

Изотопные эффекты и проявление $2D$ фазовых переходов в кинетике низкотемпературной (до 5 К) адсорбции водорода

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

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 28, 03650, Украина

E-mail: ptush@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2001 г.

Исследованы адсорбционно-десорбционные характеристики изотопов водорода на поверхностях (110) W и Mo при температуре $T_s \sim 5$ К. Обнаружены значительные различия характеристик для водорода и дейтерия. Изотермическая десорбция H_2 с W(110) при $T_s \sim 5$ К наблюдается, а D_2 практически отсутствует. Десорбция H_2 подавляется при увеличении потока молекул на поверхность, что, по мнению авторов, является следствием фазового перехода $2D$ газ– $2D$ конденсат. Начальный коэффициент прилипания H_2 на W(110) сильно зависит, а D_2 практически не зависит от потока, что в случае H_2 объясняется образованием зародышей $2D$ конденсированной фазы во время пребывания молекул в преадсорбционном состоянии. В случае адсорбции H_2 на Mo(110) обнаружен резкий и глубокий минимум на зависимости коэффициента прилипания от покрытия, который в случае D_2 отсутствует. Отмеченные изотопные эффекты объясняются более глубоким расположением уровня нулевых колебаний тяжелой молекулы D_2 .

Досліджено адсорбційно-десорбційні характеристики ізотопів водню на поверхнях (110) W та Mo при температурі $T_s \sim 5$ К. Виявлено значні розбіжності характеристик для водню та дейтерію. Ізотермічна десорбція H_2 з W(110) при $T_s \sim 5$ К спостерігається, а D_2 практично відсутня. Десорбція H_2 пригнічується при збільшенні потоку молекул на поверхню, що, на думку авторів, є наслідком фазового переходу $2D$ газ– $2D$ конденсат. Початковий коефіцієнт прилипания H_2 на W(110) сильно залежить, а D_2 практично не залежить від потоку, що у випадку H_2 пояснюється утворенням зародків $2D$ конденсованої фази під час перебування молекул у преадсорбційному стані. У випадку адсорбції H_2 на Mo(110) виявлено різкий та глибокий мінімум на залежності коефіцієнта прилипания від покриття, який у випадку D_2 відсутній. Відмічені ізотопні ефекти пояснюються глибшим розташуванням рівня нульових коливань важкої молекули D_2 .

PACS: 68.45.Da

1. Введение

Исследование адсорбционного взаимодействия водорода с поверхностью металлов представляет интерес по крайней мере с двух точек зрения. Во-первых, водород является участником важных каталитических реакций, например синтеза аммиака, а также рассматривается как перспективное экологически чистое топливо. В последнем случае возникает необходимость растворения и хранения водорода в твердотельном носителе. Как при катализе, так и при растворении ключевой стадией процессов является диссоциативная адсорбция водорода. Во-вторых, в случае адсорбции водорода можно ожидать проявления значительных изотопных эффектов, особенно при низ-

ких температурах. Это одна из причин, побудивших нас провести экспериментальное исследование кинетики адсорбции H_2 и D_2 при температуре подложки $T_s \sim 5$ К.

Второй причиной явилось желание исследовать слабосвязанные состояния молекулярной адсорбции водорода в связи с их возможным участием в механизме диссоциативной адсорбции в качестве преадсорбционных состояний (предсостояний). Представление об участии предсостояний в процессе адсорбции получило широкое распространение. Различают два типа предсостояний — intrinsic и extrinsic. Первое реализуется над свободным местом и влияет на начальный коэффициент прилипания S_0 (при степени покрытия $\theta \rightarrow 0$), вто-

рое — над занятым местом адсорбции с возможностью миграции на свободное место. Очень малая энергия связи и, соответственно, малое время жизни молекулы на поверхности при обычных температурах являются характерными для предсостояний. Поэтому для стабилизации и изучения предсостояний необходимо охлаждение образца вплоть до температуры жидкого гелия. Исследованию адсорбции водорода на металлах при обычных температурах посвящено огромное количество опубликованных работ (см., например, обзоры [1–4]). Однако количество экспериментальных работ по низкотемпературной адсорбции водорода крайне ограничено. Ссылки на известные нам работы можно найти в статье [5].

Учитывая сказанное выше, мы провели экспериментальное исследование низкотемпературной адсорбции изотопов водорода H_2 и D_2 на поверхностях (110) монокристаллов вольфрама и молибдена. Адсорбционные системы на основе вольфрама и молибдена получили широкое распространение в физике поверхности в качестве модельных систем со сравнительно легко получаемой атомарно чистой поверхностью.

2. Методика

Исследования проводились в сверхвысоковакуумной установке типа «черной камеры», устройство которой в общих чертах описано в работах [6,7]. В установке реализована возможность формирования молекулярного пучка эффузионного типа, прямопролетной регистрации десорбированных частиц и охлаждения исследуемого образца до температуры $T_s \sim 5$ К. Здесь мы приведем лишь схему взаимного расположения главных элементов установки (рис. 1). Вакуумные условия в установке весьма совершенны: при залитом в манипулятор образца жидком гелии и открытом молекулярном пучке водорода давление остаточных газов менее 10^{-11} Торр, и поток молекул из молекулярного пучка на образец на 4 порядка величины превышает фоновый поток.

Образцы вольфрама или молибдена в виде диска диаметром 12 мм и толщиной 0,8 мм приваривались в качестве дна к трубчатому качающемуся манипулятору. Образцы подвергались термической обработке в вакууме по общепринятой технологии, обеспечивающей атомную чистоту поверхности. Нагрев образцов до температуры $T < 1000$ К осуществлялся за счет теплового излучения накаленной вольфрамовой спирали, а до $T > 1000$ К — с помощью электронной бомбардировки тыльной стороны образца. Температура

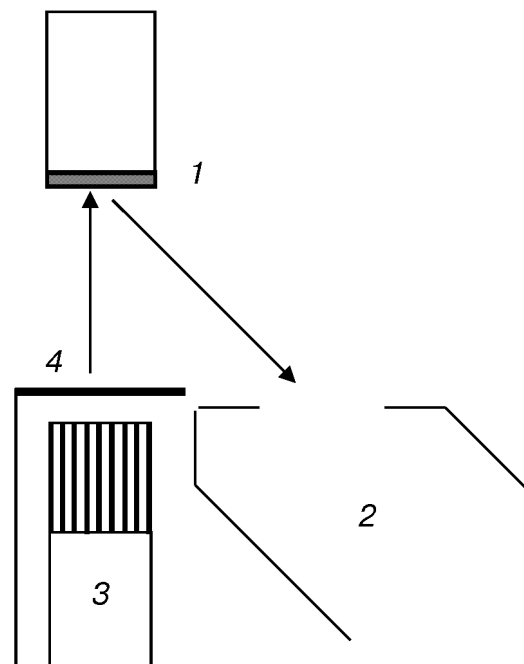


Рис. 1. Схема размещения основных элементов установки: 1 — образец, 2 — масс-спектрометрический детектор, 3 — источник молекулярного пучка, 4 — заслонка.

контролировалась с помощью вольфрам-ренийевой термопары.

Проводились эксперименты трех типов.

1. На охлажденной до $T_s \sim 5$ К подложке адсорбировался слой водорода (дейтерия) до насыщения, т.е. установления динамического равновесия между падающим и десорбирующимся потоками. В процессе формирования адсорбированного слоя (адслоя) непрерывно измерялась интенсивность пучка десорбирующихся (и отраженных) молекул. Эти измерения позволили определить коэффициент прилипания S и поверхностную концентрацию n из следующих выражений:

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

$$n(t) = F \int_0^t S(t) dt, \quad (2)$$

где $I(t)$ и I_m — ионные токи детектора в момент времени t и после образования насыщенного адслоя соответственно; F — поток молекул на поверхность образца. Степень покрытия $\theta(t) = n(t)/n_a$, где n_a — концентрация поверхностных атомов подложки ($\sim 1,4 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ для исследуе-

мых граней W и Mo). Способ калибровки интенсивности молекулярного пучка описан в [8].

2. После образования насыщенного адслоя молекулярный пучок перекрывался и наблюдалась изотермическая десорбция молекул при $T_s \sim 5$ К.

3. Насыщенный адслоем десорбировался при постепенном повышении температуры образца, и измерялся спектр термодесорбции, характеризующий набор состояний адсорбции.

Изотопные эффекты наиболее ярко проявились в экспериментах 1- и 2-го типов, и их описанию в основном посвящено дальнейшее изложение. К спектрам термодесорбции мы будем обращаться в связи с интерпретацией результатов.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Изотермическая десорбция водорода с поверхности W(110) и влияние потока молекул

Изотермическая десорбция водорода после перекрытия молекулярного пучка исследовалась при нескольких величинах потока на поверхность при формировании адслоя [9]. На рис. 2 показаны временные зависимости скорости изотермической десорбции молекул водорода из адслоев, сформированных при потоках $\sim 1 \cdot 10^{13}$ и $\sim 2 \cdot 10^{14}$ молекул/(см²·с). Поскольку продолжительность процесса десорбции для разных потоков значительно различается, время на рис. 2 указано в логарифмическом масштабе. Видно, что

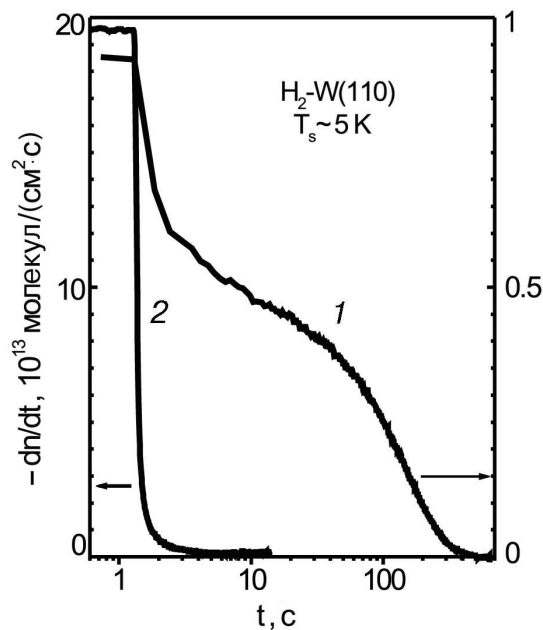


Рис. 2. Изотермическая десорбция молекул H₂: малый поток при формировании адслоя (1), большой поток (2).

увеличение потока резко подавляет изотермическую десорбцию. Количество молекул, десорбированных в случае большого потока, оказалось примерно в 50 раз меньшим, чем для малого.

Обсудим сначала данные, относящиеся к малому потоку при формировании адслоя. Процесс десорбции целесообразно разделить на быструю и медленную стадии. Быстрая стадия завершается за несколько секунд, и при этом десорбируется меньше 1% общего числа молекул. Мы думаем, что быстрая стадия представляет собой десорбцию небольшого количества динамически равновесного (при включенном потоке) количества молекул, которые пребывали в состоянии типа полислоистой конденсации. Медленная стадия продолжается сотни секунд и, по нашему мнению, представляет десорбцию из состояния физической адсорбции (физадсорбции).

Для анализа медленной стадии изотермической десорбции воспользуемся уравнением Поляни-Вигнера в логарифмической форме:

$$\lg(-dn/dt) = \lg v_d + a \lg n - 0,43E_d/kT_s, \quad (3)$$

где n — поверхностная концентрация адсорбированных молекул, v_d — частотный множитель, a — порядок реакции десорбции, E_d — энергия активации десорбции. Как видно из (3), зависимость $\lg(-dn/dt)$ от $\lg n$ линейная, и из ее наклона можно определить величину a . На рис. 3 приведена экспериментально измеренная зависимость. Ее можно аппроксимировать двумя линейными отрезками АВ и CD. Для отрезка АВ величина a близка к единице, а для участка CD — близка к нулю. Полученные результаты свидетельствуют, что изотермическая десорбция физадсорбированных молекул происходит из двух разных состояний. Мы полагаем, что участок АВ представляет десорбцию из состояния двумерного (2D) газа, а участок CD — десорбцию с участием островков 2D конденсированной фазы. В условиях, когда вследствие истощения 2D газовой фазы скорость десорбции становится очень малой, существенную роль начинает играть механизм подпитки газовой фазы за счет 2D испарения островков 2D конденсата. Это стабилизирует на некоторое время поверхностную концентрацию в 2D газовой фазе (хотя общее количество адсорбированных молекул непрерывно уменьшается) и приближает порядок реакции десорбции к нулевому. Следует ожидать, что энергия активации десорбции из 2D конденсата в вакуум должна

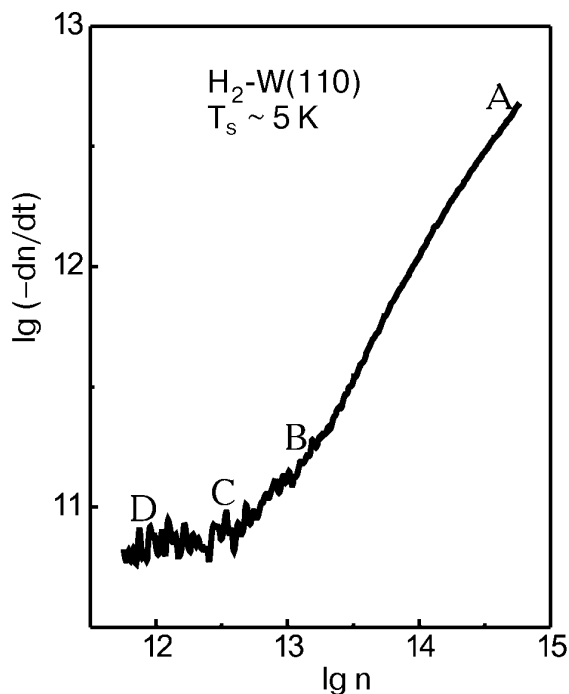


Рис. 3. Зависимость скорости изотермической десорбции H_2 от поверхностной концентрации.

быть больше, чем из $2D$ газа, из-за притяжения между молекулами в конденсате.

О двухфазном строении физадсорбированного слоя H_2 свидетельствует также спектр термодесорбции, измеренный через некоторое время после начала медленной стадии изотермической десорбции (рис. 4). Здесь приведен полный спектр, включающий и хемосорбированную атомарную фазу (410 и 550 К), но нас сейчас интересует только его низкотемпературная часть. Разумно допустить, что пик 6 К соответствует термодесорбции из состояния $2D$ газа, а пик 10 К — из состояния $2D$ конденсата. Будем именовать состояния адсорбции по температуре пика десорбции.

Полагая, что при температуре пика десорбции время жизни τ молекулы в соответствующем адсорбционном состоянии близко к 1 с, можно оценить энергию активации десорбции E_d из уравнения Френкеля:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d / kT_s), \quad (4)$$

где $\tau_0 = h/kT_s$ — период колебаний молекулы. Оценка дала $E_d \approx 15$ мэВ для состояния 6 К и $E_d \approx 25$ мэВ для состояния 10 К. На основе рассмотренных результатов можно предложить гипотетическую модель адслоя водорода при $T_s \sim 5$ К, изображенную на рис. 5.

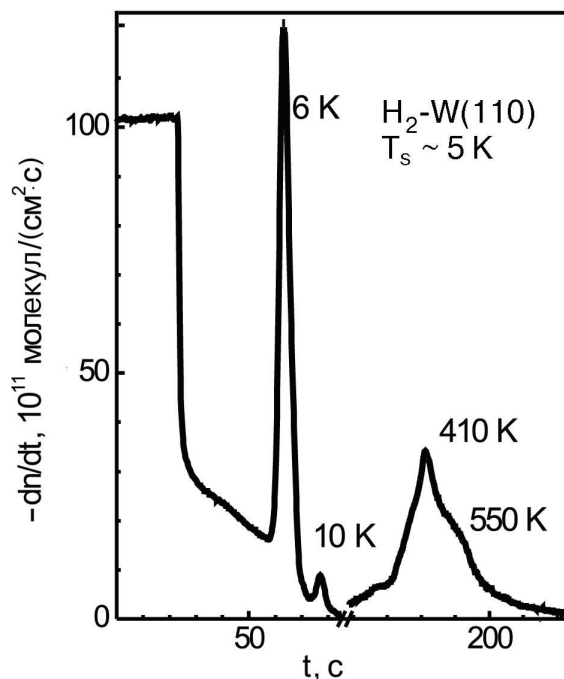


Рис. 4. Спектр термодесорбции в случае малого потока молекул H_2 . Скорость повышения температуры образца $\sim 0,3$ К/с в интервале температур 5–100 К, ~ 7 К/с в интервале 200–700 К.

Обратимся теперь к рассмотрению данных об изотермической десорбции в случае большого потока молекул водорода при формировании адслоя. Если принять наше предположение о влиянии островков $2D$ конденсата на изотермическую десорбцию, то следует ожидать, что при увеличении потока вероятность образования островков увеличится и, соответственно, увеличится доля поверхности, покрытой $2D$ конденсированной фазой. Известно, что критический размер зародышей конденсированной фазы должен умень-

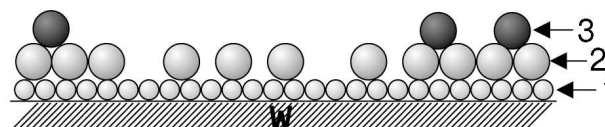


Рис. 5. Гипотетическая модель адслоя H_2 при температуре образца $T_s \sim 5$ К: 1 — хемосорбированный монослой атомов, 2 — физадсорбированный монослой молекул в состояниях $2D$ газа и $2D$ конденсата, 3 — молекулы в состоянии типа полислоистой конденсации.

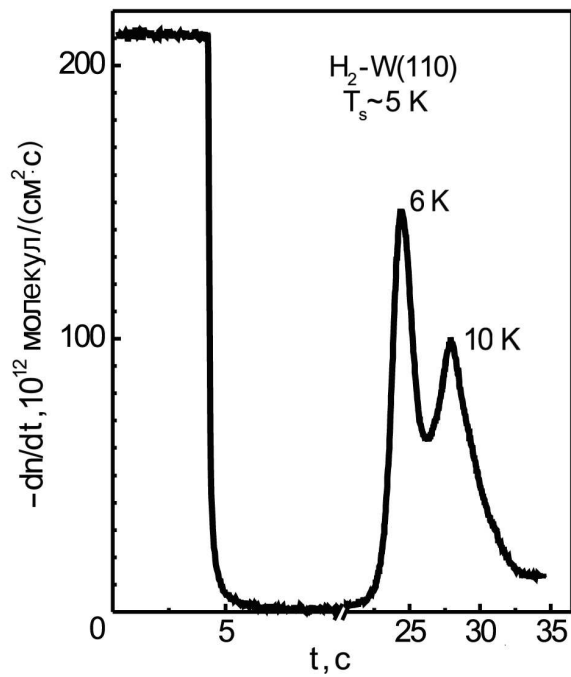


Рис. 6. Спектр термодесорбции в случае большого потока молекул H_2 . Скорость повышения температуры образца ~ 1 К/с.

шаться при возрастании пересыщения, т.е. при увеличении потока молекул. При этом становится более вероятным осуществление фазового перехода газ—конденсат за время эксперимента. Как видно на рис. 2, увеличение потока действительно привело к сильному подавлению изотермической десорбции. Мы считаем, что подавление изотермической десорбции при $T_s \sim 5$ К в случае большого потока связано с тем, что большая часть молекул H_2 адсорбирована в составе $2D$ конденсированной фазы, тогда как при малом потоке в островках содержится лишь малая часть адсорбированных молекул. Существенное увеличение пика 10 К в спектре термодесорбции в случае большого потока (рис. 6) свидетельствует в пользу предложенной трактовки.

Если при изменении потока не происходит изменения состояния адсорбированных молекул, то динамически равновесная степень покрытия θ_s должна подчиняться изотерме Ленгмюра. В наших экспериментах мы определили θ_s по количеству изотермически десорбированных молекул H_2 , и на рис. 7 квадратиками показаны экспериментальные точки, а сплошной кривой — изотерма Ленгмюра [10]:

$$\theta_s = F / [n_a v_d \exp(-E_d / kT_s) + F]. \quad (5)$$

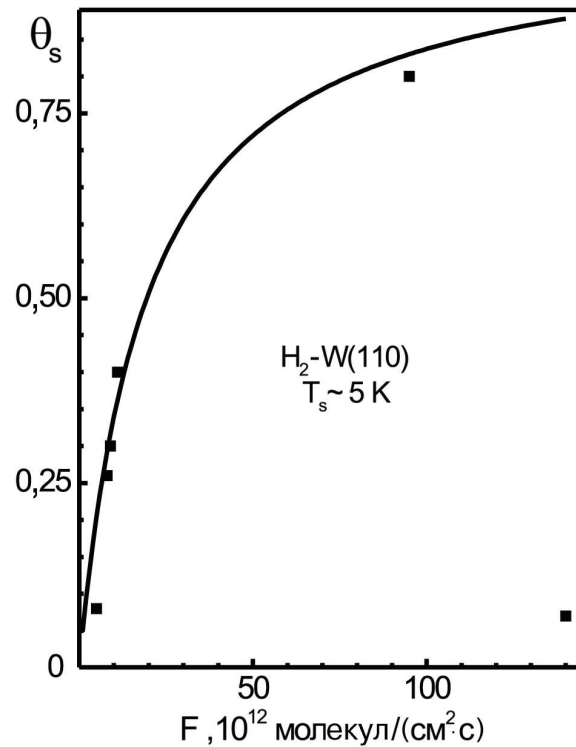


Рис. 7. Изотерма Ленгмюра; ■ — экспериментальные точки.

В уравнении (5) давление заменено на поток. Видно, что при умеренных значениях потока молекул экспериментальные данные удовлетворительно описываются изотермой Ленгмюра, однако при $F > 10^{14}$ молекул/см² наблюдается резкое отклонение, вызванное, по нашему мнению, фазовым переходом $2D$ газ— $2D$ конденсат.

В экспериментах с дейтерием перекрытие молекулярного пучка после образования насыщенного адслоя при $T_s \sim 5$ К приводило к резкому падению ионного тока детектора, т.е. изотермическая десорбция дейтерия при этих условиях практически не происходит. Причину такого отличия поведения адсорбированных молекул D_2 от поведения молекул H_2 мы усматриваем в различии квантовых свойств этих молекул. Уровень нулевых колебаний вдвое более тяжелой молекулы D_2 расположен значительно глубже в физадсорбционной потенциальной яме, чем уровень молекулы H_2 . Поэтому энергия активации десорбции молекулы D_2 больше, и при $T_s \sim 5$ К заметная изотермическая десорбция не наблюдается.

С учетом результатов предыдущего параграфа, исходя из принципа детального равновесия, можно ожидать, что изменение потока молекул на поверхность приведет также к изменению кинетики адсорбции. Были измерены зависимости коэффициента прилипания молекул водорода на поверхности W(110) от степени покрытия $S(\theta)$ для значений потока в диапазоне 10^{12} – 10^{14} молекул/(см²·с) [11] (см. рис. 8). Как видно на рис. 8, увеличение потока приводит к значительному росту начального коэффициента прилипания S_0 (при $\theta \rightarrow 0$) и предельного покрытия θ_s , а также к появлению и возрастанию максимума на зависимостях $S(\theta)$.

Обсудим возможные причины влияния потока молекул на зависимости $S(\theta)$. Увеличение S_0 может возникать, если имеет место взаимодействие адсорбирующихся молекул в intrinsic предсостоянии. Хотя мы говорим о начальном коэффициенте прилипания, который, строго говоря, относится к чистой поверхности, в реальном эксперименте измеряется его величина, относящаяся к некоторому конечному покрытию поверхности.

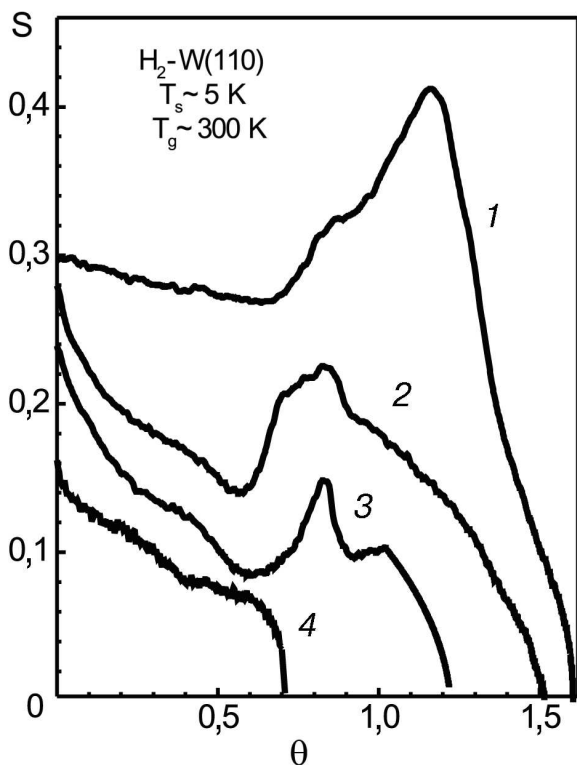


Рис. 8. Зависимости коэффициента прилипания H_2 от степени покрытия при $F = 2 \cdot 10^{14}$ (1), $4 \cdot 10^{13}$ (2), $9 \cdot 10^{12}$ (3), $5 \cdot 10^{12}$ (4) молекул/(см²·с); T_g — температура газа.

Постоянная времени нашей установки 0,1 с, и за это время при потоке $5 \cdot 10^{12}$ молекул/(см²·с) на поверхность упадет $5 \cdot 10^{11}$ молекул/см², или при коэффициенте прилипания $\sim 0,1$ образуется покрытие $5 \cdot 10^{10}$ молекул/см². Среднее расстояние между молекулами при этом составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ см.

Для того чтобы судить, могут ли молекулы, находящиеся в предсостоянии, двигаясь вдоль поверхности, встречаться и взаимодействовать друг с другом, следует сравнить расстояние между молекулами с длиной диффузионного пути L при $T_s \sim 5$ К. Мы не нашли в опубликованной литературе данных о коэффициенте диффузии молекул H_2 по поверхности W(110), однако в работе [12] имеются сведения об энергии активации поверхностной диффузии молекулярного водорода. Используя эти данные, можно грубо оценить коэффициент диффузии из выражения

$$D = D_0 \exp(-E_m/kT_s), \quad (6)$$

где E_m — энергия активации поверхностной диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель, который полагали равным b^2kT_s/h (b — постоянная решетки подложки) [13]. Оценка дала значение $D \approx 10^{-7}$ см²/с и $L = \sqrt{Dt} = 10^{-4}$ см. Таким образом, L существенно больше среднего расстояния между молекулами даже при минимальном потоке, и встреча и взаимодействие молекул за время 0,1 с представляются вполне вероятными.

Обсудим теперь, какой конкретный механизм может приводить к увеличению начального коэффициента прилипания. Без учета упруго отраженных молекул коэффициент прилипания можно выразить следующим образом [14,15]:

$$S_0 = \left[1 + \frac{v_d}{v_a} \exp\left(\frac{E_a - E_d}{kT_s}\right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где v_a , v_d — частотные множители; E_a , E_d — энергии активации перехода из intrinsic предсостояния в состояние хемосорбции и десорбции соответственно. Сказанное поясняет одномерная потенциальная диаграмма на рис. 9. Из уравнения (7) видно, что увеличение энергии активации десорбции приводит к росту S_0 , и если взаимодействие молекул в предсостоянии увеличивает E_d , то это должно сопровождаться увеличением S_0 . Нам кажется, что результаты, рассмотренные в разд. 3.1, свидетельствуют о том, что увеличение начального коэффициента прилипания молекул водорода при увеличении потока действительно вызвано увеличением E_d . Как мы видели,

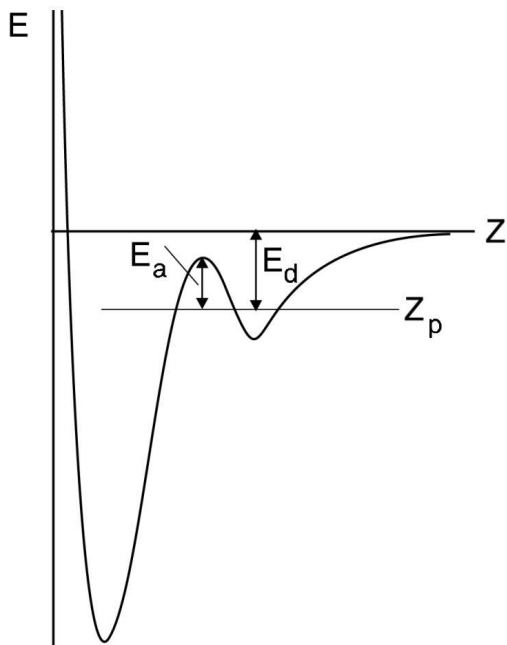


Рис. 9. Одномерная потенциальная диаграмма: E_a , E_d — соответственно энергии активации перехода в состояние хемосорбции и десорбции; Z_p — уровень нулевых колебаний.

увеличение потока подавляет изотермическую десорбцию молекул водорода, т.е. увеличивает E_d . В качестве конкретного механизма увеличения E_d предлагается образование зародышей $2D$ конденсированной фазы.

Зависимость предельной степени покрытия от потока молекул (рис. 8) является типичной для адсорбционной фазы, которая при данной температуре стационарно не удерживается, и динамически равновесная концентрация устанавливается при уравнивании скоростей адсорбции и десорбции. Что касается причины роста коэффициента прилипания с увеличением степени покрытия при формировании молекулярной фазы адсорбции, то мы придерживаемся точки зрения, высказанной в одной из наших предыдущих работ [16]. Основной причиной роста S мы считаем повышение эффективности потери кинетической энергии (аккомодации) падающими молекулами при соударении со слабосвязанной ранее адсорбированной молекулой.

На рис. 10 приведены зависимости $S(\theta)$ для адсорбции дейтерия. Видно, что эти зависимости качественно отличаются от таковых для водорода. Предельная степень покрытия и начальный коэффициент прилипания слабо реагируют на увеличение потока молекул при формировании адслоя (S_0 даже несколько уменьшается). Максимум на зависимостях $S(\theta)$ наблюдается и при минималь-

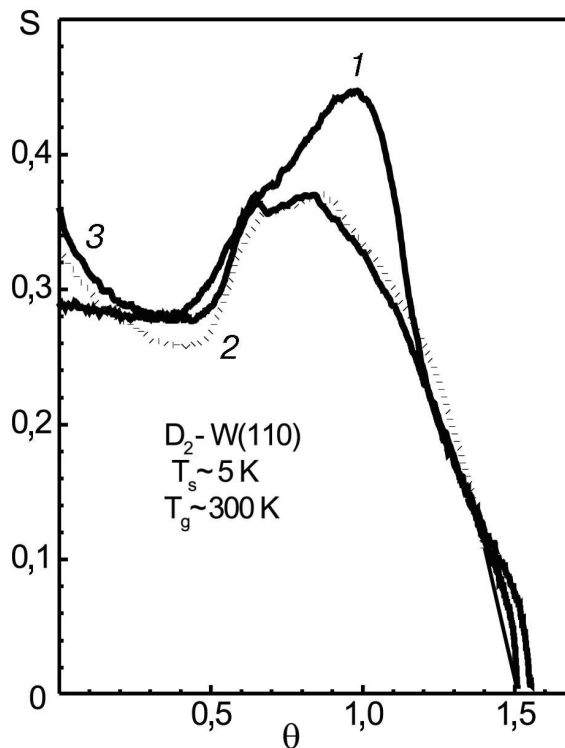


Рис. 10. Зависимости коэффициента прилипания D_2 от степени покрытия при $F = 2 \cdot 10^{14}$ (1), $4 \cdot 10^{13}$ (2), $8 \cdot 10^{12}$ (3) молекул/(см²·с).

ном значении потока, при котором в случае H_2 он отсутствовал.

Мы полагаем, что отмеченные различия в кинетике адсорбции и влиянии на нее потока H_2 и D_2 также определяются различием положения уровней нулевых колебаний этих молекул в физадсорбционной потенциальной яме. Поскольку уровень нулевых колебаний D_2 расположен глубже, энергия активации десорбции D_2 существенно выше. Поэтому при $T_s \sim 5$ К, когда физадсорбированный слой H_2 не является устойчивым, физадсорбированный слой D_2 устойчив и слабо реагирует на изменение потока. Причиной отсутствия роста S_0 при увеличении потока молекул D_2 , по нашему мнению, также является более глубокое положение уровня нулевых колебаний. Процесс образования зародышей $2D$ конденсированной фазы, ответственный, как мы думаем, за рост начального коэффициента прилипания H_2 , в случае D_2 не имеет места из-за более глубокого потенциального рельефа и, соответственно, низкой подвижности молекул. Подтверждение этого можно найти в работе [12], где энергию активации поверхностной диффузии D_2 оценили как

6,6 мэВ, тогда как в случае H_2 она составляет 2,7 мэВ.

3.3. Адсорбция H_2 и D_2 на поверхности $Mo(110)$

Нам представляется интересным сравнить характеристики адсорбции изотопов водорода на поверхности $W(110)$ с таковыми для $Mo(110)$, которые почти не отличаются по атомной структуре. В случае $Mo(110)$ мы провели измерения $S(\theta)$ при одном значении потока молекул на поверхность, однако изменяли температуру газа T_g в источнике молекулярного пучка и, таким образом, изменяли кинетическую энергию падающих молекул. Влияние изменения T_g на характеристики адсорбции водорода на $W(110)$ было нами исследовано ранее [17].

На рис. 11 представлены зависимости от T_g начального коэффициента прилипания H_2 и D_2 на $Mo(110)$. В обоих случаях наблюдается монотонное уменьшение S_0 при повышении T_g . Такое поведение S_0 свидетельствует в пользу механизма адсорбции через intrinsic предсостояние и отсутствия заметного активационного барьера для перехода в состояние хемосорбции. Указанное обстоятельство отличает поверхность $Mo(110)$ от

$W(110)$, для которой наблюдается двухканальный механизм адсорбции H_2 — через предсостояние и активированный [17]. Коэффициент прилипания D_2 заметно больший, чем H_2 , что говорит в пользу фононного механизма потери кинетической энергии молекул, падающих на поверхность. С другой стороны, большее значение S_0 для дейтерия может быть связано также с более глубоким залеганием уровня нулевых колебаний и, соответственно, с большей величиной E_d в уравнении (7).

На рис. 12 показаны зависимости $S(\theta)$ для адсорбции H_2 и D_2 на поверхности $Mo(110)$ при $T_g \sim 100$ К. В случае H_2 эта зависимость весьма сложная: после незначительного роста S резко уменьшается, проходит через глубокий минимум при $\theta \sim 0,5$, затем через максимум и, наконец, постепенно спадает до нуля. Поведение S в интервале $0 < \theta < 0,5$ свидетельствует в пользу адсорбции через extrinsic предсостояние. Укажем, что степень покрытия $\theta = 0,5$ (в молекулах) соответствует монослою хемосорбированных атомов. Таким образом, S уменьшается до чрезвычайно малой величины, когда насыщается атомарная фаза адсорбции. Первоначально свободные химические связи поверхностных атомов Mo в конце

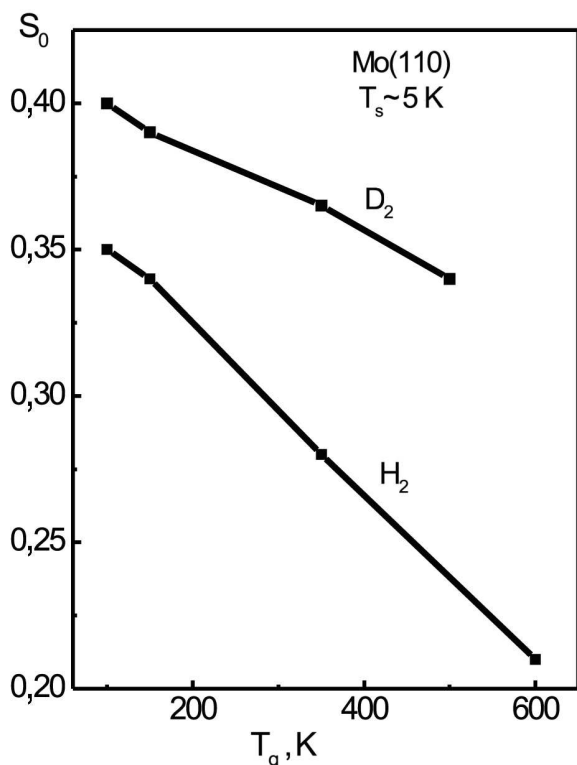


Рис. 11. Зависимости начального коэффициента прилипания H_2 и D_2 на $Mo(110)$ от температуры газа.

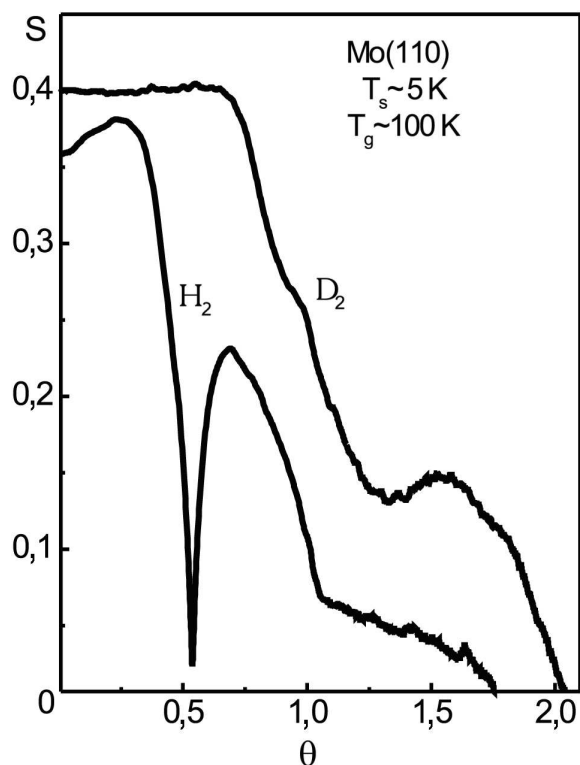


Рис. 12. Зависимости коэффициента прилипания H_2 и D_2 на $Mo(110)$ от степени покрытия.

первой стадии насыщаются и уже не могут обеспечивать захват и последующую диссоциацию молекул H_2 , а различные масс комплекса Mo/H и молекулы H_2 слишком велико, чтобы аккомодация была эффективной.

В интервале $0,5 < \theta < 1$ величина S резко увеличивается благодаря формированию слабосвязанной молекулярной фазы, что облегчает потерю кинетической энергии падающими молекулами. Нельзя, правда, исключить влияние «размягчения» поверхностных фононов, что допускается в работах [18,19]. Однако увеличение S является слишком резким, чтобы его можно было объяснить простым накоплением физадсорбированных молекул H_2 . Представляется вероятным изменение состояния физадсорбированных молекул. Мы полагаем, что происходит образование зародышей $2D$ конденсированной фазы, которое, как указывалось выше, подавляет термодесорбцию, дополнительно увеличивая S . Максимум и последующее уменьшение S во второй стадии, вероятно, связаны с ограниченным числом адсорбционных мест в физадсорбированном слое.

На рис. 12 показана также зависимость $S(\theta)$ для адсорбции D_2 . Эта зависимость качественно отличается от таковой для H_2 отсутствием минимума вблизи $\theta = 0,5$. Для объяснения этого различия мы снова обратимся к рассмотрению квантовых свойств молекул H_2 и D_2 . Благодаря более глубокому расположению уровня нулевых колебаний молекулы D_2 ее подвижность в *extrinsic* предсостоянии должна быть существенно меньшей, чем H_2 . Это обстоятельство способствует образованию молекулярной физадсорбционной фазы D_2 еще до завершения формирования атомарной фазы. Присутствие слабосвязанной молекулярной фазы обеспечивает увеличение коэффициента прилипания, компенсирующего его уменьшение вследствие насыщения атомарной фазы. Благодаря высокой подвижности молекулы H_2 легко «скатываются» на свободные места и до тех пор, пока эти места не заполнятся, не происходит образования молекулярной фазы адсорбции. Нам кажется, что не следует исключать возможность вклада квантовой диффузии в обеспечение высокой подвижности молекул H_2 на поверхности $Mo(110)$.

Как показано в предыдущем параграфе, в случае адсорбции H_2 на $W(110)$ не наблюдалось резкой особенности на зависимости $S(\theta)$ вблизи $\theta = 0,5$, подобно рассмотренной выше для $H_2/Mo(110)$. Этот факт свидетельствует о том, что потенциальный рельеф вдоль поверхности в случае $H_2/W(110)$ существенно глубже, чем для

$H_2/Mo(110)$. Сказанное также подтверждается данными работы [12] о соотношении энергий активации поверхностной диффузии H_2 на $W(110)$ и $Mo(110)$.

4. Заключение

В работе обнаружены следующие изотопные эффекты в кинетике низкотемпературной адсорбции и десорбции водорода.

1. Наблюдается изотермическая десорбция молекул H_2 с поверхности $W(110)$ при $T_s \sim 5$ К. Увеличение потока молекул на поверхность во время формирования насыщенного адсорбированного слоя при $T_s \sim 5$ К резко подавляет последующую изотермическую десорбцию H_2 . Эффект подавления десорбции объясняется осуществлением фазового перехода $2D$ газ — $2D$ конденсат.

Изотермическая десорбция молекул D_2 при тех же условиях не наблюдается. Причиной подобного различия поведения молекул H_2 и D_2 , по нашему мнению, является различие квантовых свойств этих молекул — более глубокое расположение уровня нулевых колебаний тяжелой молекулы D_2 в физадсорбционной потенциальной яме.

2. В случае водорода при $T_s \sim 5$ К наблюдается, а в случае дейтерия отсутствует эффект возрастания начального коэффициента прилипания S_0 и предельной степени покрытия поверхности $W(110)$ при увеличении потока молекул на поверхность. Указанное возрастание S_0 объясняется нами как следствие повышения вероятности образования зародышей $2D$ конденсированной фазы во время пребывания молекул H_2 в *intrinsic* преадсорбционном состоянии. Отсутствие подобного эффекта в случае адсорбции D_2 объясняется более глубоким расположением уровня нулевых колебаний в физадсорбционной потенциальной яме.

3. На зависимости коэффициента прилипания молекул H_2 от степени покрытия поверхности $Mo(110)$ вблизи $\theta = 0,5$ наблюдается очень резкий и глубокий минимум. Подобная особенность отсутствует на зависимости $S(\theta)$ для адсорбции D_2 . Указанное различие в кинетиках адсорбции H_2 и D_2 мы относим за счет различия подвижностей этих молекул вдоль поверхности $Mo(110)$, которое, в свою очередь, определяется более глубоким расположением уровня нулевых колебаний молекулы D_2 . Очень высокая подвижность молекул H_2 обеспечивает возможность завершения формирования атомарной фазы адсорбции до начала формирования молекулярной фазы, что делает поверхность инертной на этой стадии процесса. Мы не исключаем возможности вклада

квантовой диффузии молекул H_2 в обеспечение их высокой подвижности. Более глубокий потенциальный рельеф для молекулы D_2 и ее большая масса, по-видимому, делают маловероятной туннельную диффузию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины, проект № 2.4/104.

1. K. Christman, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1 (1988).
2. K. D. Rendulic, *Surf. Sci.* **272**, 34 (1992).
3. A. Gross, *Surf. Sci. Rep.* **32**, 291 (1998).
4. G.-J. Kroes, *Progr. Surf. Sci.* **60**, 1 (1999).
5. B. A. Chuikov, V. D. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii, and V. G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **448**, L201 (2000).
6. B. A. Chuikov, V. D. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii, and V. G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **213**, 359 (1989).
7. Ю. Г. Птушинский, Б. А. Чуйков, В. Д. Осовский, В. Г. Сукретный, *ФНТ* **19**, 570 (1993).
8. Ю. Г. Птушинский, Б. А. Чуйков, В. Д. Осовский, В. Г. Сукретный, *УФЖ* **44**, 165 (1999).
9. В. Д. Осовский, Ю. Г. Птушинский, В. Г. Сукретный, Б. А. Чуйков, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 910 (1998).
10. Э. А. Мелвин-Хьюз, *Физическая химия*, изд-во иностр. лит., Москва (1962), с. 833.
11. B. A. Chuikov, V. D. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii, and V. G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **473**, 143 (2001).
12. P. P. Lutsishin, O. A. Panchenko, and V. F. Shpagin, *Surf. Sci.* **278**, 218 (1992).
13. R. Gomer, *Rep. Progr. Phys.* **57**, 917 (1990).
14. C. T. Rettner, H. Stein, and E. K. Schweizer, *J. Chem. Phys.* **89**, 3337 (1988).
15. Ю. Г. Птушинский, Б. А. Чуйков, *Поверхность* № 9, 5 (1992).
16. В. Д. Осовский, Ю. Г. Птушинский, В. Г. Сукретный, Б. А. Чуйков, *ФНТ* **23**, 779 (1997).
17. В. Д. Осовский, Ю. Г. Птушинский, В. Г. Сукретный, Б. А. Чуйков, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 569 (1994).

18. E. Hulpke and J. Ludechke, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2846 (1992).
19. M. Okada, A. P. Baddorf, and D. M. Zehner, *Surf. Sci.* **373**, 145 (1997).

Isotope effects and effect of 2D phase transitions in the kinetics of low-temperature (down to 5 K) hydrogen adsorption

V. D. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii,
V. G. Sukretnyi, and B. A. Chuikov

The adsorption-desorption characteristics of hydrogen isotopes on the (110) W and Mo surfaces are studied at $T_s \sim 5$ K. It is found that the characteristics for hydrogen and deuterium differ essentially from each other. Isothermal desorption of H_2 from W(110) is observed at $T_s \sim 5$ K, but there is no observable desorption of D_2 . H_2 desorption is strongly suppressed by increasing the molecule flux emerged to the surface. In the authors' opinion, this is due to the 2D gas – 2D condensate phase transition. The initial sticking probability S_0 of H_2 significantly depends on molecule flux, whereas S_0 of D_2 does not depend on it. The nucleation of the 2D condensed phase during the molecules' life time in the precursor state is supposed to be the reason for the S_0 growth. A sharp and deep minimum in the coverage dependence of the sticking probability is observed in the case of H_2 adsorption on Mo(110). Such a peculiarity does not exist in the case of D_2 adsorption. The above isotope effects are supposed to be due to the deeper position of the zero-point vibrational level of heavier D_2 molecules.