная хемосорбция, слабая молекулярная хемосорбция, физадсорбция и конденсация. Так выглядит начальная стадия роста криокристалла кислорода. При исследовании адсорбции O_2 , CO и N_2 часто применялся метод фотоэлектронной спектроскопии и определялось состояние адчастиц (хемосорбция — физадсорбция), ориентация молекул относительно поверхности. Следует отметить единичные попытки наблюдения в STM атомов и молекул, адсорбированных при низкой температуре.

Итак, стоило ли «ломать копья» в борьбе с трудностями адсорбционного эксперимента при низких температурах? Судить об этом читателю, но автору хочется ответить положительно. Не понизив температуру образца, мы не смогли бы обнаружить многих тонких и красивых эффектов, обогащающих представления о механизме адсорбционных явлений. Думается, что целесообразно проведение исследований при еще более низких температурах, особенно для водорода.

Автор искренне благодарен Н.В. Петровой и В.С. Манжаре за помощь в подготовке рукописи.

1. K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1 (1988).
2. C.R. Arumainayagam and R.J. Madix, *Progr. Surf. Sci.* **38**, 1 (1991).
3. K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* **272**, 34 (1992).
4. A. Gross, *Surf. Sci. Rep.* **32**, 291 (1998).
5. G.J. Kroes, *Progr. Surf. Sci.* **60**, 1 (1999).
6. Э. Зенгуил, *Физика поверхности*, ч.2, Мир, Москва (1990).
7. E. Plisca, *Progr. Surf. Sci.* **41**, 217 (1992).
8. O.A. Panchenko, P.P. Lutsishin, and S.V. Sologub, *Progr. Surf. Sci.* **69**, 193 (2002).
9. А.Г. Наумовец, *ФHT* **20**, 1091 (1994).
10. E. Pijper, M.F. Somers, G.J. Kroes, R.A. Olsen, E.J. Baerends, H.F. Busnengo, A. Salin, and D. Lemoine, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 277 (2001).
11. Ю.Г. Птушинский, Б.А. Чуйков, *Поверхность. физ. хим. мех.* **№9**, 5 (1992).
12. P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95 (1957).
13. J. Harris and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1583 (1985).
14. М.И. Елинсон, Г.Ф. Васильев, *Автоэлектронная эмиссия*, Гос. изд-во физ. мат. лит., Москва (1958).

15. Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника*, Наука, Москва (1966).
16. R. Gomer, R. Wortman, and R. Lundy, *J. Chem. Phys.* **26**, 1147 (1957).
17. В.К. Медведев, А.О. Снитко, *ЖТФ* **57**, 1638 (1987).
18. G. Mazenko, J.R. Vanavar, and R. Gomer, *Surf. Sci.* **107**, 459 (1981).
19. R.S. Polizotti and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **71**, 259 (1979).
20. И.Ф. Люксютов, А.Г. Федорус, *ЖЭТФ* **80**, 2511 (1981).
21. В.В. Гончар, О.В. Канаш, И.А. Котлярова, А.Г. Федорус, А.Ф. Федосенко, *ЖЭТФ* **95**, 1773 (1989).
22. M. Strongin, J.M. Dickey, H.H. Farrell, T.F. Arns, and G. Hrabak, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 311 (1971).
23. О.А. Панченко, П.П. Луцишин, Ю.Г. Птушинский, *ЖЭТФ* **66**, 2191 (1974).
24. V.F. Koval, P.P. Lutsishin, O.A. Panchenko, and S.V. Sologub, *Surf. Sci.* **331–333**, 1317 (1995).
25. П.П. Луцишин, Т.Н. Находкин, О.А. Панченко, Ю.Г. Птушинский, *ЖЭТФ* **82**, 1306 (1982).
26. В.Т. Черепин, М.А. Васильев, *Методы и приборы для анализа поверхности материалов*, Наукова думка, Киев (1982).
27. Ph. Avouris, D. Schmeisser, and J.E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 199 (1982).
28. S. Andersson and J. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 545 (1982).
29. Э. Зенгуил, *Физика поверхности*, Мир, Москва (1990).
30. S. Andersson, L. Wilzen, M. Persson, and J. Harris, *Phys. Rev.* **B40**, 8146 (1989).
31. H. Schlichting and D. Menzel, *Surf. Sci.* **285**, 209 (1993).
32. H. Schlichting and D. Menzel, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2013 (1993).
33. В.А. Чуиков, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, and V.G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **213**, 359 (1989).
34. Ю.Г. Птушинский, Б.А. Чуйков, В.Д. Осовский, В.Г. Сукретный, *ФНТ* **19**, 570 (1993).
35. W. Frieß, H. Schlichting, and D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1147 (1995).
36. H. Schlichting and D. Menzel, *Surf. Sci.* **272**, 27 (1992).
37. D.A. King and M.G. Wells, *Surf. Sci.* **29**, 454 (1972).
38. D.A. King and M.G. Wells, *Proc. R. Soc. London* **A339**, 245 (1974).
39. В.С. Босов, Б.А. Чуйков, *УФЖ* **18**, 1568 (1973).
40. Yu.G. Ptushinskii and B.A. Chuikov, *Surf. Sci.* **6**, 42 (1967).
41. Yu.G. Ptushinskii and B.A. Chuikov, *Surf. Sci.* **7**, 90 (1967).
42. R. Gomer and R. Wortman, *J. Chem. Phys.* **23**, 1741 (1955).
43. R. Wortman, R. Gomer, and R. Lundy, *J. Chem. Phys.* **24**, 161 (1956).
44. В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 910 (1998).
45. P.W. Tamm and L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **54**, 4775 (1971).
46. В.А. Чуиков, V.V. Dvurechenskikh, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, and V.G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **285**, 75 (1993).
47. В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *Письма в ЖЭТФ*, **60**, 569 (1994).
48. В.В. Двуреченских, В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *УФЖ* **37**, 716 (1992).
49. В.А. Чуиков, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, and V.G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **448**, L201 (2000).
50. A. Gross, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2718 (1995).
51. M. Kay, G.R. Darling, S. Holloway, J.A. White, and D.M. Bird, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 311 (1995).
52. M. Beutl, M. Riedler, and K.D. Rendulic, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 249 (1995).
53. M. Beutl, M. Riedler, and K.D. Rendulic, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 33 (1996).
54. M. Beutl, J. Lesnik, and K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* **429**, 71 (1999).
55. В.А. Чуиков, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, and V.G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **473**, 143 (2001).
56. С.Т. Rettner, H. Stein, and E.K. Schweizer, *J. Chem. Phys.* **89**, 3337 (1988).
57. В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *ФНТ* **27**, 1138 (2001).
58. В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *ФНТ* **23**, 779 (1997).
59. N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, and Yu.G. Ptushinskii, *Surf. Sci.* **497**, 349 (2002).
60. L. Wilzen, S. Andersson, and J. Harris, *Surf. Sci.* **205**, 387 (1988).
61. I.L. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
62. Э.А. Мелвин-Хьюз, *Физическая химия*, Изд-во иностр. лит., Москва (1982).
63. В.В. Гончар, О.В. Канаш, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус, *Письма в ЖЭТФ* **28**, 358 (1978).
64. В.В. Гончар, О.В. Канаш, А.Г. Федорус, *Письма в ЖЭТФ* **38**, 162 (1983).
65. В.В. Гончар, Ю.М. Каган, О.В. Канаш, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус, *ЖЭТФ* **84**, 249 (1983).
66. В.В. Гончар, О.В. Канаш, И.А. Котлярова, А.Г. Федорус, А.А. Федосенко, *ЖЭТФ* **95**, 1773 (1989).
67. А.Г. Федорус, V.V. Gonchar, O.V. Kanash, E.V. Klimenko, A.G. Naumovets, and I.N. Zasimovich, *Surf. Sci.* **251/252**, 846 (1991).
68. А.Г. Федорус, E.V. Klimenko, A.G. Naumovets, E.M. Zasimovich, and I.N. Zasimovich, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B10**, 207 (1995).
69. О.М. Браун, Э.А. Пашицкий, *Поверхность. физ. хим. мех.* **№7**, 49 (1984).
70. R. Di Foggio and R. Gomer, *Phys. Rev.* **B25**, 3490 (1982).
71. В.Г. Песчанский, М.Я. Азбель, *ЖЭТФ* **55**, 1980 (1968).
72. О.А. Панченко, П.П. Луцишин, *ЖЭТФ* **57**, 1555 (1969).

73. O.A. Panchenko, P.P. Lutsishin, Yu.G. Ptushinskii, and V.V. Shishkov, *Surf. Sci.* **34**, 187 (1973).
74. А.Ф. Андреев, *УФН* **105**, 113 (1971).
75. О.А. Панченко, А.А. Харламов, Ю.Г. Птушинский, *ЖЭТФ* **67**, 780 (1974).
76. А.А. Kharlamov, O.A. Panchenko, and Yu.G. Ptushinskii, *Solid State Comm.* **15**, 1793 (1974).
77. П.П. Луцишин, О.А. Панченко, С.В. Сологуб, *Поверхность. физ. хим. мех.* №8, 22 (1987).
78. P.P. Lutsishin, O.A. Panchenko, and V.E. Shpagin, *Surf. Sci.* **278**, 218 (1992).
79. П.П. Луцишин, О.А. Панченко, С.В. Сологуб, *Поверхность. физ. хим. мех.* №11, 69 (2001).
80. H.F. Berger, M. Leisch, A. Winkler, and K.D. Rendulic, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 425 (1990).
81. H.F. Berger and K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* **253**, 325 (1991).
82. B.E. Hayden and C.L.A. Lamont, *Chem. Phys. Lett.* **160**, 331 (1989).
83. C.T. Rettner, M.A. Michelsen, and D.J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **102**, 4625 (1995).
84. M. Gruyters and K. Jacobi, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 309 (1994).
85. K. Svensson and S. Andersson, *Surf. Sci.* **392**, L40 (1997).
86. E. Ilisca, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 667 (1991).
87. S. Andersson and J. Harris, *Phys. Rev.* **B27**, 9 (1983).
88. M. Beutl, E. Lunden, C. Konvicka, P. Varga, and K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* **447**, 245 (2000).
89. M. Persson and S. Andersson, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 187 (1994).
90. S. Andersson and M. Persson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 202 (1993).
91. S. Andersson and M. Persson, *Phys. Rev.* **B48**, 5685 (1993).
92. S. Andersson, M. Persson, and J. Harris, *Surf. Sci.* **360**, L499 (1996).
93. K. Svensson, L. Bengtsson, J. Bellman, M. Hassel, M. Persson, and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 124 (1999).
94. L. Bengtsson, K. Svensson, M. Hassel, J. Bellman, M. Persson, and S. Andersson, *Phys. Rev.* **B61**, 16921 (2000).
95. J.N. Chubb, L. Gowland, and I.E. Pollard, *J. Phys.* **D1**, 361 (1968).
96. C. Benvenuti, R.S. Calder, and G. Passardi, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1172 (1976).
97. J. Cui, S.C. Fain, Jr, and W. Liu, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 1850 (1989).
98. P.M. Ferm, S.M. Kurtz, and K.A. Pearlstine, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2602 (1987).
99. K.A. Pearlstine and G.M. McClelland, *Surf. Sci.* **134**, 389 (1983).
100. M. Hassel, K. Svensson, M. Persson, and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2481 (1998).
101. M. Hassel, K. Svensson, J. Bellman, S. Andersson, and M. Persson, *Phys. Rev.* **B65**, 205402 (2002).
102. K. Svensson and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2016 (1997).
103. W. Rühl, *Z. Physik* **176**, 409 (1963).
104. G. Chottiner and R.E. Glover, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 429 (1978).
105. C. Leung and R. Gomer, *Surf. Sci.* **59**, 638 (1976).
106. Ю.Г. Птушинский, Б.А. Чуйков, *ФТТ* **10**, 722 (1968).
107. C. Wang and R. Gomer, *Surf. Sci.* **74**, 389 (1978).
108. H. Michel, R. Opila, and R. Gomer, *Surf. Sci.* **105**, 48 (1981).
109. R. Opila and R. Gomer, *Surf. Sci.* **105**, 41 (1981).
110. A.N. Artsyukovich and V.A. Ukraintsev, *Surf. Sci.* **347**, 303 (1996).
111. V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, V.G. Sukretnyi, B.A. Chuikov, V.K. Medvedev, and Yu. Suchorski, *Surf. Sci.* **377-379**, 664 (1997).
112. B.G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, and A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1516 (1997).
113. В.В. Жуков, В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *УФЖ* **31**, 1374 (1986).
114. В.В. Жуков, В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **52**, 1462 (1988).
115. C.T. Rettner, E.K. Schweizer, and H. Stein, *J. Chem. Phys.* **93**, 1442 (1990).
116. H.P. Steinruck and R.J. Madix, *Surf. Sci.* **185**, 36 (1987).
117. C. Wang and R. Gomer, *Surf. Sci.* **84**, 329 (1979).
118. D. Schmeisser and K. Jacobi, *Surf. Sci.* **108**, 421 (1981).
119. Ya-po Hsu, K. Jacobi, and H.H. Rottermund, *Surf. Sci.* **117**, 581 (1981).
120. A.C. Lunz, J. Grimblot, and D.E. Fowler, *Phys. Rev.* **B39**, 12903 (1989).
121. W. Ranke, *Surf. Sci.* **209**, 57 (1989).
122. A. Eichler and J. Hafner, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4481 (1997).
123. J. Beckerle, O. Yang, A. Jonson, and S. Ceyer, *Surf. Sci.* **195**, 77 (1988).
124. R. Franchy, T.U. Bartke, and P. Gassmann, *Surf. Sci.* **366**, 60 (1996).
125. K.B.K. Tang, J. Villette, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, and R.E. Palmer, *Surf. Sci.* **368**, 43 (1996).
126. S. Lacombe, F. Cemič, P. He, H. Dietrich, P. Geng, and K. Jacobi, *Surf. Sci.* **368**, 38 (1996).
127. M. Shayegan, J.M. Cavallo, R.E. Glover, III, and R.L. Park, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1578 (1984).
128. G. Bader, G. Petruzzo, L.G. Caron, and L. Sanche, *Phys. Rev.* **B30**, 78 (1984).
129. W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, K.R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker, and D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2426 (1990).
130. П.П. Луцишин, Т.Н. Находкин, О.А. Панченко, Ю.Г. Птушинский, *Письма ЖЭТФ*, **31**, 599 (1980).
131. В.И. Ватаманюк, Д.А. Городецкий, А.Г. Кундзич, П.П. Луцишин, Ю.П. Мельник, О.А. Панченко, В.А. Усенко, А.А. Ясько, *Поверхность. физ. хим. мех.* №1, 18 (1990).
132. C. Leung, M. Vass, and R. Gomer, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 286 (1976).

133. P.R. Norton, R.L. Tapping, and J.W. Goodale, *Surf. Sci.* **72**, 33 (1978).
134. J.E. Demuth, D. Schmeisser, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **47** 1166 (1981).
135. M. Shayegan, E.D. Williams, R.E. Glover, III, and R.L. Park, *Surf. Sci.* **154**, L239 (1985).
136. J. Yoshinobu and M. Kawai, *Surf. Sci.* **363**, 105 (1996).
137. M. Kawai and J. Yoshinobu, *Surf. Sci.* **368**, 239 (1996).
138. P. Sautet, M.K. Rose, J.C. Dumphy, S. Behler, and M. Salmeron, *Surf. Sci.* **453**, 25 (2000).
139. M.J. Grunze, J. Fuhler, M. Neumann, C.R. Brundle, D.J. Auerbach, and J. Behm, *Surf. Sci.* **139**, 109 (1984).
140. D. Schmeisser, K. Jacobi, and D.M. Kolb, *Vacuum* **31**, 439 (1981).
141. F. Bartolucci and R. Franchy, *Surf. Sci.* **368**, 27 (1996).
142. K. Jacobi, M. Bertolo, P. Geng, W. Hansen, and C. Astaldi, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 97 (1990).

Low-temperature gas adsorption on metal surfaces
(Review Article)

Yu.G. Ptushinski

A review of the published data on adsorption of some simple gases at low temperatures (≤ 30 K) on metal surfaces is presented. The methods of investigating low-temperature gas adsorption are briefly described. Particular attention is given to hydrogen adsorption on transition and noble metals. The experimental results for transition metals include information about the state of adsorbed particles (atoms-molecules), the adsorption state spectra, the kinetics of adsorption-desorption processes, the precursor mediated mechanism of adsorption, the role of H_2 and D_2 quantum properties and 2D phase transitions, the adsorbed layer structure, and electron-stimulated processes. The experimental data on hydrogen adsorption in noble metals along with the theoretical calculations provide information on the fine peculiarities of the quantum sticking mechanism, in particular, on the capture of molecules in quasi-bounded states and the effect of diffraction by the surface atomic lattice. The data on the role of molecule rotational states, and ortho-para conversion and direct photodesorption of molecules are considered. A review of a few papers on adsorption of oxygen, carbon monoxide and nitrogen is also given.