

541.124

МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ*)**В. П. Жданов, К. И. Замахаев**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	635
2. Фазовые диаграммы	636
3. Влияние адсорбции на реконструкцию поверхности	644
4. Общий подход к описанию кинетики адсорбции, десорбции и химических реакций на поверхности	648
5. Влияние преадсорбционных состояний на кинетику адсорбции и десорбции	651
6. Влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами на предэкспоненциальный фактор константы скорости десорбции	653
7. Термодесорбционные спектры	657
8. Изотермическая кинетика	663
9. Поверхностная диффузия	664
10. Заключение	667
Список литературы	668

1. ВВЕДЕНИЕ

Уже много десятилетий наука о поверхности привлекает к себе пристальное внимание. Связано это, прежде всего, с тем, что явления на поверхности играют значительную роль в различных областях практики, начиная от микроэлектроники и кончая многотоннажными химическими производствами, большинство из которых основано на гетерогенном катализе. Изучение поверхностных явлений представляет большой интерес также с позиций академической науки, так как эта область находится на стыке различных дисциплин и здесь еще много интересных нерешенных проблем.

Новый импульс наука о поверхности получила за последние 15 лет, когда сравнительно широко доступными стали монокристаллические образцы и были развиты разнообразные физические методы исследования поверхности. Воспроизводимость и информативность результатов, получаемых для монокристаллических образцов при помощи современных физических методов исследования поверхности, стимулировали развитие теории явлений на поверхности.

В случае хемосорбции атомов и простых молекул на плотноупакованных гранях монокристаллов часто оправдано представление об однородности поверхности, т. е. можно считать, что адсорбированные частицы располагаются в эквивалентных элементарных ячейках. Неидеальность адсорбционного слоя в этом случае обусловлена латеральными взаимодействиями между адсорбированными частицами. Система взаимодействующих частиц, расположенных в наборе эквивалентных элементарных ячеек, в статистической физике называется решеточным газом. В рамках модели решеточного

*) Обзорная лекция, прочитанная на Первом всесоюзном симпозиуме по теоретическим проблемам химической физики. Черногоровка, Московская обл., 11—14 июня 1984 г.

газа оказывается возможным описать многие явления на поверхности твердых тел (фазовые диаграммы, кинетику различных процессов). Этим объясняется увеличение за последнее время интереса к двумерной модели решеточного газа — одной из классических моделей статистической физики.

К настоящему времени уже опубликованы обзоры¹⁻⁵, в которых обсуждается применение модели решеточного газа для описания фазовых диаграмм хемосорбированных частиц (в этих обзорах не затрагивается лишь реконструкция поверхности, индуцированная адсорбцией). Поэтому раздел нашего обзора, посвященный фазовым диаграммам, написан конспективно (отметим, впрочем, что этот раздел содержит обширную библиографию, в частности, много ссылок на работы, не вошедшие в обзоры¹⁻⁵).

Подробный анализ работ, в которых модель решеточного газа применяется для анализа кинетики явлений на поверхности, в литературе отсутствует. Поэтому именно кинетическим явлениям мы уделим основное внимание.

Наша цель — дать по возможности полное представление о теоретических исследованиях. Формальные результаты теоретических работ применимы для описания как химической, так и физической адсорбции. Иллюстрируя приложения теории, мы приводим типичные примеры применения модели для описания хемосорбции на металлах*). Это ограничение обусловлено отчасти собственными интересами авторов, а отчасти тем, что именно в этой области в настоящее время наиболее активно ведутся экспериментальные исследования. Для читателей, не специализирующихся в области науки о поверхности, напомним, что физически адсорбированными принято считать частицы, имеющие энергию связи с поверхностью меньше чем 10 ккал/моль. Энергия связи хемосорбированных частиц с поверхностью, как правило, превышает 20 ккал/моль.

2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Информация о фазовых диаграммах адсорбированных частиц представляет значительный интерес с общезначимой точки зрения. Действительно, детальное экспериментальное и теоретическое исследование фазовых переходов (в частности, двумерных фазовых переходов) — это одна из фундаментальных физических задач, интерес к которой не ослабевает уже несколько десятилетий. Кроме того, фазовые диаграммы представляют заметный интерес с точки зрения кинетики процессов на поверхности. Обратим внимание лишь на три момента. Во-первых, при температурах ниже критической, когда на поверхности образуются упорядоченные фазы, кинетику различных явлений на поверхности заведомо нельзя описывать простыми уравнениями, не учитывающими упорядочение расположения молекул. Во-вторых, информация о фазовых диаграммах позволяет оценить масштаб латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами; эти взаимодействия, как мы далее увидим, оказывают очень сильное влияние на кинетику различных процессов на поверхности даже при температурах выше критической. В-третьих, важной интересной самостоятельной задачей является задача об описании кинетики самого фазового перехода.

Фазовые диаграммы адсорбционного слоя экспериментально изучаются главным образом при помощи метода дифракции медленных электронов⁸. Систематическое использование этого метода для анализа расположения адсорбированных частиц началось около двадцати лет назад. За прошедшее время в этой области накоплен обширный экспериментальный материал. В частности, в обзоре⁹ собрана информация о более чем 800 поверхностных структурах. В большинстве экспериментальных работ расположение адсорбированных частиц анализируется лишь при некоторых фиксированных по-

*) Физическая адсорбция рассматривается в обзорах^{6,7}.

крытиях и в сравнительно узкой области температур. Для построения фазовой диаграммы адсорбционного слоя необходим подробный анализ расположения молекул во всей области покрытий и в широком диапазоне температур. Такие исследования начаты примерно десять лет назад. С методической точки зрения построение фазовой диаграммы — это сложная задача (анализ встречающихся здесь трудностей см. в ^{3, 8}). Тем не менее к настоящему времени фазовые диаграммы получены для многих систем (табл. I). Для интерпретации экспериментальных результатов широко используется модель решеточного газа. Ссылки на теоретические работы, посвященные анализу фазовых диаграмм конкретных систем, также собраны в табл. I.

Таблица I

Перечень работ, в которых изучались фазовые диаграммы хемосорбированных частиц (T_c — максимальная температура, при которой возможно упорядочение)

Система	T_c , К	Эксперимент	Теория	Система	T_c , К	Эксперимент	Теория
H/Fe (110)	265	33	34, 35	H/W (001)	390	53	54-57
H/Ni (111)	275	45	38-40	O/W (110)	710	31, 72	31, 32, 72
N ₂ /Ni (110)	150	61		O/W (112)	900	58	58
O/Ni (111)	450	37, 46	16, 37	Na/W (110)	≈ 300	59	
O/Ni (001)	> 800	47		Ba/W (110)	130	43	
H/Mo (001)	> 250	48		Au/W (110)	> 1100	62	
CO/Ru (001)	> 400	49		CO/Pt (110)	> 600	63	
H/Pd (001)	260	29	27, 28, 30	Na/Ru (001)	440	64	
O/Pd (110)	> 800	50	51, 52				

Упорядоченное расположение адсорбированных частиц на поверхности может быть соизмеримым и несоизмеримым с расположением атомов поверхности. В первом случае периоды решетки адсорбированных частиц согласованы, а во втором случае не согласованы с периодом подложки. Качественные особенности соизмеримых и несоизмеримых структур существенно различаются ⁸. В частности, разупорядочение соизмеримых пленок происходит в довольно узком температурном интервале, тогда как для несоизмеримых пленок этот процесс растянут в широкой области температур. Интерпретация этих данных основывается на качественном различии спектров колебаний адсорбированных частиц. В соизмеримых структурах адсорбированные частицы занимают обычно вполне определенные элементарные ячейки. Спектр колебаний адсорбированных частиц в этом случае начинается с нулевой частоты, определяемой, главным образом, формой потенциальной ямы внутри элементарной ячейки. В двумерной системе с таким спектром при достаточно низких температурах возможен дальний порядок.

Несоизмеримые пленки образуются тогда, когда энергия латерального взаимодействия адсорбированных частиц соизмерима или превышает величину активационного барьера для диффузии вдоль поверхности. В этом случае адсорбированные частицы могут занимать места, не скоррелированные с рельефом подложки. В связи с этим в спектре колебаний несоизмеримой пленки присутствует акустическая ветвь, начинающаяся с нулевой частоты. В такой двумерной системе истинный дальний порядок невозможен: флуктуации положения адсорбированных частиц логарифмически увеличиваются с расстоянием относительно произвольно выбранного начала отсчета ¹⁰. Упорядочение в несоизмеримых пленках в литературе иногда называют протяженным ближним (или квазиидеальным) порядком. По мере изменения покрытия возможны переходы от несоизмеримой решетки к соизмеримой. Общая теория двумерных несоизмеримых структур развита в ^{11, 12} (см. также ¹³⁻¹⁶).

Мы основное внимание уделим соизмеримым структурам, так как в случае хемосорбции такие структуры встречаются более часто. Классификация двумерных фазовых переходов по симметрии в соизмеримых структурах в соответствии с правилами Л. Д. Ландау¹⁰ содержится в¹⁷⁻¹⁹.

Для описания соизмеримых структур можно использовать модель решеточного газа. В рамках этой модели гамильтониан, описывающий адсорбированные частицы, имеет простой вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varepsilon_{ij} n_i n_j, \quad (2.1)$$

здесь ε_{ij} — энергия латерального взаимодействия между частицами, расположенными в i -й и j -й ячейках; n_i и n_j — числа заполнения; коэффициент $1/2$ — следствие того, что при суммировании каждое взаимодействие учитывается дважды.

Природа латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами обсуждается в обзорах^{20, 21}. Возможно ван-дер-ваальсово взаимодействие, электростатическое диполь-дипольное взаимодействие, а также взаимодействие через подложку (такое взаимодействие часто называют непрямым). Диполь-дипольное взаимодействие наиболее существенно в случае адсорбции сильных доноров и акцепторов электрона, таких, например, как атомы щелочных и щелочноземельных элементов или атомы кислорода. В случае ковалентной хемосорбции на металлах доминирующим часто является взаимодействие через подложку; это взаимодействие имеет осциллирующий характер: $\varepsilon(R) \sim \cos(2k_F R)/R^5$, где k_F — импульс Ферми, R — расстояние между частицами. Кроме того, не прямое взаимодействие может быть непарным, т. е. взаимодействие, например трех частиц может не равняться сумме парных взаимодействий между этими частицами. Гамильтониан (2.1) включает лишь парные взаимодействия. Учесть непарность латеральных взаимодействий в первом приближении можно, включив в гамильтониан модели решеточного газа так называемые тройные взаимодействия, описываемые членами типа $\varepsilon_i n_i n_{i+1} n_{i+2}$. Иногда необходим учет, по-видимому, взаимодействий и более высокого порядка, однако в практических расчетах такие взаимодействия обычно не учитываются. Общие свойства латеральных взаимодействий между частицами, адсорбированными на металлах, в настоящее время изучены сравнительно подробно. В некоторых работах^{22, 23} сделаны попытки расчета величин взаимодействий для конкретных систем. Однако в целом надежные априорные расчеты величин латеральных взаимодействий — это дело будущего. В настоящем же латеральные взаимодействия, фигурирующие в гамильтониане (2.1), следует рассматривать как эмпирические параметры.

При замене чисел заполнения n_i на $(1 - n_i)$ покрытие θ переходит в $1 - \theta$. Если взаимодействие между частицами парное, то при такой замене вид гамильтониана (2.1) практически не меняется. Отсюда следует ряд общих свойств модели решеточного газа с парными взаимодействиями. Наиболее важное свойство — симметрия фазовой диаграммы относительно покрытия $\theta = 1/2$. Экспериментально во многих работах установлено, что полная симметрия свойств адсорбционного слоя относительно покрытия $\theta = 1/2$ часто не имеет места, что является дополнительным аргументом за введение в модель решеточного газа непарных взаимодействий. При учете таких взаимодействий симметрия модели относительно покрытия $\theta = 1/2$ отсутствует.

Термодинамические свойства адсорбционного слоя, в частности фазовую диаграмму, можно получить, рассчитав большую статистическую сумму для адсорбированных частиц. Трудности точного решения этой задачи хорошо известны. За исключением немногочисленных частных случаев²⁴ задачу приходится решать приближенно. Существующие приближенные методы решения задачи можно условно разбить на следующие группы: приближение

среднего поля, кластерные приближения (квазихимическое приближение, приближение Бете — Пайерлса и т. д.), метод разложения в ряд, методы, основанные на идеях ренорм-группы, и, наконец, метод Монте-Карло. Достоинства и недостатки приближенных методов неоднократно обсуждались^{1, 24, 25}, поэтому мы не останавливаемся на этом вопросе.

Перейдем к описанию фазовых диаграмм для решеток различного типа. Наиболее просты диаграммы для квадратной решетки. Рассмотрим сначала случай латеральных взаимодействий лишь между соседними частицами.

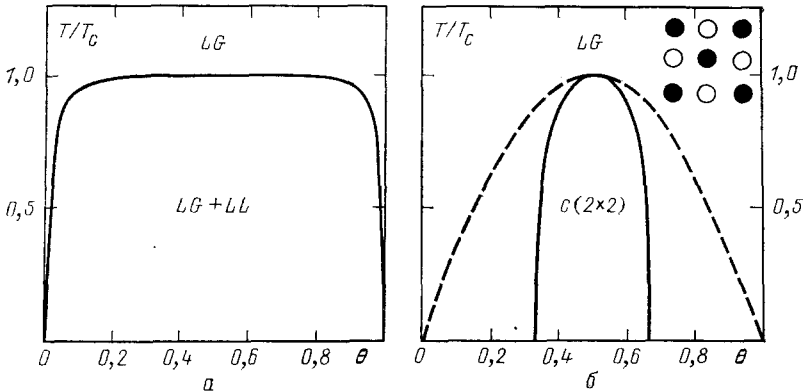


Рис. 1. Фазовые диаграммы для частиц, расположенных на квадратной решетке, при учете латеральных взаимодействий только между соседними частицами.

а — В случае притяжения. б — В случае отталкивания (сплошная линия — расчет методом Монте-Карло²⁶, штриховая — приближение среднего поля). LG — решеточный газ, LL — решеточная жидкость, T_c — критическая температура. В правом верхнем углу рис. б показано расположение частиц, соответствующее структуре $c(2 \times 2)$; темные и светлые кружки обозначают занятые и незанятые ячейки

В этом случае, как известно, имеются некоторые аналитические результаты. Если адсорбированные частицы притягиваются друг к другу (ϵ_1 — энергия латерального взаимодействия отрицательна), то возможен фазовый переход первого рода «поверхностный газ — поверхностная жидкость». Критическая температура T_c для этого фазового перехода определяется известной формулой Онсагера:

$$\left| \operatorname{sh} \frac{\epsilon_1}{2kT_c} \right| = 1, \quad kT_c = 0,567 |\epsilon_1|. \quad (2.2)$$

Решение Онсагера дает следующее выражение для плотности (в пересчете на одну элементарную ячейку) поверхностной жидкости θ_+ и поверхностного газа θ_- :

$$\theta_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \left[1 - \left(\operatorname{sh} \frac{\epsilon_1}{2kT} \right)^{-4} \right]^{1/8} \right\}.$$

Это уравнение определяет фазовую диаграмму системы (рис. 1, а).

Фазовые диаграммы адсорбционного слоя можно строить в различных координатах. Наиболее удобны, наглядны и широко используемы координаты «температура — покрытие». Именно в этих координатах построена диаграмма, представленная на рис. 1, а, и последующие диаграммы. Напомним, что сплошные линии на фазовых диаграммах разделяют области температур и покрытий, соответствующие различным фазам (различные фазы характеризуются различной симметрией расположения молекул), или отделяют области одной фазы от областей сосуществования фаз. В случае сосуществования различных фаз (например, область $LG + LL$ на рис. 1, а) доля адсорбированных молекул, находящихся в той или другой фазе, определяется известным правилом «рычага».

Фазовая диаграмма, приведенная на рис. 1, а, представляет интерес для описания физически адсорбированных частиц. В случае хемадсорбции латеральное взаимодействие между соседними частицами, как правило, положительно. В этом случае в адсорбционном слое имеет место фазовый переход второго рода «порядок — беспорядок». Модель решеточного газа с отталкивательными взаимодействиями между соседними частицами соответствует в рамках модели Изинга антиферромагнетику. Спонтанная намагниченность антиферромагнетика в нулевом поле отсутствует. На языке модели решеточного газа это означает, что решение Онсагера для нулевого поля дает характеристики адсорбционного слоя лишь при покрытии $\theta = 1/2$. В частности, критическая температура при этом покрытии по-прежнему определяется формулой (2.2), а выражение для параметра порядка, равного разности средних

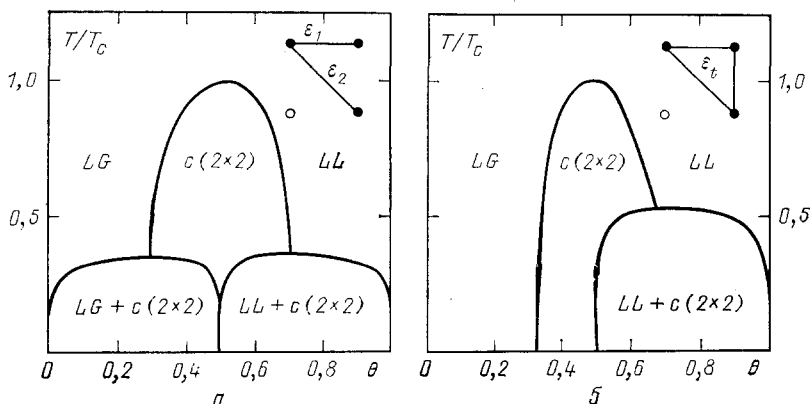


Рис. 2. Фазовые диаграммы для частиц, расположенных на квадратной решетке, в случае отталкивания ($\epsilon_1 > 0$) между соседними частицами.

а — Расчет ²⁸ для $\epsilon_2/\epsilon_1 = -0,5$, $\epsilon_t = 0$. б — Расчет ²⁷ при учете тройного взаимодействия, $\epsilon_t > 0$. В правых верхних углах показаны латеральные взаимодействия между частицами; темные и светлые кружки обозначают занятые и незанятые ячейки

покрытий двух подрешеток, имеет вид $\phi = \{1 - [\text{sh}(\epsilon_1/2kT)]^{-4}\}^{1/8}$. Полная фазовая диаграмма (т. е. зависимость критической температуры от покрытия во всей области покрытий) для квадратной решетки с отталкивательным взаимодействием между соседними частицами (рис. 1, б) впервые рассчитана ²⁶ методом Монте-Карло. Видно, что упорядоченной фазе соответствует узкая область покрытий вблизи $\theta = 1/2$. На рис. 1, б представлена также диаграмма, полученная в приближении среднего поля. Это приближение существенно завышает область, соответствующую упорядоченной фазе. Напомним, что приближение среднего поля примерно в два раза завышает и величину критической температуры, давая при $\theta = 1/2$ $kT_c = \epsilon_1$, вместо $kT_c = 0,567\epsilon_1$.

Фазовая диаграмма для квадратной решетки при учете отталкивания между соседними частицами ($\epsilon_1 > 0$) и притяжения между следующими частицами ($\epsilon_2 < 0$) приведена на рис. 2, а. Эта диаграмма является своеобразной комбинацией диаграмм, представленных на рис. 1. Учет тройного взаимодействия приводит к асимметрии диаграммы относительно покрытия $\theta = 1/2$ (рис. 2, б).

Пример реальной фазовой диаграммы для квадратной решетки — диаграмма системы Н/Pd(001) (рис. 3). В эксперименте упорядоченная область слегка смещена в область малых покрытий, а также уширена. Анализ этой диаграммы выполнен в ^{27, 28, 30}. Асимметрию диаграммы относительно покрытия $\theta = 1/2$ удалось описать, учитывая тройное взаимодействие. Уширение упорядоченной области воспроизведено не было. Экспериментально наблюдаемое уширение связано, по-видимому, с некоторой неоднородностью по-

верхности³⁰. Кроме того, отчасти, уширение может быть обусловлено способом определения температуры фазового перехода. В эксперименте²⁹ в качестве температуры фазового перехода бралась температура, соответствующая точке перегиба на графике зависимости интенсивности упругого рассеяния

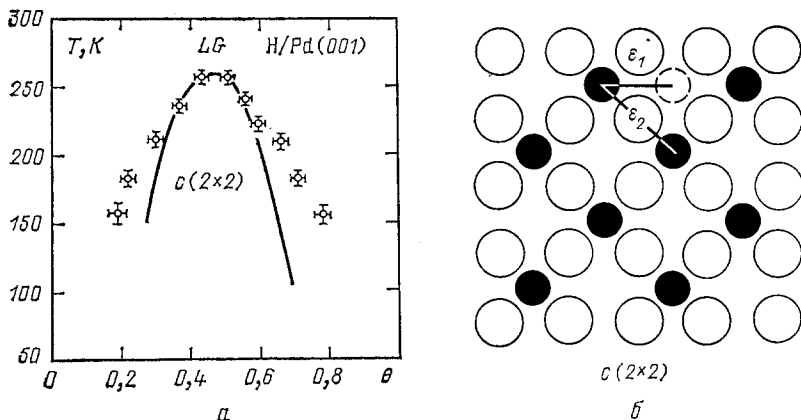


Рис. 3. *а* — Фазовая диаграмма системы H/Pd (001); значки — эксперимент²⁹, сплошная линия — теория³⁰. *б* — Предполагаемое расположение частиц на поверхности, соответствующее структуре $c(2 \times 2)$; темные кружки — атомы водорода, светлые — атомы палладия

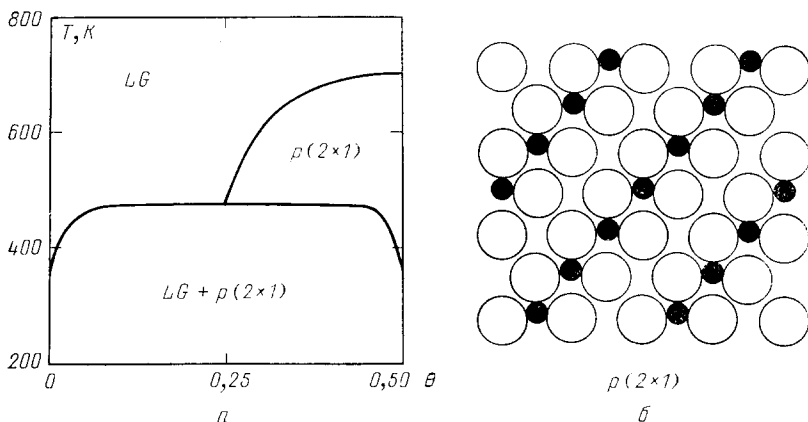


Рис. 4. *а* — Фазовая диаграмма системы O/W (110)³¹. *б* — Предполагаемое расположение частиц на поверхности, соответствующее структуре $p(2 \times 1)$; темные кружки — атомы кислорода, светлые — атомы вольфрама

медленных электронов от температуры. Такой способ определения температуры фазового перехода не вполне корректен (см. обсуждение в³⁰).

Следующий тип двумерных решеток — прямоугольные центрированные решетки. Пример реальной фазовой диаграммы для такой решетки — диаграмма системы O/W(110) (рис. 4). Эта диаграмма теоретически анализировалась в^{31, 32}. При учете латеральных взаимодействий различного типа воспроизведены отдельные участки диаграммы. Другой пример фазовой диаграммы при адсорбции на прямоугольной центрированной решетке — диаграмма системы H/Fe(110) (рис. 5). Эта диаграмма обсуждалась в^{34, 35}. Наиболее хорошее согласие с экспериментом получено (рис. 6, *а*) при следующих значениях энергий латеральных взаимодействий: $\epsilon_1 = 0,3$, $\epsilon_2 = 1,9$, $\epsilon_3 = 0,5$, $\epsilon_4 = -0,8$ ккал/моль.

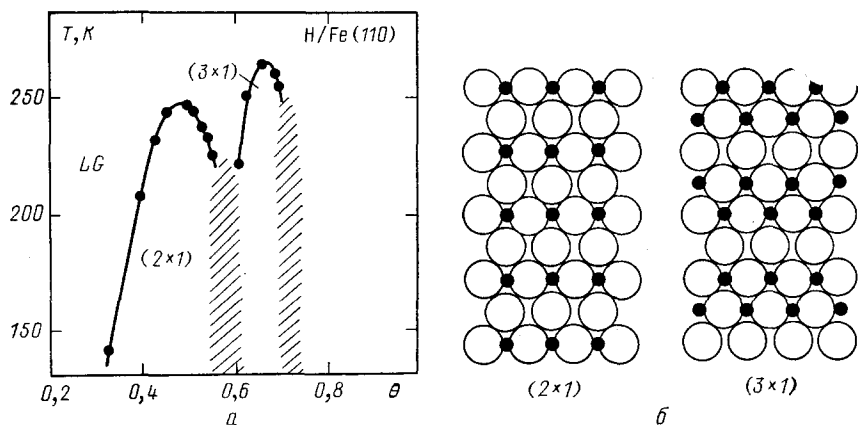


Рис. 5. *a* — Фазовая диаграмма для системы $H/Fe(110)$ ³³; заштрихованные области соответствуют несоизмеримым структурам. *б* — Предполагаемое расположение частиц на поверхности, соответствующее структурам (2×1) и (3×1) ; темные кружки — атомы водорода, светлые — атомы железа

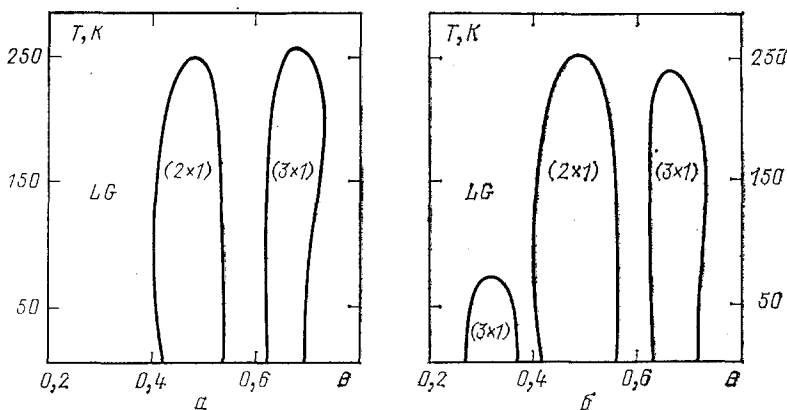


Рис. 6. Фазовые диаграммы для прямоугольной центрированной решетки при различных типах латеральных взаимодействий, рассчитанные³⁴ с целью воспроизвести фазовую диаграмму системы $H/Fe(110)$

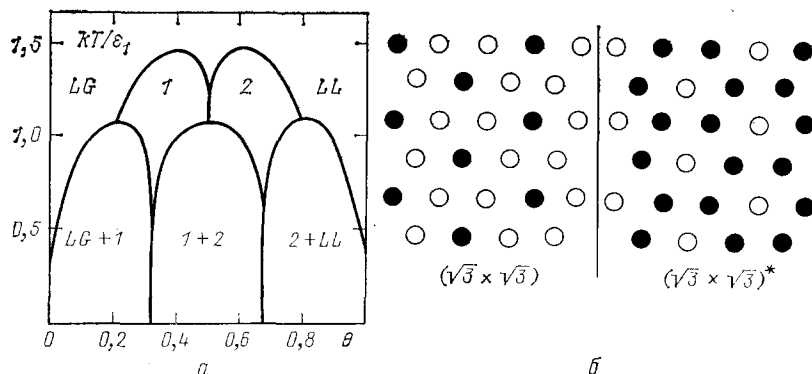


Рис. 7. *a* — Фазовая диаграмма для частиц, расположенных в вершинах треугольной решетки, рассчитанная³⁶ при учете латеральных взаимодействий $\epsilon_1 > 0$ и $\epsilon_2 = -\epsilon_1$. *б* — Расположение частиц, соответствующее структурам $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^*$. Темные и светлые кружки обозначают занятые и незанятые ячейки

Фазовые диаграммы для частиц, расположенных в вершинах треугольной решетки (или, что то же самое, в центрах ячеек гексагональной решетки), рассмотрены в ^{1,36}, там также приведен список ранее опубликованной литературы по этой теме.

Диаграмма, построенная ³⁶ при учете латеральных взаимодействий ϵ_1 и ϵ_2 , представлена на рис. 7. Интересной особенностью этой фазовой диаграммы является вырождение (смесь) упорядоченных фаз в области покрытий $\theta \approx 1/2$.

Фазовые диаграммы для частиц, расположенных в вершинах гексагональной решетки, рассчитаны в ^{16, 37-40}. При учете ограниченного числа латеральных взаимодействий удалось на полуколичественном уровне описать диаграммы систем O/Ni(111) ^{16, 37} и H/Ni(111) ³⁸⁻⁴⁰.

Выше приведены результаты систематических теоретических расчетов и типичные экспериментальные данные о фазовых диаграммах хемосорбированных частиц. Обширный массив экспериментальных данных содержится в оригинальных работах, цитируемых в табл. I.

Для общей теории фазовых переходов ²⁵ особый интерес представляют величины критических показателей, характеризующих поведение различных термодинамических величин вблизи критической точки. Экспериментальные исследования критических показателей в случае фазовых переходов в адсорбционном слое лишь начинаются. Определены критические показатели для структур: $p(2 \times 2) - \text{O/Ni}(111)$ ⁴¹, $p(2 \times 1) -$ и $p(2 \times 2) - \text{H/W}(110)$ ⁴², $p(3 \times 2) - \text{Ba/W}(110)$ ⁴³, $p(2 \times 1) - \text{O/W}(112)$ ⁴⁴. Не все из полученных результатов согласуются с теорией (классификация критических показателей по симметрии для двумерных фазовых переходов содержится в обзорах ^{2, 19}).

Помимо расчета фазовых диаграмм заметное внимание за последнее время уделялось исследованию (в основном методом Монте-Карло) кинетики фазовых переходов ^{73, 74}. При резком снижении температуры в случае фазовых переходов типа «порядок — беспорядок» рост доменов и релаксация энергии системы к новому равновесному значению происходят по законам $R(t) \sim t^x$ и $E(t) - E(\infty) \sim t^y$. В случае, когда число термодинамически эквивалентных способов реализации упорядоченной структуры равно двум ($p = 2$), $x = y = 1/2$ ⁷³⁻⁷⁵. Если же структура многократно вырождена ($p > 2$), то кинетика приближения к равновесию может быть более медленной. Например, в случае отталкивательных взаимодействий $\epsilon_1 = \epsilon_2 > 0$ на квадратной решетке в области покрытий $\theta \approx 1/2$ реализуется четырехкратно вырожденная структура (2×1) ⁷³.

В этом случае упорядочение по диффузионному механизму происходит с показателями $x = y \approx 1/3$ ⁷³.

Подведем некоторые итоги. К настоящему времени накоплены обширные экспериментальные данные о фазовых переходах на поверхности. Реальные фазовые диаграммы имеют разнообразный вид, начиная от сравнительно простых, таких, например, как фазовые диаграммы систем H/Pd(001) ²⁹ и H/Ni(111) ⁴⁵, до очень сложных, таких, например, как в случае системы Na/Ru(001) ⁶⁴. Температуры фазовых переходов лежат, как правило, в диапазоне от 300 К до 700 К (табл. I). Такие температуры соответствуют энергиям латеральных взаимодействий между соседними молекулами от 1 до 3 ккал/моль. Теоретическим расчетам фазовых диаграмм адсорбционного слоя также уделялось значительное внимание. На основании накопленного опыта можно заключить, что фазовые диаграммы, рассчитанные в рамках модели решеточного газа при учете небольшого числа латеральных взаимодействий, качественно, а иногда и количественно воспроизводят экспериментальные результаты.

Дальнейшее развитие теории в этой области будет, по-видимому, направлено на более подробную классификацию фазовых диаграмм в зависимости от типа решетки и типов латеральных взаимодействий.

3. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА РЕКОНСТРУКЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ

Поверхность многих металлов перестраивается при адсорбции. Можно выделить две большие группы металлов.

а) Металлы, чистая поверхность которых реконструирована, т. е. симметрия расположения атомов поверхности отличается от симметрии расположения атомов в объеме кристалла. Под воздействием адсорбции поверхность металла перестраивается так, что расположение атомов поверхности возвращается к периодичности, характерной для объема. К таким системам относятся грани (110) и (100) тяжелых металлов Pt, Ir или Au. В частности, подробно исследована^{65, 66} реконструкция поверхности Pt(100) при адсорбции CO, NO и водорода. Показано, что индуцируемая адсорбцией реконструкция может рассматриваться как фазовый переход первого рода. Этот вывод сделан на том основании, что при адсорбции даже небольшого количества адсорбента на поверхности образуются островки новой фазы. Реконструкция поверхности Ir(100) под воздействием кислорода исследовалась в⁶⁰. Как в случае Pt, так и в случае Ir, атомы чистой реконструированной поверхности (100) имеют расположение, близкое к гексагональному, и образуют структуру типа (5×1) . Адсорбция стимулирует возвращение атомов поверхности к структуре (1×1) , характерной для объема.

б) Металлы, чистая поверхность которых нереконструирована, т. е. симметрия расположения атомов поверхности соответствует симметрии расположения атомов в объеме кристалла. Под воздействием адсорбции происходит изменение симметрии расположения атомов поверхности. Эта группа включает, главным образом, грани (110) гранецентрированных и (100) и (110) объемцентрированных металлов. Индуцируемая адсорбцией реконструкция обсуждаемого типа изучена на следующих примерах (ссылки см. в⁶⁵): O/Cu(110), H/Ni(110), O/Ni(110), N/Mo(100), H/Pd(110), H/W(100), N/W(100). Наиболее подробно из этих систем исследована⁵³ реконструкция поверхности W(100) под воздействием водорода. Установлено, что при температурах выше комнатной симметрия расположения атомов чистой поверхности W(100) соответствует объему. При понижении температуры атомы поверхности смещаются, образуя структуру $c(2 \times 2)$. Этот фазовый переход второго рода обратим. Адсорбция небольшого количества водорода приводит к повышению температуры фазового перехода. При адсорбции значительного количества водорода структура поверхностного слоя становится несоизмеримой со структурой расположения атомов в объеме монокристалла.

Полуфеноменологическая модель влияния адсорбции небольшого количества водорода на реконструкцию поверхности W(001) предложена в⁵⁴. Это первая модель такого сложного явления, как реконструкция поверхности, индуцированная адсорбцией. Поэтому мы кратко воспроизведем основные моменты работы⁵⁴.

Гамильтониан, описывающий взаимодействие адсорбированных атомов между собой и взаимодействие адсорбированных атомов с атомами решетки, имеет вид

$$H_{ad} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varepsilon_{ij} n_i n_j + \sum_{i, l} n_i U(R_i^0 + u_l - R_i), \quad (3.1)$$

где ε_{ij} — энергия латеральных взаимодействий между адсорбированными атомами водорода, n_i — числа заполнения ячеек поверхности атомами водорода, $U(R)$ — потенциал взаимодействия между атомами водорода и вольфрама, R_i — координата атома водорода, R_i^0 — координата атома вольфрама до реконструкции, u_l — изменение координаты атома вольфрама при реконструкции. От обычного гамильтониана модели решеточного газа гамильтониан (3.1) отличается наличием возможности смещения атомов вольфрама.

Экспериментально наблюдаемая структура $c(2 \times 2)$ реконструированной поверхности соответствует смещениям атомов вольфрама в направлениях

$\mathbf{K} = (\pi/a) (1, 1)$ или $\mathbf{K}' = (\pi/a) (1, -1)$, где a — период решетки (см. рис. 8). Если ограничиться рассмотрением смещений в направлении \mathbf{K} , то вектор смещений можно представить в виде

$$u_l = a\varphi \mathbf{K} \cos(\mathbf{KR}_l^0), \quad (3.2)$$

где φ — параметр порядка. Атомы водорода на поверхности расположены в мостиковых положениях. Поскольку между атомами водорода и вольфрама

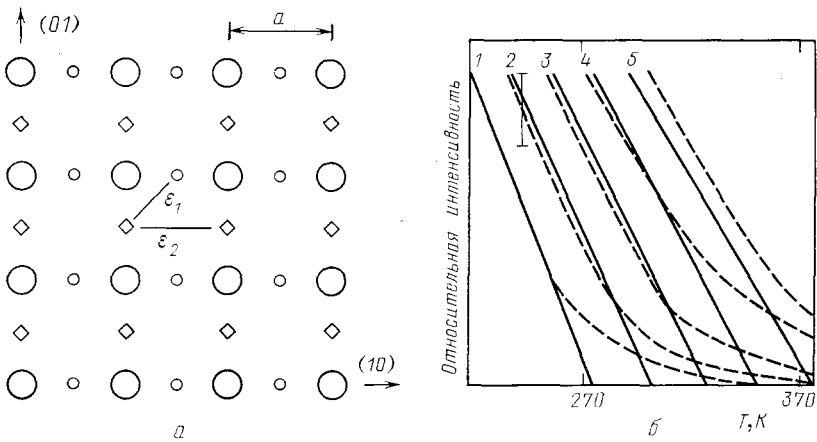


Рис. 8. *a* — Схема расположения частиц на поверхности W (001); большие кружки — атомы вольфрама, маленькие кружки и ромбики — места адсорбции атомов водорода. *б* — Относительная интенсивность дополнительных $(1/2, 1/2)$ рефлексов дифракций медленных электронов; штриховые линии — эксперимент⁵³, сплошные — расчет⁵⁴ по уравнениям (3.5); графики 1—5 построены соответственно для покрытий $\theta = 0; 0,036; 0,072; 0,107$ и $0,143$.

имеется взаимодействие, зависящее от взаимного расположения атомов водорода и вольфрама, то смещение (3.2) атомов вольфрама вызывает изменение средних чисел заполнения ячеек решетки. Это изменение, очевидно, имеет вид

$$\langle n_i \rangle = \frac{\theta}{2} + m \sin(\mathbf{KR}_i), \quad (3.3)$$

где m — свободный параметр, θ — покрытие поверхности, определенное таким образом, что $\theta = 1$ соответствует одному атому водорода на один атом поверхности вольфрама. Изменение (3.3) чисел заполнения не приводит к отличию средних чисел заполнения двух взаимопроникающих подрешеток, изображенных на рис. 8 маленькими кружками и квадратиками. Между тем такое изменение средних чисел заполнения двух подрешеток возможно вследствие фазового перехода «порядок — беспорядок» в адсорбционном слое. Анализ⁵⁴, однако, показывает, что такого рода фазовый переход и модуляция (3.3) средних чисел заполнения являются взаимоисключающими. Поэтому мы здесь не учитываем возможность различия средних чисел заполнения двух взаимопроникающих решеток.

В приближении среднего поля свободная энергия, соответствующая гамильтониану (3.1) и латеральным взаимодействиям, представленным на рис. 8, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{F_{ad}}{N_s} = & -2\lambda m\varphi + 4\varepsilon_2 m^2 + \\ & + kT \left[\left(\frac{\theta}{2} + m \right) \ln \left(\frac{\theta}{2} + m \right) + \left(1 - \frac{\theta}{2} - m \right) \ln \left(1 - \frac{\theta}{2} - m \right) \right] + \\ & + kT \left[\left(\frac{\theta}{2} - m \right) \ln \left(\frac{\theta}{2} - m \right) + \left(1 - \frac{\theta}{2} + m \right) \ln \left(1 - \frac{\theta}{2} + m \right) \right], \quad (3.4) \end{aligned}$$

где N_s — число атомов вольфрама на поверхности, λ — коэффициент, пропорциональный фурье-компоненте от градиента потенциала $U(R)$ и описывающий взаимодействие атомов водорода и вольфрама. Мы не включили в свободную энергию (3.4) член, пропорциональный энергии латерального взаимодействия ϵ_1 , так как этот член не зависит от параметров m и φ и, следовательно, не влияет на реконструкцию. Свободная энергия (3.4) является свободной энергией адсорбированных частиц. Для описания свободной энергии поверхности вольфрама необходимо знать микроскопическую природу фазового перехода чистой поверхности. Возможные причины реконструкции чистой поверхности обсуждаются в ^{55, 76, 77}, до конца эта проблема не решена. Поэтому в ⁵⁴ для описания свободной энергии самой поверхности вольфрама использовалось феноменологическое выражение Ландау

$$\frac{F_s}{N_s} = r(T - T_s)\varphi^2 + v\varphi^4,$$

где T_s — температура фазового перехода чистой поверхности, r и v — константы, в первом приближении не зависящие от температуры. Минимизация полной свободной энергии $F = F_{ad} + F_s$ относительно параметров φ и m дает следующие уравнения для определения этих параметров:

$$\begin{aligned} r(T - T_s)\varphi + 2v\varphi^3 - \lambda m &= 0, \\ -\lambda\varphi + 4\epsilon_2 m + \frac{kT}{2} \ln \frac{(\theta + 2m)(2 - \theta + 2m)}{(\theta - 2m)(2 - \theta - 2m)} &= 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

В области небольших покрытий из уравнений (3.5) следует линейная зависимость температуры фазового перехода от покрытия:

$$T_c(\theta) = T_s + \frac{\lambda^2\theta}{2rkT_s}.$$

Физическая причина роста критической температуры — упорядочение адсорбционного слоя при реконструкции. Увеличение свободной энергии (и, как следствие, увеличение T_c) при упорядочении тем меньше, чем больше покрытие.

Экспериментально реконструкция поверхности W(001) регистрируется путем наблюдения дополнительных (1/2, 1/2)-рефлексов в упругом рассеянии медленных электронов. Если исключить из рассмотрения узкую область температур вблизи $T_c(\theta)$ — температуры фазового перехода, то интенсивность дополнительных рефлексов пропорциональна φ^2 — квадрату параметра порядка. Согласно уравнениям (3.5) величина параметра порядка зависит от температуры, покрытия и пяти параметров: T_s , r , v , ϵ_2 и λ . Первые три параметра определялись ⁵⁴ из данных о реконструкции чистой поверхности, ϵ_2 — из термодесорбционных данных, пятый параметр λ выбирался так, чтобы наилучшим образом воспроизвести экспериментальные результаты по ДМЭ. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов приведено на рис. 8. За исключением узкой области температур, $|T - T_c(\theta)|/T_c(\theta) < 0,05$, вблизи температуры фазового перехода экспериментальные и теоретические результаты хорошо согласуются между собой. Непосредственно вблизи $T_c(\theta)$ — температуры фазового перехода — существенный вклад в интенсивность упругого рассеяния медленных электронов дает не только дальний порядок, но и ближний порядок в расположении атомов вольфрама на поверхности. В рамках приближения среднего поля ближний порядок фактически исключается из рассмотрения. Поэтому различие между теорией и экспериментом в этой области температур не является неожиданным.

Таким образом, в рамках полуфеноменологической модели ⁵⁴ оказывается возможным описать влияние адсорбции на реконструкцию. Модель ⁵⁴ воспроизводит экспериментальные результаты, относящиеся к адсорбции на поверхность W(001) небольшого количества водорода. Дальнейшее развитие модели ⁵⁴ содержится в ⁵⁵⁻⁵⁷, в частности, влияние адсорбции значитель-

ного количества водорода на реконструкцию поверхности W (001) рассмотрено в ⁵⁷. В этом случае структура поверхностного слоя становится несоизмеримой со структурой расположения атомов вольфрама в объеме монокристалла.

Простая модель индуцируемой адсорбцией реконструкции поверхности как фазового перехода первого рода предложена в ^{67, 68}. Эта модель дает качественное представление о реконструкции типа описанной выше реконструкции поверхности Pt(100) при адсорбции CO, NO и водорода. Предполагается, что атомы поверхности могут занимать две позиции, I и II. На чистой поверхности позиция I стабильна, а позиция II метастабильна. Адсорбированные частицы описываются в рамках модели решеточного газа. Для расчета свободной энергии системы (отнесенной к единице площади поверхности) используется приближение среднего поля:

$$\left. \begin{aligned} F &= F_{ad} + F_s + F_{int}, \\ \frac{F_{ad}}{N_s} &= -E_{ad} + \frac{1}{2}z\varepsilon_1\theta^2 + T[\theta \ln \theta + (1-\theta) \ln(1-\theta)], \\ \frac{F_s}{N_s} &= \Delta E \cdot \kappa + T[\kappa \ln \kappa + (1-\kappa) \ln(1-\kappa)], \\ \frac{F_{int}}{N_s} &= -z\alpha\theta\kappa, \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

где F_{ad} — свободная энергия адсорбированных частиц, F_s — свободная энергия атомов поверхности, F_{int} — энергия взаимодействия между адсорбированными частицами и атомами поверхности (эта энергия стабилизирует метастабильную фазу), N_s — число атомов металла на единице площади поверхности, E_{ad} — энергия адсорбции, $\theta = N/N_s$ — покрытие поверхности адсорбированными частицами, N — число адсорбированных частиц на единице площади поверхности, z — число соседних ячеек, ε_1 — энергия латерального взаимодействия между двумя соседними адсорбированными частицами, ΔE — разность энергий позиций II и I в случае чистой поверхности, κ — доля атомов поверхности, расположенных в позиции II, α — параметр энергии взаимодействия между адсорбированными частицами и атомами поверхности.

Используя уравнения (3.6), можно получить ^{67, 68} следующее выражение для химического потенциала адсорбированных частиц:

$$\exp \frac{\mu + E_{ad}}{T} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left[\frac{z\varepsilon_1\theta}{T} - \frac{z\alpha}{T \{1 + \exp[(\Delta E - z\alpha\theta)/T]\}} \right]. \quad (3.7)$$

Это уравнение определяет фазовую диаграмму системы. При температурах ниже критической температуры, $T < T_c$, правая часть уравнения (3.7) является немонотонной функцией покрытия. Таким образом, при $T < T_c$ происходит разделение фаз. Физическая причина фазового перехода — стабилизация метастабильной фазы адсорбированными частицами.

Уравнение (3.7) может быть также использовано для построения изотерм или изобар адсорбции. Например, в случае мономолекулярной адсорбции химический потенциал адсорбированных частиц равен химическому потенциалу частиц в газовой фазе. Химический потенциал газовой фазы дается, как известно, выражением

$$\mu = T \ln \frac{N_{gas}}{Z_{gas}}, \quad (3.8)$$

где N_{gas} — концентрация молекул, Z_{gas} — статистическая сумма. Уравнения (3.7) и (3.8) определяют изотермы и изобары адсорбции.

Возможное влияние индуцируемой адсорбцией реконструкции на кинетику процессов на поверхности обсуждалось в ⁶⁸. Наиболее простым следствием реконструкции (как фазового перехода первого рода) могут быть резкие изменения покрытия поверхности адсорбированными частицами по мере

изменения давления или температуры при адсорбционно-десорбционном или адсорбционно-реакционном равновесиях. Резкое изменение покрытия сопровождается переходом поверхности из одной фазы в другую. Фазовый переход первого рода идет путем образования и роста зародышей новой фазы. В случае реконструкции кинетика фазового перехода может быть медленной, так как изменение положения атомов поверхности — активированный процесс. Например, энергия активации перехода почти чистой поверхности Pt(100) из структуры (1×1) в структуру (5×1) примерно равна 20 ккал/моль, а характерное время перехода при температуре 413 К составляет несколько минут⁶⁶. Следствием медленных перестроек могут быть гистерезисные явления в переходных режимах. Подобные гистерезисы, по-видимому, наблюдались при адсорбции CO⁶⁵ и окислении водорода⁶⁹.

Интересные экспериментальные результаты получены^{70,71} при изучении реакции окисления CO на поверхности Pt(100). При температуре $T \approx 500$ К и давлениях $P_{O_2} \approx 10P_{CO} \approx 10^{-4}$ торр скорость реакции осциллировала с периодом в несколько минут. Во время осцилляций наблюдалась реконструкция поверхности. В настоящее время, к сожалению, трудно построить модель, которая бы адекватно описывала подобные осцилляции и позволила выяснить, насколько существенную роль в них играет реконструкция поверхности, индуцированная адсорбцией.

Вопрос о том, в какой мере индуцированная реконструкция поверхности, представляющая собой фазовый переход II рода, влияет на кинетику процессов на поверхности, лишь начинает изучаться. В частности, экспериментально¹⁶¹ и теоретически¹⁶² исследовано влияние индуцированной реконструкции поверхности W(100) на термодесорбционные спектры водорода.

4. ОБЩИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ, ДЕСОРбЦИИ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ

Изучение кинетики адсорбции, десорбции и химических реакций на поверхности представляет значительный практический интерес. Связано это с тем, что многие важные химические реакции происходят в газовой фазе либо с низкой скоростью, либо с низким выходом полезных продуктов. Осуществление реакции на поверхности катализатора, обладающего нужными свойствами, позволяет ускорить реакцию и повысить выход полезных продуктов. Гетерогенный катализ составляет в настоящее время основу химического производства. Оптимизация проведения каталитических реакций невозможна без детальных данных об их кинетике.

Простейшая модель для описания кинетики элементарных стадий химической реакции на поверхности — модель идеального адсорбционного слоя (решеточный газ без латеральных взаимодействий). В рамках этой модели кинетика элементарных процессов описывается простыми степенными уравнениями (скорость мономолекулярной десорбции пропорциональна покрытию поверхности адсорбированными частицами, скорость бимолекулярной реакции между адсорбированными молекулами — произведению покрытий и т. п.). Модель идеального адсорбционного слоя привлекательна своей простотой. Поэтому она широко используется для качественного анализа явлений на поверхности. Реальный адсорбционный слой, как правило, сильно неидеален вследствие неоднородности поверхности, латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами или различного рода перестроек поверхности под влиянием адсорбции.

Простейший способ описания неоднородной поверхности основан на представлении о том, что поверхность состоит из набора идеальных участков. Неидеальность кинетики при этом получается в результате усреднения идеальных кинетик по каким-либо параметрам, например по энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью. Такой способ описания формален. Построение более детальной теории затруднено тем, что структура неоднородной

поверхности часто слишком сложна, чтобы быть адекватно теоретически описанной.

В случае однородной поверхности, т. е. поверхности, состоящей из эквивалентных элементарных ячеек, неидеальность кинетики обусловлена латеральными взаимодействиями между адсорбированными частицами. В данном разделе мы изложим основные принципы описания кинетики элементарных процессов на однородной поверхности при учете латеральных взаимодействий.

Вычисление скорости элементарного процесса на поверхности — это сложная задача, включающая описание как динамики движения, так и статистики адсорбированных частиц (для определенности пусть это будут молекулы). В первом приближении влияние молекул, расположенных вокруг одной молекулы или пары молекул, непосредственно вступающих в элементарное превращение, сводится лишь к изменению положения уровней энергий дна потенциальной ямы и вершины потенциального барьера вследствие латеральных взаимодействий. В рамках такого приближения динамическая и статистическая части задачи разделяются, причем зависимость скорости процесса от покрытий поверхности молекулами целиком определяется статистикой молекул. Анализ динамики ядер необходим лишь для определения абсолютной величины предэкспоненциального фактора константы скорости процесса. Нас здесь будет интересовать только статистическая часть задачи. Читателей, интересующихся динамикой движения адсорбированных частиц, отсылаем к обзорам⁷⁹⁻⁸⁰.

Влияние латеральных взаимодействий на скорость элементарных процессов на поверхности обсуждалось во многих работах⁸¹⁻¹⁰¹. Все авторы использовали вышеописанное разделение динамической и статистической частей задачи. Тем не менее работы⁸¹⁻¹⁰¹ существенно различаются между собой формализмом, а также уровнем общности, строгости и ясности изложения. Наиболее общие результаты получены, по нашему мнению, в⁹³: там также подробно обсуждаются и сопоставляются различные подходы, в частности показана эквивалентность некоторых из них.

Общие формулы для описания скоростей элементарных процессов в рамках модели решеточного газа имеют простой вид. Скорость элементарного процесса, как обычно, выражается через разность энергий между дном потенциальной ямы и вершиной потенциального барьера для движения молекул. Состояние системы вблизи вершины потенциального барьера мы будем называть, как это принято в химии, активированным комплексом. В качестве примера приведем выражение для скорости бимолекулярной реакции, $A_s + B_s \rightarrow (AB)_{gas}$, между адсорбированными молекулами:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = -R_r(\theta_A, \theta_B), \quad (4.1)$$

$$R_r = \nu \sum_i P_{AB,i} \exp \left[-\frac{1}{kT} (E_a(0) + \Delta \varepsilon_i) \right], \quad (4.2)$$

где R_r — скорость реакции, $P_{AB,i}$ — вероятность того, что пара АВ рядом расположенных адсорбированных частиц имеет окружение, отмеченное индексом i , $E_a(0)$ — энергия активации реакции в пределе малых покрытий, $\Delta \varepsilon_i = \varepsilon_i^* - \varepsilon_i$, ε_i и ε_i^* — энергии латерального взаимодействия пары АВ с окружающими частицами и активированного комплекса A^*B^* с тем же окружением *); ν — предэкспоненциальный фактор, имеющий порядок частоты колебаний атомов в молекулах, $\nu \approx 10^{13} - 10^{14}$ с⁻¹.

*) Одним из следствий латерального взаимодействия активированного комплекса с окружением может быть зависимость от покрытия средней энергии (поступательной, колебательной или вращательной) продуктов десорбции с поверхности. Этот эффект рассмотрен в¹⁰³.

Физический смысл формулы (4.2) прост и состоит в том, что частицы, окружающие реагирующую пару, меняют величину энергии активации элементарного акта превращения. Суммирование по всем возможным конфигурациям расположения окружающих частиц дает наблюдаемое значение скорости процесса.

Условия применимости формул типа (4.1)—(4.2) совпадают, фактически, с условиями применимости модели решеточного газа для описания адсорбированных частиц. Необходимо, чтобы частицы располагались в эквивалентных ячейках, причем отдельная ячейка могла быть занята лишь одной частицей. В случае хемосорбции на однородной поверхности эти условия обычно выполнены.

Алгоритм построения общих выражений типа (4.1)—(4.2) для скоростей различных процессов очевиден. В частности, такой же вид имеют выражения

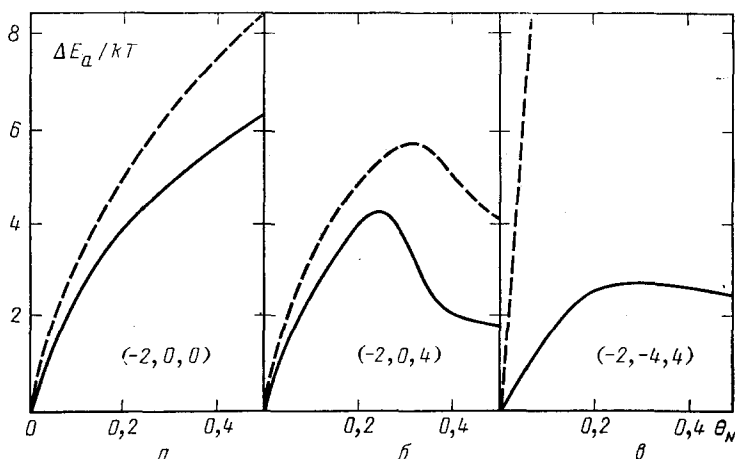


Рис. 9. Зависимость величины $\Delta E_a(\theta_N, \theta_0) = E_a(\theta_N, \theta_0) - E_a(0, \theta_0)$ от θ_N — покрытия поверхности атомами азота.

Покрывание поверхности атомами кислорода постоянно и равно $\theta_0 = 0,5$; $E_{ad}(\theta_N, \theta_0)$ — энергия активации ассоциативной десорбции атомов азота. Сплошные линии — расчет ⁹¹ методом Монте-Карло, штриховые — квазихимическое приближение ⁹². Комбинация типа $(-2, -4, 4)$ означает $\varepsilon_{AA}/kT = -2$, $\varepsilon_{AB}/kT = -4$, $\varepsilon_{BB}/kT = 4$

для скоростей обратных процессов. В ⁹⁵ на примере мономолекулярной адсорбции и десорбции показано, что формулы типа (4.1)—(4.2) дают корректное описание термодинамического равновесия, т. е. из равенства, например, скоростей адсорбции и десорбции следует равенство химических потенциалов молекул в газовой фазе и в адсорбционном слое.

Формулы типа (4.1)—(4.2) являются не столько решением, сколько постановкой задачи о вычислении скорости элементарного процесса, так как основной трудностью состоит в расчете вероятностей, входящих в эти формулы.

Кинетика реальных процессов на поверхности обычно изучается в области сравнительно высоких температур, где дальний порядок в расположении адсорбированных молекул отсутствует. В этой области температур наиболее приемлемым методом для расчета скоростей элементарных процессов является кластерный метод. В практических расчетах, как правило, учитываются латеральные взаимодействия лишь между соседними молекулами и используется квазихимическое приближение или приближение Бете — Пайерлса. В частности, квазихимическое приближение использовано ⁹³ для описания мономолекулярной адсорбции и десорбции, ассоциативной десорбции и диссоциативной адсорбции, бимолекулярных реакций между адсорбированными молекулами и бимолекулярных реакций адсорбированных молекул с молекулами, налетающими из газовой фазы.

В заключение этого раздела сопоставим некоторые результаты, полученные в квазихимическом приближении⁹³, с результатами расчетов методом Монте-Карло⁹¹. Метод Монте-Карло пока еще широко не используется для описания кинетики элементарных процессов на поверхности. Работа⁹¹ является одной из немногих в этой области. В⁹¹ рассмотрен процесс ассоциативной десорбции атомов азота в присутствии на поверхности атомов кислорода (атомы азота и кислорода на поверхности металлов платиновой группы образуются в результате диссоциативной адсорбции молекул NO, затем при нагревании в первую очередь происходит ассоциативная десорбция азота). Вычислялась зависимость от покрытий поверхности азотом и кислородом энергии активации десорбции азота. Расчеты выполнены для трех наборов латеральных взаимодействий (рис. 9). В случаях рис. *a* и *b* результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой. В случае рис. *в* наблюдается сильное расхождение. Причиной расхождения служит, по-видимому, очень большая величина следующей комбинации латеральных энергий: $|\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}| = 10 kT$. В этом случае квазихимическое приближение, по-видимому, не справедливо. Кроме того, нет также полной уверенности, что в рамках метода Монте-Карло при таком большом значении параметра $|\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}|/kT$ достигается термодинамическое равновесие в слое, так как время счета, необходимое для достижения равновесия, очень быстро растет при увеличении параметров ϵ_{AA}/kT , ϵ_{BB}/kT и $|\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}|/kT$.

5. ВЛИЯНИЕ ПРЕАДСОРБЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ

При выводе формул типа (4.2) предполагалось, что элементарная ячейка поверхности может быть занята лишь одной адсорбированной молекулой, т. е. исключались из рассмотрения процессы такого типа, как перескок молекулы из одной ячейки в другую, уже занятую ячейку. Между тем такие

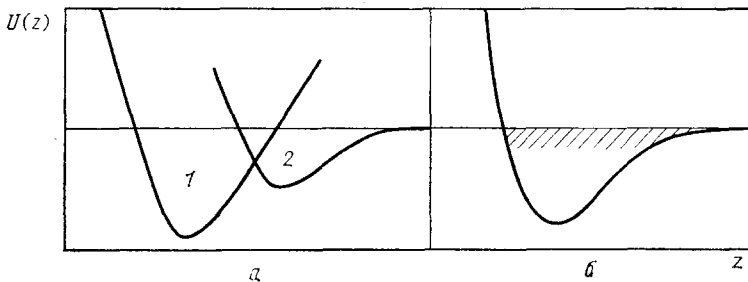


Рис. 10. Потенциальная энергия для движения молекулы как целого в направлении от поверхности.

z — расстояние между молекулой и поверхностью. *a* — Схема с реальным преадсорбционным состоянием; 1 и 2 — хемадсорбированное и преадсорбционное состояния. *б* — Реальное преадсорбционное состояние отсутствует; роль преадсорбционного состояния играет группа заштрихованных сильно-возбужденных состояний колебаний молекул как целого в адсорбционном потенциале

процессы возможны, и они влияют на зависимость скоростей адсорбции и десорбции от покрытия. С точки зрения формальной кинетики для описания процессов удобно использовать представления о так называемых преадсорбционных состояниях. Различают преадсорбционные состояния над занятой ячейкой и над свободной ячейкой. Преадсорбционным состоянием молекулы, попавшей в уже занятую ячейку, является физически адсорбированное состояние над занятой ячейкой. Природа преадсорбционного состояния над свободной ячейкой более сложна и неоднозначна. С одной стороны, возможно существование реального преадсорбционного состояния, соответствующего возбуждению электронов в системе адсорбат + твердое тело (рис. 10, *a*).

С другой стороны, реальное преадсорбционное состояние может отсутствовать, т. е. потенциал взаимодействия частицы с поверхностью может иметь обычный вид одной ямы (рис. 10, б). В последнем случае роль преадсорбционного состояния играет группа сильновозбужденных состояний колебания частицы в адсорбционном потенциале. Действительно, находясь в таких состояниях, адсорбированная частица может перескакивать в соседние как занятые, так и незанятые ячейки. Если всю группу сильновозбужденных состояний колебания частицы в адсорбционном потенциале охарактеризовать

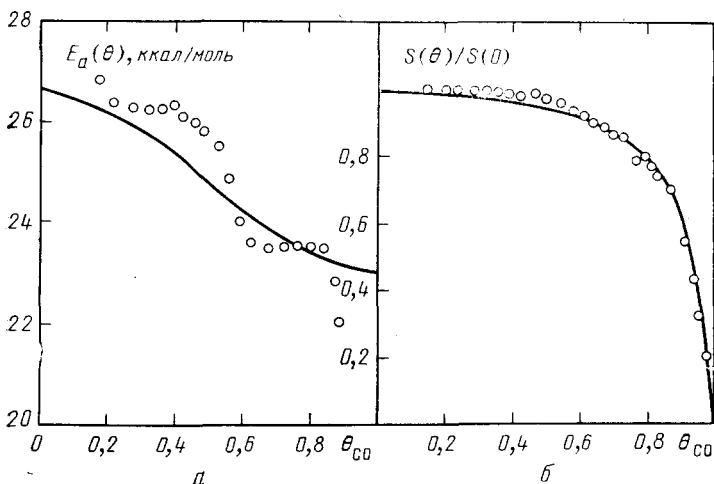


Рис. 11. Зависимость энергии активации десорбции и коэффициента прилипания (при температуре 300 К) от покрытия для системы CO/Ni (111).
Кружки — эксперимент ¹⁰⁸, сплошные линии — расчет ⁹⁸

одним эффективным состоянием, то с точки зрения формальной кинетики ситуации с реальным и эффективным преадсорбционным состоянием над занятой ячейкой полностью эквивалентны. Из экспериментальных данных обычно трудно сделать однозначное заключение о том, реальным или эффективным является преадсорбционное состояние над свободной ячейкой. Следует лишь отметить, что наличие реального преадсорбционного состояния является дополнительным препятствием для адсорбции. Поэтому при прочих равных условиях наличие такого состояния должно приводить к уменьшению величины коэффициента прилипания, и, следовательно, можно ожидать, что в этом случае в пределе малых покрытий коэффициент прилипания должен быть заметно меньше единицы. Если это не так, то приоритет, по-видимому, следует отдавать картине с отсутствием реального преадсорбционного состояния.

Формулы, описывающие влияние преадсорбционных состояний на кинетику мономолекулярной и ассоциативной десорбции, впервые получены в классических работах ¹⁰² путем расчета вероятностей цепочек различных процессов. Расположение молекул на поверхности считалось случайным, т. е. латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами не учитывались. Аналогичные результаты получены позднее в ¹⁰³⁻¹⁰⁷. Задача решалась двумя способами: либо рассчитывались вероятности цепочек различных событий, либо использовался метод кинетических уравнений. Показано ¹⁰⁷, что эти два подхода эквивалентны. Метод кинетических уравнений, впрочем, более прост с формальной точки зрения.

Кинетика адсорбции и десорбции при учете как латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами, так и преадсорбционных состояний рассматривалась в ^{84,85,93}. Для мономолекулярной адсорбции и де-

сорбции наиболее общие результаты получены в ⁸³ *). Показано, что упорядочение молекул в адсорбционном слое слабо влияет на коэффициент прилипания. Физическая причина этого состоит в том, что молекула, блуждающая по преадабсорбционным состояниям над занятыми ячейками, в конце концов находит пустую ячейку и адсорбируется в нее, независимо от того, есть или нет порядок в расположении адсорбированных частиц. Типичная зависимость коэффициента прилипания от покрытия в случае мономолекулярной адсорбции представлена на рис. 11. В рассмотренном на рис. 11 примере при больших покрытиях молекула CO, столкнувшись с поверхностью и попавшая в преадабсорбционное состояние, совершает до 10 прыжков вдоль поверхности, прежде чем она адсорбируется или десорбируется назад в газовую фазу.

Влияние преадабсорбционных состояний на скорость мономолекулярной десорбции сводится к домножению правой части выражения (4.2) на фактор $S(\theta)/[S(0)(1-\theta)]$, где $S(\theta)$ — коэффициент прилипания, вычисленный с учетом преадабсорбционных состояний.

Существенное влияние упорядочение адсорбированных молекул оказывает на кинетику диссоциативной адсорбции. Для диссоциативной адсорбции необходимо, чтобы молекула при столкновении с поверхностью попала на участок поверхности, состоящий из двух рядом расположенных пустых ячеек. Вследствие отталкивания между адсорбированными частицами вероятность найти рядом две пустые ячейки быстро уменьшается с увеличением покрытия. Это приводит к быстрому уменьшению коэффициента прилипания по мере роста покрытия. Влияние преадабсорбционных состояний несколько сглаживает этот эффект в области небольших покрытий. В результате в узкой области небольших покрытий коэффициент прилипания оказывается примерно постоянным, а затем быстро уменьшается (см., например, рис. 12). Уравнения, описывающие влияние преадабсорбционных состояний и упорядочения молекул в адсорбционном слое на кинетику диссоциативной адсорбции, подробно проанализированы в ⁸⁵.

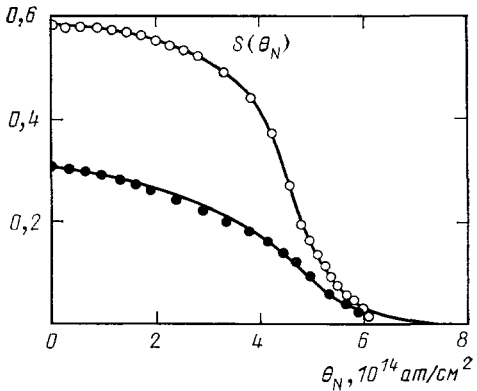


Рис. 12. Зависимость коэффициента прилипания от покрытия для диссоциативной адсорбции N₂ на поверхности W (001) ⁸⁴. Светлые и темные кружки — эксперимент при температурах 300 и 663 К, сплошные линии — расчет с учетом преадабсорбционных состояний

6. ВЛИЯНИЕ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ АДОРБИРОВАННЫМИ ЧАСТИЦАМИ НА ПРЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ ФАКТОР КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЕСОРБЦИИ

Для описания константы скорости десорбции обычно используется феноменологическое уравнение

$$k_d(\theta) = \bar{v}(\theta) e^{-E_a(\theta)/kT}. \tag{6.1}$$

В соответствии с представлением (6.1) энергия активации и предэкспоненциальный фактор определяются соотношениями

$$E_a(\theta) = kT^2 \frac{d}{dT} \ln k_d(\theta), \tag{6.2}$$

$$\bar{v}(\theta) = k_d(\theta) e^{E_a(\theta)/kT}. \tag{6.3}$$

*) Отметим, что формула (47) в ⁸³ содержит опечатку; правильное выражение для фигурных скобок имеет вид $\{...\} = K_{ea} + K_{ed} + K_{ef}P_{ef}K_{fd}/(K_{te}P_{te} + K_{fd})$.

Предэкспоненциальный фактор, вычисленный по формулам (6.2) и (6.3), вообще говоря, отличается от предэкспоненциального фактора, фигурирующего в формулах типа (4.2), так как сумма в выражениях типа (4.2) не представляется в виде простой экспоненты. В частности, предэкспоненциальный фактор (6.3) может зависеть от покрытия.

За последние несколько лет предприняты попытки аккуратного измерения зависимости от покрытия энергии активации и предэкспоненциальных факторов констант скорости десорбции атомов и некоторых простых молекул. Примером могут служить исследования для следующих систем: CO/Ru (001)^{109,110}, CO/Ir (110)^{111,112}, CO/Ni (111)^{108,113}, NO/Pt (111)¹¹⁴, Ba/W (001)¹¹⁵. Чтобы получить зависимость от покрытия параметров константы скорости процесса, нужно измерить скорость процесса при постоянном

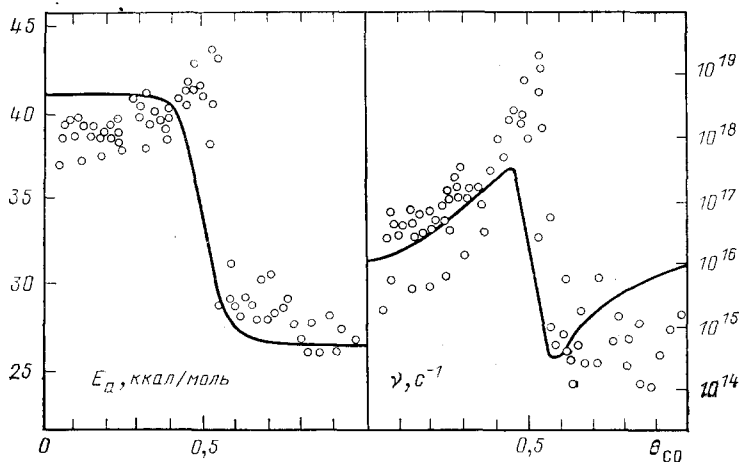


Рис. 13. Зависимость от покрытия энергии активации и предэкспоненциального фактора константы скорости десорбции для системы CO/Ru (001).

Кружки — эксперимент^{109, 110}, сплошные линии — теория⁹⁴

покрытия в сравнительно широком диапазоне температур. С экспериментальной точки зрения эта задача является сложной, так как с повышением температуры покрытие поверхности адсорбированными молекулами имеет тенденцию быстро убывать. Для решения задачи обычно используют термодесорбционный метод с варьированием скорости нагрева (примерно не менее чем на два порядка), либо метод изобар (или изотерм) адсорбции. Наиболее надежные данные получены, по-видимому, для системы CO/Ru (001)^{109,110}. Для определения параметров константы скорости десорбции использованы четыре методики. Результаты различного типа измерений удовлетворительно согласуются между собой. Установлено, что предэкспоненциальный фактор имеет особенность в области покрытий, где энергия активации имеет излом (рис. 13). В случае систем CO/Ir (110), NO/Pt (111), Ba/W (001) получен компенсационный эффект: с ростом покрытия происходит уменьшение как энергии активации, так и предэкспоненциального фактора (см., например, рис. 14); таким образом, предэкспоненциальный фактор частично компенсирует рост скорости десорбции при увеличении покрытия за счет уменьшения энергии активации десорбции. Данные для системы CO/Ni (111) оказались противоречивыми: согласно¹⁰⁸ с ростом покрытия энергии активации десорбции уменьшаются, а предэкспоненциальный фактор примерно постоянен; в¹¹³ получено, что с ростом покрытия предэкспоненциальный фактор возрастает примерно на 4 порядка, а энергия активации остается постоянной.

Экспериментальные исследования¹⁰⁸⁻¹¹³ стимулировали теоретические работы^{88,89,94}, в которых в рамках модели решеточного газа анализировалось влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами на предэкспоненциальный фактор константы скорости десорбции. Оказалось, что латеральные взаимодействия оказывают существенное влияние на зависимость предэкспоненциального фактора от покрытия при выполнении условия $\epsilon_1 \gg kT$. В частности, в случае квадратной решетки при учете отталкивательных латеральных взаимодействий между соседними молекулами зависимость от покрытия энергии активации десорбции и предэкспоненциального фактора имеет вид^{94,97}

$$E_a(\theta) = E_a(0), \quad \frac{v(\theta)}{v(0)} \approx \left(\frac{1-\theta}{1-2\theta} \right)^4 \quad \text{при } \theta < \frac{1}{2},$$

$$E_a(\theta) = E_a(0) - 4\epsilon_1, \quad \frac{v(\theta)}{v(0)} \approx \left(\frac{2\theta-1}{\theta} \right)^4 \quad \text{при } \theta > \frac{1}{2}.$$

Формулы (6.4) получены в квазихимическом приближении в предположении, что $|\theta - (1/2)| \gg \exp(-\epsilon_1/kT)$, поэтому они неприменимы вблизи $\theta = 1/2$. Физический смысл результата (6.1) можно понять исходя из общих формул типа (4.2). Рассмотрим, например, случай $\theta < 1/2$. В этом случае молекулы на квадратной решетке имеют возможность расположиться так, чтобы каждая из молекул не имела соседей в соседних ячейках. В области $\epsilon_1 \gg kT$ вероятность того, что молекула имеет рядом соседей экспоненциально мала, но зато в этом случае скорость десорбции экспоненциально велика вследствие латеральных взаимодействий. Два экспоненциальных члена компенсируют друг друга, и в результате получается, что латеральные взаимодействия оказывают влияние не только на энергию активации десорбции, но и на предэкспоненциальный фактор.

Для решеток другого типа излом энергии активации и особенности предэкспоненциального фактора имеют место при других покрытиях, например в случае гексагональной решетки при $\theta = 1/3$ и $\theta = 2/3$.

Характер влияния латеральных взаимодействий на предэкспоненциальный фактор качественно хорошо согласуется с экспериментальными результатами для системы CO/Ru(001) (см. рис. 13). Подчеркнем, что на рис. 13 в качестве θ используется покрытие, нормированное на абсолютное максимальное экспериментальное покрытие $\theta_m = 2/3$. Поэтому точка $\theta = 1/2$ соответствует абсолютному покрытию $\theta = 1/3$. Предэкспоненциальный фактор рассчитывался в квазихимическом приближении по формулам (6.2) и (6.3) без предположения, что $|\theta - (1/2)| \gg \exp(-\epsilon_1/kT)$. Теоретические кривые несколько сглажены по сравнению с экспериментальными, по-видимому, по двум причинам. Во-первых, в расчетах учитывалось взаимодействие лишь между соседними молекулами. Во-вторых, квазихимическое приближение не в полной мере учитывает корреляционные эффекты в расположении частиц. В случае притяжения между соседними молекулами зависимость от покрытия энергии активации десорбции и предэкспоненциального фактора

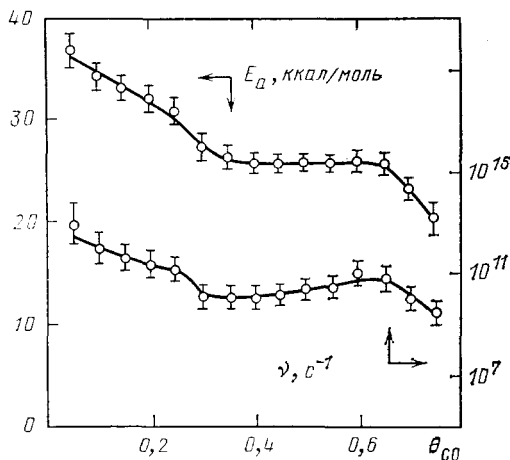


Рис. 14. Зависимость от покрытия энергии активации и предэкспоненциального фактора константы скорости десорбции для системы CO/Ir(110)^{111,112}

в области низких температур имеет вид

$$E_a(\theta) = \text{const}, \quad \frac{v(\theta)}{v(0)} = \frac{1-\theta}{\theta}, \quad T < T_c. \quad (6.5)$$

Эти формулы справедливы в области сосуществования поверхностного газа и поверхностной жидкости. Физический смысл формул (6.5) состоит в следующем. Десорбция в области температур $T < T_c$ происходит в основном из фазы поверхностного газа *), объем поверхностного газа пропорционален $(1 - \theta)$, где θ — полное покрытие поверхности, соответственно и скорость десорбции пропорциональна $R_d \sim v(\theta) \theta \sim (1 - \theta)$. Скорость адсорбции также пропорциональна $1 - \theta$. Отсюда, в частности, следует, что при адсорбционном равновесии и фиксированной температуре сосуществование поверхностного газа и поверхностной жидкости возможно лишь при строго определенном давлении в объемной фазе.

Коснемся теперь компенсационного эффекта. В рамках модели решеточного газа лишь при учете латеральных взаимодействий (т. е. без привлечения динамических соображений) компенсационный эффект объяснить, по-видимому, невозможно. Ясные модели, объясняющие компенсационный эффект, в случае хемосорбции в настоящее время отсутствуют. Компенсационный эффект теоретически предсказан ¹¹⁶ для физически адсорбированных частиц, однако, как подчеркивают сами авторы, аргументы ¹¹⁶ не имеют силы в случае хемосорбции. В некоторых работах ¹¹² компенсационный эффект формально объясняется в рамках теории абсолютных скоростей реакций сильной зависимостью от покрытия статических сумм активированного комплекса или адсорбированных молекул. Такого рода объяснения не проясняют картины до тех пор, пока не указаны причины, вследствие которых вышеупомянутая зависимость имеет место.

Обсуждая компенсационный эффект, необходимо также остановиться на точности экспериментальных измерений. Элементарный анализ дает следующую связь между δE_a — точностью измерения энергии активации процесса — и $\delta\theta$ — точностью измерения покрытия:

$$\delta E_a \approx \frac{RT}{\Delta T} \frac{\partial E_a(\theta)}{\partial \theta} \delta\theta;$$

здесь T — рабочая температура, ΔT — интервал температур, в котором произведено измерение скорости процесса. Обычно $T/\Delta T \geq 4$, поэтому небольшие систематические ошибки в измерении покрытия могут привести к существенным ошибкам в энергии активации и предэкспоненциальном факторе константы скорости десорбции. Следствием этого может быть мнимый компенсационный эффект. К сожалению, точность измерения покрытия в экспериментальных работах обычно не обсуждается.

Подводя итоги, можно отметить, что систематические экспериментальные и теоретические исследования зависимостей от покрытия параметров констант скоростей простейших физико-химических процессов на поверхности начаты лишь недавно. Здесь еще много неясного. Для более глубокого понимания того, от каких факторов и как зависят предэкспоненциальные факторы констант скоростей процессов на поверхности требуются новые экспериментальные и теоретические работы. На величину предэкспоненциального фактора, как известно, существенно влияет динамика движения ядер. Поэтому в будущем в теоретических работах на эту тему, по-видимому, придется отказаться от вышеописанного (см. раздел 4) разделения динамической и статистической частей решения задачи о вычислении константы скорости процесса.

*) В случае, например, квадратной решетки отношение плотностей поверхностного газа и жидкости составляет $\approx \exp(2\varepsilon_s/kT)$ (см. раздел 2), а отношение констант скоростей десорбции из поверхностного газа и жидкости равна $\approx \exp(4\varepsilon_s/kT)$. Ясно отсюда, что десорбция происходит в основном из поверхностного газа.

7. ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

Для исследования кинетики элементарных процессов на поверхности наиболее широко используется термодесорбционный метод. Суть термодесорбционных измерений состоит в следующем. При низких температурах на поверхность адсорбируются молекулы одного сорта (если исследуется процесс десорбции) или молекулы двух сортов (если исследуется реакция), затем производится откачка камеры и нагревание образца. По мере повышения температуры происходит десорбция или реакция (с последующей десорбцией продуктов реакции), и покрытие поверхности уменьшается. Экспериментально измеряется число молекул, выходящих в газовую фазу в единицу времени, т. е. фактически скорость исследуемого процесса. Зависимость интенсивности измеряемого сигнала от температуры называется термодесорбционным спектром. В процессе термодесорбционного эксперимента за короткое время можно исследовать кинетику процесса во всей области покрытий — от полного до нулевого. Обработка термодесорбционных спектров позволяет получить зависимость скорости исследуемого процесса от температуры и покрытий. В этом состоит достоинство термодесорбционного метода и причина его широкой популярности.

Термодесорбционный спектр обычно состоит из одного или нескольких пиков. Наиболее информативным параметром, позволяющим оценить энергию активации процесса, является положение термодесорбционного пика. Формулы, связывающие положение пика с параметрами константы скорости процесса в случае, когда кинетика процесса «идеальна» (т. е. энергия активации процесса не зависит от покрытия), впервые получены в ¹¹⁷. Ниже приводятся уравнения, описывающие «идеальную» кинетику некоторых процессов и функциональная связь T_m — температуры, соответствующей максимуму скорости процесса, с параметрами константы скорости процесса. Мономолекулярная десорбция:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -\nu e^{-E_a/kT}\theta, \\ e^{E_a/kT_m} &= \nu \frac{kT_m^2}{\beta E_a}. \end{aligned} \tag{7.1}$$

Ассоциативная десорбция:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -\nu e^{-E_a/kT}\theta^2, \\ e^{E_a/kT_m} &= \frac{2\theta_m \nu kT_m^2}{\beta E_a}. \end{aligned} \tag{7.2}$$

Бимолекулярная реакция между адсорбированными молекулами $A_s + B_s \rightarrow (AB)_{gas}$:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} &= -\nu e^{-E_a/kT} \theta_A \theta_B, \\ e^{E_a/kT_m} &= \frac{(\theta_A + \theta_B)_m \nu kT_m^2}{\beta E_a}, \end{aligned} \tag{7.3}$$

где β — скорость нагрева, индекс m у покрытий означает, что покрытия берутся в точке, соответствующей максимуму скорости процесса. Без потери точности формулы (7.1) и (7.2) могут быть несколько упрощены ¹¹⁷:

$$\frac{E_a}{kT_m} = \ln \frac{\nu T_m}{\beta} - 3,64, \tag{7.1'}$$

$$\frac{E_a}{kT_m} = \ln \frac{\theta_0 \nu kT_m^2}{\beta E_a}, \tag{7.2'}$$

где θ_0 — начальное покрытие.

При определении энергии активации процесса по формулам (7.1)—(7.3) необходимо постулировать значение предэкспоненциального фактора. Обычно в расчетах используются так называемые «нормальные» значения предэкспоненциальных факторов, $\nu \sim 10^{13}—10^{16} \text{ с}^{-1}$, полученные в рамках теории абсолютных скоростей реакции. Энергии активации реальных процессов, как правило, зависят от покрытия. В этом случае соотношения (7.1)—(7.3) дают оценку среднего значения энергии активации.

Еще одним важным параметром термодесорбционного спектра является полуширина пика. Аналитические формулы, связывающие полуширину термодесорбционного пика с параметрами константы скорости процесса в случае «идеальной» кинетики, получены в ¹¹⁸ путем аппроксимации результатов численных расчетов. Широкого распространения, однако, эти формулы не имеют, так как на ширину реальных термодесорбционных пиков существенно влияет зависимость энергии активации десорбции от покрытия, даже если эта зависимость слабая. Более полезными оказались результаты расчетов ¹¹⁸, позволяющие анализировать термодесорбционные спектры в предположении линейной зависимости энергии активации десорбции от покрытия.

Возможность восстановления зависимости от покрытия энергии активации и предэкспоненциального фактора из вида термодесорбционного спектра обсуждалась в ^{119—121}. Показано ¹²⁰, что при учете реальной неточности термодесорбционных спектров однозначно решить эту задачу, как правило, нельзя. Решение задачи возможно ¹¹¹, если проводить эксперимент, варьируя (на два или более порядка) скорость нагрева.

Влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами на термодесорбционные спектры впервые обсуждалось в ^{83,86}. Показано, что латеральные взаимодействия могут приводить не только к уширению термодесорбционного пика, но и к появлению нескольких пиков. Причина появления нескольких пиков состоит в нелинейной зависимости энергии активации процесса от покрытия (см., например, рис. 13). Работы ^{83,86} оказали большое влияние на интерпретацию термодесорбционных спектров. Представление о том, что сложный вид термодесорбционных спектров может в равной степени быть следствием как неоднородности поверхности, так и латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами, является в настоящее время общепризнанным.

Ниже, на рис. 15—17, демонстрируется типичный масштаб влияния латеральных взаимодействий на термодесорбционные спектры различных процессов. Все расчеты выполнены для квадратной решетки, при учете латеральных взаимодействий лишь между соседними молекулами. Помимо этого предполагается, что активированный комплекс не взаимодействует с окружением ($\epsilon_i^* = 0$). В случае адсорбции или реакций с образованием продуктов, непосредственно выходящих в газовую фазу, такое предположение представляется разумным, так как активированный комплекс в этих процессах обычно слабо связан с поверхностью. Начальная температура бралась равной 300 К, скорость нагрева — 50 К/с. Для описания кинетики процессов использовались уравнения, полученные ⁹³ в квазихимическом приближении.

Термодесорбционные спектры для мономолекулярной десорбции, рассчитанные с параметрами $E_a(0) = 35 \text{ ккал/моль}$ и $\nu = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, типичными для десорбции СО с поверхности металлов платиновой группы, приведены на рис. 15. В «идеальном» случае (см. рис. 15, б) положение пиков не зависит от начального покрытия. Притяжение между молекулами (см. рис. 15, а) приводит к закономерностям, характерным для десорбции по «нулевому» порядку: скорость процесса слабо зависит от величины начального покрытия. Умеренное отталкивание ($\epsilon_1 = 1 \text{ ккал/моль}$) между адсорбированными молекулами приводит к слабовыраженному расщеплению спектра (см. рис. 15, в). Следствием сравнительно сильного отталкивания ($\epsilon_1 = 2 \text{ ккал/моль}$) является появление двух ярко выраженных пиков (см. рис. 15, г); интегральные интенсивности пиков равны друг другу — это

еще одно следствие упомянутой в разделе 2 симметрии модели решеточного газа с парными взаимодействиями относительно покрытия $\theta = 1/2$. Учет второго взаимодействия ε_2 не приводит к качественным изменениям термодесорбционных спектров⁹⁵. Учет тройного взаимодействия¹²² приводит к тому, что интегральные интенсивности пиков перестают быть равными. В

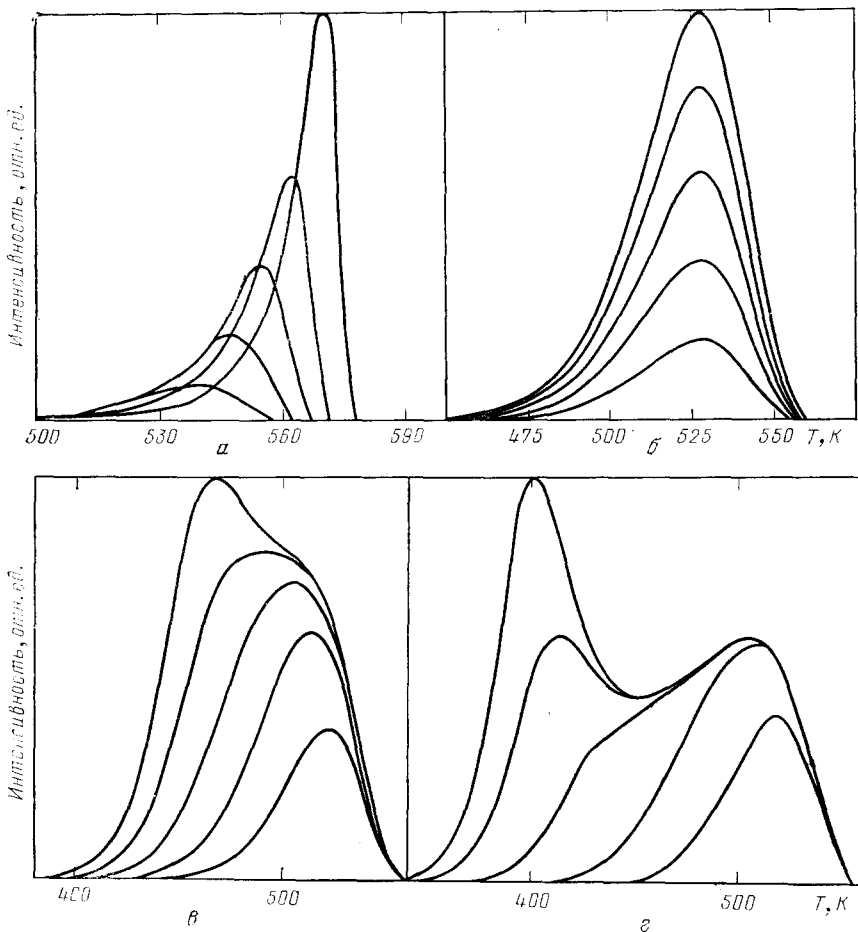


Рис. 15. Термодесорбционные спектры в случае мономолекулярной десорбции. а — $\varepsilon_1 = -1$ ккал/моль. б — $\varepsilon_1 = 0$ ккал/моль. в — $\varepsilon_1 = 1$ ккал/моль. г — $\varepsilon_1 = 2$ ккал/моль. Начальные покрытия равны 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1

случае решеток других типов квазихимическое приближение дает правильные результаты лишь для небольших величин латеральных взаимодействий. Подробные расчеты термодесорбционных спектров для решеток более сложного типа, чем квадратная, в настоящее время отсутствуют.

Термодесорбционные спектры для ассоциативной десорбции, рассчитанные с параметрами $E_a(0) = 65$ ккал/моль и $\nu = 10^{13}$ с⁻¹, типичными для десорбции атомов кислорода с поверхности металлов платиновой группы, приведены на рис. 16. Влияние на термодесорбционный спектр латеральных взаимодействий той же величины, что и в рассмотренном выше случае мономолекулярной десорбции, оказывается здесь несколько более слабым. Связано это с тем, что благодаря большой энергии активации, десорбция кислорода происходит при высоких температурах, и значение безразмерного параметра ε_1/kT , влияющего на характер термодесорбционного спектра, оказывается малым. Термодесорбционные спектры для ассоциативной десорбции

частиц одного сорта в присутствии на поверхности частиц другого сорта, подробно проанализированы в работе ⁹⁵, посвященной анализу термодесорбционных спектров при разложении NO на металлах платиновой группы (см. об этом также раздел 4).!

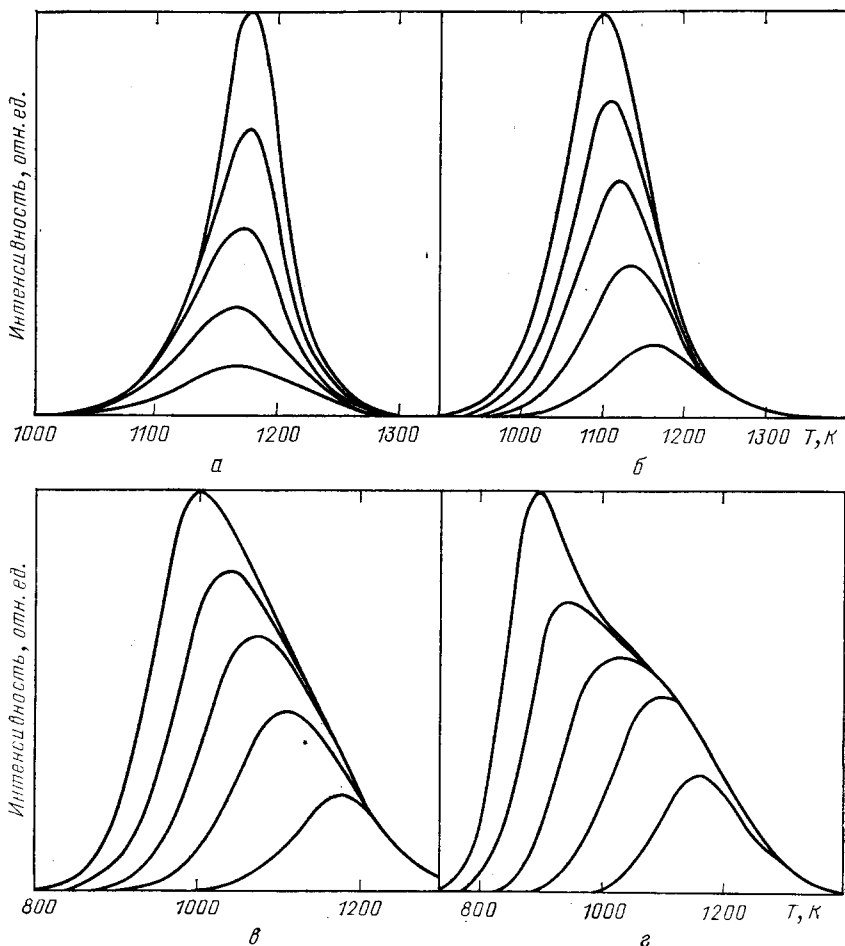


Рис. 16. Термодесорбционные спектры в случае ассоциативной десорбции. а — $\epsilon_1 = -1$ ккал/моль. б — $\epsilon_1 = 0$ ккал/моль. в — $\epsilon_1 = 1$ ккал/моль. г — $\epsilon_1 = 2$ ккал/моль. Начальные покрытия равны 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1

Термодесорбционные спектры для бимолекулярной реакции, $A_s + B_s \rightarrow (AB)_{\text{газ}}$, между адсорбированными молекулами, рассчитанные ¹²³ с параметрами $E_a(0) = 35$ ккал/моль и $\nu = 10^{14}$ с, приведены на рис. 17. Энергии различных латеральных взаимодействий принимались равными друг другу: $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = \epsilon_{BB}$. Анализировались два семейства термодесорбционных спектров. В первом случае начальное покрытие поверхности молекулами В равно $\theta_B = 0,2$, а начальное покрытие поверхности молекулами А принимает значения 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 и 0,1. Во втором случае $\theta_B = 0,5$, а θ_A принимает значения 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 и 0,1. Нормировка спектров первого и второго семейств производилась независимо. Подробное обсуждение качественных особенностей спектров, представленных на рис. 17, содержится в работе ¹²³.

Рис. 15—17 дают общее представление о влиянии латеральных взаимодействий на термодесорбционные спектры. Многими авторами (табл. II)

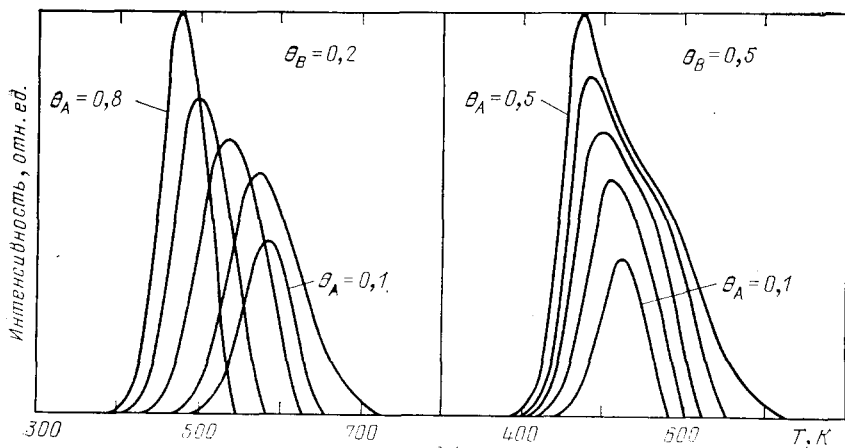
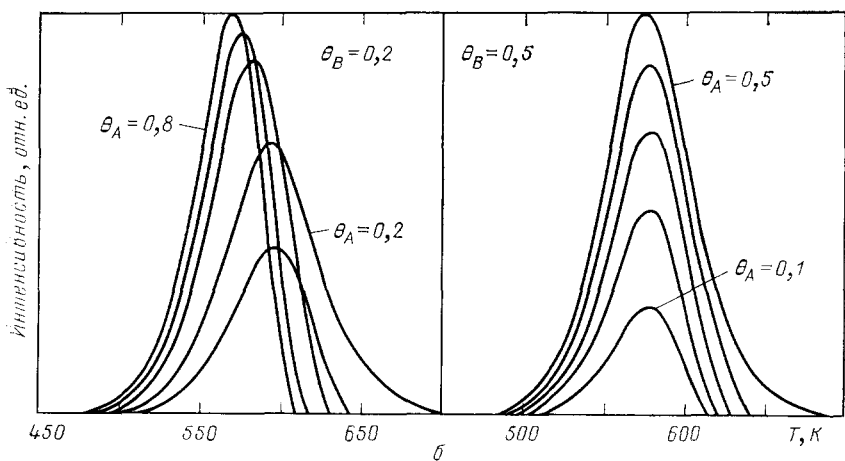
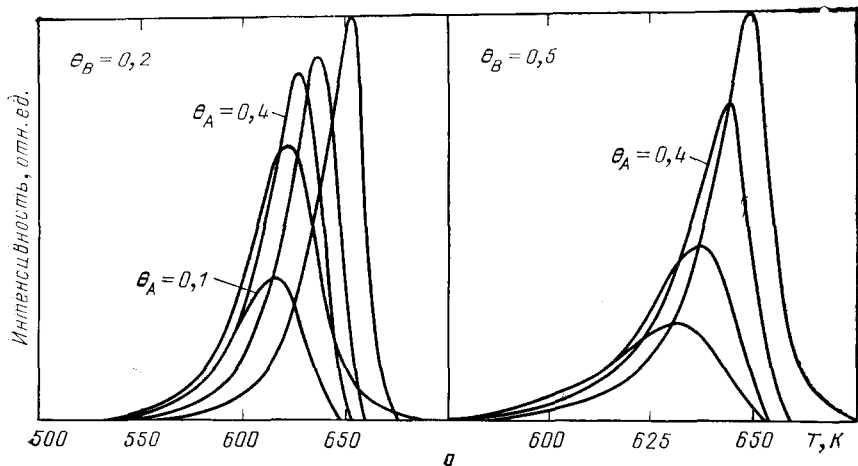


Рис. 17, а — в

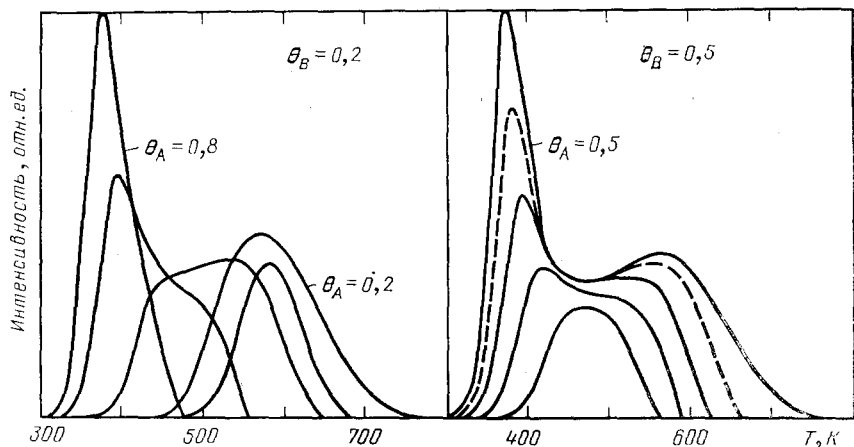


Рис. 17, а

К рис. 17, а — з: Термодесорбционные спектры в случае бимолекулярной реакции между адсорбированными молекулами.

а — $\epsilon_1 = -1$ ккал/моль. б — $\epsilon_1 = 0$ ккал/моль. в — $\epsilon_1 = 1$ ккал/моль. г — $\epsilon_1 = 2$ ккал/моль

модель решеточного газа использовалась для описания реальных термодесорбционных спектров. Накопленный опыт свидетельствует, что экспериментальные результаты обычно удается описать лишь на полуквантовом уровне. Связано это, по-видимому, с тем, что почти во всех теоретических работах учитывались латеральные взаимодействия лишь между соседними молекулами; кроме того, расположение молекул на поверхности часто предполагалось более простым, чем в действительности. В дальнейшем, по-видимому,

Таблица II

Перечень работ, в которых модель решеточного газа использовалась для интерпретации термодесорбционных спектров

Мономолекулярная десорбция		Ассоциативная десорбция	
Система	Литература	Система	Литература
Hg/W (001)	125	O ₂ /Ag (110)	129
CO/W (210)	86	H ₂ /W (001)	86, 162
CO/Ir (110)	126, 135	N ₂ /W (001)	86
CO/Ir (111)	127, 135	O ₂ /Ir (110)	126, 135
CO/Pt (111)	135	O ₂ /Ir (111)	127, 135
CO/Pt (110)	135	H ₂ /Pt (111)	128
CO/Pd (111)	135	O ₂ /Pt (001)	130
		O ₂ /Pt (111)	135
		O ₂ /Pd (111)	135
		H ₂ /Ni (100)	131
Химические реакции			
Процесс	Поверхность	Литература	
Окисление CO	Ir (110), Ir (111) Pt (111)	126, 127	
Окисление H ₂		128	
Разложение NO	Co, Ni, Ru, Re Ni (110), Ni (100)	90, 91, 95, 132	
Разложение HCOOH		133, 134	
Окисление метанола	Ag (110)	133	

будут предприняты попытки описания экспериментальных результатов при учете латеральных взаимодействий более сложного типа. Принципиальных трудностей здесь нет, требуется лишь значительно больший расход машинного времени.

Реальные термосорбционные спектры часто неидеальны также вследствие неоднородности поверхности, т. е. наличия на поверхности нескольких форм адсорбированных молекул или даже непрерывного распределения адсорбированных молекул по энергии связи с поверхностью. Вообще говоря, неоднородность поверхности является, по-видимому, более частой причиной неидеальности термодесорбционных спектров, в особенности в случае десорбции с поликристаллических поверхностей. Как неоднородность поверхности, так и латеральные взаимодействия приводят в термодесорбционных спектрах к эффектам одного порядка. Во многих случаях, по-видимому, одновременно проявляются и неоднородность поверхности, и латеральные взаимодействия. Если же одна из причин неидеальности термодесорбционных спектров доминирует, то, в принципе, эту причину можно установить экспериментально. Классическим примером здесь является изотопный метод, состоящий в последовательной адсорбции различных изотопов, а затем их десорбции. Если различные изотопные молекулы десорбируются в порядке, обратном адсорбции, то поверхность заведомо неоднородна. К сожалению, изотопный метод не информативен в случае, когда переходы молекул из одной формы в другую форму происходят быстрее, чем десорбция из различных форм. Более современные методы изучения неоднородности поверхности состоят в непосредственной регистрации (с помощью, например, инфракрасных спектров, фотоэлектронных спектров, или спектров потерь энергии при рассеянии медленных электронов), различных форм адсорбированных молекул.

8. ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Наряду с термодесорбционными измерениями нестационарная кинетика элементарных процессов на поверхности часто изучается в изотермических

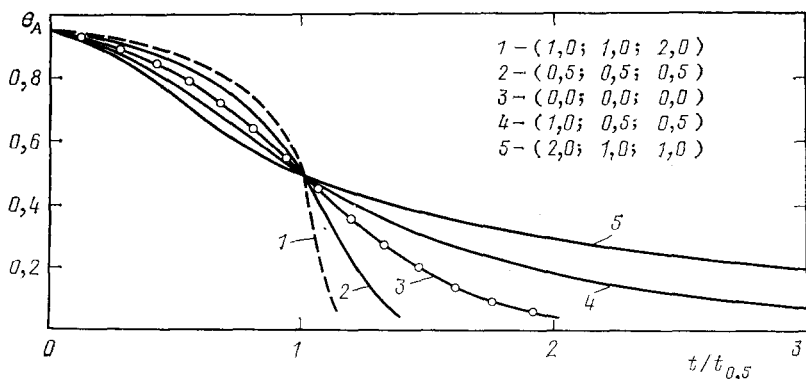


Рис. 18. Зависимость покрытия поверхности молекулами А от времени в случае реакции $A_s + B_s \rightarrow (AB)_{gas}$ *

Предполагается, что концентрация молекул В в газовой фазе велика, так что молекулы В занимают все места на поверхности, освобождаящиеся в ходе реакции, т. е. в каждый момент времени реализуется условие $\theta_A + \theta_B = 1$. Расчет выполнен для квадратной решетки. Обозначение типа (2,0; 1,0; 1,0) означает: $\epsilon_{AA}/kT = 2,0$; $\epsilon_{AB}/kT = 1,0$; $\epsilon_{BB}/kT = 1,0$

условиях (см. ссылки в ^{136,137}). Экспериментальные нестационарные изотермические кинетические данные обычно не могут быть описаны в рамках «идеальной» кинетики. Одна из причин этого — латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами. Качественные соображения о влиянии

латеральных взаимодействий на изотермическую кинетику высказывались во многих экспериментальных работах. Подробные расчеты изотермической кинетики мономолекулярной десорбции, ассоциативной десорбции и бимолекулярной реакции, $A_s + B_s \rightarrow (AB)_{\text{газ}}$, выполнены в ^{136,137}. Показано, что учет латеральных взаимодействий приводит к кинетическим кривым двух типов (см., например, рис. 18). В первом случае покрытие поверхности быстро меняется в начальный момент, а затем наступает резкое замедление процесса десорбции или реакции. Во втором случае вначале наблюдается индукционный период, а затем происходит ускорение процесса. Для мономолекулярной и ассоциативной десорбции кинетические кривые первого типа имеют место при отталкивании между адсорбированными молекулами, а кинетические кривые второго типа — при притяжении. Для бимолекулярной реакции по механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда кинетические кривые обоих типов возможны как при положительных, так и при отрицательных латеральных взаимодействиях. Физической причиной вышеупомянутых особенностей является зависимость энергии активации процессов от покрытий.

Для объяснения описанных выше особенностей изотермической кинетики традиционно привлекаются либо сложные кинетические схемы, включающие, например, топохимические стадии (рост и гибель островков), либо неоднородность поверхности. Результаты расчетов ^{136,137} показывают, что сложный характер изотермической кинетики может быть также следствием латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами.

9. ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ

Поверхностная диффузия представляет интерес с общезначимой точки зрения как пример диффузии в сильно неидеальных системах. Кроме того, информация о поверхностной диффузии полезна для описания химических реакций на поверхности. Поверхностная диффузия характеризуется, как правило, временами, значительно меньшими времен десорбции, так как энергия активации диффузионных прыжков обычно меньше или порядка 30 % энергии активации десорбции. Тем не менее поверхностная диффузия может оказывать нетривиальное влияние на кинетику химических реакций на поверхности.

Действительно, в реакциях участвуют обычно молекулы или атомы различного сорта, и диффузия наиболее сильно связанных с поверхностью частиц, в принципе, может быть более медленной по сравнению с десорбцией менее слабо связанных частиц или по сравнению с реакцией. Например, диффузия атомов кислорода на поверхности переходных металлов при $T < 400$ К характеризуется временами, превышающими десятки секунд. Такие времена могут быть медленными в масштабе времен десорбции слабо связанных реагентов или в масштабе времени реакции. Поэтому расположение атомов кислорода на поверхности при $T < 400$ К часто является неравновесным. В этом случае корректное описание адсорбционного слоя в ходе окислительной реакции должно включать детальный анализ на микроскопическом уровне (т. е. на уровне расчета вероятностей различных конфигураций расположения адсорбированных частиц) перемещений вдоль поверхности различных частиц ¹⁰⁰.

Помимо описанной выше неравновесности адсорбционного слоя по отношению к расположению сильно связанных частиц, информация о поверхностной диффузии необходима для описания химических реакций, контролируемых диффузией. Например, реакция может проходить лишь на отдельных участках поверхности (так называемые активные центры). Диффузия реагентов к активным центрам, в принципе, может лимитировать реакцию. Формальные модели подобных процессов рассмотрены в ¹³⁸⁻¹⁴⁰. К сожалению, в настоящее время, насколько нам известно, отсутствуют надежные данные о том, к каким реальным реакциям применимы модели ¹³⁸⁻¹⁴⁰.

Экспериментальному и теоретическому изучению диффузии адсорбированных атомов и простейших молекул за последнее время уделялось значительное внимание^{84, 137, 141-159}. Распространение получили два экспериментальных метода изучения зависимости коэффициента поверхностной диффузии *) от покрытия. Основу первого метода определения коэффициента диффузии составляет¹⁴² измерение флуктуаций числа частиц на выделенном участке поверхности и использование затем соотношений (типа соотношения

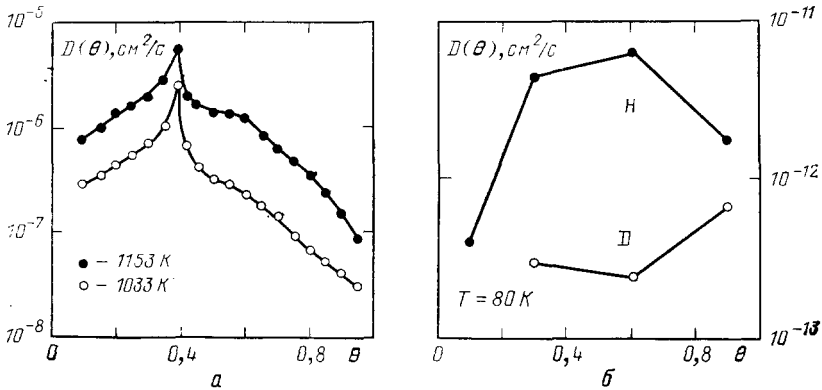


Рис. 19. Зависимость коэффициента диффузии от покрытия для систем O/W (110)¹⁴³ (а) и H/W (110), D/W (110)¹⁴⁴ (б)

Смолуховского), связывающих коэффициент диффузии и скорость флуктуации концентрации. Второй метод¹⁴³ сводится к измерению профиля концентрации частиц, диффундирующих из занятой полуплоскости в свободную полуплоскость и использования затем для определения коэффициента диффузии процедуры Больцмана — Матано. Оба метода не являются строго обоснованными. Ограниченность первого метода связана с отсутствием в случае взаимодействующих молекул достаточно строгих и простых соотношений между скоростью флуктуации концентрации и коэффициентом диффузии. Основу второго метода составляет предположение, что профиль концентрации $c(x, t)$ является функцией одного параметра $x/t^{1/2}$. Это предположение требует экспериментальной проверки, так как теоретически оно обосновано лишь в случае не взаимодействующих частиц.

Экспериментально измеренные коэффициенты диффузии очень сильно зависят от покрытия поверхности диффундирующими частицами (см., например, рис. 19). Одна из причин этого — латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами. Влияние латеральных взаимодействий на диффузию обсуждалось в^{84, 137, 146-159}, использовались различного рода приближения или метод Монте-Карло. Авторы некоторых работ (например, ^{84, 146, 148}) исходили из заведомо упрощенных представлений о влиянии взаимодействий между молекулами на диффузию. Строгое выражение, связывающее поток адсорбированных частиц с градиентом концентрации, имеет вид

$$J = -D(\theta) \frac{\partial c}{\partial x} = -a^2 \Gamma(\theta) \frac{z}{4} \frac{\theta}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial \theta} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (9.1)$$

где a — расстояние между соседними ячейками, z — число соседних ячеек, $\Gamma(\theta)$ — вероятность времени прыжка в одну из соседних ячеек, $\mu(\theta)$ — химический потенциал. Формула (9.1) выведена феноменологически^{149, 150}. Простой кинетический вывод формулы (9.1) дан в^{137, 157}. Выражение (9.1) для коэффициента диффузии справедливо, если диффузия происходит в результате индивидуальных прыжков. Последнее имеет место, если для

*) Мы не рассматриваем здесь диффузию отдельных атомов, так как описание диффузии в пределе малых покрытий — это чисто динамическая задача.

диффузионного прыжка частице необходимо преодолеть активационный барьер (в этом случае вероятность того, что рядом расположенные частицы одновременно совершают прыжок, пренебрежимо мала). Именно такая ситуация, как правило, имеет место в случае хемосорбции.

Результаты расчетов ¹³⁷, иллюстрирующие влияние латеральных взаимодействий различного типа на зависимость от покрытия коэффициента диффузии, приведены на рис. 20, 21. В соответствии с экспериментом, теория

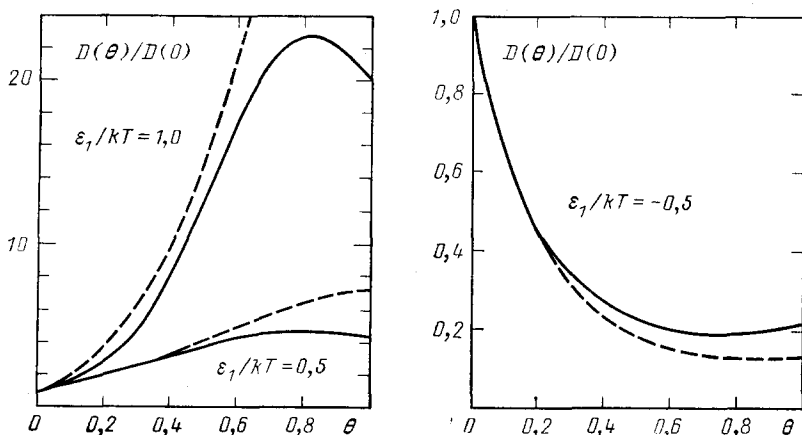


Рис. 20. Зависимость коэффициента диффузии от покрытия при учете латеральных взаимодействий между соседними молекулами

Расчет выполнен для квадратной решетки. Штриховые линии — приближение среднего поля, сплошные — квазихимическое приближение

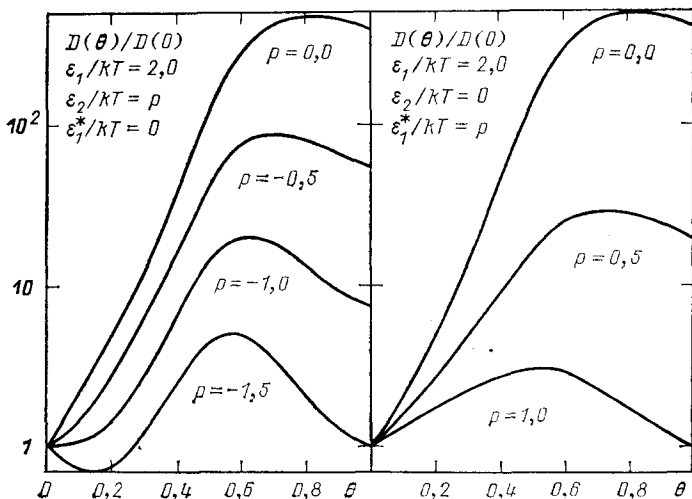


Рис. 21. Зависимость коэффициента диффузии от покрытия при учете латеральных взаимодействий.

ϵ_1 и ϵ_2 — латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами, ϵ_1^* — латеральное взаимодействие активированного комплекса с соседними молекулами. Расчет выполнен для квадратной решетки

дает сильную зависимость коэффициентов диффузии от покрытия, а также предсказывает возможность немонотонного характера этой зависимости. Немонотонный характер зависимости коэффициента диффузии от покрытия связан с тем, что различные множители, входящие в формулу (9.1), по-разному зависят от покрытия.

Опыт использования модели решеточного газа для описания реальных данных о скоростях поверхностной диффузии в настоящее время практически отсутствует. Обусловлено это двумя причинами. С одной стороны, экспериментальные данные о зависимостях коэффициентов диффузии от покрытия пока немногочисленны. С другой стороны, для описания имеющихся данных необходим учет латеральных взаимодействий сложного типа. В случае, например, диффузии кислорода на грани W (110) этот факт следует уже из вида фазовой диаграммы системы (см. рис. 4). Модельные расчеты диффузии кислорода на поверхности W (110) выполнены в ¹⁵⁶.

Формула (9.1) описывает диффузию, происходящую в результате индивидуальных перескоков отдельных молекул в соседние свободные ячейки. Возможность прыжков молекул парами обсуждалось в ¹⁵⁸. Наряду с этим рассматривался ¹⁵⁴ так называемый «цепной» механизм диффузии. Идея о «цепном» механизме диффузии восходит к ¹⁶⁰. Суть этого механизма сводится к тому, что допускаются прыжки в занятые ячейки, причем считается, что в результате такого прыжка происходит «выталкивание» молекулы, уже находящейся в занятой ячейке, в соседнюю ячейку и т. д. Согласно нашему мнению, «цепной» механизм диффузии обоснован недостаточно. Этот механизм может быть существен, если энергия активации процесса «выталкивания» меньше, чем энергия активации перескока в соседнюю пустую ячейку. Между тем трудно представить, что такое соотношение между энергиями активации может реализоваться в действительности.

Влияние фазового перехода «порядок — беспорядок» на поверхностную диффузию исследовано в ¹⁵³. Показано, что в случае, когда на квадратной решетке образуется структура (2×1) , коэффициент диффузии становится сильно анизотропным. С физической точки зрения этот результат вполне естествен.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Собранная в данном обзоре информация свидетельствует о том, что за последнее десятилетие двумерная модель решеточного газа начала очень широко использоваться для описания различных явлений на поверхностях монокристаллов. Интерес к этой модели сохранится и в ближайшем будущем. Действительно, физика поверхности в настоящее время переживает период расцвета, огромный массив экспериментальных данных здесь еще требует теоретической интерпретации. С методической точки зрения дальнейшее развитие двумерной модели решеточного газа будет связано, по-видимому, с более широким использованием метода Монте-Карло не только для расчета фазовых диаграмм адсорбционного слоя, но и для описания кинетики различных процессов на поверхности.

Заканчивая данный обзор, следует, по-видимому, подчеркнуть, что наше изложение построено главным образом с позиции анализа применений модели решеточного газа для описания явлений на поверхности. В рамках модели решеточного газа поверхность предполагается однородной. Поэтому неоднородность поверхности мы подробно не обсуждали. Между тем влияние неоднородности поверхности на поверхностные явления часто существенно даже в случае адсорбции на поверхностях монокристаллов. Существует большое количество экспериментальных данных об адсорбции на неоднородных поверхностях. Наблюдается также увеличение интереса к теории явлений на неоднородных поверхностях. Анализ подобных вопросов, однако, выходит за рамки данного обзора.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. Л. Покровскому за полезные обсуждения материала, собранного в обзоре, и ряд ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roelofs L. D.//Chemistry and Physics of Solid Surface. IV.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982.— P. 219—(Springer Series on Chemical Physics. V. 20).
2. Einstein T. L.//Ibidem.— P. 251.
3. Roelofs L. D., Estrup P. J.//Surf. Sci. 1983. V. 125. P. 51.
4. Weinberg W. H.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 217.
5. Woodruff D. P., Wang G. C., Lu T. M.//The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis.— Amsterdam: Elsevier, 1983.— V. 2. P. 252.
6. Thomy A., Duval X., Regnier J.//Surf. Sci. Rept. 1981. V. 1. P. 1.
7. Bienfait M.//Dynamics of Gas-Solid Interactions.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982.—P. 94.
8. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел.— М.: Наука, 1985.
9. Castner D. G., Somorjai G. A.//Chem. Rev. 1979. V. 79. P. 233.
10. Ландау Л. Д. Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
11. Покровский В. Л., Талапов А. Л.//ЖЭТФ. 1980.—Т. 78.—С. 269.
12. Pokrovsky V. L., Talapov A. L.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 65.
13. Corpersmith S. N., Fisher D. S., Halperin B. I., Lee P. A., Brinkman W. F.//Ibidem. 1981.—V. 46. P. 549; Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 25. P. 349.
14. Villa J., Bak P.//J. de Phys. 1981. T. 42. P. 657.
15. Chui S. T.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 5928.
16. Kardar M., Berker A. N.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1552.
17. Domany E., Schick M., Walker J. S.//Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 18. P. 2209; 1979. V. 20. P. 3828.
18. Rootman C.//Ibidem. 1981. V. 24. P. 1482.
19. Schick M.//Progr. Surf. Sci. 1981. V. 11. P. 245.
20. Эйнштейн Т., Герц Дж., Шриффер Дж.//Теория хемосорбции.— М.: Мир., 1983.—С. 256.
21. Урбах М. И., Бродский А. М.//ЖФХ. 1985. Т. 49. С. 1152.
22. Muscat J. P., News D. M.//Surf. Sci. 1981. V. 105. P. 570; V. 110. P. 85.
23. Ruckenstein E., Halvachev T.//Ibidem. 1982. V. 122. P. 422.
24. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике.— М.: Мир, 1985.
25. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
26. Binder K., Landau D. P.//Surf. Sci. 1976. V. 61. P. 577.
27. Слаго F., Кумар V.//Ibidem. 1982. V. 119. P. L371.
28. Binder K., Kinzel W., Landau D. P.//Ibidem. V. 117. P. 232.
29. Behm P. J., Christmann K., Ertl G.//Ibidem. 1980. V. 99. P. 320.
30. Binder K., Landau D. P.//Ibidem. 1981. V. 108. P. 503.
31. Lu T. M., Wang G. C., Lagally M. G.//Ibidem. 1980. V. 92. P. 133.
32. Williams E. D., Cunningham S. L., Weinberg W. H.— J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 4688.
33. Imbiche R., Behm R. J., Christmann K., Ertl G.//Surf. Sci. 1982. V. 117. P. 257.
34. Kinzel W., Selke W., Binder K.//Ibidem. V. 121. P. 13.
35. Selke W., Binder K., Kinzel W.//Ibidem. 1983. V. 125. P. 74.
36. Landau D. P.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 27. P. 5604.
37. Roelofs L. D., Kortan A. R., Einstein T. L., Park R. L.//J. Vac. Sci. and Technol. 1981. V. 18. P. 492.
38. Domany E., Schick M., Walker J. S.//Sol. State Commun. 1979. V. 30. P. 331.
39. Nagai K.//Surf. Sci. 1984. V. 136. P. 614.
40. Nagai K., Ohno Y., Nakamura T.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 30. P. 1461.
41. Roelofs L. D., Kortan A. R., Einstein T. L.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 1465.
42. Люксютов И. Ф., Федорус А. Г.//ЖЭТФ. 1981. Т. 80. С. 2511.
43. Fedorus A. G., Gonchar V. V.//Surf. Sci. 1984. V. 140. P. 499.
44. Wang G. C., Lu T. M.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 5918.
45. Christmann K., Behm R. J., Ertl G.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 4168.
46. Kortan A. R., Park R. L.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 6340.
47. Taylor D. E., Park R. L.//Surf. Sci. 1983. V. 125. P. L73.
48. Estrup P. J.//J. Vac. Sci. and Technol. 1979. V. 16. P. 635.
49. Williams E. D., Weinberg W. H., Sobrero A. C.//J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 1150.

50. Ertl G., Rau P.//Surf. Sci. 1969. V. 15. P. 443.
51. Ertl G., Küppers J.//Ibidem. 1970. V. 21. P. 61.
52. Rujan P., Selke W., Uimin G.//Zs. Phys. Kl. B. 1983. Bd 53. S. 224.
53. Barker R. A., Estrup P. J.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 1442.
54. Lau K. H., Ying S. C.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 1222.
55. Ying S. C., Roelofs L. D.//Surf. Sci. 1983. V. 125. P. 248.
56. Roelofs L. D., Ying S. C.//Ibidem. 1984. V. 147. P. 203.
57. Inaoka T., Yoshimori A.//Ibidem. 1982. V. 115. P. 301.
58. Wang G. C., Lu T. M.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 28. P. 6795.
59. Медведев В. К., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.//ФТТ. 1970. Т. 12. С. 375.
60. Küppers J., Michel H.//Appl. Surf. Sci. 1979. V. 3. P. 179.
61. Grunze M., Kleban P. H., Unertl W. M., Rys F. S.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 582.
62. Kolaczkiwicz J., Bauer E.//Ibidem. 1984. V. 53. P. 485.
63. Jackman T. E., Norton P. R., Jackson D. P., Davies J. A.//J. Vac. Sci. and Technol. 1982. V. 20. P. 607.
64. Doering D. L., Semancik S.//Surf. Sci. 1983. V. 129. P. 177.
65. Behm R. J., Thiel P. A., Norton P. R., Ertl G.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 7437.
66. Norton P. R., Davies J. A., Creber D. K., Sitter C. W., Jackman T. E.//Surf. Sci. 1981. V. 108. P. 205.
67. Зhdанов В. П.//Ibidem. 1985. V. 164. P. L807.
68. Жданов В. П.//Кинет. и катализ. 1986. Т. 27. С. 597.
69. Собянин В. А., Боресков Г. К., Чолач А. Р.//ДАН СССР. 1984. Т. 279. С. 1410.
70. Cox M. P., Ertl G., Imbichl R., Rüstig J.//Surf. Sci. 1983. V. 134. P. L517.
71. Norton P. R., Binder P. E., Griffiths K., Jackman T. E. et al.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3859.
72. Rikvold P. A.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 32. P. 4756.
73. Sadiq A., Binder K.//J. Stat. Phys. 1984. V. 35. P. 517.
74. Gawlinski E. T., Grant M., Gunton J. D., Kaski K.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 281.
75. Лифшиц И. М.//ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 1354.
76. Inglesfield J. E.//Vacuum. 1981. V. 31. P. 663.
77. Terakura I., Terakura K., Hamada N.//Surf. Sci. 1981. V. 103. P. 103.
78. Tully J. C.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 319.
79. Зhdанов В. П., Замараев К. И.//Catal. Rev. 1982. V. 24. P. 373. Кнор. Z.//Physics of Solid Surfaces.— Amsterdam: Elsevier, 1985.— P. 71. Cardillo M. J.//Langmuir. 1985. V. 1. P. 4.
80. Жданов В. П., Замараев К. И.//ЖФХ. 1985. Т. 59. С. 1112.
81. Roberts J. K.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1937. V. 161. P. 141.
82. Тоуа Т.//J. Vac. Sci. and Technol. 1972. V. 9. P. 11.
83. Goumour C. G., King D. A.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. Ser. 1. 1973. V. 69. P. 749.
84. King D. A.//Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. Trans. 1978. V. 7. P. 167.
85. Cassuto A., King D. A.//Surf. Sci. 1981. V. 102. P. 388.
86. Adams D. L.//Ibidem. 1974. V. 42. P. 12.
87. King D. A., Wells M. G.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1974. V. 339. P. 245.
88. Johansson P. K.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 65. P. 366.
89. Leuthäusser U.//Zs. Phys. Kl. B. 1980. Bd 37. S. 65.
90. Bridge M. E., Lambert R. M.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1980. V. 370. P. 545.
91. Bridge M. E., Lambert R. M.//Surf. Sci. 1980. V. 94. P. 469.
92. Зhdанов В. П.//Ibidem. 1981. V. 102. P. L35.
93. Зhdанов В. П.//Ibidem. V. 111. P. 63.
94. Зhdанов В. П.//Ibidem. P. L662.
95. Зhdанов В. П.//Ibidem. 1983. V. 133. P. 469.
96. Зhdанов В. П.//Ibidem. 1986. V. 171. P. L461.
97. Зhdанов В. П.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. Ser. 2. 1986. V. 82. P. 149.
98. Жданов В. П.//Поверхность. 1985. № 3. С. 20.
99. Товбин Ю. К., Федянин В. К.//Кинет. и катализ. 1978. Т. 19. С. 989, 1202; 1979. Т. 20. С. 1226; ФТТ. 1980. Т. 22. С. 1599.
100. Sundaresan S., Kaza K. R.//Surf. Sci. 1985. V. 160. P. 103; Chem. Ing. Commun. 1985. V. 32. P. 323; V. 35. P. 1.
101. Агеев В. Н.//Поверхность. 1984. № 3. С. 5.
102. Kisliuk P.//J. Phys. Chem. Sol. 1957. V. 3. P. 95; 1958. V. 5. P. 78.
103. Kohrt C., Gomer R.//J. Chem. Phys. 1970. V. 52, P. 3283; Surf. Sci. 1973. V. 40. P. 71.
104. Gomer R.//Sol. State Phys. 1975. V. 30. P. 93.

105. King D. A.//Surf. Sci. 1973. V. 40. P. 71.
106. Gort R., Schmidt L. D.//Ibidem. 1978. V. 76. P. 559.
107. Schönhammer K.//Ibidem. 1979. V. 83. P. L633.
108. Christmann K., Schober O., Ertl G.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4719.
109. Phnür H., Feulner P., Engelgardt H. A., Menzel D.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. P. 481.
110. Phnür H., Feulner P., Menzel D.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 4613 Surf. Sci. 1983. V. 126. P. 374.
111. Taylor J. L., Weinberg W. H.//Ibidem. 1978. V. 78. P. 259.
112. Taylor J. L., Ibbotson D. E., Weinberg W. H.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4298.
113. Ibach H., Erley W., Wagner H.//Surf. Sci. 1980. V. 92. P. 29.
114. Campbell C. T., Ertl G., Segner J.//Ibidem. 1982. V. 115. P. 309.
115. Лопинов М. В., Митцев М. А., Мухучев А. М.//ФТТ. 1980. Т. 22. С. 3299.
116. Sommer E., Kreuzer H. J.//Surf. Sci. 1982. V. 119. P. L331.
117. Redhead R. A.//Vacuum. 1962. V. 12. P. 203.
118. Schmidt L. D.//Catal. Rev. 1974. V. 9. P. 115.
119. Tokoro Y., Uchijima T., Yoneda Y.//J. Catal. 1979. V. 56. P. 110.
120. Soler J. M., Garsia N.//Surf. Sci. 1983. V. 124. P. 563.
121. Forzatti P., Borghesi M., Pasquon I., Tronconi E.//Ibidem. 1984. V. 137. P. 595.
122. Жданов В. П., Мордвинцев Ю. Н.//Поверхность. 1986. № 9. С. 45.
123. Жданов В. П.//Поверхность. 1984. № 10. С. 23.
124. Alnot M., Cassuto A.//Surf. Sci. 1981. V. 112. P. 325.
125. Jones R. G., Perry D. L.//Ibidem. 1979. V. 82. P. 540.
126. Zhdanov V. P.//Ibidem. 1982. V. 123. P. 106.
127. Zhdanov V. P.//Ibidem. 1984. V. 137. P. 515.
128. Zhdanov V. P.//Ibidem. 1986. V. 169. P. 1.
129. Bowker M.//Ibidem. 1980. V. 100. P. L472.
130. Alnot M., Fusy J., Cassuto A.//Ibidem. 1978. V. 72. P. 467.
131. Hellsing B., Malo A.//Ibidem. 1984. V. 144. P. 336.
132. Ducros R., Alnot M., Ehrhardt J. J., Housley M. et al.//Ibidem. 1980. V. 94. P. 154.
133. Benziger J. B.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. Ser. 1. 1980. V. 76. P. 49.
134. Benziger J. B., Schoots G. R.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4439.
135. Суровцев С. Ю., Товбин Ю. К.//Поверхность. 1985. № 5. С. 22.
136. Zhdanov V. P.//Surf. Sci. 1984. V. 148. P. L691.
137. Жданов В. П.//Поверхность. 1986. № 1. С. 14.
138. Каминский В. А., Окунев Б. Н., Овчинников А. А.//ДАН СССР. 1980. Т. 251. С. 636.
139. Prager S., Frisch H. L.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2941.
140. Sukier R. I.//Ibidem. 1983. V. 79. P. 2430.
141. Ehrlich G., Stolt K.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 131. P. 603.
142. Gomer R.//Vacuum. 1983. V. 33. P. 537.
143. Butz R., Wagner H.//Surf. Sci. 1977. V. 63. P. 448.
144. DiFoggio R., Gomer R.//Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 25. P. 3490.
145. Wang S. C., Gomer R.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 4193.
146. Bowker M., King D. A.//Surf. Sci. 1978. V. 71. P. 583.
147. Bowker M., King D. A.//Ibidem. V. 72. P. 208.
148. Asada H., Masuda M.//Ibidem. 1980. V. 99. P. L429.
149. Reed D. A., Ehrlich G.//Ibidem. 1981. V. 102. P. 588; V. 105. P. 603.
150. Murch G. E.//Phil. Mag. Ser. A. 1981. V. 43. P. 871.
151. Zwerger W.//Zs. Phys. Kl. B. 1981. Bd 42. S. 333.
152. Mазенко Г., Банавар J. R., Gomer R.//Surf. Sci. 1981. V. 107. P. 459.
153. Sadiq A., Binder K.//Ibidem. 1983. V. 128. P. 350.
154. Bowman D. R.//Ibidem. V. 130. P. 348.
155. Oguz E.//Ibidem. V. 134. P. 777.
156. Tringides M., Gomer R.//Ibidem. 1984. V. 145. P. 121; 1985. V. 155. P. 254.
157. Zhdanov V. P.//Ibidem. V. 149. P. L13.
158. Тарасенко А. А., Чумак А. А.//Поверхность. 1983. № 2. С. 35.
159. Тарасенко А. А.//Поверхность. 1985. № 5. С. 29.
160. Yokota I.//J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 420.
161. Smith A. H., Barker R. A., Estrup P. J.//Surf. Sci. 1934. V. 136. P. 327.
162. Inaoka Y., Yoshimoria A.//Ibidem. 1985. V. 149. P. 241.
163. Zhdanov V. P.//Ibidem. 1986. V. 165. P. L31.