

АДСОРБЦИЯ АТОМОВ ЦЕЗИЯ НА СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТАХ ПОВЕРХНОСТИ САПФИРА

*А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, Ю. Н. Максимов,
С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов*

*Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова
199034, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 14 октября 1996 г.

Изложены результаты экспериментального исследования адсорбции и фотостимулированной десорбции атомов цезия с поверхности сапфира. Показано, что адсорбированные атомы образуют на поверхности цепочки, локализованные вблизи одномерных структурных дефектов поверхности. Приведены результаты теоретического анализа одномерной адсорбции при различных предположениях относительно подвижности адсорбированных атомов вдоль цепи. На основе сопоставления теории с экспериментальными данными сделан выбор в пользу локализованной адсорбции, описываемой в рамках модели одномерного решеточного газа. Энергия адсорбции изолированного атома на линейном структурном дефекте поверхности равна 0.58 эВ, энергия притяжения между соседними атомами в цепочке равна 26 мэВ.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования адсорбции атомов и молекул на поверхности твердых тел являются классическим и хорошо зарекомендовавшим себя методом определения энергетических и структурных свойств последней. В этом методе измеренные экспериментально изотермы (или изобары) адсорбции сравниваются с результатами теоретического анализа уравнений состояния для адсорбированной фазы, полученными в рамках различных исходных предположений о характере адсорбции. Такое сравнение достаточно эффективно и однозначно лишь в самых простейших случаях — адсорбция на энергетически однородных поверхностях, отсутствие латеральных взаимодействий и т. д. В более сложных случаях становятся необходимыми дополнительные экспериментальные данные о процессах, происходящих при адсорбции. Выяснение одного из основных свойств исследуемой поверхности — неоднородности ее адсорбционных характеристик — требует либо сложных квантово-химических расчетов, либо использования тонких и дорогостоящих экспериментальных методов, большая часть которых применима лишь к электропроводящим поверхностям. В настоящей работе вывод о природе центров адсорбции сделан на основе лишь термодинамических характеристик процессов десорбции атомов цезия с поверхности сапфира. В работе для исследования поверхностных свойств сапфира использована совокупность двух методов — метода обнаруженного нами ранее [1] эффекта нетепловой фотостимулированной десорбции атомов щелочных металлов с поверхности монокристаллического сапфира и метода лазерной термодесорбции.

Анализ экспериментальных данных показал, что при насыщении адсорбции атомы Cs занимают малую долю поверхности монокристалла и в то же время латеральные вза-

имодействия между адатомами дают значительный вклад в энергетику адсорбции. Это кажущееся противоречие разрешается тем, что адсорбция происходит на центрах, образующих скопления, которые, вообще говоря, могут иметь характер кластеров, островков или нитей. Качественный анализ кластерной и островковой моделей адсорбции показывает невозможность согласования их с экспериментальными данными. Основываясь на надежно установленных фактах наличия ступеней на поверхности ионных кристаллов [2], в частности, на сапфире [3], и их роли в увеличении энергии адсорбции [4], мы интерпретировали результаты эксперимента как проявление одномерной адсорбции в виде нитей. Описание такой адсорбции дано в рамках модели одномерного решеточного газа, модифицированной для учета контакта между адсорбционной и объемной фазами. Хорошее согласие теоретических зависимостей и экспериментальных данных позволило оценить как энергию адсорбции атомов у ступени, так и энергию взаимодействия соседних адсорбированных атомов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Все эксперименты были выполнены с сапфировыми пластинками, вырезанными из монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ параллельно плоскости (0001). Механически отшлифованная и химически очищенная поверхность кристаллической пластинки была обращена внутрь отпайваемой вакуумной системы с криогенной откачкой. Капля металлического цезия находилась в специальном отростке и служила источником пробных частиц. Все эксперименты проводились в условиях динамического равновесия между объемной и поверхностной фазами. Устройство кюветы позволяло независимо изменять температуру исследуемой поверхности и температуру капли металла. Это давало возможность исследовать температурные и концентрационные характеристики адсорбции, избегая в то же время конденсации металла на исследуемой поверхности. В этих условиях были измерены температурные зависимости фото- и термодесорбции атомов цезия с поверхности сапфира.

Фотодесорбция возбуждалась импульсным излучением рубинового лазера, длина волны которого $\lambda = 694$ нм попадает в полосу поглощения адсорбированных атомов. Для регистрации десорбированных частиц пробный луч диаметром 2 см, резонансный сильной линии поглощения свободных атомов $\lambda = 894.3$ нм, направлялся параллельно исследуемой поверхности, почти касаясь ее. В такой геометрии регистрировалось изменение поглощения пробного луча при попадании в него импульсного потока десорбированных атомов, что позволяло оценить их число и среднюю скорость отлета по времени их пролета через сечение регистрирующего луча. Отметим, что наличие более сильного, но постоянного во времени поглощения атомов в газовой фазе не мешает этим измерениям. Средняя скорость термодесорбированных атомов соответствовала 700 К, а фотодесорбированных — 500 К. Число десорбированных атомов определялось по амплитуде изменения интенсивности пробного луча. При этом мы принимали сечение резонансного поглощения атомов равным $\sigma = 3 \cdot 10^{-12}$ см², что соответствует доплеровскому механизму уширения атомной линии при указанной выше температуре. Распределения десорбированных атомов по скоростям и углам отлета в данной работе не регистрировались. Однако такие измерения, проведенные для системы $\text{Na}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1], показали, что распределение отлетающих атомов по скоростям с большой точностью является максвелловским с температурой $T = 700\text{--}900$ К в зависимости от длины вол-

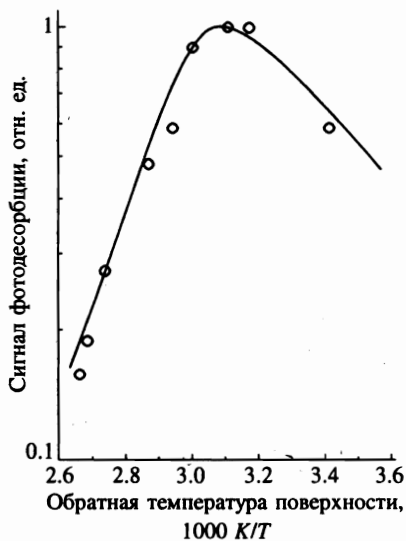


Рис. 1

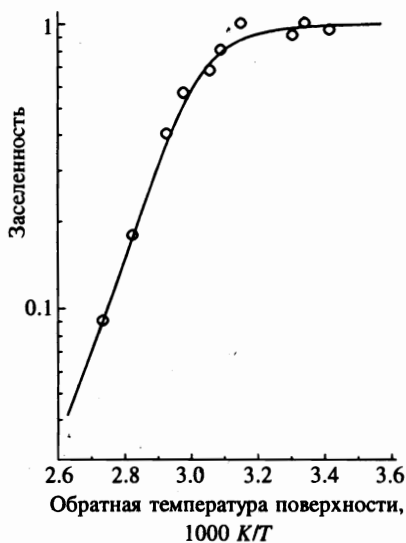


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сигнала фотодесорбции атомов цезия с поверхности сапфира от обратной температуры поверхности при постоянной концентрации атомов цезия в газовой фазе $N = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Длина волны воздействующего излучения $\lambda = 694 \text{ нм}$, длительность импульса 0.2 мс, интенсивность 350 Вт/см^2 . Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формулам (2), (3) и (4)

Рис. 2. Зависимость сигнала термодесорбции атомов цезия с поверхности сапфира от обратной температуры поверхности при постоянной концентрации атомов цезия в газовой фазе $N = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Длина волны воздействующего излучения $\lambda = 694 \text{ нм}$, длительность импульса 0.2 мс, интенсивность 10^5 Вт/см^2 . Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (4) при $E_i = 0.026 \text{ эВ}$ и $E_a = 0.58 \text{ эВ}$. В исследованном интервале температур результаты расчета по формуле (1) при $E_a = 0.95 \text{ эВ}$ неотличимы в масштабе рисунка от сплошной кривой

ны возбуждающего излучения, а угловое распределение близко к диффузному.

Измеренная экспериментально зависимость числа фотодесорбированных атомов от температуры подложки при фиксированной концентрации атомов в газовой фазе представлена на рис. 1. Величина квантового выхода фотодесорбции при комнатной температуре составила $(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$.

Линейная зависимость числа десорбированных атомов от мощности падающего излучения, характерная для описанного выше процесса фотодесорбции, наблюдается при интенсивностях, меньших 10 кВт/см^2 . При больших интенсивностях наблюдается явление термодесорбции — пороговый рост числа десорбированных атомов, вскоре сменяющийся насыщением вследствие полной десорбции адатомов за время действия лазерного импульса. Число атомов, десорбированных в этом режиме, определяется только поверхностной концентрацией адсорбата, что было использовано нами для измерения последней в зависимости от температуры подложки.

Результаты измерений поверхностной концентрации адсорбированных атомов представлены на рис. 2. При низких температурах зависимость поверхностной концен-

трации от температуры насыщается, достигая величины 10^{13} см⁻². Систематическую ошибку в определении этой величины мы оцениваем в $\pm 50\%$, разброс экспериментальных точек показан на рис. 1, 2 и характеризует относительную погрешность эксперимента, она составляет $\pm 10\%$. Так как полученное значение поверхностной концентрации существенно меньше максимальной при плотной упаковке 10^{15} см⁻², очевидно, что адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь на центрах адсорбции, плотность которых и определяет максимальную концентрацию адсорбата.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая, что зарегистрированные концентрации насыщения адсорбции атомов Cs (рис. 2) намного меньше концентрации при плотной упаковке, естественно допустить возможность адсорбции на центрах. В принципе, адсорбция на центрах может быть рассмотрена в рамках двух моделей: кластерной и ленгмюровской. Однако в рамках первой модели, различные варианты которой рассмотрены детально в [5], не находит объяснения неизменность характеристик фотопроцессов и энергии адсорбции от плотности покрытия, при том что предельные числа частиц в кластере могут быть большими. Кроме того, во всех экспериментах температура поверхности сапфира была несколько выше, чем температура капли металлического цезия, создававшей равновесное давление атомных паров в объеме. В этих условиях кластеры не могут быть устойчивы при очевидном предположении, что энергия связи атомов в них меньше энергии связи в крупной капле металла.

В рамках модели Ленгмюра указанные трудности снимаются, поэтому естественно попытаться интерпретировать результаты эксперимента с помощью именно этой модели. Пусть n_0 — поверхностная концентрация центров, тогда поверхностная концентрация адсорбированных атомов выражается формулой

$$n = \frac{n_0}{1 + \exp(E_a/T_* - E_a/T)}, \quad (1)$$

где T_* определяется концентрацией частиц в газовой фазе и имеет смысл температуры, при которой заполнена половина центров адсорбции. При $T > T_*$ поверхностная концентрация экспоненциально убывает с ростом температуры, а при $T < T_*$ быстро достигает предельной величины n_0 . Наилучшее совпадение формулы (1) с результатами эксперимента достигается при $T_* = 336$ К и $E_a = 11000$ К.

Несмотря на качественное согласие между теоретическими и экспериментальными данными по термодесорбции (рис. 2), полученная оценка для E_a не может быть согласована с данными по фотодесорбции. Действительно, согласно [1], процесс фотодесорбции атомов с поверхности широкозонных диэлектриков может быть описан следующим образом. На первом этапе, благодаря прозрачности сапфира в области полосы поглощения адатомов, происходит селективное возбуждение оптического электрона адсорбированного атома без значительного возмущения электронной и фононной подсистем подложки. В дальнейшем электронное возбуждение адатома быстро тушится и энергия фотона перераспределяется статистически между колебательными степенями свободы адсорбированного атома и ближайших к нему атомов подложки. При этом определенная часть адатомов может получить энергию, достаточную для преодоления потенциала притяжения к поверхности E_a и десорбироваться с поверхности.

Исследование время-пролетных спектров десорбированных атомов показало, что они хорошо описываются элементарной моделью [1], в которой предполагается равное распределение энергии фотона между фиксированным числом степеней свободы адсорбционного комплекса z . Эта модель приводит к максвелловскому распределению десорбирующихся атомов по скоростям отлета с эффективной температурой, линейно зависящей от частоты фотона ω и не зависящей от интенсивности воздействующего излучения. Пусть T — температура поверхности, тогда эффективную температуру адсорбционного комплекса после поглощения фотона и тушения возникшего при этом возбужденного электронного состояния можно представить в виде

$$T_e = T + 2\hbar\omega/z. \quad (2)$$

Квантовый выход процесса можно тогда записать в следующем виде:

$$f = \sqrt{\frac{E_a}{T_e}} \exp\left(-\frac{E_a}{T_e}\right). \quad (3)$$

Как уже было отмечено выше, температурную зависимость сигнала фотодесорбции, пропорционального произведению nf (рис. 2), и полученную экспериментально величину квантового выхода при комнатной температуре $f_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ не удастся согласовать с оценкой E_a по результатам термодесорбционного эксперимента, если для n использовать формулу (1). Отметим тут же, что определенное так значение $E_a = 0.95$ эВ заметно больше измеренного в [1] $E_a = 0.7$ эВ для адсорбции Na на сапфире и больше даже, чем энергия связи атома в металлическом цезии.

Обнаружившееся несоответствие моделей точечных центров экспериментальным данным приводит к необходимости рассмотреть адсорбцию следующих пониженных размерностей. Естественно предположить, что одномерная адсорбция реализуется в виде цепочек, расположенных вдоль оснований ступеней, всегда имеющих на реальной кристаллической поверхности [3]. Такое предположение, основанное на известном факте увеличения энергии адсорбции вблизи основания ступени [4], приводит к необходимости учета взаимодействия между соседними адсорбированными атомами, так как в общем случае насыщение адсорбции может достигаться при плотной упаковке. Кроме этого следует рассмотреть две альтернативные ситуации: локализованные и дelokализованные положения адатомов на линии адсорбции. Как будет показано далее, учет латеральных взаимодействий и выбор модели локализованной адсорбции позволят адекватно описать результаты эксперимента.

4. МОДЕЛЬ ОДНОМЕРНОЙ ЛОКАЛИЗОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

Теоретическое описание адсорбции на линейных цепочках центров можно дать в рамках модели одномерного решеточного газа. При этом латеральное взаимодействие определяется единственным параметром — энергией взаимодействия ближайших соседей E_i . Термодинамические параметры такой модели могут быть рассчитаны точно с помощью методов, применявшихся при теоретическом анализе модели Изинга [6]. Эта модель отличается от традиционной модели решеточного газа наличием у решеточной системы контакта с объемной фазой и ненулевой энергией занятого узла решетки. Эти

отличия, выраженные значениями химического потенциала μ атома в объеме и энергией E_a связи его с узлом, проявляются как энергия B спина во внешнем магнитном поле в модели Изинга:

$$2B = \mu + E_a + E_i$$

и тем самым ограничивают точную разрешимость модели только одномерным случаем. Не останавливаясь на деталях вывода, сводящегося в основном к переопределению обозначений и исправлениям в формуле (16.77) в [6], приведем лишь окончательный результат для поверхностной плотности адсорбированных атомов

$$n = \frac{n_0}{2} \left[1 + \frac{\text{sh} [(E_a + E_i)/2T - (E_a + E_i)/2T_*]}{\sqrt{\text{sh}^2 [(E_a + E_i)/2T - (E_a + E_i)/2T_*] + \exp(-E_i/T)}} \right]. \quad (4)$$

Выражение (4) переходит в формулу Ленгмюра (1), если пренебречь латеральными взаимодействиями, положив $E_i = 0$. При $T > T_*$ степень заполнения центров адсорбции мала и обе формулы сводятся к простой экспоненциальной зависимости

$$n \propto \exp\left(\frac{E_a}{T}\right), \quad (5)$$

совпадающей с зависимостью степени покрытия от температуры для нелокализованных форм адсорбции. В проведенных ранее исследованиях адсорбции атомов натрия на поверхности сапфира [1] наблюдалась именно такая температурная зависимость степени покрытия от температуры поверхности, что не позволило сделать определенных выводов о существовании центров адсорбции и их природе. При адсорбции Cs из пара значительно большей упругости при комнатной температуре наблюдается насыщение при низкой степени покрытия, что свидетельствует о наличии центров адсорбции.

Теоретические кривые, построенные по формуле (4) для разных E_i , практически совпадают в исследованном интервале температур, если для каждого значения E_i так подобрать значение E_a , чтобы при температуре T_* , соответствующей заселенности 0.5, их наклоны соответствовали наклону экспериментальной кривой. Для однозначного определения параметров модели необходимо обратиться к результатам фотодесорбционного эксперимента.

Следует отметить, что в обсуждаемой модели атомы, занимающие различное положение в цепочках, имеют разные энергии адсорбции. Одиночные атомы обладают энергией адсорбции E_a . Крайние атомы, имеющие только одного соседа, связаны с энергией $E_a + E_i$. Наконец, атомы, лежащие внутри цепочек, имеют по два соседа и, соответственно, энергию связи $E_a + 2E_i$. В рамках теоретической модели относительные доли каждого сорта атомов могут быть вычислены точно. Мы не будем здесь приводить соответствующие результаты, так как при больших степенях заполнения большая часть атомов относится к последнему типу и при сопоставлении с результатами экспериментов вкладом атомов с координационным числом меньшим двух можно пренебречь. Воспользовавшись измеренной величиной квантового выхода фотодесорбции $f = 5 \cdot 10^{-6}$ на нижнем пределе температурного интервала $T_l = 293$ К, по формуле (3) находим недостающую связь между параметрами

$$\frac{E_a + 2E_i}{T_l + \hbar\omega/z} = 13.5. \quad (6)$$

Варьируя единственный параметр E_i при выполнении условия (6), удается достичь хорошего совпадения теоретической кривой с экспериментальными данными по фотодесорбции (рис. 2). Наилучшее приближение достигается при $E_i = 300$ К, откуда находим $E_a = 6700$ К, $2\hbar\omega/z = 250$ К и $z = 165$.

5. МОДЕЛЬ НЕЛОКАЛИЗОВАННОЙ ОДНОМЕРНОЙ АДсорбЦИИ

Альтернативная возможность — делокализованной одномерной адсорбции — рассмотрена нами в рамках модели классического свободного движения частиц вдоль линии адсорбции и парного латерального взаимодействия между ближайшими соседями. Во взаимодействии учитывалось отталкивание при тесном сближении адатомов и их притяжение при разнесении.

Мы приведем здесь только результаты вывода уравнения состояния адсорбции. Зависимость одномерной концентрации адатомов c от температуры при постоянной объемной концентрации паров N определяется выражением

$$c = T \frac{\partial s(\mu, T)}{\partial \mu}, \quad (7)$$

где зависимость s от аргументов μ и T выражается соотношением

$$\exp[(\mu - E_a)/T] \int_0^{\infty} \exp[-sx - U(x)/T] dx = \lambda, \quad (8)$$

в котором $U(x)$ — потенциал латерального взаимодействия, λ — де-Бройлевская длина волны атома с тепловым импульсом, $\mu = T \ln(N\lambda^3)$ — значение атомного химического потенциала.

Отметим здесь, что из данных результатов получается известное уравнение состояния Хилла-де Бура [8] в случае малых концентраций покрытия и небольших по сравнению с тепловой энергией потенциалов латерального притяжения.

Мы проанализировали численно результаты данной модели в широкой области параметров для латерального потенциала в виде твердого кора и прямоугольной ямы. Сопоставление расчетов в рамках данной модели с экспериментальными результатами показало, что удовлетворительного совпадения зависимостей не достигается при реальных значениях параметров модели. Оказалось, что модель определяет недостаточно быстрое насыщение адсорбции в зависимости от температуры поверхности. Такое поведение связано с тем, что при не слишком больших энергиях латерального притяжения адатомов их тепловое движение препятствует (из-за латерального отталкивания) насыщению адсорбции. Лучшее согласие достигается, когда движение адатомов вдоль линии адсорбции заторможено. В предельном случае полного замораживания этого движения мы возвращаемся к рассмотренной выше модели локализованной одномерной адсорбции.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные подходы к описанию адсорбции на неоднородных поверхностях и к учету взаимодействия между адсорбированными частицами активно обсуждаются в совре-

менной литературе о поверхностях [7]. В настоящей работе сделана попытка интерпретировать результаты экспериментального исследования адсорбции атомов цезия на сапфире, в которых нашли свое проявление как эффекты, связанные с энергетической неоднородностью поверхности сапфира по отношению к адсорбции атомов цезия, так и эффекты, связанные со взаимодействием адсорбированных атомов между собой.

Теоретическое описание дано в рамках модели одномерного решеточного газа. Эта модель особенно привлекательна тем, что ее термодинамические характеристики могут быть рассчитаны точно с помощью методов, применявшихся при теоретическом анализе модели Изинга. Отметим здесь же, что двумерная модель, хотя и не допускает точного решения, может быть проанализирована качественно и приводит к результатам, резко расходящимся с экспериментальными данными. Действительно, в двумерных системах всегда происходит фазовый переход, проявляющийся в резком скачке плотности покрытия в очень узком интервале температур. В одномерных же системах фазовый переход отсутствует [9], что согласуется с наблюдавшимся в эксперименте плавным ростом покрытия при понижении температуры поверхности. С точки зрения общих представлений о строении поверхности существование ступеней на реальной кристаллической поверхности не вызывает сомнений. С помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии ступени на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдались непосредственно [3]. Более того, согласно квантово-химическим расчетам энергия адсорбции у края ступени выше, чем на террасах [4]. Декорирование ступеней металлическими кластерами, широко применявшееся в электронной микроскопии, также связано с преимущественным осаждением атомов у краев ступеней. Приведенные факты позволяют считать ступени наиболее вероятными кандидатами на роль линейных структурных дефектов, обнаруженных нами в ходе фото-и термодесорбционных экспериментов. Следует подчеркнуть, что, как показано в настоящей работе, данные о температурной зависимости степени покрытия сами по себе недостаточны для однозначного определения энергии адсорбции при учете латеральных взаимодействий. Только полученные дополнительные данные по фотодесорбции позволили установить, что соседние атомы притягиваются друг к другу, и найти энергию их взаимодействия $E_i = 300$ К или 0.026 эВ. Энергия адсорбции изолированного атома E_a оказалась при этом равной 0.58 эВ, а энергия связи атома, находящегося в середине цепочки, $E_a + 2E_i$, равна 0.63 эВ. Если бы латеральные взаимодействия не были учтены, то применение формулы Ленгмюра (1) привело бы к сильно завышенной оценке энергии адсорбции $E_a = 0.95$ эВ, превышающей энергию связи атомов в металлическом цезии. Модель решеточного газа предполагает, что вдоль ступеней более или менее регулярно расположены центры адсорбции, вблизи которых адсорбированные атомы проводят основную часть времени. Переход из одного центра адсорбции в другой связан с преодолением энергетического барьера, высота которого во всяком случае больше средней тепловой энергии атомов.

Притяжение между соседними атомами в цепочке уменьшает величину барьера, однако, согласно приведенным выше оценкам E_i , не уничтожает его. Знак и величина латерального взаимодействия между атомами свидетельствует о его ван-дер-ваальсовой природе. Большое число степеней свободы подложки, участвующих в процессе фотодесорбции, связано с многочастичным характером адсорбционной связи атомов щелочных металлов на поверхности сапфира. Действительно, радиус орбиты слабосвязанного валентного электрона в щелочных атомах намного больше, чем расстояние между ионами в компактной кристаллической решетке сапфира. При изучении фотодесорбции атомов натрия с поверхности сапфира [1] мы получили значение $z = 120$. Увеличение

z до 165 в случае цезия естественно связать с тем, что у цезия наружная электронная оболочка имеет больший радиус, чем у натрия. Очевидно, что именно с этим обстоятельством связано и уменьшение энергии адсорбции атомов цезия на поверхности сапфира по сравнению с атомами натрия. Разумеется, наряду с адсорбцией у ступеней атомы цезия адсорбируются также и на террасах, но энергия их адсорбции на террасах настолько меньше, чем энергия адсорбции у ступеней, что террасы не дают заметного вклада в общую концентрацию адсорбированных атомов. В то же время фотодесорбция должна сопровождаться эффективным процессом выброса атомов, адсорбированных у ступеней, на террасы. Появление на террасах избыточных по сравнению с равновесными условиями адсорбированных атомов, обладающих эффективной температурой, превышающей температуру поверхности, должно существенно изменить кинетику всех поверхностных процессов. Этот круг вопросов заслуживает, по нашему мнению, специального исследования.

Работа выполнена в рамках Государственной научной программы «Поверхностные атомные структуры» и частично поддержана грантами Международного научного фонда (грант № R3K300) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16963а).

Литература

1. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, А. В. Горланов, Ю. Н. Максимов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов, *ЖЭТФ* **97**, 1077 (1990).
2. M. C. Gallagher, M. S. Fyfield, J. P. Cowin, and S. A. Joyce, *Surf. Sci. Lett.* **339**, L909 (1995).
3. W. Mahoney, D. M. Schefer, A. Partil, R. P. Andres, and R. Reifenberg, *Surf. Sci.* **316**, 383 (1994).
4. Э. Зенгуил, *Физика поверхности*, Москва (1990), с. 131, 239.
5. Ю. К. Товбин, *Теория физико-химических процессов на границе газ — твердое тело*, Москва (1990).
6. К. Хуанг, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1966).
7. A. J. Ramirez-Pastor and G. Zgrablich, *Surf. Sci.* **341**, 249 (1995).
8. И. О. Протодяконов, С. В. Сипаров, *Механика процесса адсорбции в системах газ — твердое тело*, Наука, Ленинград (1985).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976), ч. 1, с. 582.