

Моделирование адсорбции простых газов на поверхности переходных металлов (Обзор)

Н.В. Петрова, И.Н. Яковкин, Ю.Г. Птушинский

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

Статья поступила в редакцию 12 июля 2004 г., после переработки 28 сентября 2004 г.

Представлены результаты по моделированию адсорбции газов на поверхности переходных металлов. Основное внимание уделяется адсорбции водорода на поверхности (110) W и Mo, структурам и кинетике адсорбции кислорода и CO на поверхности Pt(111) и каталитической реакции окисления CO. Выбор этих систем обусловлен не только практической важностью и фундаментальным интересом, но и тем, что для них, с помощью метода Монте-Карло, удалось достигнуть существенного прогресса в понимании процессов адсорбции и формирования структур пленок. Одним из главных условий при моделировании формирования структур адсорбированных пленок является адекватный учет латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами, которое включает в себя как прямое взаимодействие (электростатическое и обменное), так и не прямое (через электроны подложки). Так, именно правильное описание латерального взаимодействия при моделировании позволило объяснить механизм формирования структур пленок CO на платине. В то же время сложность взаимодействия между адсорбированными атомами является причиной отсутствия, на сегодняшний день, непротиворечивой модели формирования структуры кислорода на поверхности платины. Можно надеяться, что в скором времени эта задача будет решена, что откроет перспективы и для усовершенствования модели каталитической реакции окисления CO.

Представлено результати по моделюванню адсорбції газів на поверхні перехідних металів. Головну увагу приділено адсорбції водню на поверхні (110) W та Mo, структурам та кінетиці адсорбції кисню та CO на поверхні Pt(111) та каталітичній реакції окислення CO. Вибір цих систем обумовлено не тільки практичною важливістю та фундаментальним інтересом, але й тим, що для них, за допомогою методу Монте-Карло, вдалося досягти суттєвого прогресу в розумінні процесів адсорбції та формуванні структур плівок. Однією з головних умов при моделюванні формування структур адсорбованих плівок є адекватне врахування опису латеральної взаємодії між адсорбованими молекулами, яке включає як пряму взаємодію (електростатичну та обмінну), так і непряму (через електрони підкладинки). Так, саме правильне врахування опису латеральної взаємодії при моделюванні дозволило пояснити механізм формування структур плівок CO на платині. В той же час складність взаємодії між адсорбованими атомами є причиною відсутності, на сьогоднішній день, несуперечливої моделі формування структури кисню на поверхні платини. Можна сподіватись, що найближчим часом цю задачу буде вирішено, що відкриє перспективи й для удосконалення моделі каталітичної реакції окислення CO.

PACS: 82.20.Wt, 02.50.Ng, 02.70.Lq

Содержание

1. Введение	301
2. Роль предсостояний в низкотемпературной адсорбции водорода на поверхности переходных металлов	303
2.1. Аккомодация молекул и начальный коэффициент прилипания	303
2.2. Предсостояния и стиринг	303

2.3. Эффективный одномерный потенциал	304
2.4. Моделирование кинетики адсорбции водорода методом Монте-Карло	305
2.5. Моделирование десорбции водорода	307
3. Моделирование реакции окисления СО на поверхности Pt(111)	307
4. Формирование структур и кинетика адсорбции СО на поверхности Pt(111)	310
4.1. Интерпретация дифракционных картинок СО на Pt(111)	311
4.2. Моделирование упорядочения структур методом Монте-Карло	313
4.3. Кинетика адсорбции СО на поверхности Pt(111)	317
5. Формирование структур и кинетика адсорбции кислорода на Pt(111)	318
6. Заключение	319
Список литературы	320

1. Введение

Основы современных представлений о физике адсорбции были заложены еще в начале прошлого века Ирвингом Ленгмюром. Несмотря на огромный прогресс в понимании процесса адсорбции газов на различных поверхностях, многие его существенные детали и закономерности требуют выяснения. Интерес к адсорбции газов на поверхностях переходных металлов обусловлен не только практической важностью исследований (достаточно упомянуть необходимость дальнейшей разработки проблем гетерогенного катализа, например, проблемы обезвреживания выхлопных газов автомобилей и комплексной очистки атмосферы), но и возможностью разностороннего изучения таких адсорбционных систем с целью получения новых сведений о свойствах поверхности. Так, с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследуют структуру поверхности и адсорбированной пленки, фото- и рентгеновской электронной спектроскопии — электронную структуру. Инфракрасная спектроскопия позволяет получать сведения о типах адсорбционных мест, связях и их симметрии, а эксперименты по диффузии, термопрограммируемой десорбции, по рассеянию частиц и кинетике адсорбции — об энергии адсорбции и силе связи молекул и атомов с поверхностью.

Для прогресса в исследованиях адсорбции газов на поверхностях переходных металлов приходится использовать, наряду с традиционными методами, новые сложные методики. Так, для изучения молекулярной адсорбции водорода методом молекулярного пучка (с целью исследования кинетики адсорбции и получения информации о потенциале взаимодействия между подлетающей частицей и поверхностью твердого тела) необходимо охлаждение подложки до температуры жидкого гелия. Очевидно, что для целенаправленного изучения свойств адсорбционной системы необходимы также теоретические исследования. К сожалению, возможности

строгих теоретических расчетов параметров взаимодействия частиц с поверхностью металлов весьма ограничены вследствие необходимости учета большого числа различных факторов, таких как наличие предсостояний, явление аккомодации, характер адсорбционной связи (ионный, ковалентный), тип латерального взаимодействия и скорость поверхностной диффузии. Так как многие эксперименты по адсорбции газов проводятся в равновесных (или квазиравновесных) условиях, то это, в принципе, позволяет применить методы термодинамики для оценки кинетических характеристик, однако точность таких оценок оказывается недостаточной для прямого сравнения с экспериментальными данными.

С помощью современных методов расчета (в рамках теории функционала электронной плотности) можно с высокой надежностью оценить энергию связи атома или молекулы с поверхностью, определить наиболее выгодные адсорбционные центры и оценить величину энергии взаимодействия между адсорбированными частицами (латерального взаимодействия). Однако значительные трудности возникают при попытках сравнить результаты таких модельных расчетов с экспериментальными данными по адсорбции. В значительной мере это обусловлено тем, что в экспериментах обычно измеряются интегральные характеристики (коэффициенты прилипания и диффузии, теплота адсорбции и т.п.), в то время как расчеты дают численные значения параметров взаимодействия между частицей и поверхностью, и поэтому не всегда могут быть прямо использованы для интерпретации результатов исследования кинетики адсорбции.

Сложность вычислений взаимодействия с поверхностью для подлетающей молекулы газа можно проиллюстрировать на примере так называемой «модели 6-мерного потенциала». С помощью метода молекулярной динамики вычисляются силы взаимодействия с поверхностью для различных ориентаций (и, иногда, скоростей) молекулы и строятся по-

верхности потенциальной энергии (PES) [1–7]. В качестве примера на рис. 1 приведены поверхности потенциальной энергии для водорода на W(100), рассчитанные в работе [8]. В рамках этой модели рост начального коэффициента прилипания с уменьшением энергии падающих молекул водорода объясняется уменьшением скорости вращения вследствие ориентирования, или стиринга (steering), подлетающей молекулы. В результате стиринга молекула ориентируется относительно поверхности таким образом, чтобы вероятность разрыва молекулярной связи стала максимальной. Так, если молекула, ориентированная вдоль поверхности, подлетает к положению (*on-top*) или мостиковому (*in-bridge*) на поверхности, то потенциального барьера для хемосорбции нет. Если же ось молекулы перпендикулярна поверхности, молекула не может хемосорбироваться в *on-top* место (потенциальный барьер в этом случае практически бесконечен), а барьер для хемосорбции в мостиковом положении составляет 0,3 эВ. Для диссоциативной хемосорбции молекулы в положение тройной симметрии потенциальный барьер существует при любой ориентации подлетающей молекулы.

Для описания вероятностных процессов в системах с большим количеством частиц целесообразно применить математическое моделирование методом статистических испытаний (Монте-Карло). Метод Монте-Карло широко используется в исследованиях взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела, роста кристаллов, адсорбции, диффузии и упорядочения адсорбированных атомов и молекул, а также химических реакций на поверхности. Фактически этот метод позволяет провести компьютерный эксперимент, в котором в качестве основы закладываются физические представления, полученные в результате экспериментальных и теоретических исследований данной адсорбционной системы. Это позволяет не только проверить правильность существующих представлений о системе, но и предложить новые концепции в интерпретации экспериментальных данных, а в ряде случаев также предсказать поведение системы в тех или иных условиях.

В обзоре рассматриваются возможности метода Монте-Карло и перспективы его применения для моделирования адсорбции газов на поверхностях переходных металлов. Приводятся и анализируются результаты моделирования низкотемпературной

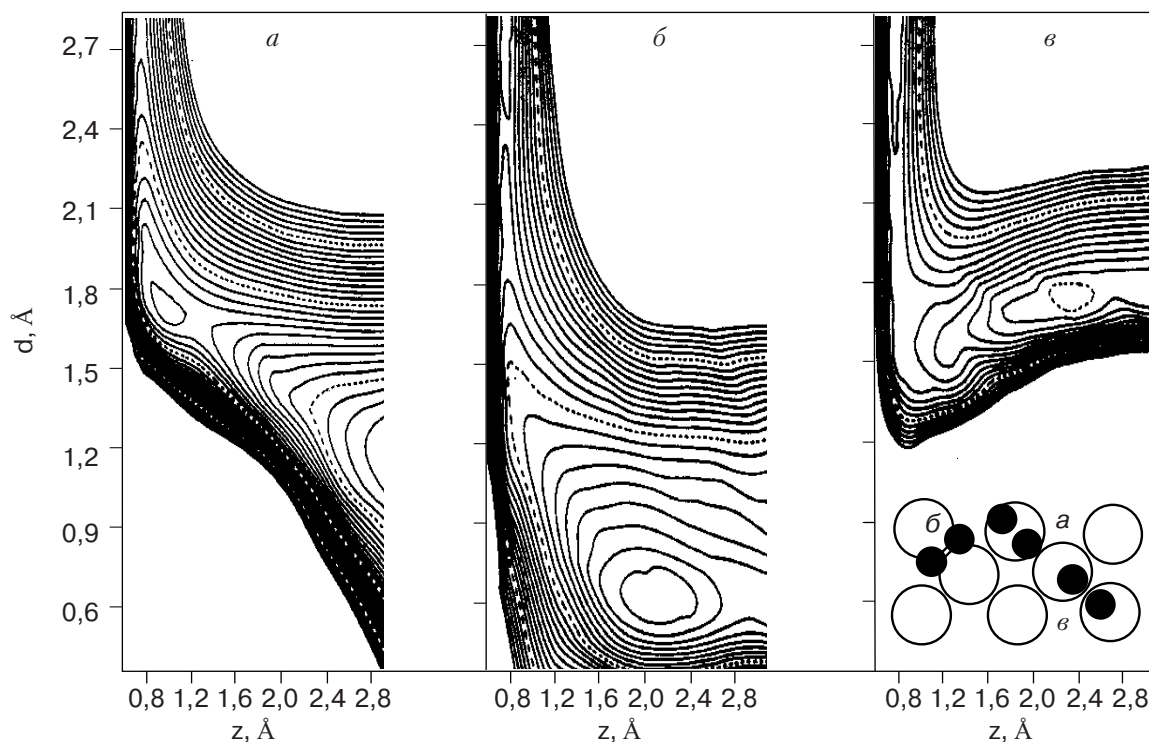


Рис. 1. Поверхности потенциальной энергии для молекулы водорода на W(100) [8]: для молекулы над *on-top* центром ось молекулы параллельна направлению между двумя мостиковыми положениями на подложке — безбарьерная диссоциация (*а*); для молекулы над мостиковым адсорбционным центром, с осью молекулы параллельной направлению между двумя положениями тройной симметрии — безбарьерная диссоциация (*б*); для молекулы над мостиковым положением, с осью молекулы параллельной направлению на поверхности между двумя положениями *on-top* (*в*). Барьер для диссоциации составляет 0,3 эВ.

адсорбции водорода (с учетом предсостояний и явления улучшения аккомодации), адсорбции и формирования структур адсорбированных пленок кислорода и СО на поверхности платины, а также каталитической реакции окисления СО.

2. Роль предсостояний в низкотемпературной адсорбции водорода на поверхностях переходных металлов

2.1. Аккомодация молекул и начальный коэффициент прилипания

Вероятность адсорбции молекулы на поверхности (начальный коэффициент прилипания) зависит от энергии частицы, направления падения и температуры подложки. При достаточно низкой температуре подложки вероятность физадсорбции определяется главным образом эффективностью передачи кинетической энергии молекулы атомам поверхности при соударении (аккомодацией молекулы), после чего молекула оказывается захваченной поверхностью, при этом ее энергия близка к значению минимума потенциала Ван дер Ваальса (см. рис. 2). Аккомодация молекулы объясняется потерями энергии на возбуждение одного или нескольких фононов в подложке, а в некоторых случаях — и образованием электрон-дырочных пар [9]. Для частиц с малыми энергиями вероятность второго процесса мала и ею обычно пренебрегают. Применяя классический подход, можно оценить вероятность рассеяния в случае одно- и двухфононного процессов [9–13]. Однако для типичных энергий молекул водорода в молекулярном пучке (25 мэВ) длины рассеяния соответствуют величине порядка периода решетки на поверхности переходного металла, что приводит к значительным дифракционным эффектам [9]. Таким образом, для реалистического описания рассеяния молекул водорода необходим квантово-механический подход, применение которого реально осуществимо только для однофононного процесса [9,13,14]. В работе [9] проведен анализ зависимости коэффициента прилипания от энергии падающей частицы $S(E)$ как с классической точки зрения, так и с учетом квантовых эффектов. Показано, что при малых энергиях падающих частиц ($E \rightarrow 0$) в классическом рассмотрении $S(E) \rightarrow 1$, а с учетом квантовых эффектов, в частности квантового отражения, зависимость имеет вид $S(E) \sim E^{1/2}$ для нейтральных атомов.

Очевидно, адсорбция водорода на поверхности металла может существенно изменить поверхностный вклад в фононный спектр системы, поэтому приведенные оценки имеют лишь качественный характер. Так, при адсорбции монослоя водорода на

поверхности W(110) и Mo(110) наблюдаются аномалии в спектре рассеяния атомов He по сравнению с рассеянием на чистой поверхности [15]. Смягчение фононной моды обусловлено электрон-фононным взаимодействием, усиленным благодаря индуцированным адсорбцией поверхностным состояниям. Такое объяснение подтверждается расчетами атомной и электронной структуры, колебательных спектров и спектров возбуждения электронно-дырочных пар в этих системах, проведенными в рамках теории функционала плотности [16,17]. К сожалению, необходимость учета большого числа факторов, влияющих на аккомодацию, делает невозможной оценку начального коэффициента прилипания с точностью, требуемой для сравнения с экспериментом.

2.2. Предсостояния и стиринг

На поверхности переходных металлов водород может адсорбироваться с диссоциацией молекул с последующей хемосорбцией отдельных атомов и при низких температурах в слабосвязанном молекулярном физадсорбционном состоянии [18–28]. Энергия активации для диссоциативной хемосорбции водорода на W(110) и Mo(110), как следует из роста коэффициента прилипания с уменьшением энергии падающих молекул, весьма незначительна, что позволяет наблюдать атомарную хемосорбцию даже при температуре 5 К. После заполнения атомарного слоя дальнейшая адсорбция водорода осуществляется в молекулярном виде. Наибольшая степень покрытия водорода θ при $T = 5$ К в динамическом равновесии с падающим водородным пучком составляет $\theta = 1,5$, что соответствует формированию полного молекулярного монослоя водорода поверх атомарного (степень покрытия определяется как количество молекул водорода, приходящееся на одно адсорбционное место на поверхности W(110) или Mo(110), так что $\theta = 0,5$ соответствует заполненному атомарному монослою).

Существенно отличие в хемосорбционном барьере для адсорбции водорода на поверхности благородных (Au, Cu) и переходных (Pd, Rh, Pt, W, Mo) металлов. Для благородных металлов характерным является высокий активационный барьер для диссоциации. Для случая же адсорбции водорода на поверхности Ni(111) и Pt(111) активационный барьер составляет 50–100 мэВ, а при адсорбции водорода на Rh(111) наблюдается безактивационная хемосорбция водорода. Величина барьера для диссоциации водорода определяется пересечением отталкивательной части физадсорбционного потенциала и притягивательной области хемосорбционного потенциала для атомарного водорода (см.

рис. 2). Различие потенциалов поверхностей переходных и благородных металлов, очевидно, обусловлено их разной электронной структурой (в особенности отличием поверхностных состояний) [20, 29–31].

По-видимому, механизм диссоциативной хемосорбции состоит в следующем. Электроны подложки, вытекающие в вакуум, могут заполнить антисвязывающие состояния молекулы и вызвать ее диссоциацию [32,33] с последующей хемосорбцией отдельных атомов. Очевидно, при этом важную роль играют внутренние (собственные) и внешние предсостояния [10,22–25,34–37]. Будучи захваченной в предсостояние молекула может двигаться вдоль поверхности и оказаться над выгодным адсорбционным местом, что приводит к ее диссоциации с хемосорбцией атомов в двух ближайших адсорбционных центрах. В то же время захваченная в предсостояние молекула может также десорбироваться, что отличает эту модель от моделей с прямой диссоциативной хемосорбцией [8,38–42].

Существование внутренних (собственных) предсостояний до сих пор является предметом дискуссий. В случае сильно активированной хемосорбции, характерной для адсорбции водорода на поверхности простых и благородных металлов [11,12,42,43], существование внешних предсостояний подтверждается наличием на поверхности как атомарного, так и молекулярного водорода даже при очень малых покрытиях. В этой ситуации молекулярное физадсорбционное состояние может служить предсостоянием для последующей диссоциативной хемосорбции. Если же диссоциативная адсорбция водорода наблюдается при малых энергиях падающих молекул, наличие внешних предсостояний может быть подтверждено только косвенно [19–21,23, 26–28,34–37,43].

В то же время стиринг-эффект позволяет объяснить некоторые экспериментальные данные о коэффициенте прилипания водорода без привлечения концепции предсостояний, на основании этого существование внутренних, или собственных, предсостояний было подвергнуто сомнению [44]. Однако, как следует из расчетов [8,38–41], молекулы водорода имеют высокую подвижность вдоль поверхности и, таким образом, перед тем как отразиться или диссоциировать, проводят значительное время вблизи поверхности [8,39–41]. Кроме того, безбарьерная (прямая) хемосорбция водорода на поверхности $W(100)$, как следует из расчетов [8], наблюдается только для определенных ориентаций молекулы относительно поверхности, в то время как для других ориентаций этот барьер весьма значителен (см. рис. 1). Такое состояние в одномерной модели по-

тенциала поверхности можно рассматривать как собственное предсостояние [18,29,45,46]. Таким образом, концепция предсостояний, как временного молекулярного состояния перед хемосорбцией, фактически не противоречит модели стиринг-эффекта, так как в обеих моделях предполагается, что молекула проводит значительное время вблизи поверхности перед тем, как диссоциировать или вернуться в газовую фазу.

2.3. Эффективный одномерный потенциал

Для качественного описания движения молекулы целесообразно использовать некоторую усредненную по поверхности модель одномерного потенциала. В часто используемых программных пакетах, основанных на методах квантовой химии, обычно применяются такие подходы: 1) классическая ньютоновская механика; 2) полуэмпирические потенциалы, использующие универсальные параметры для интегралов перекрытия; 3) расчеты *ab initio* (методом Хартри–Фока, в случае необходимости учитывая также конфигурационное взаимодействие) и 4) расчеты с использованием теории функционала плотности. Взаимодействие с модельной поверхностью может быть описано в терминах классической молекулярной механики или квантовой механики. Квантово-механические расчеты с использованием полуэмпирического приближения позволяют получить достаточно надежные оценки для параметров взаимодействия. В ньютоновской механике молекула водорода рассматривается как классическая частица в поле действия ван-дер-ваальсовского потенциала вблизи поверхности, в то время как полуэмпирический потенциал, учитывающий электронную структуру молекулы, позволяет также промоделировать и ее диссоциацию.

Потенциал взаимодействия молекулы водорода с поверхностью $Mo(110)$, рассчитанный в классическом приближении, показан на рис. 2 [47]. Приближаясь к поверхности, частица притягивается силами Ван дер Ваальса до расстояния, на котором уже начинает чувствоваться «хвост» вытекающих в вакуум электронов металла. Взаимодействие с этими электронами приводит к формированию отталкивательного потенциала и может привести к отражению частицы. Однако молекула может потерять кинетическую энергию (например, благодаря возбуждению фононов в подложке [9–13]) и в результате оказаться захваченной в потенциальную яму у поверхности, что соответствует состоянию физической адсорбции. Глубина физадсорбционной ямы для водорода на поверхности $Mo(110)$ составляет всего лишь около 15 мэВ [47,20], поэтому стабильный молекулярный слой физадсорбированного водорода

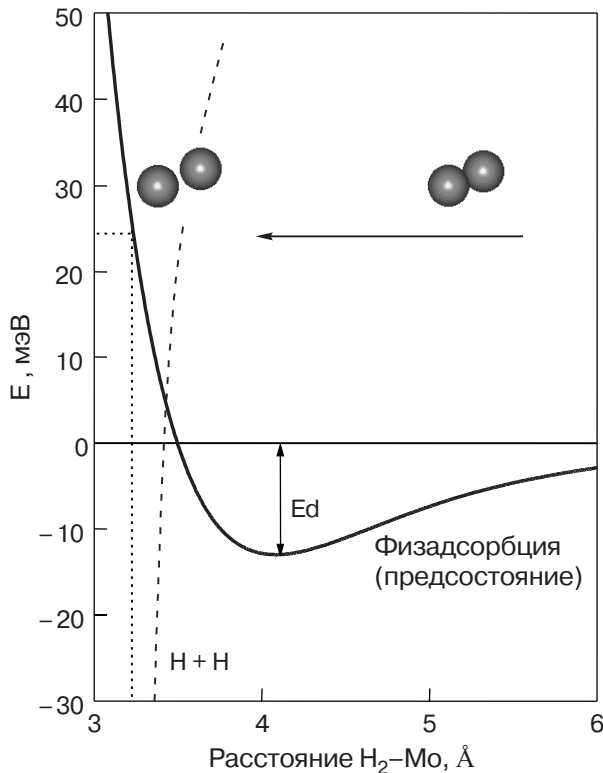


Рис. 2. Одномерный потенциал взаимодействия молекулы водорода с поверхностью Mo(110), рассчитанный в классическом приближении [47].

может быть получен только при низких температурах подложки.

2.4. Моделирование кинетики адсорбции водорода методом Монте-Карло

При адсорбции (как физадсорбции, так и хемосорбции) атомы и молекулы, как правило, занимают определенные места, или адсорбционные центры. Их положение определяется потенциалом взаимодействия частицы с поверхностью, поэтому логично предположить, что геометрия расположения адсорбционных центров определяется потенциальным рельефом поверхности. В самом деле, в атомарном адсорбированном слое предельная концентрация атомов водорода равна поверхностной концентрации атомов подложки, что можно представить себе как решетку адсорбционных центров, каждый из которых может быть занят одним атомом. Очевидно, что наличие атомарного слоя на поверхности может влиять на связь молекул второго слоя с поверхностью. Тем не менее молекулярную адсорбцию водорода также можно описать моделью решеточного газа, чему способствует наблюдаемое в эксперименте аналогичное насыщение второго (молекулярного) слоя при равенстве концентрации мо-

лекул водорода поверхностной концентрации атомов подложки. Эта особенность позволяет описать молекулярную и диссоциативную адсорбцию водорода с использованием метода Монте-Карло, который дает прозрачное описание процесса и позволяет выяснить роль различных факторов, влияющих на эффективный коэффициент прилипания.

Как обнаружено в экспериментах с использованием метода молекулярного пучка при низких температурах (5 К), кинетика адсорбции водорода демонстрирует сильную зависимость коэффициента прилипания S и динамически равновесного предельного покрытия от потока молекул [28]. Так, при больших потоках в области покрытий, соответствующих молекулярно адсорбированному водороду, наблюдается значительный максимум S , в то время как при малых потоках этот максимум если и есть, то весьма незначительный. Кроме того, предельное равновесное покрытие при больших потоках составляет 1, а при малых 0,2.

Зависимость коэффициента прилипания от степени покрытия определяется соотношением

$$S(\theta) = 1 - k(\theta) - \theta n_0 W(\theta) / F, \quad (1)$$

где θ — степень покрытия, определяемая как $\theta = n/n_0$ (n_0 — концентрация адсорбционных мест, $1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в случае поверхности W(110) или Mo(110)), $k(\theta)$ — коэффициент отражения молекулы от поверхности, $W(\theta) = v \exp(-E_{\text{eff}}/k_b T)$ — вероятность десорбции, $E_{\text{eff}} = E_d + U$ (E_d — энергия активации десорбции, U — энергия латерального взаимодействия соседних атомов), v — частотный фактор, F — поток частиц. Влияние потока на ход зависимостей $S(\theta)$ объясняется улучшением аккомодации для частиц, соударяющихся при адсорбции с ранее адсорбированными молекулами [48–51]. Действительно, при соударении молекулы с тяжелым атомом подложки, из-за несоответствия масс соударяющихся частиц, молекуле труднее потерять достаточно энергии для того, чтобы быть захваченной в физадсорбционную яму, а при соударении с уже адсорбированной молекулой, благодаря равенству масс, обмен энергией будет гораздо более эффективным, и поэтому вероятность адсорбции будет большей. Промоделировать такую ситуацию можно следующим образом. Если молекула соударяется с атомом подложки, то вероятность адсорбции определяется начальным коэффициентом прилипания S_0 (при моделировании значение S_0 можно принять равным получаемому из эксперимента), если же она соударяется с адсорбированной молекулой, то в случае наличия среди ближайших соседей свободного адсорбционного места вероятность адсорбции принималась равной единице.

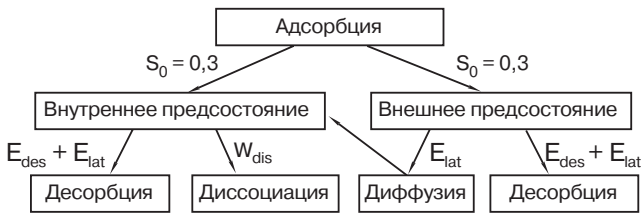


Рис. 3. Схема моделирования адсорбции водорода на поверхности переходного металла.

Схема моделирования адсорбции водорода методом Монте-Карло в работах [47] была такой (рис. 3).

1. Случайным образом выбирается адсорбционный центр. Если этот центр свободен или занят хемосорбированным атомом, то молекула, с определенной вероятностью W_A (определяющейся начальным коэффициентом прилипания S_0), захватывается, соответственно, во внутреннее или внешнее предсостояние.

2. Будучи захваченной в это предсостояние молекула может либо диссоциировать (с вероятностью W_{diss}) с мгновенной хемосорбцией атомов водорода (при наличии свободных адсорбционных центров), либо сделать несколько диффузионных прыжков или десорбироваться. При малых покрытиях и низких температурах десорбция молекул значительно менее вероятна, чем диффузия, а десорбция атомов из хемосорбированного состояния при низких температурах практически невозможна.

3. Если выбранный центр занят молекулой, то считается, что для этого случая аккомодация молекул

значительно улучшается вследствие равенства масс частиц. Это обстоятельство учитывается с помощью моделирования возможности для такой молекулы занять ближайший центр, не занятый другой молекулой, и вероятность адсорбции в этом случае равна 1.

В результате моделирования адсорбции водорода на поверхности $W(110)$ и $Mo(110)$ методом Монте-Карло с учетом диффузии и латерального взаимодействия между молекулами, а также улучшения аккомодации [45], было получено хорошее согласие с экспериментальными зависимостями $S(\theta)$ во всей области исследуемых покрытий и при всех значениях потока молекул водорода (рис. 4,а). Рассчитанные зависимости $S(\theta)$ хорошо воспроизводят такие особенности, наблюдаемые в эксперименте при увеличении потока молекул водорода на поверхность, как усиление прилипания и рост предельного динамически равновесного покрытия. Рост коэффициента прилипания с увеличением потока при этом обусловлен улучшением аккомодации для молекул водорода при больших потоках, а увеличение предельного покрытия — изменением соотношения между падающим и десорбционным потоками (см. (1)). Следует отметить, что в рамках этой модели нет необходимости включать другие параметры для достижения эффекта роста коэффициента прилипания для больших покрытий и потоков водорода. Такое согласие с данными эксперимента может быть получено только при условии адекватного учета роли внутренних и внешних предсостояний. Так, контрольные расчеты зависимостей $S(\theta)$ без учета предсостояний показали отсутствие наблюдаемой в

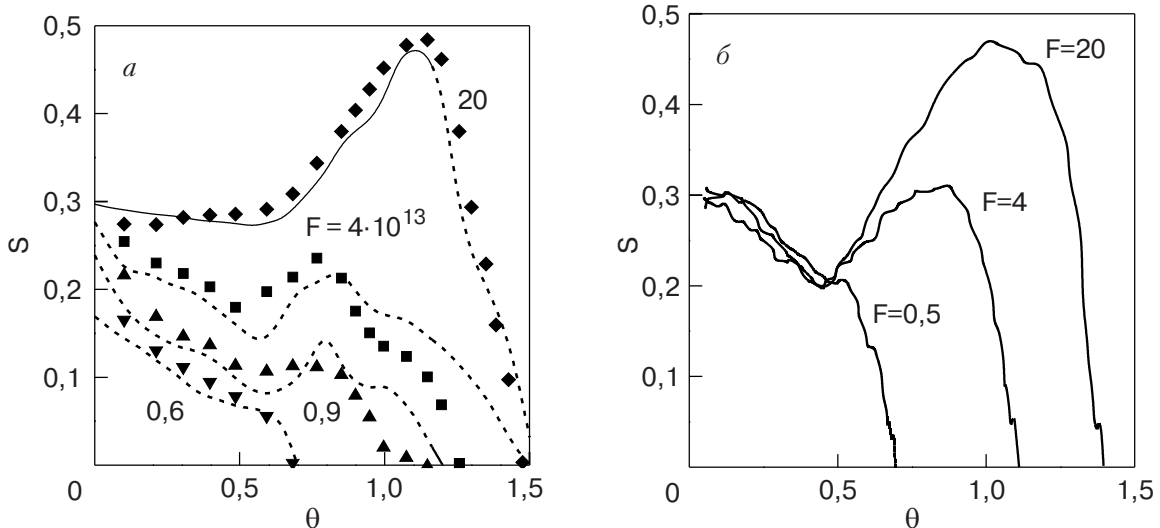


Рис. 4. Зависимость коэффициента прилипания водорода на поверхности $W(110)$ от степени покрытия при различных значениях потока падающих частиц (пунктиром показаны результаты эксперимента, а символами — моделирования с учетом предсостояний) [47] (а); результаты моделирования для разных потоков в случае прямой хемосорбции (б).

эксперименте зависимости коэффициента прилипания от потока в области покрытий близких к 0,5 (рис. 4,б).

Для адсорбции водорода на поверхности Mo(110) зависимость коэффициента прилипания от степени покрытия качественно отличается от случая адсорбции H₂ на поверхности W(110) и дейтерия на поверхности Mo(110). Только для системы H/Mo(110) наблюдается резкое падение коэффициента прилипания при степени покрытия $\theta = 0,5$ (рис. 5). В работах [27,52] такое различие в зависимости $S(\theta)$ объяснялось аномально высокой подвижностью водорода на поверхности Mo(110). На основании результатов моделирования [47] было предложено альтернативное объяснение различного вида зависимости $S(\theta)$ для случаев адсорбции водорода и дейтерия на поверхности Mo(110). Так, при учете только различия энергий активации десорбции для водорода и дейтерия на поверхности Mo(110) наблюдается тенденция к образованию минимума (рис. 5).

2.5. Моделирование десорбции водорода

Термопрограммируемая десорбция (ТПД) является эффективным методом исследования взаимодействия адсорбата с поверхностью. Интерпретация ТПД спектров осуществляется обычно с использованием уравнения Поляни – Вигнера для скорости десорбции:

$$R_{\text{des}} = \theta^n \nu \exp(-E_{\text{eff}}/k_B T),$$

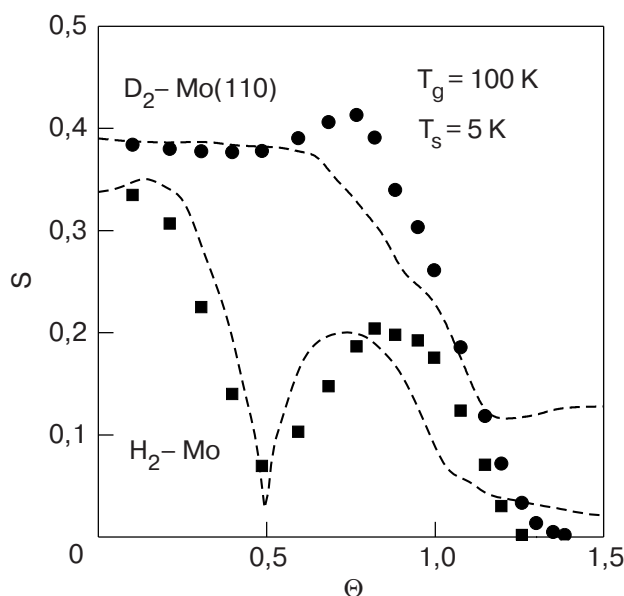


Рис. 5. Зависимости коэффициента прилипания от степени покрытия для водорода и дейтерия на поверхности Mo(110) (пунктир — эксперимент, символы — результаты моделирования) [47].

где R_{des} — скорость десорбции, ν — предэкспоненциальный фактор, $E_{\text{eff}} = E_{\text{des}} + E_{\text{lat}}$ — эффективная энергия активации десорбции с учетом латерального взаимодействия, θ — степень покрытия адсорбата на поверхности, n — порядок десорбции [53,54].

На положение пиков в спектре ТПД существенное влияние оказывает наличие латерального взаимодействия между адсорбированными частицами. Моделирование процесса десорбции методом Монте-Карло в «реальном масштабе времени» позволяет определить влияние латерального взаимодействия на положение и вид пиков ТПД, а также оценить величину этого взаимодействия. В работе [55] был предложен алгоритм для моделирования ТПД спектров методом Монте-Карло в реальном масштабе времени и проанализировано влияние латерального взаимодействия между частицами и геометрии подложки на ТПД спектры. Показано, что наличие отталкивательного взаимодействия приводит к появлению двух пиков в спектрах ТПД, что соответствует десорбции из различных упорядоченных фаз на поверхности, причем большее расщепление пиков соответствует более интенсивному латеральному отталкиванию. При незначительном отталкивании наблюдается некоторое уширение пика десорбции. Наличие притягивательного взаимодействия для вторых ближайших соседей при отталкивательном взаимодействии для первых приводит к тому, что пик ТПД становится более резким. В работе [45] было проведено моделирование спектров ТПД и изотермической десорбции для системы H₂/W(110) для случаев разных начальных степеней покрытия (см. рис. 6). Полученные на основании результатов моделирования значения энергии активации десорбции и латерального взаимодействия для систем H₂/W(110), H₂/Mo(110) и D₂/W(110) [45] находятся в хорошем согласии с экспериментом, что позволяет использовать разработанный алгоритм для моделирования процессов адсорбции и десорбции для различных систем, в частности, применить его для объяснения зависимостей коэффициентов прилипания CO и кислорода на поверхности Pt(111) от степени покрытия, структурного упорядочения адсорбированных молекул CO [56] и каталитической реакции окисления CO на поверхности платины.

3. Моделирование реакции окисления CO на поверхности Pt(111)

Огромное число исследований, посвященных адсорбции CO на поверхности платины, обусловлено не только важностью развития фундаментальных представлений, но и поиском возможностей усовершенствования платиновых катализаторов безвре-

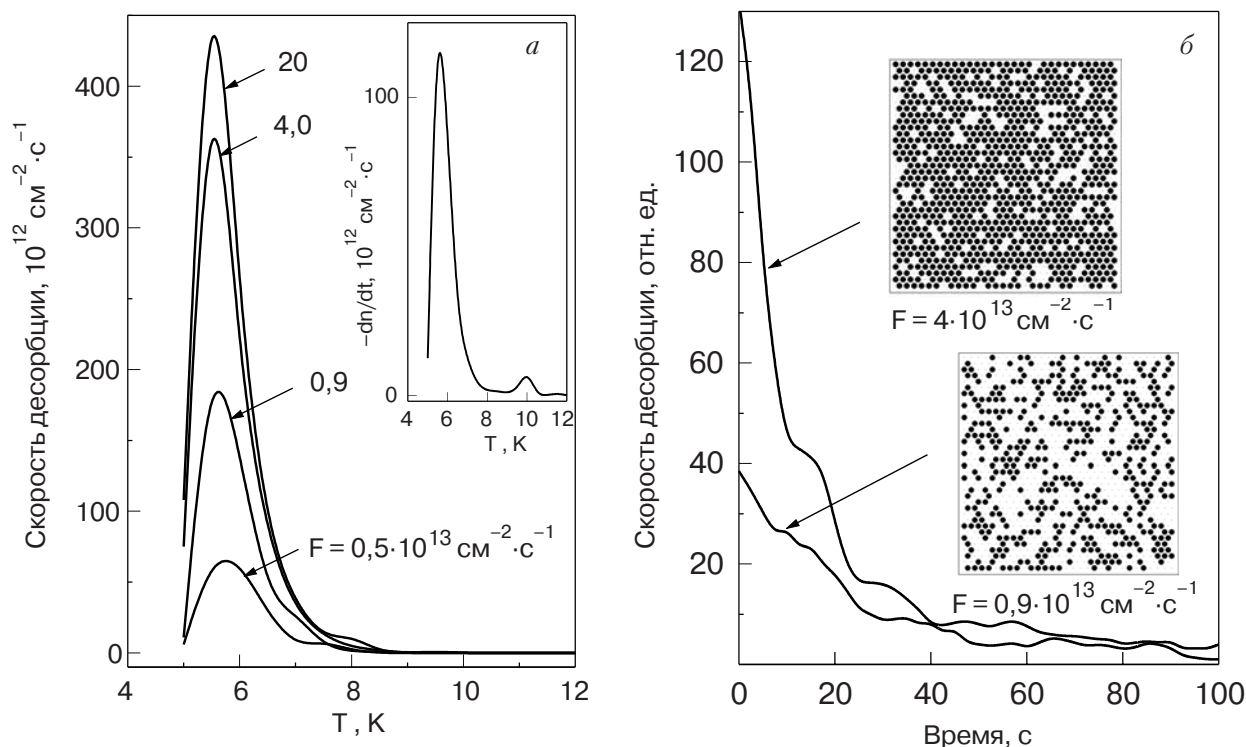


Рис. 6. Спектры программируемой ТПД для системы $\text{H}_2\text{-W}(110)$, полученные в результате моделирования при различных потоках (на вставке представлен спектр ТПД, полученный в эксперименте при потоке молекул $F = 0,9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ [26]) (а); распределения молекул водорода при равновесных покрытиях на $\text{W}(110)$, полученные для $F = 0,9 \cdot 10^{13}$ и $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$, и спектры изотермической молекулярной десорбции (в относительных единицах), полученные в результате моделирования при 5 К [45] (б).

живания выхлопных газов автомобилей. Каталитическая реакция окисления СО протекает по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда (библиографию можно найти в прекрасном обзоре Имбиля [57], посвященном осциллирующим реакциям на поверхностях монокристаллов). Очевидно, что электронные и каталитические свойства существенно зависят от структуры поверхности подложки и адсорбированного слоя. С практической точки зрения наибольший интерес представляет поликристаллическая поверхность Pt, которая при отжиге приобретает текстуру грани (111). Этим и обусловлен значительный интерес к исследованиям адсорбции СО и совместной адсорбции СО и кислорода именно на поверхности Pt (111) [58–67].

При моделировании каталитической реакции окисления СО на поверхности платины широко применяется метод Монте-Карло с использованием алгоритма, предложенного Цифом, Гулари и Баршадом (ZGB) [68]. Этот механизм состоит в следующем: 1) в соответствии с относительной концентрацией газа в смеси производится выбор кандидата для адсорбции — СО или O_2 ; 2) выбирается случайный свободный адсорбционный центр, в случае адсорбции СО он занимает, а в случае адсорбции кислорода ищется еще один соседний свободный ад-

сорбционный центр; 3) в случае, когда молекула СО и атом О оказываются на поверхности в соседних адсорбционных центрах, между ними происходит реакция (с мгновенным испарением CO_2) и оба адсорбционных центра освобождаются. Результаты расчета в такой модели дают строго ограниченную область относительных давлений СО, где возможна реакция — $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2} = 0,39\text{--}0,53$. Слева от этой области модель предсказывает отравление поверхности кислородом, а справа — СО. Эксперименты, однако, свидетельствуют о том, что отравление поверхности платины кислородом не наблюдается, а степень подавления реакции из-за адсорбции СО сильно зависит от температуры.

Таким образом, данный алгоритм имеет ряд существенных недостатков, и поэтому было предложено несколько вариантов его улучшения путем учета параметров диффузии, десорбции СО и латеральных взаимодействий в системе [69–72].

В работах [70,72] метод Монте-Карло применялся для исследования влияния десорбции и диффузии молекул СО на характеристики гистерезиса в реакции окисления СО. В частности, было показано, что диффузия СО, с одной стороны, приводит к разъединению свободных пар адсорбционных мест, необходимых для адсорбции кислорода, и тем са-

мым, уменьшает вероятность его адсорбции. С другой стороны, благодаря диффузии увеличивается вероятность реакции образования CO_2 , что приводит к уменьшению количества кислорода на поверхности. Кроме того, наличие диффузии значительно расширяет петлю гистерезиса зависимости скорости реакции от парциального давления CO . Наличие десорбции CO также является одним из механизмов освобождения адсорбционных мест для последующей адсорбции реагентов, и увеличение вероятности десорбции CO приводит к сужению петли гистерезиса.

Следует отметить, что учет перечисленных факторов все еще не позволяет избежать получаемого в модели ZGB отравления поверхности кислородом. С этой целью в работе [67] алгоритм описания кинетики адсорбции существенно модифицирован, в результате чего зависимость скорости реакции окисления CO на $\text{Pt}(111)$ от относительного давления CO была получена в хорошем согласии с экспериментом для всей области относительных давлений реагентов. В работе было исследовано влияние адсорбции лития на ход реакции окисления CO на поверхности $\text{Pt}(111)$. Показано, что благодаря малым размерам адатомы Li занимают активные центры на поверхности, что приводит к эффективному уменьшению ее площади. В то же время возможное усиление адсорбции кислорода при малых покрытиях Li мало из-за малого дипольного момента адатомов. Для покрытий, близких к монослойному, когда взаимная деполаризация диполей вызывает металлизацию адсорбированного слоя Li , скорость адсорбции кислорода быстро уменьшается, в результате чего реакция окисления подавляется. Справедливость такого качественного объяснения роли Li в реакции была подтверждена с помощью моделирования реакции методом Монте-Карло, которое проводилось с использованием модели ZGB. Наряду с учетом десорбции и диффузии молекул CO вероятность адсорбции кислорода в модели учитывалась введением начального коэффициента прилипания, взятого из эксперимента. В отличие от обычного способа моделирования вероятности десорбции [68,72,73] в данной модели попытка десорбции осуществлялась всякий раз, когда не состоялась попытка адсорбции из-за занятости данного узла. Таким образом, достигается неявное описание роста десорбции с увеличением степени покрытия. Благодаря учету коэффициента прилипания, а также десорбции и диффузии удалось получить хорошее согласие между рассчитанной и экспериментальной зависимостями скорости реакции от относительного давления CO (рис. 7). При этом следует отметить соответствие рассчитанного положения максимума скорости

экспериментально наблюдаемому при $T = 480 \text{ K}$, которого ранее не удавалось достигнуть при моделировании реакции на поверхности $\text{Pt}(111)$ [72].

Включение в моделирование адсорбции щелочных металлов предполагало, что они занимают те же адсорбционные места, что CO и O . Влияние щелочного металла на адсорбцию кислорода описывается соответствующим изменением начального коэффициента прилипания. Результаты моделирования для различных покрытий Li приведены на рис. 7. Несмотря на увеличение начального коэффициента прилипания кислорода в присутствии Li , приводящее к сдвигу максимума скорости реакции в сторону больших относительных давлений CO , скорость реакции быстро падает с увеличением покрытия Li . Таким образом, показано [67], что влияние Li на окисление CO на поверхности $\text{Pt}(111)$ предполагает существование двух конкурирующих эффектов: увеличения коэффициента прилипания для кислорода (что полезно для реакции) и, с другой стороны, уменьшения числа адсорбционных центров, что приводит к уменьшению вероятности адсорбции CO и кислорода.

Тем не менее во всех перечисленных работах, посвященных моделированию реакции окисления CO

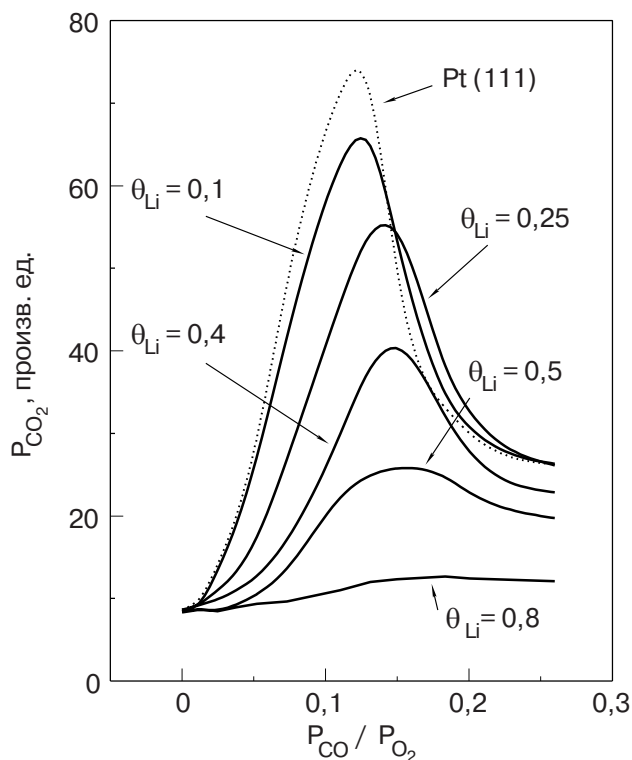


Рис. 7. Результаты моделирования реакции окисления CO на поверхности Pt в присутствии Li при температуре 480 K [67]. P_{CO_2} , P_{O_2} и P_{CO} – парциальные давления компонент в газовой фазе, θ_{Li} – степень покрытия Li на поверхности $\text{Pt}(111)$.

на поверхности платины, в предельных случаях отдельной адсорбции кислорода или СО не удалось получить правильные значения максимальных покрытий. Следовательно, алгоритм моделирования реакции нуждается в дальнейшем усовершенствовании, которого можно достичь при более реалистичном описании как решетки адсорбционных центров на поверхности, так и латерального взаимодействия между молекулами.

4. Формирование структур и кинетика адсорбции СО на поверхности Pt(111)

Структуры пленок СО, образующиеся при различных покрытиях на поверхности Pt(111), подробно исследованы в ряде работ и, казалось бы, основные закономерности адсорбции и последовательность образуемых структур при увеличении покрытия должны быть хорошо установлены. Так, в работе Эртля и др. [58] обнаружено, что при покрытии $\theta = 1/3$ формируется структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$. Эта структура наблюдается лишь при пониженных температурах (170 К [59]) и практически не видна при комнатной температуре [58,59]. Однако в работе [60] утверждается, что диффузные рефлексы структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, наблюдаемой при 100 К даже при значительно меньших покрытиях, оказываются расщепленными и фактически соответствуют более сложной структуре пленки.

При $\theta = 0,5$ дифракционная картина (рис. 8), соответствующая хорошо упорядоченной структуре пленки СО на Pt(111), наблюдается и при комнатной температуре. Следуя работе [58], получаемую дифракционную картину обычно интерпретируют как формирование структуры $c(4 \times 2)$ адсорбированной пленки [59–65]. Следует отметить, что подобные дифракционные картины для СО на сходной поверхности Cu(111) объяснялись в работе [74] как образование структуры $(1,5 \times 1,5) R18^\circ$, которой соответствует стехиометрическая концентрация $\theta = 0,44$. На поверхности Ni(111) [75–81] при покрытии $\theta = 1/3$ также, как и на Pt(111) формируется структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, а при $\theta = 0,5$ – структура $c(4 \times 2)$, однако при дальнейшем увеличении покрытия пленка СО приобретает структуру $(\sqrt{7}/2 \times \sqrt{7}/2) R19,1^\circ$, что отличается от структуры, наблюдаемой на поверхности Pt(111) (см. рис. 8). Структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ наблюдается также при адсорбции СО на гексагональных гранях Rh(111) [29,82,83] и Ru(0001) [84,85].

Так как поверхность Pt(111) имеет гексагональную структуру, то структуры адсорбированных пленок обычно также называют в терминах размера и ориентации гексагональной решетки по отношению к подложке [58,82]. Однако в ряде случаев в адсор-

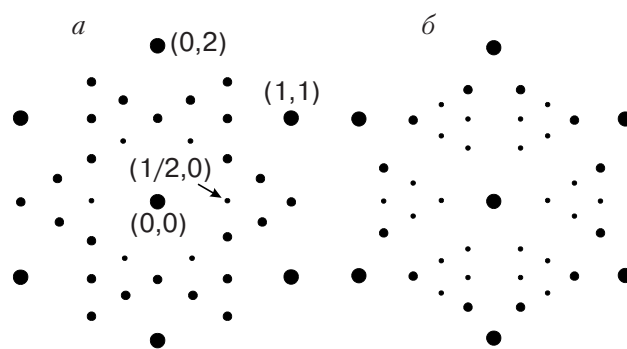


Рис. 8. Схемы расположения рефлексов на дифракционных картинах для СО на Pt(111) при θ : 0,5 (а) и 0,6 (б) [58,59]. Разные диаметры кружков соответствуют разной интенсивности рефлексов.

бированном слое можно выбрать прямоугольную ячейку, и тогда удобнее становится применение таких обозначений, в которых явно указываются размер элементарной ячейки и количество частиц в ней [78]. Так, другими обозначениями структуры $c(4 \times 2)$, содержащей 2 молекулы СО в элементарной ячейке ($\theta = 0,5$), является $c(2 \times \sqrt{3}) rect$ (при условии размещения молекул СО в центрах прямоугольных элементарных ячеек размером $2a \times \sqrt{3}a$) или $(2 \times \sqrt{3}) rect - 2CO$. В этих обозначениях структура пленки СО на Pt(111) при $\theta = 0,6$ (предельное устойчивое покрытие для этой системы при температуре 160 К [59]) характеризуется как $c(5 \times \sqrt{3}) rect - 3CO$.

Относительно типа адсорбционных центров, занимаемых молекулами СО при различных покрытиях на поверхностях Pt(111) и Ni(111), также существуют разногласия [58,59,74–80]. Так, в ряде работ утверждается, что молекулы СО на Ni(111) занимают положения в центрах треугольников, образуемых атомами поверхности [77], в то же время в других работах [78] весьма аргументированно доказывается, что молекулы СО располагаются над атомами подложки и в мостиковых положениях между двумя атомами поверхности. Ситуация с адсорбцией СО на Pt(111) в этом отношении несколько более определенная. Для поверхности Pt(111) наиболее надежно обоснованной, по-видимому, является следующая модель заполнения центров с увеличением покрытия СО. До покрытия $\theta = 0,33$ занимают адсорбционные центры, соответствующие положению *on-top* [59,61–66]. По мере увеличения покрытия заполняются также и *in-bridge* центры, причем происходит перераспределение молекул, в результате которого при $\theta = 0,5$ количество занятых *top*-центров оказывается равным числу занятых *in-bridge* центров [59,61,85–87]. Такая последовательность заполнения адсорбционных центров следует как из теоретических оценок [62–66,

86,87], так и из данных по исследованиям СО на Pt(111) методом колебательной спектроскопии [61].

Надежно установлено (см., например, обзор [57] и приведенные в нем ссылки), что молекулы СО на поверхности Pt(111) стоят вертикально (атом кислорода вверху) и, таким образом, их дипольные моменты ориентированы параллельно друг другу. Адсорбция СО на Pt(111) вызывает начальное уменьшение работы выхода [58,60], т.е. СО выступает как электроположительный адсорбат. Оценка по формуле Гельмгольца дает дипольный момент $\mu \approx 0,2$ Д. (Собственный дипольный момент связи в молекуле СО составляет 0,74 Д для одинарной (С–О) и 2,3 Д для двойной (С = О) связи.) Отсюда следует, что латеральное взаимодействие между молекулами СО будет носить характер диполь-дипольного отталкивания. О наличии отталкивания между адсорбированными молекулами СО свидетельствует и уменьшение теплоты адсорбции при увеличении покрытия [58], а также ряд теоретических оценок [62–66,85–87]. В то же время образование сложных структур в пленках, а также анализ фазовых диаграмм реакции окисления СО на Pt(111) [88] указывают на наличие притяжения между адсорбированными молекулами СО при определенных расстояниях между ними [84–87]. Очевидно, это дальнедействующее притяжение обусловлено так называемым непрямым взаимодействием [89–91], т.е. взаимодействием молекул СО через электроны подложки. Взаимная деполяризация соседних диполей с ростом концентрации на поверхности также приводит к изменению величины и характера взаимодействия, а при малых расстояниях между адсорбированными молекулами становится существенным и прямое обменное взаимодействие между ними [63,89–91].

Таким образом, взаимодействие между адсорбированными молекулами СО на поверхности Pt(111) имеет сложный немонотонный характер и существенно зависит от покрытия. В этой ситуации надежность интерпретации экспериментальных данных может быть значительно повышена путем применения математического моделирования [48,55,92–97]. Сделав предположение на основе анализа последовательности наблюдаемых структур адсорбированных пленок об определенном характере латерального взаимодействия, можно добиться воспроизведения этих структур в математической модели. Для этого, очевидно, следует подобрать соответствующие параметры взаимодействия, которые как раз и определяются, исходя из требования соответствия получаемых свойств наблюдаемым в эксперименте.

4.1. Интерпретация дифракционных картин для СО на Pt(111)

В то время как дифракционная картина для покрытия $\theta = 0,33$ СО на поверхности Pt(111) или Ni(111), очевидно, соответствует структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ с расположением молекул СО в эквивалентных адсорбционных центрах, интерпретация картин при $\theta = 0,5$ и $0,6$ (см. рис. 8) оказывается неоднозначной и продолжает вызывать дискуссии [58–65]. В самом деле, положение рефлексов определяется симметрией двумерной решетки структуры, а расположение молекул в элементарной ячейке определяет распределение интенсивности рефлексов. Решетка, соответствующая картине ДМЭ при $\theta = 0,5$, может быть названа $c(4 \times 2)$, или $(\sqrt{3} \times 2) \text{ rect}$, однако для одного атома в элементарной ячейке при этом получится покрытие $\theta = 0,25$. Чтобы убедиться в том, что такая структура обеспечивает правильное расположение рефлексов на дифракционной картине, можно оценить относительные интенсивности отражения медленных электронов

$$I(h, k) = \left| \sum_n \exp \{2\pi i(hx_n + ky_n)\} \right|^2 \quad (2)$$

и получить модельную картину дифракции (рис. 9,а). Суммирование в этой формуле производится по дискретным координатам молекул, выраженным в долях размера участка поверхности, для которого производится расчет, а h и k обозначают координаты в двумерном обратном пространстве. Для гексагональной решетки сильные отражения электронов (рефлексы) получаются, лишь когда сумма h и k равняется четному числу. Выбирая произвольные значения h и k , можно промоделировать распределение интенсивности на экране электронографа [93,98,99]. При этом можно проследить за превращениями картинок в процессе упорядочения структур и, если шаг выбрать достаточно малым, за изменением ширины рефлекса при изменении размеров островков или размера моделируемого участка поверхности (в работе [56] был выбран участок поверхности, содержащий 36×30 атомов поверхности Pt(111) с размером приблизительно $100 \times 100 \text{ \AA}$ [99], что соответствует длине когерентности для стандартного электронографа).

При имитации картинок ДМЭ использовали следующий метод. Для отображения яркости рефлексы изображаются кружками с радиусами, пропорциональными относительным интенсивностям отражения электронов, оцененным по формуле (2). Для наглядности рефлексы, совпадающие с отражениями от подложки, выделены кружками чуть большего диаметра.

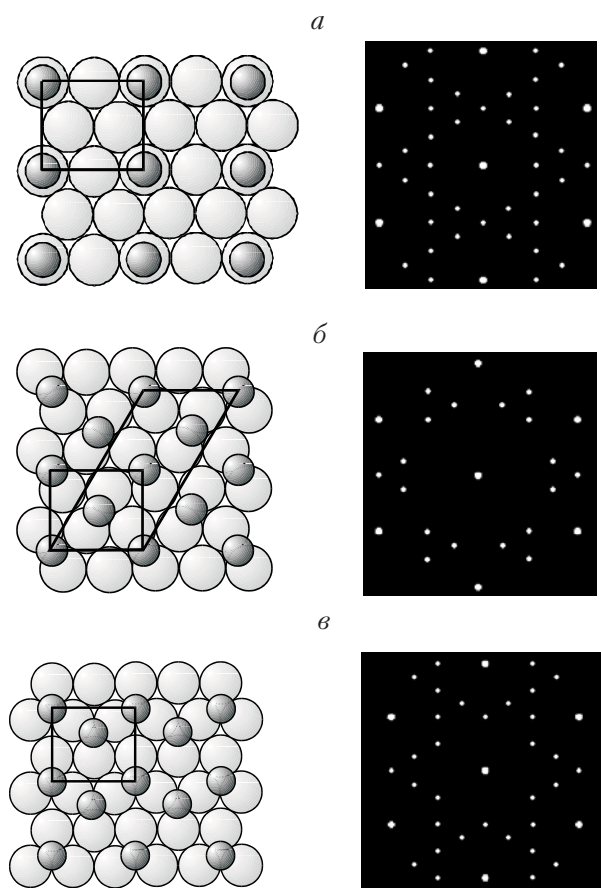


Рис. 9. Положение атомов в двумерной решетке с симметрией $c(4 \times 2)$ ($\theta = 0,25$) и рассчитанная картина дифракции для трех эквивалентных ориентаций такой решетки (а). Структура, предлагавшаяся для объяснения дифракционной картины, наблюдаемой в пленках СО на Pt(111) [58] (б). Предложенная в работе [77] структура СО на Ni(111) при $\theta = 0,5$ (в). Большими светлыми кружками обозначены атомы металла, маленькими темными — молекулы СО.

Важной особенностью картины ДМЭ, рассчитанной для трех эквивалентных ориентаций структуры $c(4 \times 2)$, или $(2 \times \sqrt{3}) \text{ rect}$ ($\theta = 0,25$) (рис. 9,а), является равенство интенсивностей всех 6 дополнительных рефлексов, образующих характерные треугольники. Следует ожидать, что добавление молекул в элементарную ячейку может привести к уменьшению относительной интенсивности определенных рефлексов вследствие действия структурного фактора. В частности, рефлекс $(1/2, 0)$ на экспериментальных картинках при $\theta = 0,5$ заметно слабее остальных отражений (см. рис. 8), и это свойство может служить индикатором правильности выбора элементарной ячейки.

На рис. 9,б,в показаны структуры, которые предлагались в [58,76,77] для объяснения дифракционной картины, наблюдаемой в пленках СО на Pt(111) и Ni(111) при $\theta = 0,5$ (схема расположения рефлексов для этой картины показана на рис. 8).

Как видно на рисунке, дифракционные картины (рассчитанные для трех ориентаций решеток) существенно отличаются от наблюдаемой в эксперименте. Вследствие расположения молекул СО в центре прямоугольной элементарной ячейки [58] некоторые из наблюдаемых в эксперименте рефлексов оказываются запрещенными структурным фактором и исчезают из картинки. Отметим, что аналогичный расчет для этой структуры для СО на Ni(111) [77] дал точно такой же результат, так как смещение адсорбированного слоя таким образом, чтобы молекулы заняли характерные для Ni(111) положения в центрах с тройной симметрией, очевидно, не сказывается на дифракционной картинке. Не спасает положения и смещение молекулы вдоль оси симметрии прямоугольника — по-прежнему некоторые рефлексы исчезают. В работе [77] эти недостающие рефлексы были искусственно дорисованы как якобы появляющиеся вследствие многократных отражений, которых нельзя учесть в кинематическом приближении. Однако в экспериментах [58–60] эти рефлексы лишь немного слабее остальных и поэтому вряд ли действительно являются кратными отражениями. Для получения соответствующей эксперименту дифракционной картины при $\theta = 0,5$ необходимо сместить молекулы СО из симметричного положения. Для сохранения равенства числа молекул в двух типах адсорбционных центров — *on-top* и мостиковых — целесообразно рассмотреть перемещение молекул из мостиковых положений в центре ячеек в соседние мостиковые центры (рис. 10,а). Выбор таких центров продиктован следующими соображениями. Во-первых, симметрия элементарной ячейки хотя бы в одном направлении неизбежно приводит к запрещению соответствующего рефлекса, поэтому ячейка должна быть полностью асимметричной. Во-вторых, размещение двух молекул в положении *on-top* и ближайшем к нему мостиковом центре маловероятно вследствие того, что минимальное расстояние, наблюдаемое для адсорбированных молекул СО (3,2 – 3,4 Å [58,59]), заметно превышает расстояние между такими центрами (1,38 Å). Соблюдение этих требований приводит к тому, что при условии расположения угловых молекул в прямоугольной элементарной ячейке в *on-top* центрах предлагаемая структура пленки СО на Pt(111) при $\theta = 0,5$ (рис. 10,а), фактически, оказывается единственно возможной (расположение молекул в трех других аналогичных центрах, что соответствует отражениям в плоскостях симметрии прямоугольника, приводит к эквивалентным элементарным ячейкам). Каждой из трех возможных ориентаций решетки соответствуют 2 попарно симметричные элементарные ячейки, так что вклад в

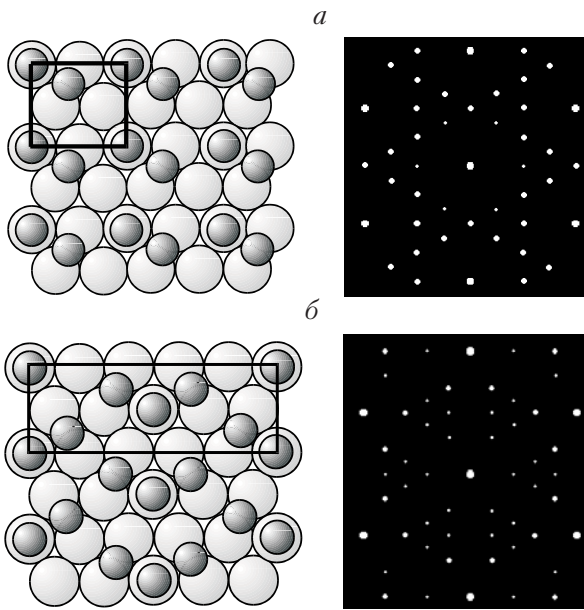


Рис. 10. Структура $(2\sqrt{3}) \text{ rect-2CO}$ пленки CO на Pt(111) при $\theta = 0,5$ [56]. Молекулы в углах прямоугольной элементарной ячейки расположены в *on-top* центрах, а внутри прямоугольника — в мостиковых положениях. Вклад в дифракционную картину (правая панель) дают 6 эквивалентных доменов этой структуры. (а). Структура $c(5\sqrt{3}) \text{ rect-3CO}$ пленки CO на Pt(111) при $\theta = 0,6$ (б).

дифракционную картину дают 6 эквивалентных доменов (а не 3, как в случае центрированной ячейки). Благодаря этому рассчитанная дифракционная картина (рис. 10,а) прекрасно согласуется с экспериментально наблюдаемой не только по расположению сверхструктурных рефлексов, но и по их относительной интенсивности. В частности, рефлексы типа $(1/2,0)$ в основаниях характерных треугольников оказываются заметно слабее, чем остальные, что хорошо видно и на экспериментальных картинках для CO на Pt(111) при $\theta = 0,5$ [58–60].

Таким образом, предложенная модель структуры пленки CO на Pt(111) при $\theta = 0,5$ позволяет объяснить наблюдаемые дифракционные картины, причем без привлечения дополнительных допущений, связанных с многократными отражениями. В пользу правильности выбора асимметричной элементарной ячейки говорят и недавние наблюдения СТМ для сходной системы CO на Ni(111) при $\theta = 0,5$. На приведенных в работе [78] картинках СТМ отчетливо видна асимметрия элементарной ячейки, хотя авторы интерпретируют ее как симметричную ячейку структуры $c(4 \times 2)$, объясняя асимметрию аппаратными искажениями.

Для степени покрытия $\theta = 0,6$ дифракционная картина, наблюдаемая в эксперименте, получается при сложении вкладов от шести доменов структуры

$c(5\sqrt{3}) \text{ rect-3CO}$, изображенной на рис. 10,б. Молекулы CO в центре и углах прямоугольной элементарной ячейки расположены в *on-top* адсорбционных центрах, а остальные — в мостиковых положениях. Интересно отметить, что эта структура пленки CO на Pt(111) при $\theta = 0,6$ получается добавлением третьей молекулы к характерной паре молекул на расстоянии $a\sqrt{3}/2$.

4.2. Моделирование упорядочения структур методом Монте-Карло

Для формирования структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, на первый взгляд, достаточно было бы одного лишь диполь-дипольного отталкивания между адсорбированными молекулами [97], так как эта структура является наиболее разреженной при $\theta = 0,33$. Однако малая величина дипольного момента μ , оцененного по начальному уменьшению работы выхода (0,2 Д [58]), оказывается недостаточной для обеспечения устойчивости структуры при 160 К, тогда как в эксперименте она отчетливо видна. Разупорядочение структуры происходит при температуре, при которой энергия флуктуаций kT оказывается порядка энергии латерального взаимодействия в расчете на одну частицу. Согласно результатам моделирования, для получения фазового перехода порядок-беспорядок в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ при температуре 170 К необходимо предположить наличие дипольного момента около 2 Д, что значительно больше экспериментальной величины. Это означает, что уже при малых покрытиях взаимодействие между адсорбированными молекулами имеет более сложный характер. Так как структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ в пленках CO на Pt(111) наблюдается и при $\theta = 0,27$ [59], то это указывает на островковый рост структуры, обусловленный, очевидно, притяжением между молекулами CO при расстояниях $c = a\sqrt{3}$. Важно отметить, что расстояние $c = a\sqrt{3}$, соответствующее постоянной решетки для структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, сохраняется при переходе от одной структуры к другой. В самом деле, этому же значению равна высота прямоугольника, образуемого молекулами в *on-top* центрах в структурах $(2\sqrt{3}) \text{ rect-2CO}$ и $c(5\sqrt{3}) \text{ rect-3CO}$, соответствующих покрытиям $\theta = 0,5$ и $\theta = 0,6$. Наличие сохраняющейся при структурных превращениях величины ($c = a\sqrt{3}$) свидетельствует о выгоде размещения молекул на таких расстояниях, т.е. о существовании локального минимума потенциала латерального взаимодействия.

Более плотные структуры $(2\sqrt{3}) \text{ rect-2CO}$ и $c(5\sqrt{3}) \text{ rect-3CO}$, имеющие пониженную симметрию по отношению к симметрии поверхности, также с неизбежностью предполагают наличие сложного

взаимодействия, немонотонно зависящего от расстояния между молекулами [62–64,85–87]. При больших расстояниях между молекулами эффективное притяжение может быть обеспечено лишь непрямым взаимодействием [89–91]. Потенциал непрямого взаимодействия осциллирует с расстоянием r между молекулами, причем период осцилляций определяется фермиевским волновым вектором k_F :

$$V = Cr^{-n} \cos(2k_F r + \delta). \quad (3)$$

Асимптотика взаимодействия определяется параметром n , зависящим от формы поверхности Ферми и наличия пересекающих E_F зон поверхностных состояний. В последнем случае $n = 2$ и не прямое взаимодействие является достаточно эффективным [91,100]. Исходя из величины усредненного по направлениям модуля фермиевского волнового вектора $k_F \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$, можно оценить период фриделевских осцилляций как $T = \pi/k_F \approx 3,1 \text{ \AA}$. Предположим далее, что притяжение между молекулами СО на расстоянии $a\sqrt{3}$ обусловлено минимумом потенциала непрямого взаимодействия. Этим определяется выбор начальной фазы, и при $\delta = -0,1\pi$ второй минимум потенциала будет на расстоянии $a\sqrt{3}$ от молеку-

лы, расположенной в начале координат (рис. 11). Следует подчеркнуть, что при этом первый минимум оказывается на расстоянии, близком к $a\sqrt{3}/2$, что соответствует расстоянию между ближайшими соседними молекулами в структурах $(2\times\sqrt{3}) \text{ rect}-2\text{CO}$, предлагаемых для объяснения дифракционной картины при $\theta = 0,5$, и $c(5\times\sqrt{3}) \text{ rect}-3\text{CO}$ при $\theta = 0,6$ (см. рис. 10). Заметим также, что расстоянию до центра прямоугольной ячейки, $3,66 \text{ \AA}$, соответствует максимум потенциала непрямого взаимодействия, что позволяет объяснить, почему структура с центрированной элементарной ячейкой является энергетически невыгодной и, следовательно, не образуется. Предполагая, что латеральное взаимодействие между адсорбированными молекулами СО можно условно разделить на диполь-дипольное (прямое) и не прямое, можно графически представить результат их сложения (рис. 11,а). Диполь-дипольное отталкивание между молекулами несколько сглаживает первый минимум потенциала на расстоянии $a\sqrt{3}/2$. Этим, очевидно, и определяется отсутствие более плотных, чем $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30^\circ$ структур при $\theta = 0,33$. Таким образом, латеральное взаимодействие при $\theta = 0,33$ в принятой модели опи-

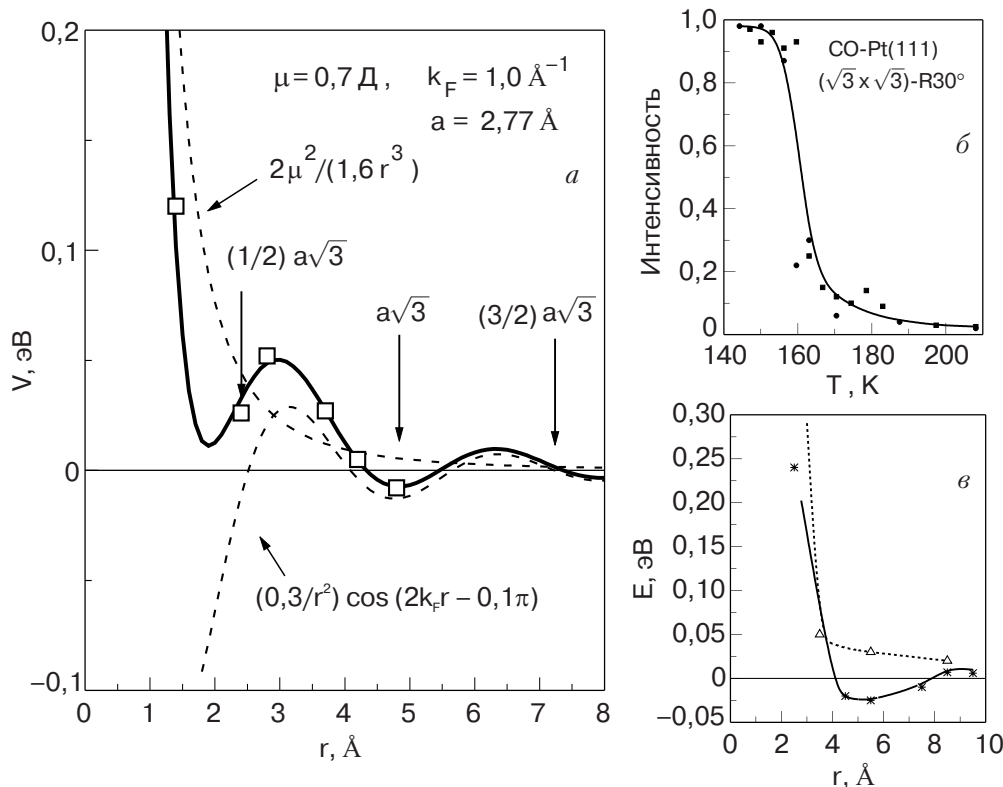


Рис. 11. Зависимость модельного потенциала латерального взаимодействия от расстояния между молекулами СО на поверхности Pt(111). Эффективный потенциал построен путем сложения диполь-дипольного и осциллирующего непрямого взаимодействий. Символами показаны значения параметров взаимодействия, полученные при моделировании (а). Зависимость интенсивности дифракционного рефлекса от температуры для структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30^\circ$ [56] (б). Рассчитанные в работе [63] энергии латерального взаимодействия для СО на Pt(111) (в).

сывается диполь-дипольным отталкиванием с энергией $2\mu/r^3$ [90] и непрямым взаимодействием с потенциалом (3). Для оценки абсолютных значений параметров этих взаимодействий с помощью моделирования методом Монте-Карло можно воспользоваться данными о разупорядочении структуры ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ с ростом температуры. Так, при $T = 160$ К эта структура является вполне четкой и, по-видимому, хорошо упорядоченной [59], при $T = 170$ К яркость рефлексов несколько уменьшается [58], что свидетельствует о частичном разупорядочении, а при $T = 300$ К эта структура для СО на Pt(111) практически не видна [58]. Выбранные при моделировании формирования структур значения параметров взаимодействия показаны символами на рис. 11,а, а на рис. 11,б приведена рассчитанная с этими значениями зависимость интенсивности дифракционного рефлекса для структуры ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ от температуры. Как видно на рисунке, значения параметров взаимодействия при различных расстояниях между молекулами СО на Pt(111) хорошо описываются суммой диполь-дипольного и непрямого взаимодействий при $\mu = 0,7$ Д и $C = 0,3$ эВ·Å².

Как отмечалось выше, последовательность заполнения адсорбционных центров при увеличении покрытия СО на Pt(111) свидетельствует о преимуществе *on-top* центров. Естественно предположить, что эти центры являются энергетически более выгодными, чем мостиковые центры, что обусловлено разной энергией адсорбционной связи для молекул СО в этих двух типах центров. Согласно оценкам, сделанным в работе [86] на основе квантово-химических расчетов методом функционала электронной плотности для различных конфигураций кластеров, энергия связи молекул СО с поверхностью Pt(111) в положении *on-top* составляет 1,64 эВ, что близко к экспериментальному значению 1,5 эВ [60]. В мостиковом положении энергия связи несколько меньше, что очевидно из того факта, что при малых покрытиях молекулы занимают только *on-top* центры, и разница в энергии может быть лишь весьма приближенно оценена в несколько сотых эВ [58,63]. Наличие двух типов адсорбционных центров на поверхности позволяет использовать модифицированную модель решеточного газа, в которой должна быть учтена разность энергий частиц в узлах разного типа (выигрыш в энергии при перемещении молекулы СО из мостикового положения в положение *on-top* был принят равным 0,01 эВ [56]).

Исходя из приведенных соображений для моделирования упорядочения адсорбированного слоя была выбрана матрица, содержащая 72 строки и 120 столбцов для описания обоих типов адсорбционных центров, что соответствует участку моделируе-

мой поверхности Pt(111) размером приблизительно 100×100 Å. Такой размер моделируемого участка аппроксимирует длину когерентности электронов для стандартного электронографа, что удобно при сравнении моделируемых картин: ДМЭ с полученными в эксперименте, а также обеспечивает удовлетворительную статистику при усреднении по получаемым распределениям частиц после достижения термодинамического равновесия. Предполагалось, что выбранный участок поверхности моделирует бесконечную поверхность Pt(111), поэтому были наложены периодические граничные условия.

Процедура упорядочения [56,68–70,93,94] производится следующим образом. Вначале частицы случайным образом распределяются по адсорбционным центрам, создавая заданное покрытие, затем с вероятностью $\exp(-\Delta E/k_B T)$ случайно выбранная частица перемещается в соседний адсорбционный центр. Разность энергий вычисляется с учетом параметров латерального взаимодействия и разности энергий адсорбции в двух типах центров. Если перемещение оказывается энергетически выгодным ($\Delta E < 0$) или если вероятность $\exp(-\Delta E/k_B T)$ превышает случайное число из диапазона (0–1), то данное перемещение осуществляется. В противном случае частица остается на исходном центре. Подсчитывается количество осуществившихся перемещений в расчете в среднем на одну частицу. После 15–20 таких перемещений в системе устанавливается термодинамическое равновесие (соответствующее минимуму свободной энергии; при этом полная энергия флуктуирует около некоторого минимального значения, зависящего от температуры). Если температура ниже температуры фазового перехода порядок – беспорядок, то в пленке формируются домены структуры, соответствующей выбранной концентрации, а при большей температуре пленка разупорядочена. Так как вероятность перемещений частиц определяется отношением $\Delta E/k_B T$, то подбором значений параметров взаимодействия можно привести температуру перехода к наблюдаемой в эксперименте (методом ДМЭ). Это позволяет определить численные значения параметров, используемых при моделировании.

На рис. 12 представлено типичное равновесное распределение частиц по модельной поверхности (*snapshot*) полученное при $\theta = 0,33$ при температуре 160 К, т.е. ниже температуры разупорядочения. Отчетливо видно образование домена структуры ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ с характерными точечными дефектами (вследствие флуктуаций). Подавляющее большинство частиц занимает *on-top* адсорбционные центры в согласии с экспериментальными данными для СО на поверхности Pt(111). Рассчитанная в ки-

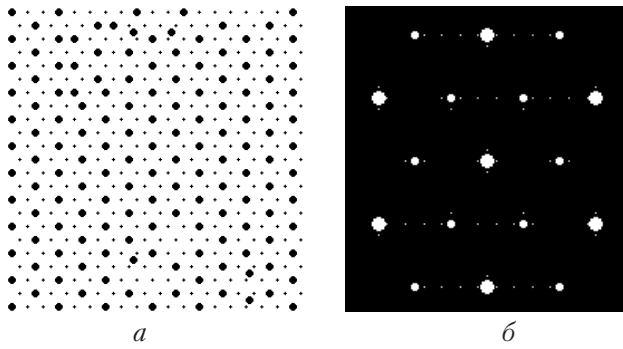


Рис. 12. Типичное равновесное распределение частиц на модельной поверхности («snapshot») полученное при $\theta = 0,33$ при температуре ниже температуры разупорядочения [56] (а). Рассчитанная в кинематическом приближении дифракционная картинка согласуется с экспериментально наблюдаемой методом ДМЭ при температуре 170 К [58] (б).

нематическом приближении (по формуле (2)) дифракционная картина также хорошо согласуется с наблюдаемой методом ДМЭ для этого покрытия СО при температуре 170 К [58].

Важно подчеркнуть, что моделирование формирования структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ было проведено с использованием значений параметров, получаемых из сложения потенциалов диполь-дипольного и непрямого взаимодействий (см. рис. 11,а). Показанные символами значения параметров использовались также и при моделировании разупорядочения этой структуры (рис. 11,б), а затем и формирования более плотных структур при покрытиях 0,5 и 0,6. Найденные таким образом энергии латерального взаимодействия прекрасно согласуются с данными квантово-химических расчетов «из первых принципов» [63] для энергий взаимодействий между молекулами СО в определенных адсорбционных центрах при различных расстояниях между ними (см. рис. 11,в). При этом необходимо отметить, что для объяснения немонотонного [62] латерального взаимодействия и притяжения между молекулами при характерных расстояниях 5–6 Å не потребовалось привлечения тройных взаимодействий, что ранее полагалось неизбежным [63].

По-видимому, тройные взаимодействия становятся существенными при формировании структуры $(2 \times \sqrt{3}) \text{ rect} - 2\text{CO}$. Как видно на рис. 11,а, первый (локальный) минимум потенциала парного взаимодействия может приводить к образованию характерной для этой структуры пары молекул, расположенных в разных адсорбционных центрах на расстоянии $a\sqrt{3}/2$. Очевидно, что такое положение молекул, соответствующее, вероятно, наименьшему возможному расстоянию между ними, должно при-

водить к перераспределению электронной плотности в системе. При этом может происходить частичная деполяризация диполей, сопровождающаяся соответствующими изменениями параметров экранирования электронами подложки. В этой ситуации трудно ожидать, чтобы потенциал непрямого взаимодействия, создаваемый данной парой на поверхности, соответствовал сумме потенциалов, образуемых отдельными молекулами.

Для учета тройного взаимодействия в настоящей работе использовали следующий прием. В направлении вдоль пары молекул потенциал считался ослабленным, что моделировалось выключением притяжения, обусловленного потенциалом парного непрямого взаимодействия на расстоянии $a\sqrt{3}$, и это позволило естественным образом описать анизотропию взаимодействия, проявляющуюся в формировании структуры $(2 \times \sqrt{3}) \text{ rect} - 2\text{CO}$. В результате упорядочения пленки после примерно 30 перемещений на частицу образуются домены этой структуры с определенной ориентацией решетки относительно поверхности Pt(111) (на рис. 13 показан небольшой участок моделируемой поверхности). Вероятно, именно тройные взаимодействия приводят к формированию доменов структуры $(2 \times \sqrt{3}) \text{ rect} - 2\text{CO}$ с определенным одинаковым расположением молекул в прямоугольных элементарных ячейках, как это видно на изображениях, полученных методом СТМ для такой структуры СО на Ni(111) [78].

В самом деле, при рассмотрении отдельной элементарной ячейки кажется очевидной возможность образования четырех подобных структур с одинаковой энергией (следовательно, и вероятностью формирования), а именно, данной структуры и трех структур, получаемых при отражении в плоскостях, проходящих через середины сторон прямоугольной элементарной ячейки. Структуры, получающиеся при последовательном отражении в обеих плоскостях (или при повороте на 180° относительно центра ячейки), являются попарно эквивалентными в смысле получаемых от них дифракционных картинок (см. рис. 13), однако наличие других симметричных пар структур приводит к уменьшению интенсивности определенных рефлексов.

Таким образом, для формирования доменов одной ориентации структуры $(2 \times \sqrt{3}) \text{ rect} - 2\text{CO}$ необходимо образование начальных зародышей такой ориентации, «включающее» тройные взаимодействия. При моделировании подобный зародыш может сформироваться случайным образом (как это было в случае формирования доменов структуры $(2 \times \sqrt{3}) \text{ rect} - 2\text{CO}$, показанной на рис. 13) или может вводиться специально, имитируя дефекты реальной поверхности. Дифракционная картина содержит ус-

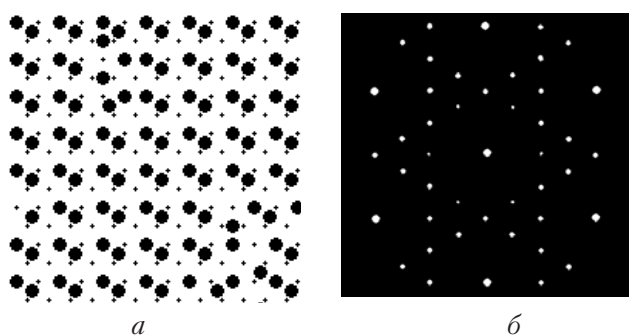


Рис. 13. Результаты моделирования формирования структуры $(2\times\sqrt{3})\text{ rect}$ -2CO: равновесное распределение частиц при температуре 300 К (а) и соответствующая ему дифракционная картина [56] (б).

редненную информацию о довольно большом участке поверхности — размером порядка диаметра электронного пучка — в пределах которого свободно могут размещаться несколько участков площадью $100\times 100\text{ \AA}$ с различными ориентациями доменов структуры $(2\times\sqrt{3})\text{ rect}$ -2CO. Такие размеры доменов вполне достаточны для формирования довольно резкой дифракционной картины, получаемой в результате сложения вкладов от структур с разной ориентацией относительно трех эквивалентных направлений на поверхности Pt(111) (рис. 13).

4.3. Кинетика адсорбции CO на поверхности Pt(111)

Наиболее важным расхождением результатов моделирования реакции окисления CO на поверхности платины с экспериментом остается значение предельного покрытия ($\theta = 1$), получаемого при использовании алгоритма ZGB [68–72] для адсорбции CO в отсутствие кислорода. По-видимому, причиной этого может являться неадекватный учет латерального взаимодействия между молекулами CO, а также чрезмерно упрощенное описание поверхности как решетки адсорбционных центров одного типа. Оба эти недостатка устранены в модели, предлагаемой в работе [56], что позволяет надеяться на более правильное описание кинетики адсорбции CO на Pt(111).

Метод моделирования адсорбции газов в режиме «реального времени» подробно описан в работе [45] и рассмотрен выше, поэтому остановимся лишь на деталях, существенных для кинетики адсорбции CO на поверхности Pt(111). При фиксированном давлении CO поток частиц на поверхность оценивается по формуле Герца–Кнудсена и выражается в долях монослоя (т.е. степени покрытия при условии, что коэффициент прилипания S равен 1) за секунду. Это позволяет выразить экспозицию, используемую

при моделировании, в лэнгмюрах и непосредственно сравнивать получаемые изобары адсорбции с наблюдаемыми в эксперименте.

Начальный коэффициент прилипания CO на поверхности Pt(111) в соответствии с экспериментом [101,102] был принят равным 0,9. В модели это описывается равной 0,9 вероятностью адсорбции в случайно выбранном центре на чистой поверхности (когда латеральное взаимодействие еще не проявляется, и все центры свободны). Учитывается также роль внешних предсостояний — молекула, упавшая на занятый центр, может быть адсорбирована в соседний свободный центр.

Через определенные промежутки времени адсорбции производится упорядочение пленки как это описано в предыдущем разделе, а затем моделируется десорбция молекул. При этом предполагается, что вероятность десорбции определяется уравнением Поляни–Вигнера с энергией активации, зависящей от латерального взаимодействия молекул [45,102]. При описании кинетики адсорбции молекулярного водорода на W(110) [45] этот алгоритм подтвердил свою способность правильно воспроизводить как зависимость коэффициента прилипания от покрытия, так и предельные покрытия при различных температурах. Полученная зависимость коэффициента прилипания S и покрытия θ от экспозиции для CO на Pt(111) показана на рис. 14. Как и в эксперименте [58,60,101,102], при малых покрытиях коэффициент прилипания практически постоянен, что свидетельствует о важной роли внешних предсостояний и правильном их описании в используемой модели. По мере роста покрытия S быстро уменьшается, что обусловлено, в первую очередь, латеральным взаимодействием между адсорбированными молекулами CO, а также уменьшением числа свободных центров. В результате установления динамического равновесия покрытие CO достигает величины приблизительно 0,5 и при $T = 300\text{ K}$ дальше практически не меняется со временем, а в случае адсорбции на охлажденную поверхность ($T = 100\text{ K}$) продолжает медленно увеличиваться, стремясь к величине около 0,6.

Применяя стандартную методику моделирования методом Монте-Карло зависимости скорости десорбции от температуры [45,55,96], при тех же кинетических параметрах и энергиях взаимодействия удастся в хорошем приближении воспроизвести и наблюдаемый с помощью программируемой термодесорбции спектр для CO на Pt(111) [60] (рис. 14). Для облегчения сравнения с экспериментом [60] адсорбция моделировалась при $T = 100\text{ K}$ и прекращалась после достижения определенного покрытия (0,17, 0,33 и 0,5), после чего температура подложки

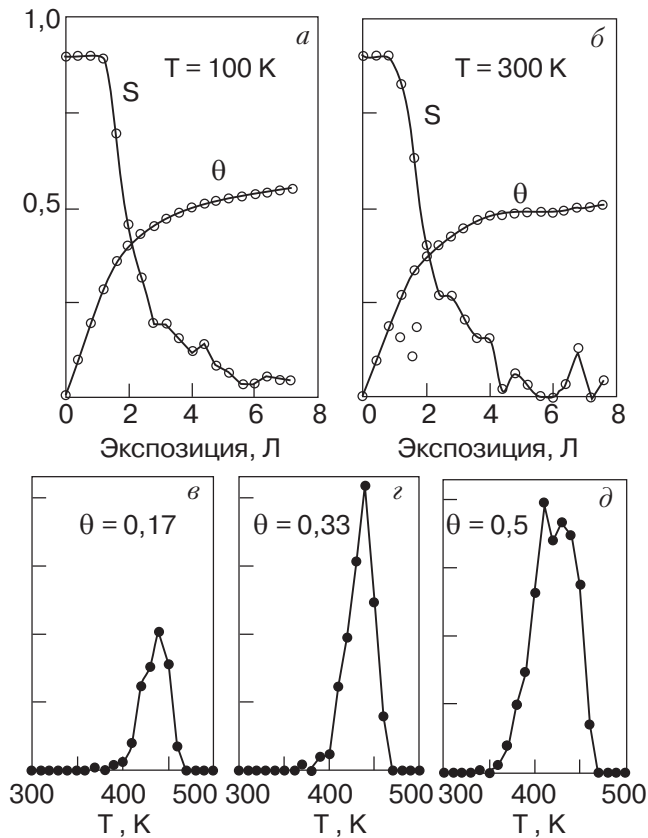


Рис. 14. Рассчитанные зависимости коэффициента прилипания S и степени покрытия θ от экспозиции (а), (б); и ТПД спектры для СО на Pt(111) [56], полученные при разных начальных степенях покрытия СО (в), (г), (д).

линейно повышалась со скоростью $15\text{ K}/\text{с}$. При $\theta = 0,17$, когда латеральное взаимодействие еще практически не влияет на теплоту адсорбции, максимум на спектре ТПД оказывается при $T = 480\text{ K}$. Для больших покрытий латеральное взаимодействие, в среднем отталкивательное, становится существенным и приводит к смещению начала десорбции в сторону более низких температур (рис. 14), что находится в хорошем согласии с экспериментом [60].

Полученная в результате моделирования зависимость предельного покрытия от температуры хорошо согласуется с наблюдаемой в эксперименте для СО на Pt(111) [58–60, 101, 102]. Используя при моделировании кинетические параметры (энергия активации десорбции $E_d = 1,2\text{ эВ}$ при частотном факторе $\nu = 10^{13}\text{ с}^{-1}$) также согласуются с их оценками в работах [58, 60–65, 102].

5. Формирование структур и кинетика адсорбции кислорода на Pt(111)

На поверхности Pt(111) в области температур $25\text{--}150\text{ K}$ [103] кислород адсорбируется в молекулярном виде, занимая адсорбционные места с мостиковым типом симметрии. Пик десорбции моле-

кулярного кислорода наблюдается при $140\text{--}150\text{ K}$, что соответствует энергии активации десорбции $\sim 0,36\text{--}0,38\text{ эВ}$ [104]. Диссоциация кислорода происходит из этого молекулярного предсостояния при температуре больше 150 K . Расчеты энергии диссоциации из первых принципов, выполненные с использованием VASP кода, дают величину барьера для диссоциации в пределах $0,3\text{--}0,38\text{ эВ}$ [105], $0,38\text{ эВ}$ [106], $0,43\text{ эВ}$ [107], а для различных конфигураций расположения молекулы кислорода относительно поверхности Pt(111) $0,3\text{--}1,5\text{ эВ}$ [108]. Атомарный кислород при этом адсорбируется в адсорбционных местах с тройной симметрией и сильно связан с поверхностью. Спектр термопрограммируемой десорбции для кислорода демонстрирует два пика: один, соответствующий десорбции из молекулярной фазы при температуре $140\text{--}150\text{ K}$, и второй, соответствующий ассоциативной десорбции из атомарного состояния в области температур $600\text{--}1000\text{ K}$ [60, 104, 109]. По-видимому, диссоциация молекулы кислорода вблизи поверхности металла в конечном счете обусловлена заполнением антисвязывающей $2\pi^*$ орбитали [110, 111]. На гексагональной грани Pt(111) существует два типа адсорбционных центров тройной симметрии — fcc и hcp — и энергия связи атомарного кислорода с подложкой для этих двух типов мест значительно отличается. В работе [112] показано, что более стабильными для адсорбции кислорода являются fcc центры и рассчитанные энергии активации диффузии $\text{fcc} \leftarrow \text{hcp}$ и $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$ составляет $0,13$ и $0,58\text{ эВ}$ соответственно.

Начальный коэффициент прилипания для кислорода на поверхности Pt(111) составляет всего $0,06$ [113–115]. На значение коэффициента прилипания существенным образом можно повлиять путем адсорбции активных атомов и молекул, значительно влияющих на распределение электронной плотности на поверхности подложки. При адсорбции на поверхности Pt(111) атомов щелочных металлов частичная их ионизация приводит к перераспределению электронной плотности и появлению локальных электрических полей [111, 116, 117]. Благодаря этому достигается значительное понижение потенциального барьера для хемосорбции (энергии активации) и в ряде случаев вероятность диссоциативной адсорбции кислорода может достигать единицы [118].

В работах [119–124] показано, что наличие на поверхности платины электроотрицательных адсорбатов приводит к сильному уменьшению скорости диссоциативной адсорбции и предельного покрытия, а также к значительному изменению десорбционных параметров. Линейное уменьшение начального коэффициента прилипания с увеличением

степени покрытия электроотрицательного адсорбата свидетельствует, что на модифицированной адсорбатом поверхности блокируются мобильные предсостояния для диссоциативной адсорбции [113].

Атомарный кислород на поверхности Pt(111) при температуре в пределах $200 < T < 350$ К формирует упорядоченную структуру $p(2 \times 2)$, соответствующую степени покрытия 0,25 [59]. Предельное покрытие, достигаемое при различных условиях адсорбции кислорода, колеблется в пределах от 0,22 до 0,28 монослоя [59,125].

Для получения правильного значения предельного покрытия для кислорода при моделировании обычно вводятся параметры, описывающие вероятность десорбции [69,72], что позволяет избежать полного отравления модельной поверхности. Следует однако отметить, что скорость десорбции кислорода с поверхности платины при температуре порядка 400 К пренебрежимо мала, поэтому вряд ли введение параметра десорбции можно считать физически обоснованным, поэтому Sander и Ghaisas [71] предположили (несколько искусственно), что кислород требует трех свободных соседних узлов для диссоциативной адсорбции.

В работе [126] представлены результаты динамического моделирования Монте-Карло адсорбции молекулярного и атомарного кислорода с учетом диссоциации, диффузии и десорбции в области температур 100–200 К. Учитывалось также наличие отталкивательного взаимодействия до третьих ближайших соседей и предпочтительность адсорбции атома кислорода в адсорбционных центрах fcc симметрии. Необходимым условием для реализации акта диссоциации молекулярного кислорода являлось наличие свободных двух ближайших адсорбционных центров тройной симметрии. Такие условия приводят к ограничению возможности адсорбции при больших покрытиях и полученное в такой модели предельное покрытие соответствует 0,26 — в хорошем соответствии с экспериментом. Однако наблюдаемой экспериментально структуры $p(2 \times 2)$ при моделировании получить не удалось, что, вероятно, обусловлено недостаточным учетом латерального взаимодействия в принятой модели.

Следует отметить, что наблюдаемая структура $p(2 \times 2)$ является весьма разреженной, и для ее формирования при 300 К необходимо наличие существенного по величине взаимодействия между адсорбированными атомами. Каким же взаимодействием обеспечивается формирование таких структур? Таким латеральным взаимодействием могло бы служить диполь-дипольное отталкивание, однако простые оценки показывают, что дипольный момент адатома кислорода, требуемый для формирования

структуры $p(2 \times 2)$ при комнатной температуре за счет только диполь-дипольного взаимодействия, оказывается больше 5 Д, в то время как значение дипольного момента атома кислорода на поверхности платины, оцененное по изменению работы выхода значительно меньше [115].

Очевидно, при формировании структур кислорода на поверхности Pt(111) важную роль играет не прямое взаимодействие между адатомами. При моделировании, однако, возникают значительные трудности при выборе начальных параметров непрямого взаимодействия вследствие существенного изменения электронной структуры подложки при увеличении концентрации кислорода на поверхности. Этот эффект обусловлен значительной электроотрицательностью кислорода. Так, в работе [127] с использованием самосогласованных расчетов электростатического потенциала вблизи адсорбированного электроотрицательного атома на поверхности, представленной в модели желе, показано, что степень самоотравления поверхности увеличивается с ростом электроотрицательности. Область действия этого электростатического потенциала составляет порядка 3–4 Å, что соответствует расстоянию до третьих-четвертых ближайших адсорбционных центров. Интересно отметить, что самоотравление поверхности Pt(111) кислородом не препятствует адсорбции окиси углерода, формирующей структуру $c(2 \times 2)$ с расположением молекулы CO в *on-top* центре в середине ячейки, образуемой адатомами кислорода.

Сложность взаимодействия между адсорбированными атомами кислорода на поверхности Pt(111), по-видимому, и является причиной отсутствия на сегодняшний день непротиворечивой и физически обоснованной модели формирования наблюдаемых структур. Можно ожидать, что решение этой актуальной задачи откроет новые перспективы не только в углублении понимания процесса диссоциативной адсорбции кислорода на поверхности переходного металла, но и существенно расширит существующие представления о роли различных факторов в кинетике каталитической реакции окисления CO.

6. Заключение

Критериями применимости и эффективности математической модели служит ее способность воспроизводить основные характеристики наблюдаемых эффектов, а также степень приближения к реальным условиям эксперимента и наглядность получаемых результатов. В этой связи метод статистических испытаний Монте-Карло является особенно удачным, так как во многих случаях с его помощью

удается не только объяснить многие полученные в экспериментах закономерности, но и предсказать поведение системы в новых, еще не исследованных условиях. Следует подчеркнуть, что моделирование всегда должно опираться на твердо установленные факты, а его результаты должны допускать сравнение с данными реальных (или будущих) экспериментов — в противном случае ценность моделирования невысока, поскольку не существует других критериев оценки надежности полученных результатов и выводов.

Примерами эффективного применения метода Монте-Карло для выяснения свойств адсорбционных систем служат рассмотренные в обзоре работы по моделированию низкотемпературной адсорбции водорода на поверхностях W(110) и Mo(110), адсорбции и формированию структур пленок CO, а также каталитической реакции окисления CO на поверхности платины. Так, с помощью моделирования была подтверждена и уточнена модель молекулярной адсорбции с участием внешних предсостояний и определена энергия активации десорбции молекул водорода на поверхности вольфрама, что является важным для развития теории адсорбции газов.

Важной особенностью описанных методов моделирования является стремление к детальному (конечно, в пределах возможного) воспроизведению реальных условий эксперимента и учета наиболее важных факторов, определяющих поведение системы. Это позволило оценить величину и выяснить роль латерального взаимодействия в установлении термодинамического равновесия между падающим и десорбционным потоками молекул водорода, а также, с помощью разработанного алгоритма моделирования в режиме реального времени, предложить альтернативное объяснение причин радикального различия в динамике адсорбции водорода на поверхностях W(110) и Mo(110).

Использование сложной решетки адсорбционных центров и учет латерального взаимодействия при моделировании формирования пленок CO на поверхности Pt(111) позволили не только предложить новое (правильное, т.е. соответствующее экспериментально наблюдаемой последовательности дифракционных картин) расположение молекул в элементарной ячейке поверхностных структур CO на поверхности Pt(111), но и получить численные параметры непрямого взаимодействия, приводящего к формированию этих структур. Применяя алгоритм моделирования кинетических процессов в режиме реального времени, удается получить правильное значение предельного покрытия CO на поверхности Pt(111) и воспроизвести зависимость коэффициента прилипания от экспозиции.

Полученные с помощью моделирования сведения о структурах адсорбированных пленок CO на поверхности Pt(111) и параметрах латерального взаимодействия, очевидно, будут полезны для дальнейших исследований каталитической реакции окисления CO и откроют новые перспективы для более детального и реалистичного описания этой реакции с помощью усовершенствованных алгоритмов моделирования.

1. G.J. Kroes, *Prog. Surf. Sci.* **60**, 1 (1999).
2. A. Gross, *Surf. Sci.* **500**, 347 (2002).
3. S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **B53**, 4296 (1996).
4. A. Gross, M. Scheffler, M.J. Mehl, and D.A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1209 (1999).
5. A. Gross and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **B57**, 1293 (1999).
6. G. Wiesenekker, G.J. Kroes, and E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **104**, 7344 (1996).
7. C.M. Wei, A. Gross, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **B57**, 15572 (1998).
8. J.A. White, D.M. Bird, and M.C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **B53**, 1667 (1996).
9. W. Kohn, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 129 (1994).
10. H.J. Kreuzer, S.H. Payne, A. Drozdowski, and D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **110**, 6982 (1999).
11. G.R. Darling and S. Holloway, *Surf. Sci.* **321**, L189 (1994).
12. S. Holloway and G.R. Darling, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 115 (1994).
13. M. Persson and S. Andersson, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 187 (1994).
14. M. Bonn, A.W. Kleyn, and G.J. Kroes, *Surf. Sci.* **500**, 475 (2002).
15. E. Hulpke and J. Ludecke, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2846 (1992).
16. B. Kohler, P. Ruggerone, and M. Scheffler, *Surf. Sci.* **368**, 213 (1996).
17. B. Kohler, P. Ruggerone, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **B56**, 13503 (1997).
18. Ю.Г. Птушинский, *ФНТ* **30**, 3 (2004).
19. V.V. Dvurechenskikh, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, V.G. Sukretnyi, and B.A. Chuikov, *JETP Lett.* **54**, 40 (1991).
20. J. Harris and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **B55**, 1583 (1985); S. Anderson, L. Wilzen, M. Persson, J. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **B40**, 8146 (1989).
21. W. Friess, H. Schlichting, and D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1147 (1995).
22. K.D. Rendulic, G. Anger, and A. Winkler, *Surf. Sci.* **208**, 404 (1989).
23. H.F. Berger, C. Resch, E. Grosslinger, G. Eilmsteiner, A. Winkler, and K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* **275**, L627 (1992).
24. D.A. Butler, B.E. Hayden, and J.D. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 423 (1994).

25. D.A. Butler and B.E. Hayden, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 542 (1995).
26. V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, V.G. Sukretnyi, and B.A. Chuikov, *JETP Lett.* **67**, 959 (1998).
27. B.A. Chuikov, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, and V.G. Sukretnyi, *Surf. Sci. Lett.* **448**, L201 (2000).
28. B.A. Chuikov, V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, and V.G. Sukretnyi, *Surf. Sci.* **473**, 143 (2001).
29. M. Beutl, J. Lesnik and D.K. Rendulic, *Surf. Sci.* **429**, 71 (1999).
30. Ch. Resch, H.F. Berger, K.D. Rendulic, and E. Bertel, *Surf. Sci.* **316**, L1105 (1994).
31. D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, Plenum Press, New York (1986).
32. Y. Xu and I.I. Fabrikant, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2598 (2001).
33. T.O. O'Malley, *Phys. Rev. Lett.* **B150**, 150 (1966).
34. P.W. Tamm and L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **54**, 4775 (1971).
35. K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1 (1988).
36. P. Alnot, A. Cassuto, and D.A. King, *Surf. Sci.* **215**, 29 (1989).
37. K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* **272**, 34 (1992).
38. A. Gross, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2718 (1995).
39. M. Kay, G.R. Darling, S. Holloway, J.A. White, and D.M. Bird, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 311 (1995).
40. H. F. Busnengo, W. Dong, and A. Salin, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 328 (2000).
41. M. A. Di Cesare, H. F. Busnengo, W. Dong, and A. Salin, *J. Chem. Phys.* **118**, 11226 (2003).
42. M.R. Hand and J. Harris, *J. Chem. Phys.* **92**, 7610 (1990).
43. H. Schlichting and D. Menzel, *Surf. Sci.* **272**, 27 (1992).
44. A. Gross, *Surf. Sci.* **363**, 1 (1996).
45. N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, and Yu.G. Ptushinskii, *Surf. Sci.* **497**, 349 (2002).
46. Ю.Г. Птушинский, Б.А. Чуйков, *Поверхность* **9**, 5 (1992).
47. N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, and Yu.G. Ptushinskii, *Eur. Phys. J.* **B38**, 525 (2004).
48. V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, V.G. Sukretnyi and B.A. Chuikov, *JETP Lett.* **60**, 569 (1994).
49. V.D. Osovskii, Yu.G. Ptushinskii, V.G. Sukretnyi, and B.A. Chuikov, *Low Temp. Phys.* **23**, 587 (1997).
50. H. Schlichting, D. Menzel, T. Brunner, and W. Brenig, *J. Chem. Phys.* **97**, 4453 (1992).
51. M. Head-Gordon, J.C. Tully, H. Schlichting, and D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **95**, 9266 (1991).
52. В.Д. Осовский, Ю.Г. Птушинский, В.Г. Сукретный, Б.А. Чуйков, *ФНТ* **27**, 1138 (2001).
53. C.M. Chan, R. Aris, and W.H. Weinberg, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 360 (1978).
54. J.L. Taylor and W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **78**, 259 (1978).
55. B. Meng and W.Y. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **100**, 5280 (1994).
56. N.V. Petrova and I.N. Yakovkin, *Surf. Sci.* **519**, 90 (2002).
57. R. Imbihl, *Prog. Surf. Sci.* **44**, 185 (1993).
58. G. Ertl, M. Neumann and K.M. Streit, *Surf. Sci.* **64**, 393 (1977).
59. P.R. Norton, J.A. Davies and T.E. Jackman, *Surf. Sci. Lett.* **122**, L593 (1982).
60. H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, *Surf. Sci.* **123**, 264 (1982).
61. B.N.J. Persson and R. Ryberg, *Phys. Rev. Lett.* **B40**, 20173 (1989).
62. D.C. Skelton, D.H. Wei, and S.D. Kevan, *Surf. Sci.* **320**, 77 (1994).
63. D.R. Jennison, P.A. Schultz, and M.P. Sears, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4828 (1996).
64. R. Brako and D. Sokcevic, *Surf. Sci.* **401**, L388 (1998).
65. K.L. Kostov, P. Jakob, and D. Menzel, *Surf. Sci.* **377–379**, 802 (1997).
66. F. Debecq, *Surf. Sci.* **389**, L1131 (1997).
67. I.N. Yakovkin, V.I. Chernyi, and A.G. Naumovets, *Surf. Sci.* **442**, 81 (1999).
68. R.M. Ziff, E. Gulary, and Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 2553 (1986).
69. J. Mai, W. von Niessen, and A. Blumen, *J. Chem. Phys.* **93**, 3685 (1990).
70. R. Chakarova, *Surf. Sci.* **389**, 234 (1997).
71. L.M. Sander and S.V. Ghaisas, *Surf. Sci.* **391**, 125 (1997).
72. M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, J.H. Block, K. Christmann, F.S. Rys, and W. Hirschwald, *J. Chem. Phys.* **91**, 4949 (1989).
73. V.K. Medvedev, Yu. Suchorski, and J.H. Block, *Appl. Surf. Sci.* **76/77**, 136 (1994).
74. P. Hollins and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **99**, L389 (1980).
75. K. Chrestmann, O. Schober, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **60**, 4719 (1974).
76. H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers, and E.E. Latta, *Surf. Sci.* **57**, 475 (1976).
77. L. Becker, S. Aminpirooz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase, and D.L. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **B47**, 9710 (1993).
78. Norihito Ikemiya, Toshiaki Suzuki, and Masatoki Ito, *Surf. Sci.* **466**, 119 (2000).
79. R. Davis, R. Toomes, D.P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, V. Fritzsche, and A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **393**, 12 (1997).
80. L.D. Mapledoram, M.P. Bessent, A. Wander, and D.A. King, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 527 (1994).
81. L. Surnev, Z. Xu, and J.T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **201**, 1 (1988).
82. M. Giere, A. Barbieri, M.A. Van Hove, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **391**, 176 (1997).
83. D.H. Wei, D.C. Skelton, and S.D. Kevan, *Surf. Sci.* **381**, 49 (1997).
84. B. Reidmuller, I.M. Ciobica, D.C. Papageorgopoulos, B. Berenbak, R.A. van Santen, and A.W. Kley, *Surf. Sci.* **465**, 347 (2000).

85. J.J. Mortensen, B. Hammer, and J.K. Norskov, *Surf. Sci.* **414**, 315 (1998).
86. Y. Morikawa, J.J. Mortensen, B. Hammer, and J.K. Norskov, *Surf. Sci.* **386**, 67 (1997).
87. Hideaki Aizawa, and Shinji Tsuneyuki, *Surf. Sci.* **399**, L364 (1998).
88. N. Pavlenko, P.P. Kostrobij, Yu. Suchorski, and R. Imbihl, *Surf. Sci.* **489**, 29 (2001).
89. T.B. Grimley, *Proc. Phys. Soc., London* **90**, 751 (1967).
90. T.L. Einstein, *CRC Crit. Rev. Sol. St. and Mat. Sci.* **7**, 261 (1978).
91. O.M. Braun and V.K. Medvedev, *Sov. Phys. Usp.* **32**, 328 (1989).
92. T.T. Tsong, *Surf. Sci.* **122**, 99 (1982).
93. J. Kupperts, *Vacuum* **21**, 393 (1971).
94. I.N. Yakovkin, *Surf. Sci.* **282**, 195 (1993).
95. I. Hasegawa and S. Ino, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1192 (1992).
96. B. Lehner, M. Hohage, and P. Zeppenfeld, *Surf. Sci.* **454–456**, 251 (2000).
97. K. Fichthorn, E. Gulari, and R. Ziff, *Surf. Sci.* **243**, 273 (1991).
98. L.D. Roelofs, R.L. Park, and T.L. Einstein, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 478 (1979).
99. V.K. Medvedev and I.N. Yakovkin, *Sov. Phys. Solid State* **19**, 1515 (1977).
100. O.M. Braun, L.G. Ilchenko, and E.A. Pashitsky, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 1649 (1980).
101. I.N. Yakovkin, V.I. Chernyi, and A.G. Naumovets, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 841 (1999).
102. M. Kiskinova, G. Pirug, and H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* **133**, 321 (1983).
103. C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnas, O. Karis, P. Bennich, and N. Martensson, *Surf. Sci.* **342**, 119 (1995).
104. A. Winkler, X. Guo, H.R. Siddiqui, P.L. Hagans, and J.T. Yates, *Surf. Sci.* **201**, 419 (1988).
105. T. Li and P.B. Balbuena, *J. Phys. Chem.* **B105**, 9943 (2001).
106. J.L. Gland, *Surf. Sci.* **93**, 487 (1980).
107. C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and Segner, *J. Surf. Sci.* **107**, 220 (1981).
108. A. Eichler and J. Hafner, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4481 (1997).
109. X.-Y. Zhu, S.R. Hatch, A. Champion, and J.M. White, *J. Chem. Phys.* **91**, 5011 (1989).
110. Э. Зенгуил, *Физика поверхности*, Мир, Москва (1990).
111. M. Kiskinova, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier (1992), v. 70, p. 1.
112. A. Bogicevic, J. Stromquist, and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **B57**, R4289 (1998).
113. M.P. Kiskinova, *Surf. Sci. Rep.* **8**, 359 (1988).
114. L. Surnev, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, Elsevier (1989).
115. G. Pirug, H.P. Bonzel, and G. Broden, *Surf. Sci.* **122**, 1 (1982).
116. J.K. Brown and N. Lunz, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 125 (1991).
117. J. Norskov, S. Holloway, and N.D. Lang, *Surf. Sci.* **137**, 65 (1984).
118. H.P. Bonzel, *Surf. Sci. Rep.* **84**, 3 (1988).
119. M. Kiskinova and D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **109**, L555 (1981).
120. M. Kiskinova and D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **108**, 64 (1981).
121. D.W. Goodman and M. Kiskinova, *Surf. Sci.* **105**, L256 (1981).
122. S. Johnson and R.J. Madix, *Surf. Sci.* **108**, 77 (1981).
123. E.I. Ko and R.J. Madix, *Surf. Sci.* **109**, 221 (1981).
124. K.D. Rendulic and A. Winkler, *Surf. Sci.* **74**, 318 (1978).
125. A. Szabo, M. Kiskinova, and J.T. Yates, Jr. *J. Chem. Phys.* **90**, 4604 (1989).
126. D.S. Mainardi, S.R. Calvo, A.P.J. Jansen, J.J. Lukkien, and P.B. Balbuena, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 553 (2003).
127. N.D. Lang, S. Holloway, and J.K. Norskov, *Surf. Sci.* **150**, 24 (1985).

Simulation of simple gas adsorption on transition metal surfaces
(Review Article)

N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, and Yu.G. Ptushinskii

The results of simulation of gas adsorption on transition metal surfaces are presented. The emphasis is on the hydrogen adsorption on the (110) W and Mo surfaces, the structures and adsorption kinetics of oxygen and CO on the Pt(111) surface and the catalytic CO oxidation. Such a choice is predetermined not only by practical importance and fundamental interest, but also by a significant gain in the understanding of adsorption processes and formation of the film structures achieved by means of the Monte Carlo simulation. One of the main aspects in the modeling is an adequate account of lateral interaction of adsorbed particles, which includes both direct (electrostatic and exchange) and indirect (through substrate electrons) interactions. In particular, the proper account of the lateral interaction has allowed for explanation of the mechanism of the CO structures on the Pt surface. At the same time, the complexity of the interaction between adsorbed atoms is responsible for the absence of any reasonable model of the forming of the oxygen structure on the platinum surface. It is hoped that in the short run this problem will be solved, thus opening the way for the creation of more sophisticated model of the catalytic reaction of CO oxidation.