

УДК 539.188+541.124/128+541.183.2

КРИТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ПРИЛИПАНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТ ПРИЛИПАНИЯ В МНОГОФОНОННОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ

К. В. Шайтан

Получены простые формулы для коэффициента прилипания и для критической энергии прилипания. Расчеты по этим формулам находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом и согласуются с результатами численных расчетов динамики адсорбции по классической механике.

В [1] нами была получена формула для вероятности адсорбции атома с энергией E , налетающего на поверхность простой кристаллической решетки под углом θ к нормали.

Важной величиной для сравнения полученного результата с результатами численных расчетов динамики адсорбции, проведенных на основе классической механики, является средняя критическая энергия прилипания $\bar{E}_c$, которая является аналогом критической энергии прилипания в классической механике [2, 3] (т. е. такой максимальной кинетической энергии налетающего атома, выше которой адсорбция не происходит). Очевидно, что критическая энергия прилипания для n -фоонного процесса есть $n\epsilon_D$ (где $\epsilon_D = \hbar\omega_D$, ω_D — максимальная частота фоона). Следовательно, для средней критической энергии прилипания можно написать оценку (угол θ здесь полагаем равным 0, так как ниже будет проводиться сравнение этой формулы с расчетами одномерных моделей [2, 3])

$$\bar{E}_c \sim \frac{\epsilon_D \sum_{n=0}^{\infty} P(n\epsilon_D) (1+n)}{\frac{1}{1+3A} + \sum_{n=0}^{\infty} P(n\epsilon_D)} = \frac{3\epsilon_D A (1+A)^2}{1+3A(1+A)} \quad (1)$$

($1/(1+3A)$ — вероятность отражения при нулевой энергии). Величина A задается формулой (30) ([1]). В важном для дальнейшего анализа случае $A \gg 1$ формула (1) принимает вид

$$\bar{E}_c \sim \epsilon_D A = 40D \left(\frac{\omega_D}{\omega_0} \right)^2 \frac{m}{M} \exp(-2\omega_D/\omega_0). \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что значение $\bar{E}_c$ максимально при заданных значениях D и m/M , если выполнено условие «резонанса»: $\omega_0 = \omega_D$. Величина $\bar{E}_c$ при этом составляет $\sim 4mD/M$. Интересно отметить, что при рассматриваемых энергиях ($E \ll D$) [1] и при $m \ll M$ это значение практически совпадает с величиной передачи энергии при парном упругом соударении.

Формула (2) допускает непосредственное сравнение с численным расчетом [3], где получена критическая энергия прилипания в единицах энергии адсорбционного взаимодействия D при $m/M = 0,1$ и $m/M = 0,5$. Взаимодействие налетающего атома с концом цепочки в расчете [3] аппроксими-

ровалось потенциалом Леннард — Джонса с параметрами энергии D и длины σ_1 . Постоянная решетки (цепочки) a приравнивалась к σ_1 . Расчет производили при значении параметра $\alpha_1 = 10^{-2}$

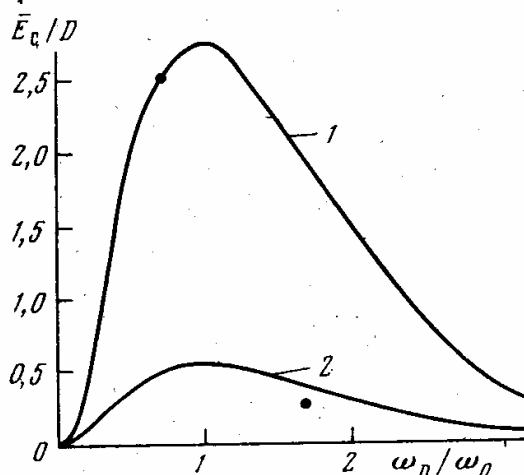
$$\alpha_1 = D/\kappa_L \sigma_1^2 \sim 10^{-2}, \quad (3)$$

где κ_L — силовая постоянная для решеточных осцилляторов. Легко показать*, что выражение для параметра α_1 при $a = \sigma_1$ принимает вид

$$\alpha_1 \sim 0,035 \frac{m}{M} \frac{\omega_0^2}{\omega_D^2}. \quad (3')$$

С помощью соотношения (3') можно провести сравнение значений $\bar{E}_c/D$, задаваемых формулой (2), со значениями критической энергии, расчи-

Рис. 1. Зависимость средней критической энергии прилипания от отношения частот ω_D/ω_0 . Значения m/M : 1 — 0,5; 2 — 0,1; точки — результаты численного расчета по классической механике [3]



танными в [3] (рис. 1). Из рис. 1 видно хорошее согласие формулы (2) с численным расчетом [3].

В работе [2] в качестве потенциала взаимодействия налетающего атома с концевым атомом цепочки использовался потенциал обрезанного гармонического осциллятора. Причем отключающее расстояние для адсорбционного осциллятора принималось равным отключающему расстоянию для потенциала обрезанного гармонического осциллятора, которым моделировалось взаимодействие атомов решетки (цепочки). Авторы [2] при помощи классической механики численно рассчитали зависимость критической энергии прилипания Q_L в единицах теплоты сублимации цепочки от отношения силовых постоянных адсорбционного и внутриврешеточного осцилляторов β (рис. 2, а).

Чтобы сравнить формулу (2) с этими данными предположим, что взаимодействие атомов решетки описывается потенциалом Морзе с параметрами Q_L и k_L (где Q_L — теплота сублимации, а k_L — постоянная, имеющая размерность обратной длины). Выражая ω_D через Q_L , k_L и M , перепишем выражение для A в виде

$$A = 40 \frac{Q_L}{\varepsilon_D} \left(\frac{m}{M} \right)^2 \left(\frac{k}{k_L} \right)^2 \exp \left[-2 \frac{k}{k_L} \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} / \beta_0^{1/2} \right], \quad (4)$$

где

$$\beta_0 = D/Q_L. \quad (5)$$

Можно показать, что условие равенства отключающих расстояний, использованное в [2], в данном случае эквивалентно условию $k = k_L$. С другой стороны, при $k = k_L$ отношение силовых постоянных равно β_0 . То же справедливо и при равенстве отключающих расстояний в модели [2]. (Однако это обстоятельство не использовалось авторами [2], что не позволило им провести более детального сравнения расчета с экспериментом.)

* Взаимодействие атомов цепочки нужно аппроксимировать потенциалом Леннард — Джонса и, разложив этот потенциал в ряд Тейлора около положения равновесия, определить постоянную κ_L .

На рис. 2, б приведены зависимости $\bar{E}_c/Q_L$ от β_0 при разных значениях m/M , рассчитанные по формуле

$$\bar{E}_c/Q_L = 40 \left(\frac{m}{M} \right)^2 \exp \left(-2 \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} / \beta_0^{1/2} \right). \quad (6)$$

Из сравнения рис. 2, а и б видно качественное согласие формулы (6) с расчетом [2].

Несколько заниженное значение $\bar{E}_c$ на рис. 2, б объясняется, по-видимому, тем, что мы использовали потенциал со значительно более жестким

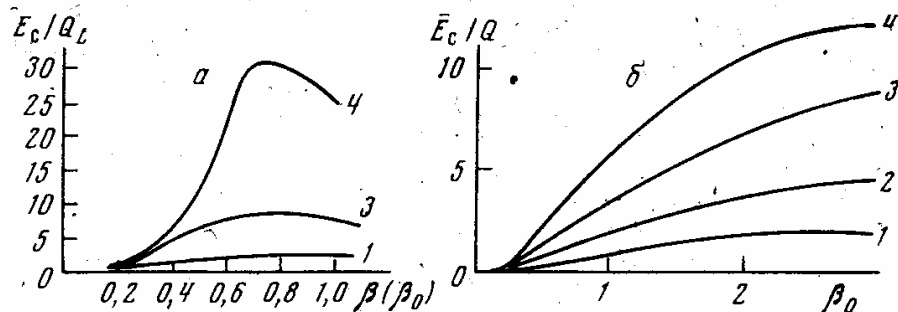


Рис. 2. Средняя критическая энергия прилипания как функция отношения силовых постоянных $\beta(\beta_0)$: а — расчет авторов [2], б — расчет по формуле (6). Значения m/M : 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,75; 4 — 1

отталкиванием, чем отталкивание в потенциале обрезанного гармонического осциллятора, использованного в [2]. Нежесткость отталкивания приводит к более глубокому проникновению налетающего атома в решетку и, вследствие этого, к более сильному возмущению последней. Здесь уместно также отметить тот факт, что наш расчет лучше согласуется с расчетом [3], где использовался потенциал с жестким отталкиванием.

Максимум на рис. 2, а при $\beta \sim 1$ не имеет физического смысла, так как, во-первых, находится при таких больших энергиях ($E_c \sim 300$ эв, так как $Q_L \sim 10$ эв), когда начинают сказываться процессы, связанные с разрушением решетки и гармоническое приближение при этом совершенно неприемлемо. И, во-вторых, в этой области критическая энергия намного превышает теплоту адсорбции и нет никаких оснований для столь чувствительного поведения E_c при небольших изменениях D .

Экспериментальные данные по коэффициентам прилипания атомов к поверхностям простых кристаллических тел, измеренные при хорошо определенных условиях относительно редки и были собраны в [4]. Имеется также небольшое количество данных по коэффициентам прилипания в случае адсорбции газов на стекле [5], на замороженных многоатомных газах [6], и в случае хемосорбции сложных молекул [7]. Изложенная выше теория может быть непосредственно применена к адсорбции атомов или к физической адсорбции молекул на кристаллах, состоящих из одного сорта атомов. Распространение теории на другие случаи требует учета более сложного фононного спектра и возможных процессов диссоциации молекул при хемосорбции. Результаты данной работы неприменимы также к адсорбции атомов на очень тонких пленках (~ 10 Å) [8], так как при этом возможно влияние отражения фононов от противоположной границы пленки на величину коэффициента прилипания [9].

Коэффициент прилипания определяется как отношение числа атомов, адсорбирующихся в единицу времени на единице поверхности к общему числу ударов о единицу поверхности в единицу времени

$$C = \int_0^\infty P(v_\mu) v_\mu f(v_\mu) dv_\mu / \int_0^\infty v_\mu f(v_\mu) dv_\mu, \quad (7)$$

где v_n — нормальная составляющая скорости атома, $f(v_n)$ — функция распределения атомов по скоростям, $P(v_n)$ — вероятность адсорбции атома за одно соударение с поверхностью. Подставляя в (7) значение $P(v_n)$, задаваемое формулой (33) [1] и полагая для налетающих атомов максвелловское распределение по скоростям, получим для C простую формулу

$$C = \frac{3A}{1+3A} \frac{1}{1 + \frac{T}{\theta_D} \ln \left(1 + \frac{1}{A} \right)}, \quad (8)$$

где T — температура газа, θ_D — характеристическая температура адсорбента. Величина A определяется по формулам (30) (см. [1]), (2) или (4). Приближенный учет влияния температуры адсорбента T на поверхность.

Система	D , ккал/моль	T , К	T_s , К	C (опыт)	C^* (расчет)
Cs/W	64	250	300	1	1
Ba/W	85	500	300	1	1
Mg/W	65	300	300	1	1
Ag/Ag	68	1200	320	1	1
Au/Mo	97	1500	300	0,99	1
Ag/Mo	35–44	1000	300	1	1
Zn/Zn	31	720	340	0,96	1
Cd/Cd	27	650	290	1	1
Be/W	86	1000	300	1	0,85
H/W	74	300	77	0,1 **	0,19
		1300	1300	0,3	0,22
Xe/W	9	300	80	0,4	0,63 ***

* Значения C , превышающие 0,99 округлялись до 1.

** Данные работы [11].

*** Авторы [2] получили значение $C=0,98$, что подтверждает сделанный выше вывод о том, что использованный ими потенциал приводит к переоценке критической энергии прилипания.

адсорбции достигается при умножении A на множитель $[1+1/e^{\theta_D/T}-1]$, учитывающий влияние чисел заполнения фононов на вероятности переходов. (При $T_s \gg \theta_D$ необходимо также учитывать процессы, связанные с увеличением энергии налетающих атомов за счет поглощения фононов.)

Принимая во внимание невысокую точность измерений [4] и оценочный характер выведенных формул величину A при сравнении формулы (8) с экспериментом можно вычислять по формуле (4) в предположении $k=k_L$. Это условие, по-видимому, не является слишком сильным упрощением, так как сравнение постоянных размерности обратной длины в потенциале Морзе для самых различных молекул показывает, что эти величины не сильно отличаются друг от друга [10], а небольшие отклонения k от k_L частично компенсируются в формуле (4). Кроме того, небольшие ошибки при вычислении A сглаживаются в формуле (8). Введение этого приближения оправдано также и тем, что становится возможным провести сравнение для значительно большего числа систем. Сравнение измеренных [4] и вычисленных по формуле (8) коэффициентов прилипания, приведены в таблице.

Таким образом, учет многофононных процессов, обусловленных конечной длительностью взаимодействия налетающего атома с решеткой является весьма важным для правильного понимания и описания элементарного акта адсорбции. Кроме того, рассмотренная приближенная теория акта адсорбции приводит к простой формуле для коэффициента прилипа-

ния, согласующейся с экспериментом, а также находится в согласии с результатами численных расчетов динамики адсорбции по классической механике.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.XII.1974

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Шайтан, Ж. физ. химии, 51, 156, 1977.
2. В. McCarrol, G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 38, 523, 1963.
3. В. Б. Леонас, Прикл. мат. и теорет. физика, 6, 124, 1963.
4. G. Ehrlich, British J. Appl. Phys., 15, 349, 1964 (пер. в сб.: Взаимодействие газов с поверхностями, «Мир», М., 1965).
5. P. A. Redhead, J. P. Hobson, E. V. Kornelsen, Advan. in Electronics and Electron Physics, 17, p. 323, New York, Acad. Press, 1962.
6. D. Hollenbach, E. E. Salpeter, J. Chem. Phys., 53, 79, 1970.
7. Н. В. Черепинин, Сорбционные явления в вакуумной технике, «Сов. радио», М., 1973.
8. К. Л. Чопра, Электрические явления в тонких пленках, «Мир», М., 1972.
9. В. McCarrol, J. Chem. Phys., 39, 1317, 1963.
10. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, Изд-во иностр. лит., М., 1949.
11. T. W. Hickmott, J. Chem. Phys., 32, 810, 1960.