

РЕЛАКСАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ

В. П. Путьрский

С точки зрения термодинамики адсорбции анализируется экспериментальный материал по тепловой релаксации оптически ориентированных атомов (таких, как Hg, Cd). Показано, что для получения значительных времен релаксации необходимо выбрать рабочую точку на нижнем участке изотермы адсорбции. Этот участок ограничен условиями: $p/p_0 < 10^{-2}$, $\theta < \theta_{\max}$, где p — давление пара в ячейке, p_0 — давление насыщенного пара при данной температуре, θ_{\max} — максимально возможная степень заполнения поверхности при данной плотности пара в ячейке. Обсуждается возможность получения дополнительной информации о процессах адсорбции путем измерения времени тепловой релаксации оптически ориентированных атомов от давления пара в ячейке (при ее фиксированной температуре).

Установлено, что наиболее существенный вклад в тепловую релаксацию оптически ориентированных атомов, обладающих в основном состоянии только ядерными моментами (например, Hg¹⁹⁹, Hg²⁰¹, Cd¹¹¹, Cd¹¹³), вносит взаимодействие атомов с поверхностью ячейки [1-12]. Однако сведения о магнитной структуре поверхности практически отсутствуют из-за недостатка экспериментальных данных. Поэтому представляет интерес при интерпретации имеющегося экспериментального материала обратиться к общим аргументам термодинамики адсорбции, не касаясь при этом механизма магнитной релаксации. Такая попытка предпринята в настоящей работе.

В дальнейшем будем считать, что газ оптически ориентированных атомов находится (по отношению к процессу адсорбции) в состоянии термодинамического равновесия с поверхностью ячейки, имеющей температуру T . Таким образом, предполагается, что при изменении температуры ячейки состояние теплового равновесия между газом и поверхностью устанавливается достаточно быстро. Время достижения динамического равновесия между адсорбированной и газовой фазой τ_0 можно оценить с помощью известных методов кинетики адсорбции [13]. Зная энергии адсорбции оптически ориентированных атомов Hg и Cd ($Q_{\text{Hg}} \sim 4.5$ ккал./моль [3-7] и $Q_{\text{Cd}} \sim 3.5$ ккал./моль [14] на стекле), а также принимая их коэффициенты аккомодации (со стеклом) ~ 1 [13-15], получаем для ртути ($T = 300$ K) при $p \sim 3 \cdot 10^{-5}$ тор (плотность $n \sim 10^{12}$ атом/см³) $\tau_0 \sim 0.1$ с, при $p \sim 3 \cdot 10^{-8}$ тор ($n \sim 10^9$ атом/см³) $\tau_0 \sim 100$ с, а для кадмия ($T = 300$ K) при $p \sim 3 \cdot 10^{-3}$ тор ($n \sim 10^{14}$ атом/см³) $\tau_0 \sim 10^{-3}$ с, при $p \sim 3 \cdot 10^{-5}$ тор $\tau_0 \sim 0.1$ с. Отсюда видно, что время установления теплового равновесия невелико даже при низких давлениях. В работе [16] также отмечается быстрое достижение равновесия при адсорбции благородных газов на стеклянной поверхности (площадью ~ 300 см²) при давлениях ниже 10^{-4} тор ($T \sim 77$ K). Отметим, что в этой же работе подробно анализируются возможные причины, приводящие к значительному увеличению времени τ_0 в аналогичных экспериментах при низких давлениях.

В теории адсорбции [13-18] количество адсорбированного вещества принято измерять в единицах Θ — степени заполнения поверхности, определяемой как

$$\Theta = \frac{\sigma}{\sigma_m}, \quad (1)$$

где σ — поверхностная плотность адсорбированных молекул (при данных p и T), σ_m — плотность, соответствующая образованию монослоя на поверхности (например, для молекул N_2 $\sigma_m = 6.25 \cdot 10^{14}$ атом/см² [16]). При термодинамическом равновесии количество адсорбированного вещества является функцией давления газа над поверхностью и подчиняется так называемой изотерме адсорбции [13-18] $\Theta = \Theta(p)$ ($T = \text{const}$). Экспериментально обнаружено пять типов изотерм [17, 18], простейшая из которых — изотерма адсорбции Ленгмюра

$$\Theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2)$$

($b = b(T)$), которая приводит при больших p к эффекту насыщения ($\Theta \rightarrow 1$), а при малых — к «закону Генри» [13, 14, 17, 18].

$$\Theta = bp. \quad (3)$$

Исключительно важной характеристикой для всех типов изотерм $\Theta = \Theta(p)$ является точка p_0 — давление насыщенного пара при данной температуре. Действительно, всю область давлений можно разделить следующим образом [18]: «область Генри», где адсорбция невелика ($\Theta \ll 1$) и пропорциональна давлению (в этой области $p/p_0 < 10^{-2}$ [17, 18]); область, примыкающую к монослою покрытию ($\Theta \leq 1$, здесь $p/p_0 \sim 0.2$ [18]); область полимолекулярной адсорбции ($\Theta \geq 1$, в этой области $0.3 \leq p/p_0 \leq 1.0$).

Из общих соображений следует, что для получения больших времен релаксации макроскопической намагниченности необходимо «ограничить» контакт оптически ориентированных атомов с поверхностью ячейки, т. е. обеспечить возможно меньшую степень заполнения $\Theta(p)$. Однако анализ экспериментальных данных [1-12] показывает, что это требование не выполняется во всем диапазоне температур, при которых происходит релаксация. В таблице приведены взятые из работ [5, 8-12], примерные значения времен релаксации в ячейках с сухим паром или в ячейках с отростком. Рассматривается случай, когда температура отростка отличается от температуры ячейки и определяет плотность n оптически ориен-

Сравнительная характеристика процессов релаксации

	$T, ^\circ\text{C}$ ячейки	$n = 10^{11} \div 10^{14}$ атом/см ³	$p_0, \text{ тор}$	p/p_0	$T_R, \text{ C}$
Hg ¹⁹⁹ [5]	20	$3 \cdot (10^{-4} \div 10^{-5})$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot (10^{-1} \div 10^{-2})$	$0.1 \div 3$
	250	$5 \cdot (10^{-4} \div 10^{-5})$	$74.4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot (10^{-3} \div 10^{-4})$	$\leq 10^2$
Hg ²⁰¹ [5]	20	$3 \cdot (10^{-4} \div 10^{-5})$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot (10^{-1} \div 10^{-2})$	~ 0.1
	250	$5 \cdot (10^{-4} \div 10^{-5})$	$74.4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot (10^{-3} \div 10^{-4})$	10
Cd ¹¹¹ [8, 9]	250	$5 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	~ 1	10^{-2}
	350	$5 \cdot 10^{-3}$	0.5	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$
Cd ¹¹¹ , Cd ¹¹³ [10-12]	250	$10^{-5} \div 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot (10^{-3} \div 10^{-4})$	1
	350	$10^{-5} \div 10^{-6}$	0.5	$2 \cdot (10^{-5} \div 10^{-6})$	4.5

тированных атомов в ячейке. Давление же пара в ячейке во всех случаях подчиняется уравнению состояния идеального газа $p = nkT$, где T — температура ячейки. Например, в работе [11] температура отростка под-

держивалась около 100°C , а T менялась от 100 до 500°C . Значения p_0 взяты из работ [19–21]. Мы видим, что при низких температурах отношение p/p_0 велико (т. е. степень заполнения поверхности $\Theta(p)$ значительна) и в соответствии с этим малое время релаксации T_R . Если число атомов, находящихся в объеме ячейки N , недостаточно для образования мономолекулярного слоя на поверхности ячейки S , то верхняя граница степени заполнения определяется отношением $\Theta_{\max} = N/\sigma_m S$. При высоких температурах времена релаксации увеличиваются, что соответствует переходу в «область Генри» к малым степеням заполнения поверхности. Таким образом, с точки зрения термодинамики адсорбции необходимо смещать рабочую точку $\Theta = \Theta(p)$ ($T = \text{const}$) в область Генри — область малых степеней заполнения поверхности.

Следует, однако, отметить, что границы областей не являются строго фиксированными. Например, в экспериментах Хобсона [16] «область Генри» (область прямой пропорциональности адсорбции давлению, формула (3)) не достигалась при малых степенях заполнения ($\Theta \sim 10^{-5}$) даже при сверхнизких давлениях ($p \sim 10^{-9}$ тор, $T \sim 77.4 \text{ K}$), а вид зависимости $\Theta = \Theta(p)$ оказался значительно сложнее. В связи с этим разумно предположить, что важной экспериментальной характеристикой процесса релаксации оптически ориентированных атомов может явиться зависимость времени релаксации от давления пара в ячейке (при ее фиксированной температуре).

Теоретический расчет и физические аргументы [2, 4, 6, 7] приводят к зависимости для времени релаксации (мы предполагаем, что выполняется так называемое «условие сильного сужения» [4, 6, 7], вследствие чего зависимость времен релаксации от магнитного поля можно пренебречь, и в этом случае времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации равны $T_1 = T_2 = T_R$)

$$\frac{1}{T_R} = k \frac{\tau_a \tau_c P}{\tau_p}, \quad (4)$$

где k — постоянная величина, τ_p — время пролета атома в ячейке (для «вакуумной ячейки» [6] $\tau_p = L/u$, где L — диаметр ячейки, u — средняя тепловая скорость атома), τ_a — время физической адсорбции, P — вероятность адсорбции только на «магнитных» центрах поверхности, τ_c — время корреляции взаимодействия оптически ориентированных атомов с поверхностью. Известно также, что поверхностная плотность адсорбированного вещества σ и время адсорбции связаны уравнением [13–18]

$$\sigma = \tau_a n_0, \quad (5)$$

где $n_0 = (1/4) nu$ — число атомов, падающих за 1 с на 1 cm^2 поверхности, n — плотность оптически ориентированных атомов в ячейке. Поэтому оказывается возможным связать время релаксации T_R и степень заполнения поверхности $\Theta(p)$ (по крайней мере для малых Θ). Практически важными оказываются два случая. В первом случае атом при адсорбции свободно мигрирует по поверхности ячейки (например, при высоких температурах или вследствие энергетической однородности поверхности стекла [13, 14]). При этом $\tau_c = \tau_0 \sim 10^{-12} \text{ c}$ ($\tau_0 = \text{const}$), и времена релаксации не зависят практически от магнитного поля H_0 (например, для Hg^{199} время T_R оставалось постоянным при изменении H_0 до 400 Э [4]). В этом случае имеем (при постоянной температуре T ячейки)

$$\frac{1}{T_R} = c_1(T) \frac{\Theta(p)}{p}, \quad (6)$$

где $c_1(T)$ — некоторая постоянная, зависящая только от T . Во втором случае время корреляции τ_c совпадает с временем адсорбции τ_a ($\tau_c = \tau_a$, т. е. за время адсорбции не происходит эффективного изменения случайного

локального поля стенки [6]). При этом полевая зависимость времен релаксации может быть обнаружена, как например, в экспериментах Морuzzi [22]. В этом случае

$$\frac{1}{\sqrt{T_R}} = c_2(T) \frac{\Theta(p)}{p}, \quad (7)$$

$c_2(T)$ — постоянная величина. Из выражений (6) и (7) видно, что в «области Генри» время релаксации не должно зависеть от давления. Следовательно, экспериментальная проверка зависимостей (6) и (7) открывает возможность определения функциональной зависимости $\Theta = \Theta(p)$ при низких давлениях новым способом.

Таким образом, термодинамический анализ влияния процесса адсорбции на тепловую релаксацию оптически ориентированных атомов приводит к выводу, что для получения значительных времен релаксации необходимо выбирать рабочую точку на изотермах адсорбции $\Theta = \Theta(p)$ в области возможно меньших Θ (по крайней мере сверху эта область ограничена условиями: $p/p_0 < 10^{-2}$, $\Theta < \Theta_{\max}$). С другой стороны, с точки зрения изучения поверхностных явлений несомненный интерес представляет экспериментальное определение зависимости $T_R = T_R(p)$ ($T = \text{const}$) во всей области давлений ($p \leq p_0$), что практически осуществимо, например, с оптически ориентированными атомами Hg, Cd.

Автор благодарен за обсуждение настоящей работы Т. Г. Изюмова и О. А. Бартенева.

Литература

- [1] В. Сажнас. Thèse, Paris, 1960.
- [2] С. Собен-Танноуджи. J. de Phys., 24, 653, 1963.
- [3] В. Сажнас. G. Lemeignat. C. R. Ac. Sci., 264, 1850, 1967.
- [4] А.—М. Вонног. Thèse 3-е cycle, Paris, 1972.
- [5] И. Е. Гринько, В. Ф. Терземац, О. А. Бартенева, А. М. Скрипкин, М. А. Шушпанов. Опт. и спектр., 29, 612, 1970.
- [6] В. П. Путырский. Опт. и спектр., 35, 1019, 1973.
- [7] В. П. Путырский, Т. Г. Изюмова. Опт. и спектр., 37, 399, 1974.
- [8] Е. Б. Александров, А. П. Соколов. Письма ЖЭТФ, 3, 419, 1966.
- [9] Е. Б. Александров, А. П. Соколов. Опт. и спектр., 27, 896, 1969.
- [10] M. Leduc, J. BrosseL, J.-C. Lehman. C. R. Ac. Sci., 263, 740 B, 1966.
- [11] J.-C. Lehman. Thèse, Paris, 1967.
- [12] M. Leduc, J. BrosseL. C. R. Ac. Sci., 266, 287 B, 1968.
- [13] Д. П. Тимофеев. Кинетика адсорбции. Изв. АН СССР, М., 1962.
- [14] Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах. ИЛ, М., 1948.
- [15] Я. де Бур. Динамический характер адсорбции. ИЛ, М., 1962.
- [16] Дж. Хобсон. В сб.: Межфазовая граница газ—твердое тело, 371. «Мир», М., 1970.
- [17] А. Томас, У. Томас. Гетерогенные катализ. «Мир», М., 1970.
- [18] В. Иннес. В сб.: Экспериментальные методы исследования катализа, 49. «Мир», М., 1972.
- [19] Краткий справочник физико-химических величин. «Госхимиздат», Л., 1957.
- [20] Д. М. Чижиков. Кадмий. «Наука», М., 1967.
- [21] Ан. Н. Несмеянов, И. А. Ильичева. ЖФХ, 32, 422, 1958.
- [22] G. Moruzzi, M. Inguscio, F. Strumia, P. Violino. Phys. Rev., 8, 51, 1973.

Поступило в Редакцию 4 июля 1975 г.