

## ЗМІНА РОБОТИ ВИХОДУ ПРИ АДСОРБЦІЇ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ ДИПОЛЬНИХ МОЛЕКУЛ

*І. М. Дикман*

Розглядається фізична адсорбція дипольних молекул на поверхні металу. Враховується електростатична взаємодія диполів між собою. Обчислюється зміна роботи виходу металу в залежності від концентрації адсорбованих молекул.

Добре відомо, що адсорбція електропозитивних атомів на поверхні металу часто призводить до зменшення роботи виходу останнього. Така властивість адсорбованих плівок широко використовується для підвищення ефективності різного роду катодів. Недивно тому, що увага дослідників була привернута до всебічного вивчення систем метал—плівка адсорбованих атомів і цьому питанню присвячено ряд експериментальних робіт [1].

За останні роки в літературі з'явилися роботи [2—6], присвячені вивченню металів, що покриті плівками молекул, які вже у вільному стані мають дипольний момент. Досліди показують [6], що в деяких випадках адсорбція дипольних молекул супроводжується більшим зниженням роботи виходу, ніж адсорбція електропозитивних атомів, які входять до складу молекули. Проте мають місце випадки, коли адсорбція атомів виявляється більш ефективною. Так, за даними Н. Д. Моргуліса і В. М. Гаврилюка [5], найбільша зміна роботи виходу вольфраму при адсорбції на його поверхні молекул CsCl дорівнює приблизно 1,8 *eV*, в той час як при адсорбції атомів цезію відповідна зміна роботи виходу досягає 3 *eV* [7]. Вже таке зіставлення свідчить про складність явища, що розглядається, і про те, що зниження роботи виходу металу в усякому разі не однозначно зв'язане з величиною дипольного моменту молекули у вакуумі.

Строге розв'язання задачі про взаємодію адсорбованого атома чи молекули з поверхнею металу, а також визначення зміни роботи виходу зв'язані з винятковими труднощами. Саме цим і пояснюється відсутність будь-якої задовільної теорії розглядуваного явища, незважаючи на його очевидну значимість. Роботи в цьому напрямку [8, 9] скоріше слід розглядати як дослідження, в яких ставиться задача і лише шукаються шляхи до її розв'язання. А. І. Ансельм [9], наприклад, вперше розглянув систему метал—адсорбований атом як єдину квантово-механічну систему і прийшов до ряду цікавих висновків. Однак автору довелось з необхідності вдатися до сильно спрощеної моделі і ввести ряд припущень, в результаті чого виявилось неможливим зіставити фізичні характеристики системи з параметрами теорії. Вдалось тільки намітити тенденції того, як змінюється робота виходу в залежності від потенціалу іонізації адсорбованих атомів чи роботи виходу металу—адсорбента. При цьому цілком ігнорувалась взаємодія адсорбованих атомів між собою.

Треба окремо підкреслити, що зміна роботи виходу  $\Delta\phi$  при адсорбції істотно залежить не тільки від характеру взаємодії атомів з поверхнею адсорбента, а і від їх взаємодії один з одним. Про це свідчить той факт,

що  $\Delta\phi$  не є монотонною функцією ступеня покриття. Як правило, навіть в межах моноатомного покриття робота виходу досягає мінімального значення, тобто  $\Delta\phi$  при якомусь оптимальному ступені покриття (меншому за одиницю) стає максимальним.

Аналогічні результати, що свідчать про взаємодію молекул між собою, були одержані Н. Д. Моргулісом і В. М. Гаврилюком в роботах [5, 6]. Ними встановлена наявність різко вираженого максимуму  $\Delta\phi$  при адсорбції дипольних молекул ВаО і CsCl на поверхні вольфраму. Крива, що характеризує роботу виходу системи в залежності від поверхневої концентрації адсорбованих молекул  $n$ , досягала мінімуму при концентрації, завідомо меншій за мономолекулярну, і далі повільно зростала аж до значення, що відповідає роботі виходу з масивної адсорбованої речовини. Аналіз цієї кривої в її початковій частині (при  $n \rightarrow 0$ ), де взаємодією молекул між собою можна нехтувати, дозволив зробити висновки щодо величини ефективного дипольного моменту адсорбованої молекули. Останній виявився хоч і меншим, проте за порядком величини таким же, як і дипольний момент вільної молекули.

Теоретичне одержання залежності  $\Delta\phi = f(n)$  у випадку адсорбції на металі дипольних молекул, при строгому розгляді, становить, мабуть, ще важчу задачу, ніж при адсорбції електропозитивних атомів. Проте, на відміну від останньої, адсорбція дипольних молекул може супроводжуватись зміною роботи виходу навіть і в тому випадку, коли зв'язок між молекулою і металом—адсорбентом не хімічний, а фізичний, тобто коли не виникає помітного електронного обміну між адсорбованою молекулою і металом.

При фізичній адсорбції, коли молекула в адсорбованому стані зберігає дипольний момент (який, взагалі кажучи, може і відрізнитись від дипольного моменту вільної молекули), сам факт зміни роботи виходу металу говорить про те, що поверхня відповідно орієнтує диполі. Тому ми припустимо, що біля поверхні металу діє на короткому віддаленні електричне поле  $E_0$ , яке спрямоване з металу у вакуум. Виходячи з існуючих уявлень про природу металу, таке поле, очевидно, в дійсності є, і, отже, наше припущення не слід розглядати як штучно введену гіпотезу, яка необхідна для пояснення одного фізичного факту.

Хай зовнішньою поверхнею металу є площина  $z=0$ , а поверхнева концентрація адсорбованих молекул дорівнює  $n$ . Дальший розрахунок відноситься до випадку, коли  $n$  менше за мономолекулярну концентрацію. Будемо вважати, що молекули розподілені по поверхні металу рівномірно, утворюючи квадратну ґратку з сталою, що дорівнює  $a$ . Очевидно,  $a = n^{-1/2}$ .

Потенціальна енергія  $n$ -диполів, що адсорбовані на поверхні металу, при наявності орієнтуючого поля  $E_0$ , з точністю до неістотного тут доданка, дорівнює

$$U = - \sum_i^n p_i E_0 + \sum_i^n \sum_{j < i} U_{ij}, \quad (1)$$

де  $p_i$  — дипольний момент  $i$ -ої молекули в адсорбованому стані ( $p$ —однаковий для всіх молекул);  $U_{ij}$  — електростатична енергія взаємодії двох молекул.

Якщо напрям  $E_0$  вибрати як напрям полярної осі  $z$  і характеризувати орієнтацію диполів  $p_i$  полярними кутами  $\vartheta_i$ ,  $\varphi_i$ , то усереднене по куту  $\varphi_i$  поле, що викликане диполем  $p_i$  в точці поверхні на відстані  $r$  від нього, буде дорівнювати

$$E_{ix} = E_{iy} = 0; \quad E_{iz} = - \frac{p \cos \vartheta_i}{r^3}. \quad (2)$$

Потенціальну енергію взаємодії  $n$ -диполів, що адсорбовані на одиничній поверхні металу, замість (1) можна записати через ефективне поле у вигляді

$$U = - \sum_i^n (p_i, E_0 + E_i), \quad (3)$$

причому  $E_{iz}$ , згідно з (2), дорівнює

$$E_{iz} = - \sum'_{j(i \neq j)} \frac{p \cos \vartheta_j}{r_{ij}^3}. \quad (4)$$

Якщо в формулі (4) винести середнє значення косинуса кута  $\vartheta_j$  за знак суми й виразити  $r_{ij}$  через сталу плоскої ґратки  $a$ , то

$$E_{iz} = - \frac{\beta p}{a^3} \overline{\cos \vartheta} = - \beta p n^{1/2} \overline{\cos \vartheta}. \quad (5)$$

Тут  $\beta$  — константа, що визначається рядом  $\beta = \sum_{l, m} (l^2 + m^2)^{-1/2}$ ,

де  $l, m$  — цілі числа, а  $l^2 + m^2 \geq 1$ . Числове значення  $\beta$  дорівнює приблизно 9.

Імовірність орієнтації будь-якого диполя під кутом  $\vartheta$  до напрямку поля, згідно з класичною статистикою, яка тут (при не дуже низьких температурах) може бути застосована, дорівнює

$$W = C \exp\left(\frac{p E_{\text{еф}} \cos \vartheta}{kT}\right) = C \exp\left[\frac{p \cos \vartheta}{kT} (E_0 - \beta p n^{1/2} \overline{\cos \vartheta})\right]. \quad (6)$$

Тут  $C$  — константа нормування. Звідси середнє значення  $\cos \vartheta$  буде дорівнювати

$$\overline{\cos \vartheta} = L(\eta), \quad (7)$$

де  $L(\eta)$  — функція Ланжевена  $L(\eta) = \text{cth } \eta - \frac{1}{\eta}$ , і введене позначення

$$\eta = \frac{p}{kT} (E_0 - \beta p n^{1/2} \overline{\cos \vartheta}). \quad (8)$$

Величини  $\eta$  і  $\overline{\cos \vartheta}$ , як видно з (8), взаємно визначають одна одну. Тому формулу (7) слід розглядати як функціональне рівняння для визначення середнього значення  $\overline{\cos \vartheta}$ . Зручніше, проте, це рівняння розв'язувати відносно змінної  $\eta$ , для чого запишемо його у вигляді

$$\frac{1}{\beta p n^{1/2}} \left( E_0 - \frac{kT}{p} \eta \right) = L(\eta). \quad (9)$$

Легко бачити, що рівняння (9) завжди має тільки один корінь, незалежно від значення концентрації  $n$  та параметрів  $E_0, p$ . Хай цей корінь відповідає значенню  $\eta = \eta_0$ . Тоді дипольний момент одиниці поверхні дорівнює

$$P = n p \overline{\cos \vartheta} = \frac{1}{\beta n^{1/2}} \left( E_0 - \frac{kT}{p} \eta_0 \right). \quad (10)$$

Вважаючи, що дипольний момент  $P$  відповідає деякому подвійному шару, визначимо зміну роботи виходу  $\Delta \phi$

$$\Delta \phi = 4\pi P = \frac{4\pi}{\beta n^{1/2}} \left( E_0 - \frac{kT}{p} \eta_0 \right), \quad (11)$$

або

$$\Delta\varphi = 4\pi p n L(\tau_0). \quad (11')$$

На підставі (11) і (9) можна показати у загальному вигляді, що зміна роботи виходу  $\Delta\varphi$  в залежності від концентрації адсорбованих молекул  $n$  визначається функцією з максимумом. Таким чином, немонотонний характер залежності  $\Delta\varphi$  від  $n$  одержаний тут як результат розрахунку.

Формули (11), (11') в деяких граничних випадках можна значно спростити. Позначимо

$$\frac{pE_0}{kT} = \lambda. \quad (12)$$

Цю величину можна визначити з початкової ділянки кривої  $\Delta\varphi = f(n)$ . Дійсно, при  $n \rightarrow 0$  формула (11') переходить в

$$\Delta\varphi = 4\pi p n L(\lambda). \quad (13)$$

Отже, з нахилу  $(d\Delta\varphi/dn)_{n=0}$  визначається  $\lambda$ .

В тих випадках, коли  $\lambda < 1$  (або наближається до одиниці), можна використати наближення функції Ланжевена  $L(\eta) = \frac{1}{3}\eta$ . Це дає

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi p \lambda n}{3 + \frac{\beta p^2}{kT} n^{2/3}}. \quad (14)$$

Звідси максимальне значення  $\Delta\varphi$  буде при концентрації

$$n_m = \left( \frac{6kT}{\beta p^2} \right)^{3/2} \quad (15)$$

і дорівнює

$$(\Delta\varphi)_m = \frac{4\pi}{9} n_m p \lambda. \quad (15')$$

Зауважимо, що формула (14), починаючи з деяких концентрацій, може бути достатньо точною навіть в тих випадках, коли  $\lambda$  помітно більше одиниці. Треба лише, щоб  $\eta$ , яка визначається виразами (8), (9), була б меншою за одиницю, тобто щоб задовольнявся критерій

$$\frac{\lambda}{1 + \frac{\beta p^2}{3kT} n^{2/3}} < 1. \quad (16)$$

Якщо значення  $n_m$  не порушує цього критерію, то, як видно з (15), оптимальна концентрація не залежить від величини поля  $E_0$  і визначається, при заданій температурі, тільки величиною дипольного моменту адсорбованої молекули. Оптимальна концентрація зростає з підвищенням температури і зменшується з ростом  $p$ . Такий результат якісно легко пояснюється на основі викладеної тут моделі. Чим більший дипольний момент молекул, тим сильніша їх взаємодія між собою й тим раніше, природно (тобто при менших концентраціях), почнеться помітна переорієнтація диполів. Підвищення температури буде перешкоджати цій переорієнтації.

Якщо при  $n = n_m$  умова (16) не виконується, то оптимальна концентрація буде вже залежати від  $\lambda$ , тобто від величини орієнтуючого поля  $E_0$ . Значення  $n_m$  в цьому випадку треба визначати згідно з точними рівняннями (9), (11).

Як приклад, на рис. 1 представлена розрахована крива  $\Delta\varphi = f(n)$  для випадку адсорбції молекул ВаО на вольфрамі. Точками вказані експериментальні результати, що одержані В. М. Гаврилеском [6]. Параметри  $p$

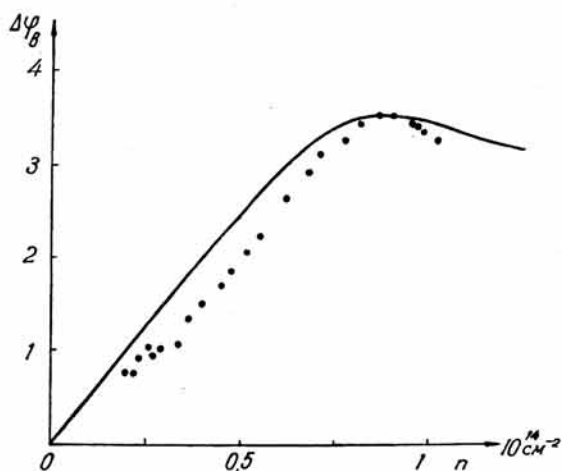


Рис 1.

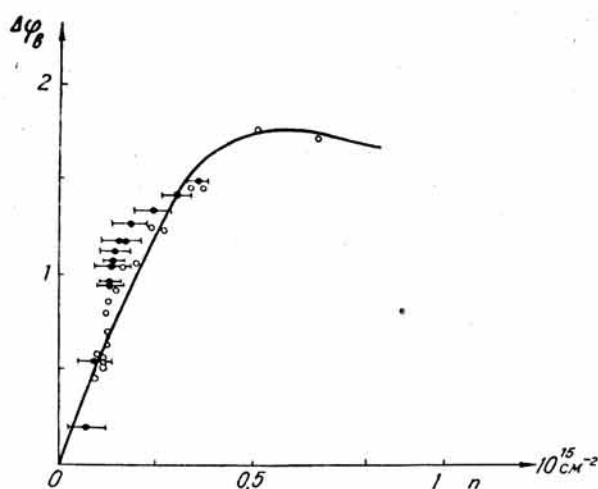


Рис. 2.

і  $E_0$  визначались з умови суміщення положення  $n_m$  та величини  $(\Delta\varphi)_m$  з експериментальними даними. Вони виявились рівними

$$p = 1,4 \cdot 10^{-17} \text{ CGSE}; \quad E_0 \approx 3 \cdot 10^7 \text{ в/см.} \quad (17)$$

Підкреслимо, що одержана величина дипольного моменту збігається з відповідною величиною для вільної молекули.

На рис. 2 представлена аналогічна крива для випадку адсорбції молекул CsCl на вольфрамі. Тут також нанесені експериментальні дані, які взяті з роботи Н. Д. Моргуліса і В. М. Гаврилюка [5]. Величини  $p$  і  $E_0$  виявились рівними

$$p = 1,74 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}; \quad E_0 \approx 4 \cdot 10^7 \text{ в/см.} \quad (17')$$

Одержане значення дипольного моменту адсорбованої молекули, мабуть, значно менше величини дипольного моменту вільної молекули CsCl, що, взагалі кажучи, не повинно здаватися несподіваним. Звертає на себе увагу той факт, що значення електричного поля  $E_0$  (яке головним чином характеризує метал—адсорбент), одержані з двох незалежних дослідів, збігаються одне з одним, як це видно з (17) і (17'). Більшого збігу, природно, чекати не можна. Взагалі слід відзначити, що через ряд спрощуючих припущень приведений розрахунок може претендувати в основному тільки на якісний опис явища й може бути застосованим, як уже вказувалось, тільки до випадку фізичної адсорбції.

Автор користується нагодою висловити подяку члену-кореспонденту АН УРСР проф. Н. Д. Моргулісу за інтерес до роботи та цінні поради. Автор вдячний канд. фіз.-мат. наук В. М. Гаврилюку за надання дуже цінних експериментальних матеріалів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Н. Д. Моргуліс, Усп. физ. наук, 53, 501 (1954).
2. G. Moore and A. Allison, Phys. Rev., 77, 246 (1950).
3. S. Narita, Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 22 (1954).
4. R. N. Russel and A. S. Eisenstein, Journ. Appl. Phys., 25, 954 (1954).
5. Н. Д. Моргуліс, В. М. Гаврилюк, ЖЭТФ, 30, 149 (1956).
6. В. М. Гаврилюк, УФЖ (див. цей номер).
7. J. B. Taylor and L. Langmuir, Phys. Rev., 44, 432 (1933).
8. W. G. Pollard, Phys. Rev., 56, 324 (1939).
9. А. И. Ансельм, Учен. зап. ЛГУ, серия физ., №38, в. 5, 16 (1939).

Інститут фізики АН УРСР

Надійшла до редакції  
29.VI 1955 р.

## ИЗМЕНЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

И. М. Дыкман

Резюме

Опыт показывает, что изменение работы выхода металла при адсорбции на его поверхности атомов или молекул существенным образом зависит не только от взаимодействия адсорбированных молекул с металлом—адсорбентом, но и от их взаимодействия друг с другом. В отличие от случая адсорбции электроположительных атомов на поверхности металла, адсорбция дипольных молекул может привести к понижению работы выхода металла даже в том случае, когда связь между молекулой и металлом является не химической, а физической, т. е. если не происходит заметного электронного обмена.

При физической адсорбции, когда молекула имеет в адсорбированном состоянии некоторый дипольный момент, понижение работы выхода может быть объяснено преимущественной ориентацией молекулярных диполей. Предполагается, что у поверхности металла действует на коротких расстояниях электрическое поле  $E_0$ , направленное из металла в вакуум. Принимается, что адсорбированные молекулы распределены равномерно по поверхности металла, образуя квадратную решетку с постоянной решетки  $a$ . Таким образом, поверхностная концентрация  $n$  связана с  $a$  соотношением  $a = n^{-1/2}$ .

Потенциальная энергия системы  $n$ -диполей, адсорбированных на поверхности металла, вычисляется при помощи эффективного электрического поля, которое в среднем действует на каждый диполь. Величина его определяется как полем  $E_0$ , так и полем, вызванным всеми диполями.

Последнее выражается через среднее значение косинуса угла  $\vartheta$  между направлением диполя и направлением  $E_0$ . Применение статистики приводит к уравнению (7), которое позволяет найти величину  $\cos \vartheta$ . При помощи  $\cos \vartheta$  легко определяется дипольный момент  $P$  единицы поверхности (10) и изменение работы выхода  $\Delta\varphi$  (11). Показано, что определенное таким образом значение  $\Delta\varphi$  в зависимости от  $n$  всегда представляется функцией с максимумом.

В работе рассмотрены некоторые предельные случаи, позволяющие значительно упростить полученные формулы, и дан критерий применимости упрощенной формулы.

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены расчетные кривые для случаев адсорбции на вольфраме молекул ВаО (рис. 1) и CsCl (рис. 2). На этих же рисунках указаны экспериментальные точки, полученные в работах, соответственно, В. М. Гаврилюка [6] и Н. Д. Моргулиса и В. М. Гаврилюка [5]. Параметры  $p$  и  $E_0$  определялись из условия совпадения экспериментальных и расчетных значений положения максимума и его величины. Полученные значения приведены в (17) и (17'). Обращает на себя внимание тот факт, что значения электрического поля, полученные на основании двух независимых опытов, согласуются друг с другом с той точностью, на которую может претендовать проведенный расчет, который в силу ряда упрощающих предположений носит преимущественно качественный характер и применим для случая физической адсорбции дипольных молекул на поверхности металла.