

امتزاز الغاز على سطوح المواد الصلبة

أعطت التطورات التكنولوجية خلال الثمانين عام الأخيرة (ابتداء من المصاييح الضوئية إلى المحولات الحفزية الثلاثية النوع) دافعا لدراسات مكثفة على السطوح البينية غاز-صلب. إنه لا يمكن تجاهل الأهمية الأساسية لهذا الموضوع في مجالات عدة من بحوث أساسية أو تطبيقية (التآكل، تصنيع العناصر الإلكترونية، الحفز غير المتجانس). وفي هذا الفصل، سيتم وصف بعض الأفكار الأساسية التي لها علاقة بالتعامل البيني للحفازات مع المواد الصلبة.

(١,١) بعض التعاريف الأساسية

الامتزاز: هو المصطلح المستخدم لوصف العملية التي يكون فيها جزيء (المادة الممتزة) رابطة مع السطح (المادة المازة). يجب تفریق هذا المصطلح عن الامتصاص الذي يدل على دخول الجزيئات إلى داخل حجم الماز. وتعرف نسبة تغطية الممتز (التي يعطى لها عادة الرمز θ) كالتالي:

$$\text{عدد مواقع السطح المشغولة بالممتز (N)} \quad \text{.....} \quad \theta \quad \text{(1.1)}$$

عدد كل مواقع امتزاز الماز* (N)

لما $\theta = 1$ ، مجموع الممتز يسمى طبقة أحادية.

* يكون N غالبا متكافئ عدديا مع عدد ذرات سطوح الماز.

عندما يمتز جزيء على السطح انطلاقاً من الطور الغازي بدون تكسير الجزيء، يقال عن هذا: حدوث امتزاز تجمعي. أما في حالة حدوث تكسير، تسمى عملية الامتزاز تفككية. سيتم مناقشة أنواع ارتباط التعامل البيئي المكون بين جزيئات الغاز وسطوح المواد الصلبة والسرعة التي تعبىء فيها مواقع الامتزاز الشاغرة في القسم ١,٥ و ١,٦. فيما يلي، سيتم تطوير نموذج بسيط ومميز يصف الاتزان بين الطور الغازي والممتز. ويعتمد هذا النموذج على أفكار مقترحة من طرف أحد المتميزين الأوائل في علم السطوح، إرفين لانجمير (Irving Langmuir).

(١,٢) الامتزاز المتساوي درجة الحرارة للانجمير (إيزوثيرم)

يعتمد عدد مواقع السطح المشغولة بالجزيئات الممتزة عند التوازن وعند درجة حرارة معينة على ضغط الغاز، P . ويشار إلى اعتماد θ على P بالمصطلح الامتزاز المتساوي درجة الحرارة (إيزوثيرم لانجمير). عند القيم الصغيرة للضغط P وبدرجة كافية، تكون منحنيات الامتزاز المتساوية الدرجة خطية، ويمكن اعتبارها خاضعة لقانون هنري (Henry):

$$P = \text{constant} \times \theta \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

لقد استلخم منحنى متساوي درجة الحرارة للانجمير بنجاح لتفسير سلوك الامتزاز عند الاتزان لعديد من الأنظمة ولتحديد المساحة السطحية الكلية، S_A ، لسطوح المواد الصلبة، خاصة المساحات السطحية العالية للمواد الصلبة المستخدمة عادة كحفزات غير متجانسة. وككل النماذج، كان يجب وضع كثيرا من التقريبات الصارمة التي يمكن أن لا تعكس حقيقة الوضع :

(أ) يعتبر سطح الصلب منتظم ويحتوي على عدد من المواقع المتكافئة التي يمكن أن يشغل كل واحد منها بجزيء واحد من الجزيئات الممتزة.

ب) عند ثبوت درجة الحرارة، يوجد توازن ديناميكي بين الغاز (عند الضغط P) والطبقة الممتزة.

ج) تصطدم جزيئات الطور الغازي مع السطح باستمرار. عندما تصيب موقع امتزاز شاغر، تكون رابطة مع السطح وتلتصق. أما إذا صدمت موقعا مشغولا، فستنعكس إلى الطور الغازي.

د) تتمركز الجزيئات بعد امتزازها (وهذا معناه أن حاجز التنشيط الذي منع هجرتها إلى موقع مجاور هو أعلى بكثير من kT ؛ انظر القسم ١٢، ١) وتبقى انشالي الامتزاز للموقع الواحد ثابتة بصرف النظر عن التغطية.

$$k = \text{ثابت بولتزمان}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة}$$

أولا، لنفترض أن جزيئات الطور الغازي هي في توازن ديناميكي مع السطح،



حيث أن k_a و k_d تمثلان ثابت السرعة لمرحلي الامتزاز و المص على التوالي. فإذا كان P هو الضغط و θ هو جزء تغطية الطبقة الأحادية للسطح من طرف الجزيئات الممتزة فإن:

$$k_a P(1 - \theta) = \text{سرعة الامتزاز} \quad \text{.....(1.4)}$$

حيث إن $(1 - \theta)$ هو جزء مواقع الطبقة الأحادية غير المشغولة من طرف الجزيئات. وتعني المعادلة رقم (1.4) أن سرعة الامتزاز تكون سريعة إذا كانت قيمة P و k_a كبيرتين و قيمة θ صغيرة. إذن فبطريقة مشابهة:

$$K_d \theta = \text{سرعة المص} \quad \text{.....(1.5)}$$

يلاحظ أنه وفقاً للمعادلة رقم (1.5) ، تكون سرعة المحج مستقلة عن الضغط ، P ، ولكنها ستعتمد على θ . وعليه فإن P تحدد θ إذن هناك تأثير غير مباشر على سرعة المحج. عند التوازن ، فتساوى سرعة كل من الامتزاز والمج.

$$k_a P(1 - \theta) = K_d \theta \dots\dots\dots (1.6)$$

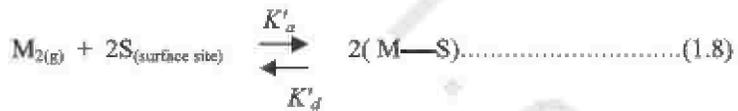
ويعد تعديل للمعادلة رقم (1.6) نحصل على :

$$\theta = \frac{Ns}{N} = \frac{KP}{1 + KP} \quad \left(K = \frac{ka}{kd} \right) \dots\dots\dots (1.7)$$

K هو ثابت التوازن المناسب للمعادلة ١.٣

يجب التفريق بين K وبين ثابت التوازن الثيرموديناميكي $K^0 = KP^0$ ، حيث تمثل $P^0 =$ الضغط القياسي.

المعادلة رقم (1.7) هي امتزاز لتساوي درجة الحرارة للأنجمير للامتزاز التجمعي وهي تتنبأ بتغير جزء التغطية θ للطبقة الأحادية للمادة الممتزة بدلالة P . ويمكن اشتقاق معادلة مشابهة للامتزاز التفككي :



$$K'_a P(1 - \theta)^2 = \text{سرعة الامتزاز} \dots\dots\dots (1.9)$$

١ يستلزم موقعين للامتزاز التفككي ، وعليه فإن السرعة تكون من الرتبة الثانية بالنسبة إلى $(1 - \theta)$

$$K'_d \theta^2 = \text{وسرعة المج} \dots\dots\dots (1.10)$$

١ موقعين للإمتزاز مشغولين ، وعليه فإن المحج يستلزم احتمال وجود جزئين متفاعلين على السطح وتكون السرعة من الرتبة الثانية بالنسبة إلى θ

عند التوازن :

سرعة الامتزاز = سرعة المجر

$$K_d \theta^2 = K_a P(1-\theta)^2$$

$$\frac{\theta^2}{(1-\theta)^2} = \frac{k'_a P}{k'_d} = K'P \quad K' = \frac{k'_a}{k'_d} \dots\dots\dots (1.11)$$

 K' يمثل ثابت التوازن للتفاعل (1.8)

$$\frac{\theta}{1-\theta} = (K'P)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \theta = \frac{(K'P)^{1/2}}{1+(K'P)^{1/2}} \dots\dots\dots (1.12)$$

خصوصيتين للمعادلة رقم (1.7) يجب ملاحظتهما

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{KP}{1+KP} \right) = 0 \dots\dots\dots (1.13)$$

وكما هو متنتظر لما $KP \ll 1$ (باعتبار أن الضغط P منخفض):

$$\theta = \frac{KP}{1+[small, number]} = KP \dots\dots\dots (1.14)$$

اعتماد خطي لقيمة θ على P تقرب لقانون هنري ؛ المعادلة رقم (1.2)

على عكس ذلك

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{KP}{1+KP} \right) = 1 = \theta \dots\dots\dots (1.15)$$

تمثل المعادلة رقم (1.15) الحالة التي تكون فيها كل مواقع الامتزاز معبأة بالمادة الممتزة - تكوين طبقة أحادية كاملة. يمثل ثابت التوازن K قابلية جزيء ما للسطح. تدل القيم العالية للثابت K على تكوين رابطة قوية بين المادة الممتزة والمادة المازة، ويكون العكس صحيح بالنسبة إلى القيم الصغيرة. وبما أن K هو ثابت توازن، فيمكن استخدامه لحساب معطيات ثيرموديناميكية أخرى لها علاقة بالنظام الامتزازي،

يلخص (الشكل رقم ١,١) بشكل تصويري الخصائص الأساسية لمنحنى الامتزاز المتساوي الدرجة للانجيمير.

يمكن أن تحدّد التغطية θ ، ليس بدلالة العدد النسبي للجزيئات فقط وإنما أيضاً بدلالة الكتل والحجوم النسبية:

$$\theta = \frac{N_s}{N} = \frac{m}{m_\infty} = \frac{V}{V_\infty} = \frac{KP}{1+KP} \dots\dots\dots(1.16)$$

m = كتلة الغاز الممتز ؛ m_∞ = كتلة الغاز لما تكون كل مواقع الامتزاز مشغولة لينتج عن ذلك طبقة أحادية ؛ V = حجم الغاز الممتز عند ضغط P ثابت ؛ V_∞ = حجم الغاز الممتز عند P ثابت لما تكون كل مواقع الإمتزاز مشغولة على شكل طبقة أحادية.

إذا أخذنا بعين الاعتبار المعادلة رقم (1.7) فمنها نحصل على :

$$NKP = N_s + N_s KP \dots\dots\dots (1.17)$$

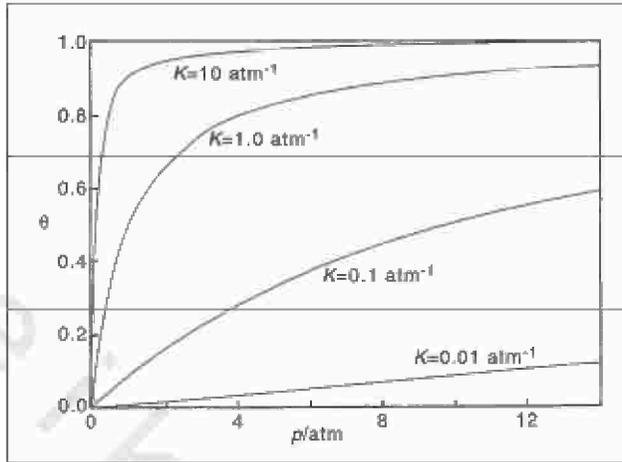
$$\left(\frac{1}{N}\right) + P \frac{1}{NK} = \left(\frac{P}{N_s}\right) \dots\dots\dots (1.18)$$

معادلة على شكل $y = c + xm$

إنه من الواضح أن المعادلة رقم (1.18) هي على شكل منحنى مستقيم الخط. وعليه

فإن رسم $\left(\frac{P}{N_s}\right)$ بدلالة P سيعطي خطاً مستقيماً ميله $\frac{1}{NK}$ وتقاطعه $\frac{1}{N}$.

عادة يكون من الصعب تماماً تحديد N_s تجريبياً (خاصة للمساحيق ذات المساحات السطحية العالية)، لذلك يلجأ غالباً إلى تغيير في كتلة الماز بعد الامتزاز أو تغيير في حجم الغاز نتيجة امتزازه على الماز. وباستخدام المعادلة (1.16)، يمكن الحصول على معادلة مشابهة للمعادلة رقم (1.18)، ومرة أخرى نحصل على شكل خطي مستقيم:



الشكل رقم (١، ١). ملخص للخصائص الأساسية لمنحنى الامتزاز المتساوي الدرجة للإتجمير. مقتبس من المرجع [1].

$$\theta = \frac{m}{m_{\infty}} \Rightarrow \left(\frac{P}{m}\right) = \frac{1}{m_{\infty}K} + P \left(\frac{1}{m_{\infty}}\right) \dots\dots\dots (1.19)$$

يعطي رسم $\frac{P}{m}$ بدلالة P خطا مستقيما ميله $\frac{1}{m_{\infty}}$ ونقطة تقاطعه $\frac{1}{m_{\infty}K}$.

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \Rightarrow \left(\frac{P}{V}\right) = \frac{1}{V_{\infty}K} + P \left(\frac{1}{V_{\infty}}\right) \dots\dots\dots (1.20)$$

يعطي رسم $\frac{P}{V}$ بدلالة P خطا مستقيما ميله $\frac{1}{V_{\infty}}$ ونقطة تقاطعه $\frac{1}{V_{\infty}K}$.

إن المعادلتين رقمي (1.18 ، 1.20) متشابهتين ولا تختلفان إلا في العوامل المستخدمة لتمييز θ . علاوة على ذلك يمكن استخدام كل واحدة منهما لحساب المساحة السطحية الكلية للمادة المازة. فإذا كان العدد الكلي N لمواقع الطبقة الأحادية (V_{∞} أو الحجم المناسب لهذه الطبقة الأحادية أو m_{∞} الكتلة المناسبة لهذه الطبقة الأحادية) معلوم ومساحة الجزيء الواحد (A_m) معلومة ، فإن المساحة السطحية هي :

$$S_d = N \times A_m \dots\dots\dots (1.21)$$

يمكن الحصول على N من m_{∞} نظرا إلى أن :

$$= \frac{m_{\infty}}{\Omega} = \text{عدد المولات الكلي المناسب لطبقة أحادية، } n_m \text{ حيث } \Omega = \text{الكتلة المولية g}$$

(mol^{-1}) إذا كان وزن المادة المازة مقاس بالجرام)

و

$$n_m = N/L$$

إذ أن $L = \text{عدد أفوجادرو } (\text{mol}^{-1})$.

$$\therefore n_m = \frac{m_{\infty}}{\Omega} = N/L$$

$$\therefore N = \frac{m_{\infty} \times L}{\Omega} \dots\dots\dots (1.22)$$

وبطريقة مشابهة، يمكن الحصول على N من V_{∞} بما أن :

$$P V_{\infty} = n_m RT \quad \text{عند ثبوت } P \text{ و } T$$

$$\therefore n_m = \frac{P V_{\infty}}{RT} = N/L \dots\dots\dots (1.23)$$

$$\therefore N = \frac{P V_{\infty} L}{RT}$$

بالرغم من أنه يمكن استخدام المعادلة رقم (1.21) لتقدير المساحة السطحية لمادة صلبة،

لأجل مقارنة المساحات السطحية لمواد صلبة مختلفة، فإنه يتم عادة التعبير عن المساحة

السطحية، S_s ، بالنسبة إلى الكتلة المادة المازة :

المساحة السطحية النوعية

$$= S_s / (\text{كتلة المادة المازة}) \dots\dots\dots (1.24)$$

(المساحة السطحية لكل وحدة كتلة)

تعد المساحة السطحية كمية أساسية لمقارنة الفعالية الحفزية لمواد مختلفة. ونظرا

إلى أن الحفز غير المتجانس يحدث عادة على سطوح المواد الصلبة، فلكي يمكن مقارنة

الشبيه بالشبيه ، يجب استخدام مساحات سطحية متساوية (لكتلة معينة من مادة حفازة ، فإن الحفاز الذي له مساحة سطحية عالية هو الذي يمكن " ظاهرا " أن يعطي سرعة أعلى من الذي له مساحة صغيرة حتى ولو كان في الواقع أسوء حفاز).

(١,٣) حرارة الإمتزاز

إن امتزاز غاز على مادة صلبة هي عملية ناشرة للحرارة ، وعلاوة على ذلك ، فإن كل من المقدار والتغير كدالة التغطية للحرارة المتكونة خلال الامتزاز يمكن أن يعطي معلومات على نوع الارتباط القائم بين المادة الممتزة مع السطح ، وكذلك يعطي دليلا على التفاعلات البيئية الجانبية بين أنواع المواد الممتزة. لذلك سوف تقدم عدة تعاريف تخص مختلف حرارات الامتزازات المستخدمة في دراسات السطوح.

حرارات التفاعل المشتقة من الطرق المسعرة الحرارية تتضمن تحديد الحرارة (غالبا مقاسه عند ارتفاع درجة الحرارة في الصلب) ، الناتجة في حالة إمكانية امتزاز كمية معينة من الغاز على سطح تقي.

يمكن التعبير عن حرارة التكامل للامتزاز (integral heat) عند ثبوت الحجم

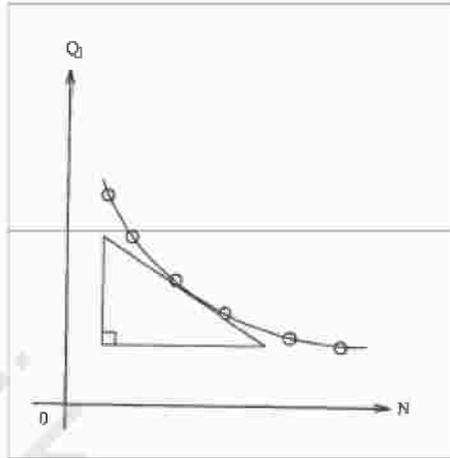
كالتالي :

$$q_i = (Q_i / n)_v \dots\dots\dots (1.25)$$

حيث أن Q_i = تغير الحرارة ؛ n = عدد مولات الغاز الممتز.

إذا أعيدت هذه العملية عدة مرات بكميات مختلفة لغاز ممتز ، يمكن رسم

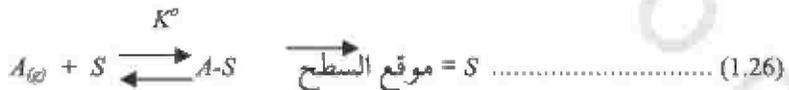
منحنى لقيمة Q_i بدلالة n عند ثبوت درجة الحرارة والحجم (الشكل رقم ١,٢) :



الشكل رقم (١,٢). درجة الميل لهذا المنحنى تسمى الحرارة التفاضلية للامتزاز .

$$q_D = \left(\frac{\delta Q_i}{\delta n} \right)_{V,T}$$

ولكن هذا لا يعني بالضرورة أن حرارة الامتزاز تكون مستقلة عن التغطية. فلما تتجمع الجزيئات على السطح وتتقارب من بعضها البعض عند ارتفاع التغطية، حتما سينتج عن ذلك بعض التفاعلات الجانبية (انظر القسم ١٣, ١)، وبالتالي سوف تغير من حرارة الامتزاز. لذلك، يستلزم تعريف دالة جديدة تأخذ بعين الاعتبار التغيرات الممكنة لحرارة الامتزاز كلما تغير θ . فعند التوازن



$$\Delta G^\circ_{AD} = -RT \log_e K^\circ = \Delta H^\circ_{AD} - T \Delta S^\circ_{AD} \dots\dots\dots (1.27)$$

أو

$$\log_e K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ_{AD}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{AD}}{R} \dots\dots\dots (1.28)$$

حيث أن K° = ثابت التوازن الثيرموديناميكي لامتماز المادة A على موقع السطح S؛ وتمثل كل من ΔG°_{AD} ، ΔH°_{AD} و ΔS°_{AD} الطاقة الحرة القياسية لجيبس (Gibbs) ، الأنتالبي والأنتروبي للامتزاز.

بعد عملية التفاضل للمعادلة رقم (1.28) بالنسبة إلى T عند θ ثابت (بافتراض أن ΔS°_{AD} و ΔH°_{AD} مستقلتان عن T) :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e K^\circ) \right]_\theta = \frac{\Delta H^\circ_{AD}}{RT^2} \dots\dots\dots (1.29)$$

وبترتيب معادلة الامتماز المتساوي الدرجة للانجيمير المعادلة رقم (1.7)

$$\frac{\theta}{1-\theta} KP = \dots\dots\dots (1.30)$$

وباتخاذ اللوغارتم الطبيعي في كلا طرفين المعادلة (1.30) :

$$\log_e K + \log_e P = \log_e \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \dots\dots\dots (1.31)$$

عملية التفاضل للمعادلة رقم (1.31) بالنسبة إلى T عند θ ثابت تؤدي إلى :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e K) \right]_\theta = \left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e P) \right]_\theta = 0$$

ومعنى ذلك :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e K) \right]_\theta = \left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e K^\circ) \right]_\theta = - \left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e P) \right]_\theta \dots\dots\dots (1.32)$$

إدراج المعادلة رقم (1.32) في المعادلة رقم (1.29) .

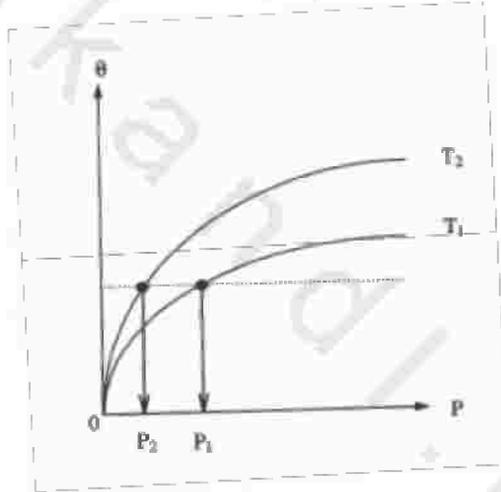
$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\log_e P) \right]_\theta = - \frac{\Delta H^\circ_{AD}}{RT^2} \dots\dots\dots (1.33)$$

إذن يمكن تقدير أنثالي الامتزاز لتساوي التغطية (تغطية ثابتة)، ΔH_{AD}° ، بقياسات P و T عند تغطية ثابتة θ ، نظرا إلى أن عملية التكامل للمعادلة رقم (١,٣٣) تعطي:

12 امتزاز الغاز على سطوح المواد الصلبة

$$[\text{Log}_e(P_1/P_2)]_{\theta} = \frac{\Delta H_{AD}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots \dots \dots (1.34)$$

وإن تقدير P_1 ، P_2 ، T_1 ، T_2 يمكن باستخدام المتساوي الدرجة المتحصل عليه عند درجتين مختلفتين للحرارة (الشكل رقم ١,٣).



الشكل رقم (١,٣). قياسات متساويات التغطية. يلاحظ وجوب تعييت التوازن عند كل المراحل بين الطبقة الممتزة والطور الغازي ($T_1 > T_2$).

يمثل الخط المنقط قيمة θ الثابتة. نقاط التقاطع بين الخط المنقط والخطوط المكتملة تغطي قيم P_1 ، T_1 ، T_2 و P_2 لاستخدامها في المعادلة رقم (1.34).

العلاقة التي تربط بين أنثالي الامتزاز للمتساوي التغطية، ΔH_{AD}° ، وحرارة متساوي التغطية، q_{ST} والحرارة التفاضلية، q_D هي:

$$q_{ST} = - \Delta H_{AD}^{\circ} = q_D + RT \dots \dots \dots (1.35)$$

غالبًا تستخدم درجات الامتزاز لمتساويات التغطية لدراسة التوازنات غاز- صلب. لدينا في الجدول رقم (١،١) بعض قيم q_{ST} لغازي النيتروجين والأرجون.

الجدول رقم (١،١). درجات الامتزاز لمتساويات التغطية لغازي النيتروجين والأرجون على مختلف السطوح الصلبة [2].

حرارة متساوي التغطية، q_{ST}		عند $\theta = 0.5$		المادة المازة
مساحة السطح بواسطة BET ($m^2 g^{-1}$)	($kJ mol^{-1}$)	الأرجون النيتروجين ($kJ mol^{-1}$)	($kJ mol^{-1}$)	
٦٤-١٢٠	١١٣	١١٣		الكربون الأسود
١١-١٢	١٤,٢	—		الأنثاز
٦-٨	١٣,٤	١٠,٥		الروتيل
١٤٠-١٨٠	٩,٢	٨,٨		السيليك
١-٧٠	١٣,٤	١٠,٥		α -الألومينا
١٨٠-٢٤٠	١١,٣	٨,٤		γ -الألومينا

(١،٤). دراسة أعمق تتعلق بالامتزازات الإزوتيرمية

(١،٤،١) إيزوتيرم BET

إن إحدى أكبر محدودية استخدام إيزوتيرم لانجمير: هو أنه لا يتطرق إلى الحقيقة التي تتمثل في أن سمك الطبقة الممتزة يمكنها أن تكون في بعض الأحيان أكبر من طبقة أحادية. وكما يمكن أن يتوقع، لما يحدث تكوين طبقات متعددة، فإن حرارة الامتزاز للجزيء الممتز حين امتزازه على مادة مازة نقية تختلف بصفة معتبرة عن حرارة الامتزاز المراقبة لامتزاز جزيء ممتز على طبقة أخرى من المادة الممتزة (تختلف قوى الروابط ماز- ممتز على قوى الروابط ممتز- ممتز). يمكن اعتبار هذه الحالة الأخيرة

مشابهة لحالة تكثيف البخار إلى سائل، وإن حرارة الامتزاز ستكون مماثلة لحرارة تبخر الممتز من ناحية القيمة. فبعد إدخال عدد من الافتراضات المبسطة، يزيد متساوي درجة الحرارة برونور، ايميت والتيلر (BET) امتداد امتزاز الطبقة الأحادية للاجمير إلى امتزاز متعدد الطبقات. هذه الافتراضات هي كالتالي :

(أ) يفترض أن يكون امتزاز الطبقة الأولى الممتزة على مجموعة من مواقع السطح ذات الطاقة المتساوية (راجع افتراضات لانجمير).

(ب) يتم امتزاز الطبقة الثانية فوق الأولى ، الثالثة فوق الثانية والرابعة فوق الثالثة ، الخ. لما $P_0 = P$ (الضغط البخاري المشبع للمادة الممتزة)، يتشكل عدد لامتناه من الطبقات.

(ج) عند التوازن تكون سرعات التكثيف والتبخر متساوية لكل طبقة.

(د) إذا كان عدد الطبقات الممتزة يساوي اثنين أو أكثر، يفترض أن ثوابت التوازن K^0 تكون متساوية، وأن تكون القيمة المطابقة $\Delta H_{AD}^0 = -\Delta H_{vap}^0$ (انظر المعادلة 1.29). أما بالنسبة للطبقة الأولى الممتزة، فإن أنثالي الامتزاز هي ΔH_{AD}^0 ، مثل حالة لانجمير. بجمع الكمية الممتزة على كل الطبقات تتحصل على معادلة BET، والتي يمكن التعبير عنها بشكل خطي هو:

$$\frac{P}{P_0} \times \frac{(C-1)}{NC} + \frac{1}{NC} = \frac{P}{N_s((P_0 - P))} \dots \dots \dots (1.36a)$$

N و N_s لهما نفس المدلول الذي ورد في المعادلة 1.11 .

$$-\Delta H_{AD}^0 = \Delta H_D^0 = \text{أنثالي التعاملات} \quad C \approx e^{(\Delta H_D^0 - \Delta H_{vap}^0) / RT}$$

إن دراسة المعادلة رقم (1.16) (كل الرموز بمدلولاتها المعتادة) تدل على إمكانية كتابة

المعادلة رقم (1.36 a) بمصطلحات الأحجام (عند ضغط ثابت) والكتل.

$$\frac{P}{m(P_0 - P)} = \frac{1}{m_{\infty} C} + \frac{C-1}{m_{\infty} C} \times \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (1.36b)$$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{\infty} C} + \frac{C-1}{V_{\infty} C} \times \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (1.36c)$$

وبالتالي، فإن رسم $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ بدلالة P/P_0 مثلاً، ستعطي خطاً مستقيماً

تكون فيه قيمة التقاطع تساوي: $1/V_{\infty} C$ وقيمة الميل تساوي: $(C-1)/C V_{\infty}$. ويمكن من هتين القيمتين تقدير كل من قيمتي الثابتين C و V_{∞} . إن استخدام (المعادلات من 1.21-1.23) مع معرفة قيمة V_{∞} ستعطي قيمة المساحة السطحية الكلية للمادة المازة، S_A .

ولكن ككل الإيزوثيرمات، سيبقى غالباً مجال المنحنى الخطي للرسم البياني لـ BET محدود:

$$0.3 > P/P_0 > 0.05$$

(يقلل من تقدير الامتزاز) (يبلغ في تقدير الامتزاز)

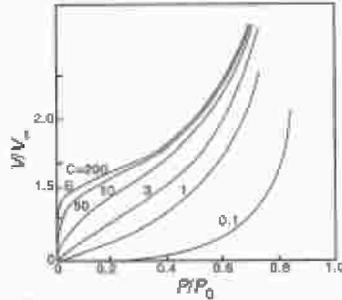
(عند P منخفضة) (عند P عالية)

يعطى في (الشكل رقم ١،٤) [2] مختلف الإيزوثيرمات الناتجة عن استخدام المعادلة رقم (1.36 c). ويمكن ملاحظة نقطتين فيما يخص هذا (الشكل رقم ١،٤). فأما الأولى، فهي وجود ركبة في بعض الإيزوثيرمات ويدل هذا على اكتمال الطبقة الأولى. أما النقطة الثانية، هي أنه كلما كان ارتفاع قيمة الثابت C كبيراً، كلما تشابهت الإيزوثيرمات أكثر فأكثر بإيزوثيرمات الامتزاز للانجيمير مع بروز مسطح عند B يزداد امتداداً كلما ازداد الاقتراب أكثر فأكثر نحو $P/P_0 = 1$ ، بالنسبة للارتفاع الحاد عندما تقترب من $P/P_0 = 0$.

أما في المجال الذي يكون فيه $(\Delta H_{AD}^{\circ} \gg \Delta H_{vap}^{\circ})$ $C \rightarrow \infty$ ، فإن المعادلة

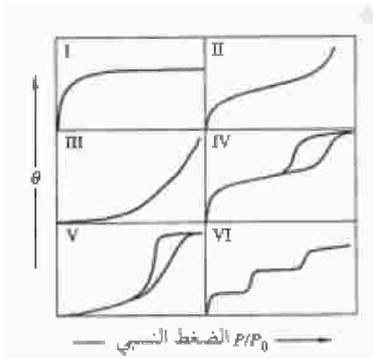
رقم (1.36 c) تختصر إلى:

$$\frac{V}{V_{\infty}} = \frac{1}{1 - P/P_0} \dots\dots\dots(1.37)$$



الشكل رقم (١,٤). ملخص للمميزات الأساسية لإيزوثيرمات BET. يلاحظ أن وجود الانحناء عند النقطة B دليل على اكتمال الطبقة الأحادية. معتمدة من المرجع [3].

يبين (الشكل رقم ١,٥) مختلف الايزوثيرمات الناتجة عن استخدام سطوح حقيقية [الأنواع I-V المصنفة من طرف الباحثين بروناور، دينين، دينين وتيلر (Brunauer, Denning, Denning and Teller) (BDDT)]. لم يدخل النوع VI في البداية ضمن التصنيف، بل تم إدخاله حديثا فقط مع ظهور البلورات المازة المعروفة الشكل بدقة حيث لوحظ هذا السلوك [2]. ولدنا فيما يلي أمثلة عن مواد صلبة تعطي هذه الأنواع من الايزوثيرمات.



الشكل رقم(١,٥). تصنيف بروناور، دينين، دينين وتيلر (BDDT) لمختلف أنواع الايزوثيرمات الناتجة عن استخدام سطوح حقيقية. انظر التفاصيل في النص التالي:

يمكن اعتبار النوع I بأنه سلوك مشابه لامتزاز لانجمير كما يمكن اعتباره ناتجا عن تعبئة مسامي دقيقة داخل المادة الصلبة بدلا عن امتزاز طبقة أحادية. بعض الفحم المنشطة، جلات السليكا وخاصة زيوليتات "المناخل الجزئية" تظهر سلوك النوع I.

يمكن اعتبار النوع II على أنه امتزاز غير محدود بأحادي الطبقة - متعدد الطبقات على مواد مازة غير متجانسة. وبالتالي يمكن تفسير هذا النوع بسهولة في إطار إيزوثيرم BET للحصول على المساحات السطحية والمعلومات الثيرموديناميكية. وكأمثلة: لدينا امتزاز النيتروجين على مساحيق غير مسامية أو ذات مسامي كبيرة (macro porous) (قطر المسام $< 50 \text{ nm}$)، كالفحم أو الأكاسيد عند 77K.

يعد سلوك النوع III نادرا إذا ما قورنت بباقي الأنواع، ويلاحظ في كل حالات النوع III أن التعملات البيئية ممتاز- ماز ضعيفة. إن امتزاز H_2O على الكربون الجرافتي (graphitized carbons) أو على البولي إيثلين يبدي سلوكا موافقا للنوع III. إن "الحلقة التخلفية" (hysteresis loop) المميزة للأنظمة من النوع IV هي دليل على وجود مسامي (2-5 nm) ضيقة تسهل عملية التكثيف. لو كانت هذه المسامي أوسع، للوحظ سلوك من النوع II. غالبا تبدي المواد المازة الصناعية والحفازات سلوك من النوع IV. النوع V يكون بالأحرى صعب التفسير ونادرا ما يحدث، لكن الحصول على النوع IV سهل في حالة امتزاز غاز خامل على مواد صلبة منتظمة (uniform) ومعروفة الشكل بدقة كالجرفايت العالية التوجيه المنحللة بالحرارة (HOPG) (highly oriented pyrolytic graphite). كل "مرحلة" في الايزوثيرم توافق اكتمال كل من الطبقة الأحادية، الأولى، الثانية، الثالثة،... الخ. نوع ثاني من الانحراف عن امتزاز المثالي للانجمير هو ناتج عن افتراض استقلالية وتكافؤ مواقع الامتزاز. عندما لا يبقى هذا

الافتراض دائما صحيحا (مثلا عندما يوجد موقعين أو أكثر لهم طاقات امتزاز مختلفة وعندما تكون المواقع الملائمة أكثر مشغولة من البداية)، فسينعكس عنه تغيرات في ΔH_{AD}° بدلالة θ . ومحاولة تكييف هذا التأثير، ستناقش بصفة موجزة ايزوثيرمين جديدين.

ايزوثيرم تيمكين (temkin isotherm)

يفترض في هذا ايزوثيرم أن اتالي الامتزاز يتغير خطيا مع الضغط وذلك باستخدام الثابتين C_1 و C_2 ، المحددين تجريبيا

$$\theta = C_1 \log_e(C_2 P) \dots \dots \dots (1.38)$$

ايزوثيرم فراندليتش (Freundlich isotherm)

يفترض في هذه الحالة أن الامتزاز يتغير لوغاريتميا مع الضغط وذلك بإدخال أيضا ثابتين تجريبيين مناسبين C_3 و C_4 .

$$\theta = C_3 P^{1/C_4} \dots \dots \dots (1.39)$$

إن النقطة الأساسية بالنسبة لكل ايزوثيرمات الامتزاز، هو أنه لا يوجد أحد من ايزوثيرمات يمكنه أن يصف كل السلوك في كل مجالات θ و P . رغم ذلك، يمكن داخل مجالات محصورة لكل من هذه ايزوثيرمات التي تم وصفها أعلاه أن تستخدم لجمع معلومات هامة تتعلق بالمساحة السطحية للمواد الصلبة وثيرموديناميك التفاعلات غاز- صلب.

مرة أخرى يتم التأكيد على أن المساحة السطحية التي يتم تقديرها لمادة صلبة باستخدام المعادلة رقم (1.21) تعتمد دائما على افتراض أن تترتب الجزيئات الممتزة (التباعد ما بين الجزيئات يبقى في مجال أقطار فان دير فالس) على شكل طبقة أحادية منفردة تغطي كل السطح.

(١,٥) ارتباط الجزينات الممتزة مع سطوح المواد الصلبة

حسب قيم أنشالبي الامتزاز يمكن إبراز تصنيفين واسعين لارتباط الممتز :
الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.

(١,٥,١) الامتزاز الفيزيائي

في الامتزاز الفيزيائي ، يتغير ارتباط التعامل البيئي بين الممتز والماز في مجال واسع ، ولكنه يبقى ضعيف ومرتبطة بأنواع التعاملات البيئية لقوى فان دير فالس ؛ لذلك يتميز الارتباط بإعادة توزيع الكثافة الإلكترونية لكل من الممتز والماز ، كل على حدى . لمثل هذا الارتباط يمكن إهمال التبادل الإلكتروني وتكون قيمة ΔH_{AD}° في مجال قيمة $\Delta H_{condensation}^{\circ}$ بالنسبة للممتز ($-\Delta H_{physorption}^{\circ} < 35 \text{ kJ mol}^{-1}$).

تتضمن الأمثلة عن الامتزاز الفيزيائي ، الامتزاز الجزئي للغازات الحاملة والميثان. وقيمة ΔH_{AD}° التي لا تتغير إلى حد ما عن قيمة $\Delta H_{condensation}^{\circ}$ هي نتيجة أنه يوجد دائما في حقيقة الأمر جهد سطح عند السطح البيئي بين طورين مختلفين وبالاخص عند السطح البيئي صلب - غاز الذي يترتب عنه إفاضة زيادة في الشحنة الكترونية من الصلب إلى الطور الغازي وينتج عنه عدم التوازن في الكثافة الإلكترونية في كلا جانبي السطح البيئي (انظر القسم ٢,٥). ويؤدي جهد السطح الناتج إلى تكوين ارتباط تعامل بيئي إضافي (ϵ) الذي تزداد أهميته كلما ازدادت قابلية الاستقطاب للممتز.

$$\epsilon = -\frac{1}{2} \alpha_p E^2 \dots\dots\dots (1.40)$$

α_p = قابلية الاستقطاب للمواد الممتزة

E = قوة الحقل الكهربائي الذي يتناسب طرديا مع ΔV ، جهد السطح

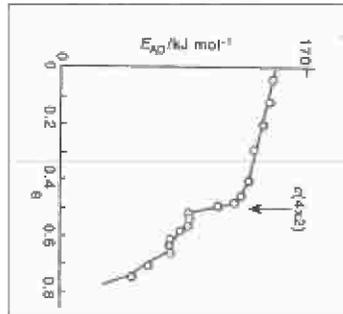
(الجزء ٢,٥).

نظراً لكون الارتباط في أنظمة المواد المتمزة فيزيائياً ضعيفاً، فتكون هذه الأنظمة عكسية وتكون الطبقة المتمزة فيها دائماً في توازن مع جزيئات الطور الغازي. وتعتبر جزيئات غاز الأرجون والكربيتون ذات الامتزاز الفيزيائي جزيئات فحص واستكشاف مثالية في تقدير المساحات السطحية بطريقة ايزوثيرمات لانجمير و BET.

(١,٥,٢) الامتزاز الكيميائي

عادة يمكن تمييز الامتزاز الكيميائي عن الامتزاز الفيزيائي اعتماداً على قيمة ΔH_{AD}° ($-\Delta H_{physisorption}^{\circ} > 35 \text{ kJ mol}^{-1}$). نظراً لأن الامتزاز الكيميائي يتميز بتبادل الإلكترونات بين المتمز والمأز (وبالتالي يمكن دراسته بمصطلحات المفاهيم التقليدية للارتباط التكافئي، الأيوني والمعدني)، يمكن استخدام الطرق الطيفية للتحقق من طبيعة ارتباط السطح المستخدم (انظر إلى الفصل الثاني). يعطى في (الجدول رقم ١,٢) قيم نموذجية لـ ΔH_{AD}° .

يعتمد الامتزاز الكيميائي كثيراً على تغطية السطح بالمادة المتمزة، وعلى الأغلب نتيجة التعامل البيئي الجانبي متمز - متمز. ويعطى (الشكل رقم ١,٦) مثالاً جيداً لهذا التأثير، حيث يظهر بواسطة التغير في ΔH_{AD}° ، امتزاز أحادي أكسيد الكربون على $\text{Pd}(111)^*$ كدالة للتغطية بواسطة CO [4].



الشكل رقم (١,٦). التغير في الأنتالبي لامتزاز CO على $\text{Pd}(111)$. معتمدة من المرجع [4].

* تمثل (١١١) مؤشرات مستويات ميلر (انظر إلى الجزء ١,٨). في المثال أعلاه إنها تدل على ترتيب سداسي مرصوص للذرات سطح البلاديوم.

إنه لمن الواضح أنه لما تزايدت قيمة θ ، يحدث انخفاض حاد في قيمة ΔH_{AD}° عند $\theta = 0.5$ ويرافق ذلك تكوين شبكية علوية مرتبة من جزيئات CO السطحية (انظر الجزء ١٤، ١). إن مواصلة الامتزاز تتطلب إحداث خلل في هذه المجموعة المرتبة، وانخفاض في متوسط تباعد جزيئات CO الممتزة. كلا العاملين يؤديان إلى الاستقرار في الطبقة الممتزة ذات التغطية المنخفضة، وهذا ينعكس في حدوث انخفاض في قيمة ΔH_{AD}° لما تبدأ عملية الامتزاز الكيميائي.

الجدول رقم (١،٢). قيم التالي لامتزاز الهيدروجين، الأكسجين وأحادي أكسيد الكربون على معادن مازة [5].

الماز	الغاز	$-\Delta H_{AD}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$
الفضة	الأكسجين (D)	175
البلاتينيوم	الأكسجين (D)	280
التنجستن	الأكسجين (D)	770
النحاس	الهيدروجين (D)	42
النيكل	الهيدروجين (D)	96
المليدينيوم	الهيدروجين (D)	113
الفضة	أحادي أكسيد الكربون (A)	27
النيكل	أحادي أكسيد الكربون (A)	125
التنجستن	أحادي أكسيد الكربون (D)	389

A = امتزاز تجمعي ؛ D = امتزاز تفككي

(١،٦) حركيات الامتزاز على السطح

إذا افترضنا حدوث امتزاز بسلوك متعنى لانجيمير، حيث يحدث امتزاز مباشر من الطور الغازي إلى حالة الممتز كيميائياً، يمكن تعريف احتمال وجود جزيء ممتز

تجمعياً بمصطلح احتمالية الالتزاق، S

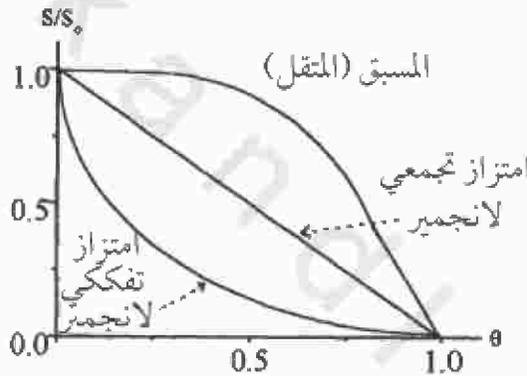
$$S = S_0 (1 - \theta) \dots \dots \dots (1.41)$$

سرعة امتزاز الجزيئات من طرف السطح

حيث $S =$

سرعة اصطدامات الجزيئات مع السطح (Z)

و $S_0 =$ احتمالية الالتزاق عند $\theta = 0$. وعليه، فكلما كان عدد مواقع الامتزاز أكبر كلما كان احتمال الالتزاق أكبر. ولكن يلاحظ عادة أن S ليست فقط دالة خطية للمتغير θ (الشكل رقم ١,٧)، وعلاوة على ذلك، يمكن أن تتجاوز قيمة S القيمة المنتظرة من اعتبارات لانجمير! فكيف يمكن ذلك؟ لحل هذا التناقض، إنه من الضروري التطرق إلى الحالة المسبقة.



الشكل رقم (١,٧). تغير احتمال الالتزاق مقابل تغطية السطح لامتزاز لانجمير التجمعي والتفككي المسبق.

إذا اصطدم الجزيء المتزاز بالسطح على موقع امتزاز مشغول فإنه لا يرجع دائماً إلى الطور الغازي كما تم افتراضه من طرف لانجمير، ولكن في الواقع يكون رابطة ضعيفة مع السطح من نوع فاندرفالس، ثم ينتشر لمدة من الزمن محدودة (يفتقد فيها للطاقة طالما استمرت العملية) حتى يجد موقعاً شاغراً ليمتز كيميائياً. إن قوة هذا الارتباط نتيجة التعامل البيئي، بالرغم من ضعفه، يعتمد على أن الجزيء يمتز فيزيائياً على موقع شاغراً أو على موقع امتزاز مشغول.

فالحالة الأولى تعود إلى الحالات الجوهرية (intrinsic) للمسبق، في حين أن الأخيرة فهي تتعلق بالحالات غير الجوهرية للمسبق. لكي يحدث الامتزاز، يجب كذلك أن تتم عملية "تفريغ" طاقة داخل الصلب. إذا لم يحدث تشتت للطاقة الموجودة في الجزيء الغازي "الساخن" حين اصطدامه بالسطح، فهناك احتمال كبير على أن هذا "الفائض" من الطاقة يؤدي إلى الحج من السطح إلى الطور الغازي. وينتج عن هذا زمن الاستبقاء، τ ، للجزيء المسبق على السطح يبقى عاملا مهما. وهو معرف بالمعامل الأسّي، τ_0 ، وانتالبي الامتزاز لحالة الامتزاز:

$$\tau = \tau_0 e^{-\Delta H_{\text{ad}}^{\circ} / RT} \dots\dots\dots (1.42)$$

إذا افترضنا أن زمن العمر الاهتزازي τ_0 للرابطة الضعيفة متمز- ماز المكونة نتيجة التحول إلى حالة الامتزاز الفيزيائي، يساوي 10^{-13} ثانية (القيمة العادية للاهتزازات الجزيئية)، فإنه من الممكن تقدير زمن الاستبقاء.

إنه لواضح أن المعادلة (1.42) ما هي إلى تعبير بسيط لنوع ارهينيوس، ولكن النقطة المركزية، والتي هي موضحة في (الجدول رقم ١،٣): هي أن زمن اللاستبقاء الذي يقضيه الجزيء على السطح يعتمد كثيرا على كل من قيمة طاقة جهد بئر الامتزاز الفيزيائي / الامتزاز الكيميائي الذي يمتاز به وعلى درجة حرارة الماز.

الجدول رقم (١،٣). قيم زمن الاستبقاء τ ، محسوبة باستخدام المعادلة 1.42 بافتراض $\tau_0 = 10^{-13}$.

$$\Delta H_{\text{physorption}}^{\circ} = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

T = 100K	$\tau = 469 \text{ s}$
T = 200K	$\tau = 7 \times 10^{-6} \text{ s}$
T = 300K	$\tau = 2 \times 10^{-8} \text{ s}$

$$\Delta H_{\text{chemisorption}}^{\circ} = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

T = 300K	$\tau = 25833 \text{ s}$
T = 400K	$\tau = 1 \text{ s}$
T = 500K	$\tau = 3 \times 10^{-3} \text{ s}$

كلما طال مكوث الجزيء على السطح، كلما ازداد احتمال عملية تبادله للطاقة (احتراق = thermalization) مع السطح. على العموم كلما كان جهد البئر الموافق للرابطة بين المسبق والسطح أعمق، كلما كان زمن الاستيقاء أطول. ويعبر عن سرعة فقدان الجزيئات لطاقتها حين اصطدامها مع السطح (لتصبح متمزة)، بمصطلح معامل التكيف الحراري، α :

$$\alpha = \frac{T_f - T_i}{T_s - T_i} \dots\dots\dots(1.43)$$

حيث T_i = درجة الحرارة الابتدائية للجزيء في الطور الغازي ؛ T_f = درجة الحرارة النهائية للجزيء في الطور الغازي، بعد اصطدامه مع السطح ؛ T_s = درجة حرارة السطح.

إذن في حالة $T_f = T_i$ (لا يوجد تبادل للطاقة بين الجزيء الغازي والسطح)، $\alpha = 0$ وتكون جزيئات الغاز مرنة الانتشار.

الجدول رقم(٤، ١). معاملات التكيف الحراري للطاقات العالية للجزيئات الغازية $\alpha_{(0)}$ [6].

الماز	الكتلة	$H_2(M=2)$	$N_2(M=28)$	$Xe(M=131)$
C	12	0.29	0.5	0.18
Si	28	0.15	0.6	0.35
Fe	56	0.08	0.53	0.50
Rh	103	0.04	0.40	0.59
Pt	195	0.02	0.26	0.58

إذا $T_f = T_s$ (احتراق الغاز مع السطح)، فإن $\alpha = 1$ وعندها يكتمل تكيف الجزيئات الممتزة. طالما أن الطاقة الحركية الابتدائية للجزيء في الطور الغازي ($E_i = \frac{3}{2}kT_i$) هي أقل من $E_{\text{precursor}}$ (عمق بئر الامتزاز الفيزيائي)، فإن الجزيء سيفقد تدريجياً طاقة حتى يتكيف. لكن إذا تكون قيمة E_i ماثلة لقيمة $E_{\text{precursor}}$ ، فإن طاقة

التبادل تصبح أقل فعالية وبالتالي α تنخفض (α تمر بمحد أدنى لما $E_i = E_{\text{precursor}}$). أما إذا تجاوزت قيمة E_i قيمة $E_{\text{precursor}}$ ، فسيبدأ انخفاض قيمة α من جديد حتى إلى أن تصل إلى أقصى حد، حيث يمكن بواسطتها، عند درجات الحرارة العالية ($T \rightarrow \infty$)، حساب تحويل الطاقة باعتبار أن الاصطدام مرن وبسيط بين جسيم (المتز) وآخر (ذرة السطح)، للحصول على:

$$\alpha(\infty) = \frac{2.4\mu}{(1+\mu)^2}$$

$$\text{كتلة الذرة الممتزة} = \mu \dots\dots\dots (1.44)$$

كتلة ذرة السطح

يكون تحويل الطاقة عند الحد الأقصى للطاقة العالية E_i أكثر فعالية عندما تكون كتلة المتز ماثلة لكتلة ذرات السطح ($\mu = 1$). ويمكن ملاحظة ذلك في الجدول رقم ١، ٤). هكذا وتلخيصاً لذلك، فإن الآلية التي تبين إمكانية الامتزاز بواسطة الحالة المسبقة يمكن وصفها كالتالي:



حيث k_i = ثابت السرعة لقبض الجزيء في حالة مسبقة، p ؛ k_d = ثابت سرعة المحج؛ k_a = سرعة الامتزاز من الحالة المسبقة.

يعرف احتمال تواجد جزيء ممتز في حالة مسبقة بمعامل القبض، β

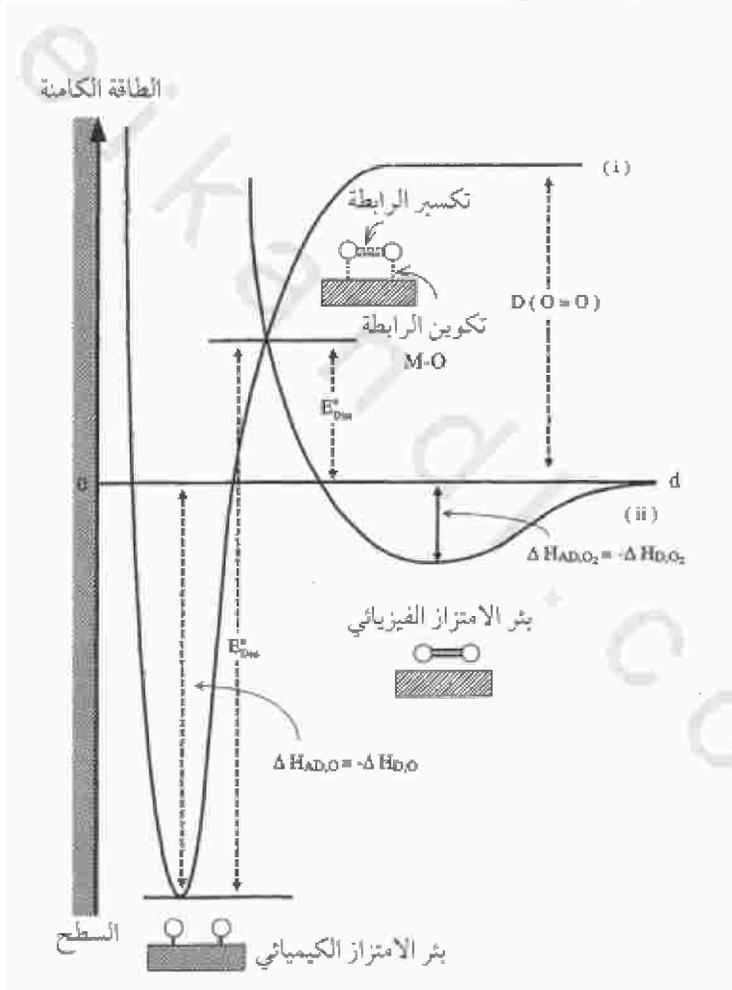
$$\beta = k_i / Z \dots\dots\dots (1.46)$$

Z = سرعة اصطدام الجزيئات مع السطح ويمكن التعبير عن العلاقة بين القبض و الالتزاق كالتالي:

$$S_0 = \frac{\beta}{1 + k_d / k_a} \dots\dots\dots (1.47)$$

يمكن أن يكون لوجود أو عدم وجود الحالات المسبقة تأثيراً عميقاً على الامتزاز والمج. فمثلاً، بالرغم من أن سرعة الامتزاز الكيميائي التفككي لجزيء ثنائي الذرات مثل النتروجين على (100) W ممكنة تيرموديناميكياً، إلا أنه لوحظ عملياً أنها تحدث ببطء

كبير. إن مثل هذا البطء في سرعة التفاعل الكيميائي يدل على وجود حاجز طاقة تنشط للتفكك. إحدى المحاولات الأولى لتفسير مثل هذا السلوك كانت بواسطة مخطط الطاقة الكامنة الأحادية البعد للامتزاز التفككي المقترح من طرف ليونارد-جونس (الشكل رقم ١,٨) الذي يتضمن إمكانية حركات الوسيط - المسبق (*precursor-mediated kinetics*).



الشكل رقم (١,٨). مخطط الطاقة الكامنة ذات البعد الواحد للامتزاز التفككي.

يبين (الشكل رقم ١,٨) منحنى أحادي البعد للطاقة الكامنة مقابل مسار التفاعل للتفاعل التالي :



يظهر في الشكل منحنيان ويتعلقان ب : (أ) التعامل البيئي للجزيء الثنائي الذرات (الأكسجين في هذه الحالة) مع السطح للمنحنى (ii) .

و (ب) التعامل البيئي لذرات الأكسجين مع السطح للمنحنى (i). الامتزاز الذي يؤدي إلى الحالة المسبقة للمنحنى (ii) يعد عملية غير منشطة (لا يوجد حاجز طاقة التنشيط) و $\Delta H_{AD, O_2}^\circ = - \Delta H_{D, O_2}^\circ$. ولكن لكي ينتقل جزيء الأكسجين إلى حالة الامتزاز الكيميائي الذري يجب عليه أن يعبر حاجز طاقة التنشيط، E_{Diss}° المكونة عند تقاطع المنحنى (i) و (ii). إن قيمة هذا الحاجز للتفكك (عن طريق الامتزاز على السطح) تتفاوت حسب ارتفاع طاقة التفكك D(O=O) للطور الغازي. وإنه لمن الواضح أنه نظراً للتفاوت في قيمتي D(O=O) و E_{Diss}° ، يمكن للسطح أن يسهل التفكك بالنسبة للطور الغازي. إذن الامتزاز المنشط يناسب نقطة التقاطع بين المنحنى (i) و (ii) الموجود أفقياً فوق الخط الممثل لقيمة الطاقة تساوي صفر. أما عندما يكون التقاطع بين المنحنى (i) و (ii) تحت الخط الموافق لقيمة الطاقة تساوي صفر، فإنه الإمتزاز غير-المنشط. إنه لو اوضح أن المواقع النسبية للمنحنيين (i) و (ii) جد مهمة في تحديد كون الامتزاز الكيميائي منشط أم لا، و يمكن أن تؤدي إزاحات المنحنيين (i) و (ii) إلى سلوك حركي مختلف تماماً. علاوة على ذلك، ونظراً إلى أن $\Delta H_{AD, O_2}^\circ$ تعتمد على التغطية (كما هي كذلك $\Delta H_{D, O_2}^\circ$ ؛ الجزء ١,٣) فإن عمق الطاقة الكامنة (جهد الطاقة) لكل من البثرين ستكون بدلالة تغطية السطح، كما أن حاجز طاقة التنشيط للامتزاز سيكون كذلك بدلالة تغطية السطح. ويتبين من (الشكل رقم ١,٨) أن المح هو

كذلك عملية منشطة (على المواد الممتازة أن تتصاعد للخروج من الطاقة الكامنة للآبار لكي تخرج). يبدو واضحاً من (الشكل رقم ٨،١) أن الامتزاز غير-المنشط يعتمد على العوامل الثيرموديناميكية :

$$\Delta H_{D,O_2} = - \Delta H_{AD,O_2} \dots\dots\dots (1.49)$$

و

$$\Delta H_{D,O} = - \Delta H_{AD,O} \dots\dots\dots (1.50)$$

إذن، في حالة وجود حواجز طاقات التنشيط، قبل الامتزاز الكيميائي، لدينا من (الشكل رقم ٨،١):

$$E_{Des}^a + \Delta H_{AD,O} = E_{Dis}^a \dots\dots\dots (1.51)$$

وبالتالي، يمكن أن تكون طاقات التنشيط للمج أكبر بصفة معتبرة من طاقات التنشيط للامتزاز ومرة أخرى بما أن ΔH_{AD} ستكون بدلالة التغطية، فإن سرعة المج ستتأثر كثيراً بتغيرات تغطية السطح. وسيتم إثبات ذلك في (الجزء ٢،٧) بالرغم من أن مخطط الطاقة الكامنة لليونارد-جونس صالح للتفسير الكيفي لحسابات ظاهرة الامتزاز المنشط، إلا أنه يجب أن يعتبر بأنه تبسيط غير دقيق للوضع الحقيقي.

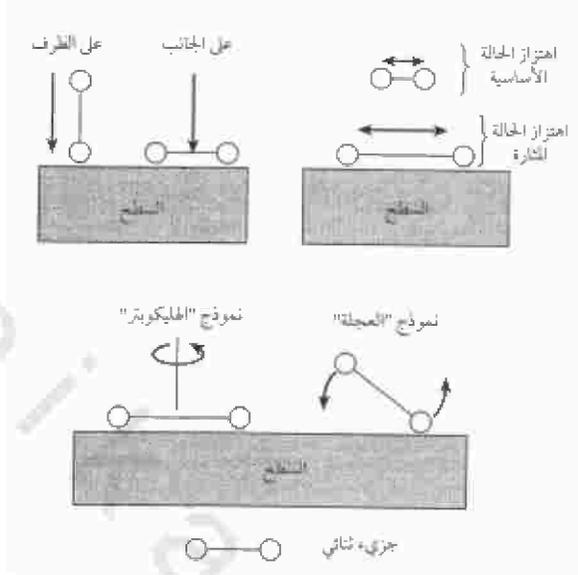
هناك عوامل أخرى تساهم في تغير قيمة حاجز طاقة التنشيط إضافة إلى العوامل التي تم ذكرها ومن بينها الاتجاه النسبي للجزيء بالنسبة للسطح، طاقته الدورانية والاهتزازية، وكذلك وجوده فوق موقع خاص (مباشرة فوق أو بين ذرات السطح) عند نقطة الاصطدام. لتوضيح هذا نعتبر الامتزاز التفككي للهيدروجين على النحاس. إن هذه العملية منشطة و S_0 بطيئة جداً. إذن لتحقيق الامتزاز يمكن ببساطة رفع طاقة حركية E_k جزيئات الهيدروجين في الطور الغازي (رفع درجة حرارتها) وأخيراً عند قيم عالية وكافية للطاقة

الحركية E_i ، يبدأ امتزاز ذرات الهيدروجين على سطح النحاس وذلك عند حصولها على الطاقة الكافية لتجاوز حاجز طاقة التنشيط. ولكن المرحلة الأساسية لكسر الرابطة H-H تكمن في تمديد هذه الرابطة أولاً (تنخفض قوة الرابطة كلما قل تداخل تغطية المدارات s لذرات الهيدروجين حتى يتفكك الجزيء). إحدى الطرق لتحقيق ذلك هي إثارة الجزيء اهتزازياً (يزداد متوسط طول الرابطة H-H)، وفي الحقيقة إن الحالة المثارة اهتزازياً للهيدروجين تتطلب أقل طاقة حركية للتفكيك من الجزيء في الحالة الأساسية. إن ارتفاع طاقة الدوران يمكنها كذلك أن تساعد في تفكيك الجزيء طالما بقي الدوران على السطح كما هو موضح في (الشكل رقم ١,٩).

إذن إن التقدير الكامل للديناميكيات الحقيقية لامتزاز السطح يتطلب طاقة كامنة ذات درجات الحرية متعددة الأبعاد للسطح، تشمل درجات الحرية التوافقية، الحركية، الدورانية والاهتزازية. وسيوصف بشكل أوسع في الجزء ٢,٨) مصابير تجريبية لديناميكيات امتزاز السطوح.

وللتنام هذا الجزء، نذكر أن متابعة عملية الامتزاز بصفة متزامنة بواسطة مخطط الطاقة الكامنة والتغيرات خلال تعبئة المدارات الجزيئية في الجزيء وكذلك في الحزم الإلكترونية للصلب، يعتبر زيادة في التوضيح.

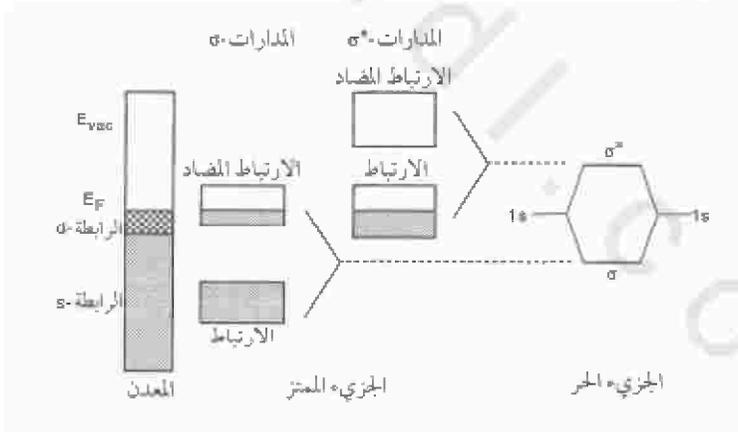
تشغل إلكترونات التكافؤ في المعدن حالات طاقات فعلية متواصلة تسمى حزمة. وحالة الطاقة المناسبة لأعلى طاقة للإلكترونات داخل هذه الحزمة تسمى مستوى فيرمي.



الشكل رقم (١,٩). إن اتجاه الجزيء سيؤثر على سرعة التفكك. يمكن تفسير ذلك بالفرق بين مدى تداخل مدارات الارتباط المضاد في الجزيء والحالات الإلكترونية المعينة في الصلب. سيؤثر الحالة الاهتزازية للجزيء على سرعة التفكك في المعدل يكون طول الرابطة في الجزيئات ثنائية الذرات أطول في الحالات الاهتزازية المتفارقة. الإشارة الدورانية تؤدي كذلك إلى الزيادة في طول الرابطة في الجزيء. ولكن لوحظ تداخل ضعيف للمدارات بين الجزيئات والسطح في حالة نموذج "العجلة" (cartwheel) مقارنة بالنموذج "المحاكيوتر". إذن تكون احتمالية الالتحاق منخفضة عندما ينتهج الجزيء تشكيلة "العجلة" بالنسبة للسطح.

يبين (الشكل رقم ١,١٠) تخطيطياً، كيف تتحول المدارات الجزيئية للهيدروجين الغازي حينما تتفاعل بينها مع سطح المعدن. يجب ملاحظة تأثيرين: الأول هو توسيع مجال الطاقة للمدارات الجزيئية الفردية للهيدروجين بالنسبة للجزيء الحر. ويحدث ذلك بسبب المزج التدريجي للدوال الموجة للإلكترونات في المعدن والجزيء. أما الثاني فهو تطور مجموعة جديدة من المدارات الجزيئية بين الجزيء المتمز

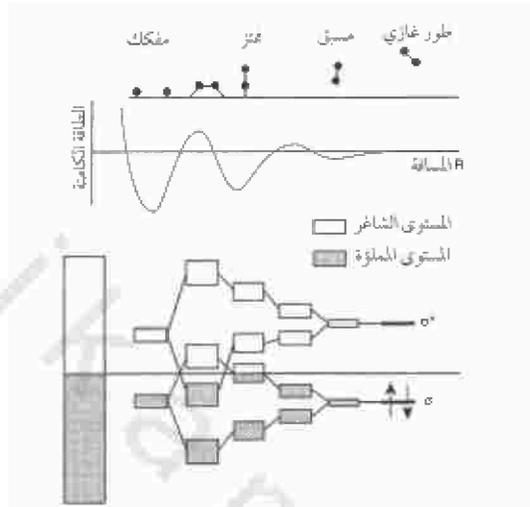
والمعدن (الرابطة σ والرابطة المضادة σ^*). إضافة إلى ذلك، فإن تحويل الإلكترون من المعدن يقع في المدارات σ^* للهيدروجين حتى تكون الحالة العليا المشغولة بالإلكترونات متساوية من ناحية الطاقة مع الإلكترونات الموجودة في طاقة فرمي (E_F Fermi energy) للمعدن. نظراً إلى أن الرابطة H-H تعتمد على مدى تحويل الإلكترون من المعدن إلى الهيدروجين (ظاهرياً في الحالة المسبقة)، فإن هذه الرابطة ستضعف تدريجياً إلى أن تصبح مكونات طاقة الرابطة أصغر من مكونات طاقة الرابطة المضادة فيحدث حيثئذ التفكك الذي يؤدي إلى امتزاز الذرات. يعتمد مدى تحويل الإلكترون على المواقع النسبية لطاقة فيرمي E_F وعلى المدارات σ الشاغرة في المسبق. إن المعادن التي بإمكانها تحويل الشحنة بسهولة إلى المدارات σ للهيدروجين تحدث تفكك، أما المعادن التي لا يمكنها ذلك (مثلاً النحاس)، فإنها تميل إلى إعطاء قيم منخفضة لـ S_0 (انظر أيضاً الجزء ٦، ٢).



الشكل رقم (١٠، ١). مخطط مدارات للامتزاز الكيميائي لجزيء ثنائي الذرات على حزمة d مفتوحة لمعدن انتقالي. تكونت الروابط معدن - هزاز من الارتباط الأصلي والمستويات المضادة للارتباط للجزيئات الساقطة والتي لها فعل بيبي مع المعدن. إن التبعبة الجزيئية للمستويات المضادة للارتباط للجزيء تضعف الرابطة الجزيئية الداخلية intramolecular. معتمدة من المرجع [6].

يبين (الشكل رقم ١١، ١) مخطط المدارات المناسبة للتفكك الكلي لجزيء ثنائي

الذرات.



الشكل رقم (١١، ١). مخطط الطاقة الكامنة لاقتراب جزيء ثنائي الذرات من الطور الغازي إلى السطح مع مخططات المدارات المناسبة. معتمدة من المرجع [6].

أثناء اقتراب الجزيء الثنائي الذرات من السطح (غاز ← مسبق ← جزيء ممتز) يبدأ انقسام المدارات σ و σ^* في الجزيء الحر إلى مستويين للطاقة (كما هو مبين في الشكل رقم ١٠، ١)، حيث أن الانقسام يبقى بدلالة المسافة جزيء-صلب.

وأخيراً، فالذي حدث هو انخفاض المدارات σ^* في الجزيء الحر إلى أقل من طاقة الكترولونات فرمي، E_F ، لتصبح معبئة جزئياً بالإلكترونات المحولة من المعدن (تحاول الكترولونات المعدن أن تخفض من طاقتها بتحركها إلى المدارات الشاغرة ذات الطاقة المنخفضة في الجزيء). ويشار إلى تعبئة المدارات σ^* بالإلكترونات المحولة من المعدن بعبارة منح-تراجمي (back-donation). لما يتفكك الجزيء الثنائي الذرات مكوناً ذرات ممتزة كيميائياً، تنهار الحالة الجزيئية الممتزة لتؤدي إلى مدارين جزيئين بسيطين σ M-H و σ^* M-H (M = المعدن). ويمكن استخدام مطيافية الإلكترون

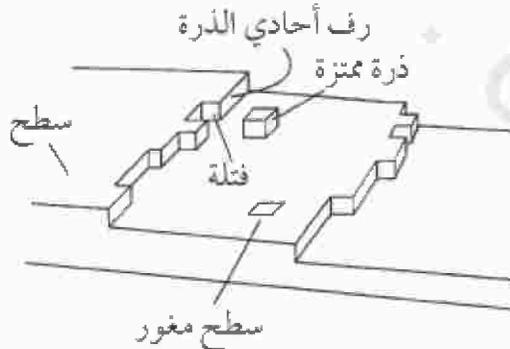
المضوئي لمتابعة التغيرات في توزيع الإلكترونات في المدارات الجزيئية التي تم وصفها أعلاه (انظر الجزء ٦، ٢)

(١،٧) دراسة السطوح المحددة

إلى حد الآن بقيت بالأحرى صورتنا لشكل سطح الصلب على مستوى الذرات والجزيئات غامضة. ويبدو واضحاً من المناقشة السابقة (مثلاً احتمالات الالتزاق) أن الخواص الكيميائية والفيزيائية للسطح ستعتمد أخيراً على بنيتها الإلكترونية. و ستعتمد هذه الأخيرة بدورها على نوعية الذرات التي يحتويها السطح وعلى توزيعها الفراغي. لقد أصبح من الممكن مؤخراً، مع مجيء المسح الاستكشافي بأجهزة المجهر الإلكتروني (انظر الجزء ٤، ٢)، تصوير الذرات الفردية للسطوح. وتبين أن السطوح هي عبارة عن خليط من مناطق مستوية (تسمى سطحية) و عيوب (درجات، طيات ونقاط عيوب؛ انظر الشكل رقم ١٢، ١). نظراً لاختلاف التوزيع المحلي للذرات حول كل من هذه المواقع السطحية الفردية، فمن المتظر تمييز خواصها الإلكترونية. وفعلاً لقد تبين أن هذه هي الحالة الموجودة. إذن كل موقع على السطح سيؤدي كيميائياً سطح واستجابة فيزيائية فردية خاصة به. إن هذا هو الذي يجعل الدراسة التجريبية والنظرية للسطوح "الخامة" للمواد الصلبة (% 99.99 من الحالات) على المستوى الذري تقريباً مشكلاً عويصاً؛ والسبب في ذلك هو أن أي معلومات يتم جمعها، ستضمن إسهامات لعدة اتحادات لمواقع السطح المختلفة ولتركيبات السطح المختلفة. لذلك، ومن أجل التحقق من أن الذي يقوم بتجربة في مختبر ما سوف يتحصل على نفس النتائج التكرارية عند استخدامه لنوع خاص من سطح صلب، مع آخر يقوم بنفس التجربة، فإنه لمن الضروري تحديد الحالة الكيميائية والبنوية للماز الذي تحت الدراسة. في البداية سيتم اعتبار أبسط الأنظمة من بين الكل؛ أي سطوح

تكون فيها نسبة السطوح إلى مواقع العيوب عالية (يمكن الإشارة لها بالمستوى) وتحتوي على نوع واحد فقط من الذرات. بالرغم من أن هذا لا يمثل أنواع سطوح المواد الصلبة الموجودة عادة، إلا أن هذا التقريب يحل كل الأنظمة ابتداء من الاتحادات البنيوية / التركيبية العديدة إلى حالة نوع واحد من المواقع. ويمكن إدخال تعقيدات أكبر على النظام بإضافة كميات من العيوب البلورية أو تغطيات بمواد ممترزة متميزة كيميائياً ومضبوطة. يشار إلى مثل هذه السطوح بالمحددة. خلال الثلاثين سنة الأخيرة تم تأسيس قاعدة بيانات تحتوي على دراسات مكثفة لخواص السطوح المحددة (المعادن، أكاسيد، أشباه الموصلات والعوازل)؛ بسبب ذلك تم الوصول وذلك في خلال فترة هذا التأليف (١٩٩٧م) إلى فهم جيد لظواهر صلب-غاز و صلب-سائل معتمدة على المفهوم التقريبي لعلوم السطوح.

فيما يلي سيتم إعطاء شرح تمهيدي للمتطلبات التجريبية الضرورية لدراسة الأنظمة المحددة. أما في الفصل الثاني، فسوف يتم تطويراً عميقاً لنوع المعلومة التي يمكن الحصول عليها كنتيجة لهذا التقريب.



الشكل رقم (١٢، ١). قسيل بالرسم التخطيطي للدرج، للفتلة، للسطح، للذرة الممتزة ولنموذج مواقع سطح مغور.

(١,٨) سطوح البلورة المنفردة

للتأكد من إجراء التجارب على سطوح محددة، تستخدم البلورات المنفردة كمواد مازة؛ وذلك لأن أي تقطيع محدد لمثل هذا البلور سيظهر مستوى بلوري خاص. علما أن مثل هذه المستويات تحتوي على ذرات تمثل عددا محدودا من مواقع جد- محددة. يمكن ببساطة تغيير العدد و/ أو الترتيب الهندسي لمواقع الامتزاز نظاميا، وذلك بتقطيع البلور المنفرد في مختلف الاتجاهات ليتم عرض مستويات بلورية مختلفة. لاختيار قطع ذات اتجاه معين، تستخدم تقنية لاوي (Laue) إعادة تشتت الايونات بانحراف الأشعة السينية) لترصيف حزم الأشعة السينية المجادة (المقترنة للمستوى المطلوب) الناشئة من البلور المنفرد، بحيث أن الاتجاه الصحيح للقطع (عن طريق التآكل بشاررة أو السحق) لا يتغير أثناء عملية التحضير. إن السطوح المحضرة بهذه الطريقة تكون إما مسطحة على المستوى الذري (مكونة كلياً من سطوحات كبيرة) وإما تجاورية (مكونة من سطوحات صغيرة مفصولة بدرجات ذرية).

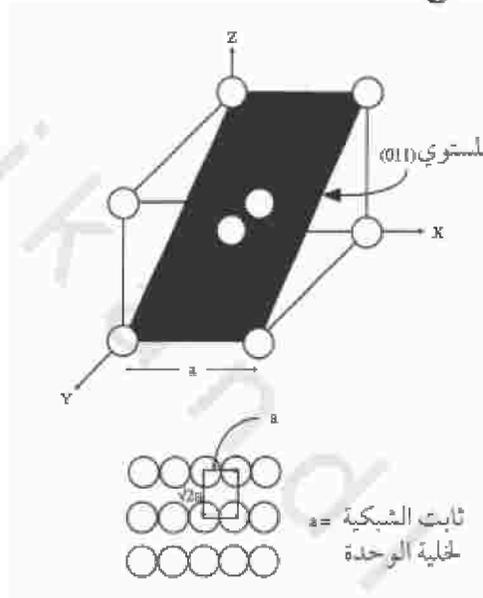
يستخدم ترميز ميلر (Miller index) ليبدل على مستوى معين. وتتكون من ثلاثة أعداد صحيحة (x, y, z) بالنسبة للأنظمة المكعبية للمكعبية البسيطة (sc)، المكعبية الممرزة الوجوه (fcc)، المكعبية الممرزة الجسم (bcc) أو أربعة أعداد صحيحة (w, x, y, z) بالنسبة للأنظمة السداسية الأضلاع المتراسة (hcp). يوجد هناك أشكال بلورية أخرى ليست شائعة [7] يمكن تعريفها باستخدام مؤشرات ميلر، ولكن لا يتم التطرق لها في هذا النص، كمثال لتعريف مستوى بواسطة مؤشرات ميلر، نعتبر الشكل رقم (١,١٣) الذي يحتوي على ثلاثة محاور x, y, z ديكارتيّة عمودية لبعضها البعض محددة لشبكة مكعبة ذات ثابت الشبكة 'a'. نفترض أن المستوى الذي يراود تعريفه هو المستوى البلوري ذو المسحة المضللة. لتحديد مؤشرات ميلر لهذا المستوى يتم تحقيق العمليات التالية:

(أ) حدد النقاط التي يقطع المستوى فيها المحاور x, y, z عند أضعاف البعد،

a، لوحدة الخلية:

التقاطعات = $1, 1, \infty$

يلاحظ أن تقاطع المستوى مع المحور x يكون عند اللانهائي؛ لأن المستوى موازي للمحور، في حالة حدوث تقاطع سالب، يوضع خط فوق ترميز ميلر إشارة لذلك، إذن، $(-1, 1, \infty)$ تصبح $(\bar{1}, 1, \infty)$.



الشكل رقم (١٣، ١). المستوى (001) لشبكة مكعبة بسيطة.

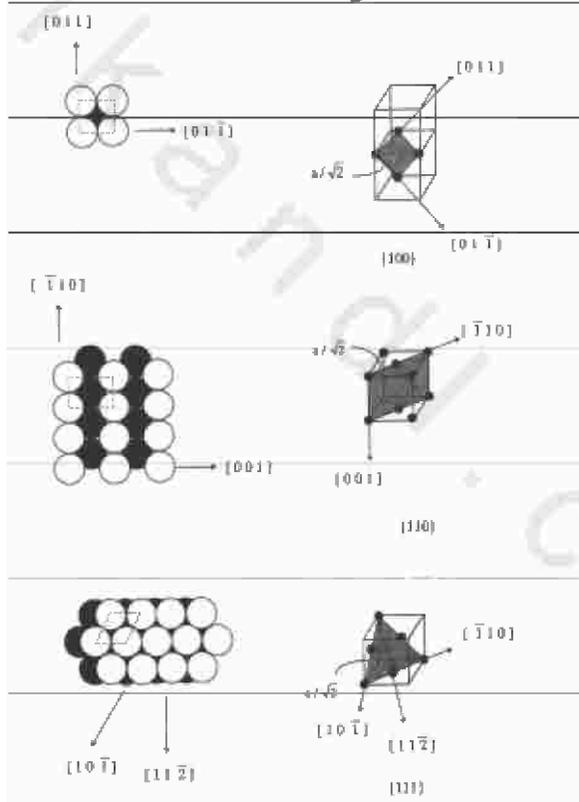
ب) خذ القيم العكسية لهذه التقاطعات :

$$العكسية = (1/1, 1/1, 1/\infty) = (1, 1, 0)$$

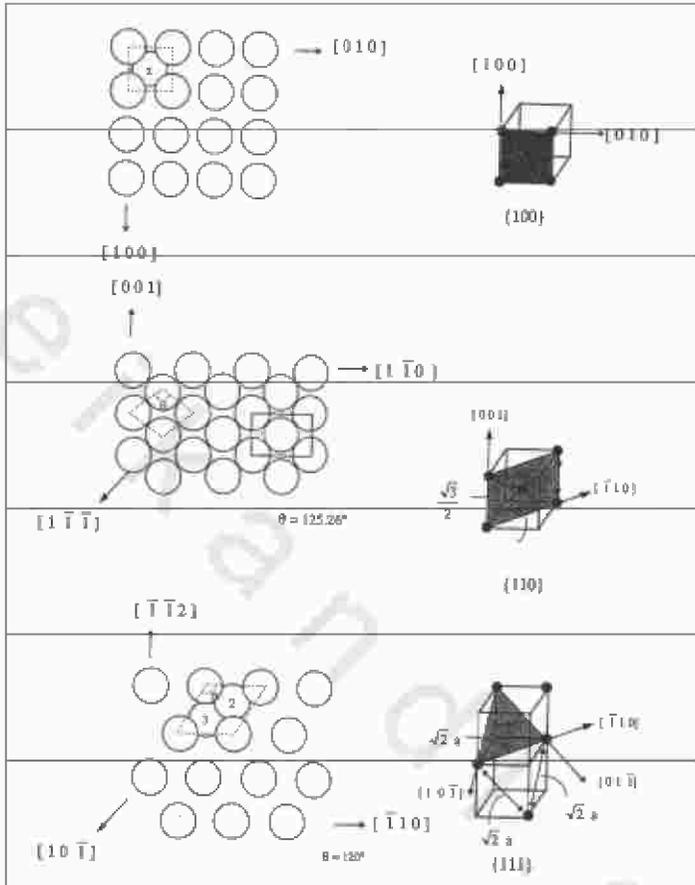
ج) إذا نتج رقم كسري في المرحلة (ii)، تخفض المؤشرات الثلاثة إلى النسبة الموافقة من الأعداد الصحيحة: مثلاً إذا أعطت المرحلة (ii) $(1/3, 2/3, 1)$ ، فسيكون ترميز ميلر هو $(1, 2, 3)$.

لقد اتفق على وضع الاتجاهات البلورية في أقواس مربعة مثلاً $[110]$ ، ولكن بالنسبة لمؤشرات مستويات ميلر فليس هناك تطبيق صارم للاتفاقيات، فكل من القوسين المجدد $\{ \}$ والمدور $()$ تستخدم، إضافة إلى ذلك، تحذف الفاصلة بين الأرقام للسهولة.

تبين (الشكلان رقما ١٤، ١٥ و ١٥، ١٥) الدلائل الأساسية المنخفضة للمستويات (دلائل ميلر تحتوي على صفر و واحد فقط) لبلورات fcc و bcc ، على التوالي. إضافة إلى ذلك ، فقد تم توضيح أهم الاتجاهات البلورية في كل مستوى (الدلائل الثلاثة في الأقواس المربعة) ، المسافة بين الذرات بواسطة ثابت الشبكة الحجمية ، a ، والمساحة الأولية لعين الشبكة (الخطوط المتقطعة) لكل مستوى. إذن يظهر من (الشكل رقم أصغر وحدة خلية تكرارية ممكنة لتشكيل سطح الشبكة. إذن يظهر من (الشكل رقم ١٥، ١٥) أن وحدة الخلية الأولية للسطح bcc (1, 1, 0) لها شكل (rhombus) المعين.

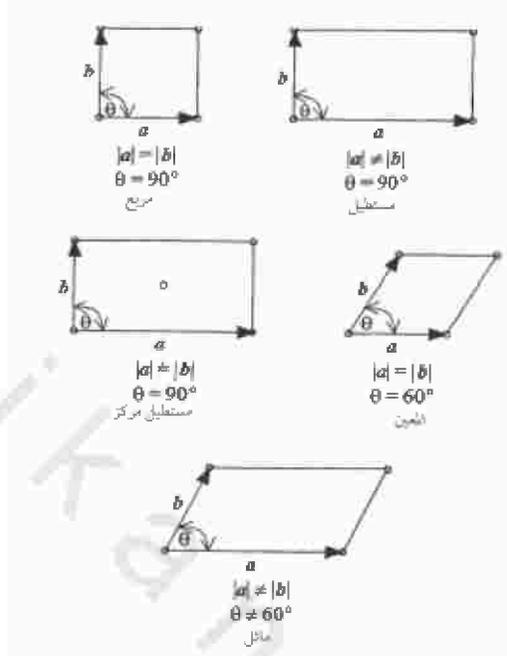


الشكل رقم (١٤، ١٥). المستويات (100)، (110) و (111) للبلورات fcc. يشار إلى ذرات الطبقة الثانية في المستوى (110) بـ "2". للتوضيح ، إن الذرات الموجودة في مراكز وجوه المكعب قد تم إهمالها ما لم تكون ضمن المستوى المقطع.



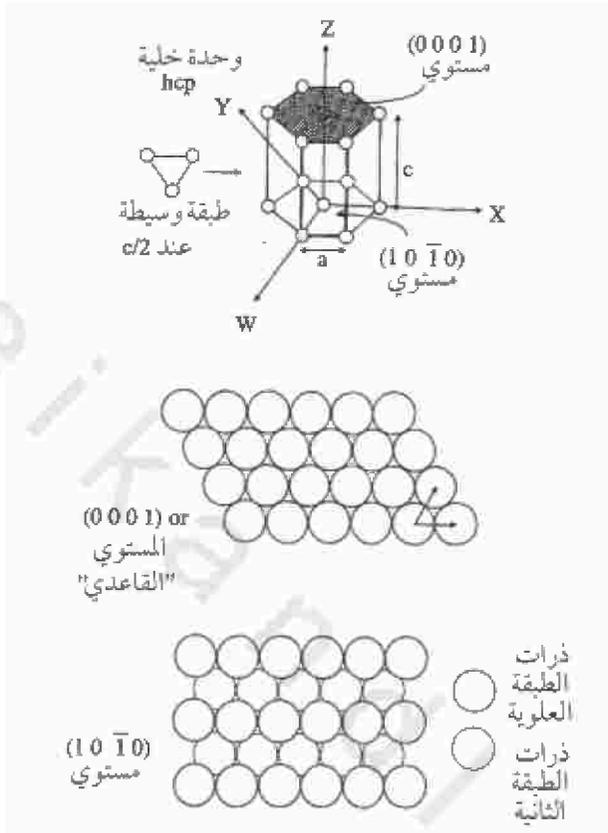
الشكل رقم (١,١٥). المستويات (100)، (110) و (111) للبلورات fcc. يشار إلى ذرات الطبقة الثانية والثالثة بـ '2' و '3' على التوالي.

ولكن يمكن كذلك اتخاذ المستطيل المركز كوحدة خلية (موضحة كذلك في الشكل رقم ١,١٥). وبالرغم من أن وحدة الخلية ذات الشكل المستطيل المركز يمكنها أن تؤدي إلى تشكيل سطح الشبكة إلا إنها لا تمثل أصغر وحدة خلية، وعليه فإنها لا تعتبر أولية. في الحقيقة يوجد فقط خمس مساحات لوحدة العيون، أو شبكيات برا فيا (Bravais lattices) في الأنظمة ذات الأبعاد الثنائية (أربعة أولية وواحد ممرکز)، ولقد تم وصف ذلك في (الشكل رقم ١,١٦).



الشكل رقم (١، ١٦). المساحات الشبكية الخمسة لبرافا Bravais.

كما أشير إلى ذلك سابقاً، تتبلور بعض العناصر في أشكال غير مكعبية، ومن بين الأشكال الشائعة ، توجد البنية السداسية الأضلاع المتراسة (hcp) على شكل طبقات سداسية الأضلاع موضوعة الواحدة فوق الأخرى بوحدة متراكمة ومتكررة، ABAB... من أجل الحفاظ على التماثل للأنظمة hcp ، يجب تعريف أربعة محاور: الثلاثة الأولى (w, x, y) موجودة في مستوى الطبقة السداسية الأضلاع المتراسة ويكون كل محور موجه على 120° من الآخر، والرابع (z) عمودي على المستوى المتراس. ويمكن الحصول على أبسط مستوى للمواد ذات البنية hcp بالتقطيع عمودياً بالنسبة للمحور z وموازي بالنسبة للمحاور (w, x, y). ويعبر عن هذا المستوى الذي يظهر في (الشكل رقم ١، ١٧) بمصطلح المستوى القاعدي ، كما يظهر كذلك في (الشكل رقم ١، ١٧)، المستوى (10 $\bar{1}$ 0) لبنية hcp.



الشكل رقم (١٠١٧) . المستوى القاعدي (0001) والمستويات (10-10) لبلورة hcp . خلية الوحدة لبلورة hcp كذلك معطاة (في الأعلى).

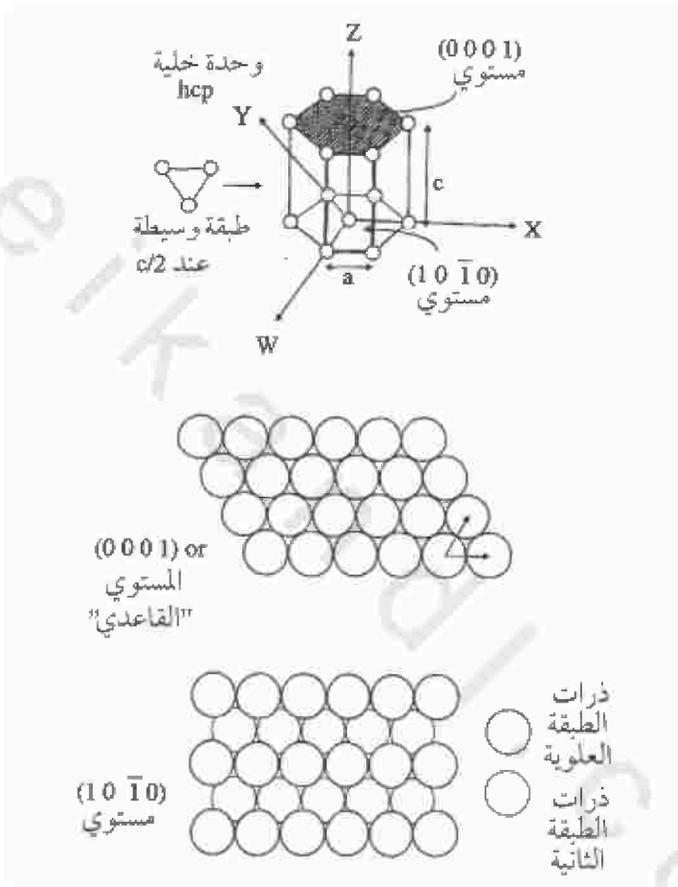
إن المستويات ذات ترميزات ميلر العالية (تحتوي على دلائل < 1) ليست مسطحة على مستوى السلم الذري ، ولكن تحتوي على مستويات ضيقة ذات ترميزات منخفضة (low-index) وهي مفصولة بدرجات علوها يكون عادة في حدود الذرة. يشار إلى مثل هذه البنيومات ذات الشكل السلمي باستخدام رموز 'الوجه الصغير، microfacet'

$$n(x, y, z) \times (u, v, w)$$

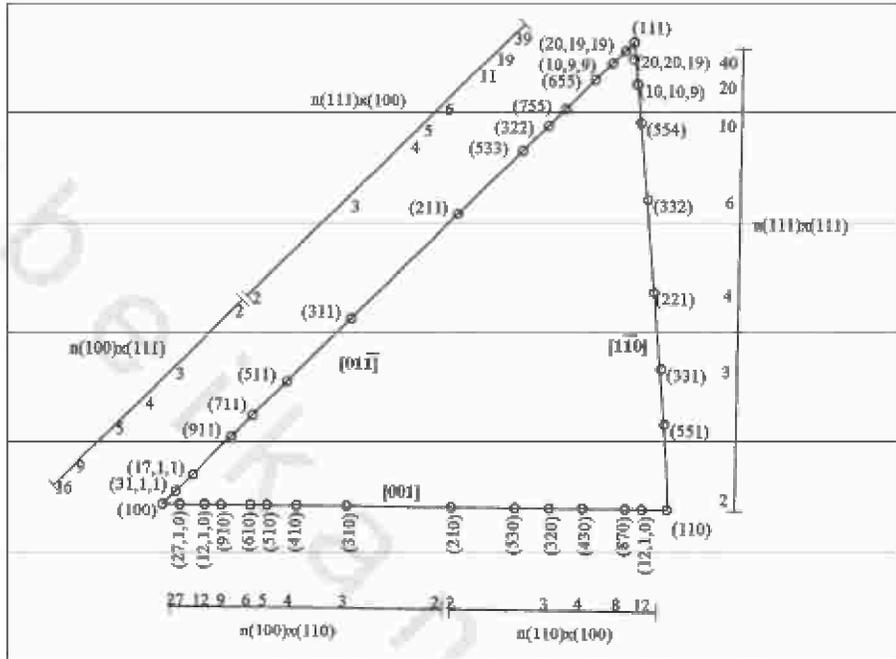
حيث أن n يمثل متوسط عدد الذرات على السطح، (x, y, z) تمثل مؤشر ميلر للسطح و (u, v, w) تمثل مؤشر ميلر للدرجة. إذن لتعريف السطح fcc (111, 1, 1) يمكن استخدام التعريف $(111) \times (100)$ ومعناه سلسلة من سطوحات (100) مكونة من ستة الذرات. هذه السطوحات مفصولة بدرجات $(111) \times (100)$. بطريقة مماثلة يشار لسطح fcc (311) بالرموز $(111) \times (111)$ ، ومعنى ذلك سطوحات (111) مكونة من ثلاثة ذرات، ومفصولة بدرجات $(111) \times (111)$ ، أمثلة على مختلف مؤشرات ميلر للسطوح مع الرموز البديلة للوجوه الصغيرة موضحة في (الشكل رقم ١٨، ١).

في الحقيقة يمكن وصف سطوح كل البلورات باتحادات مختلفة لهذه الترميزات الثلاثة للسطوح. وهذه الفكرة موضحة في (الشكل رقم ١٨، ١)، حيث تم وصف المثلث الستيريوغرافي للنظام fcc. يجب اعتباره مشابها لمخطط طور العناصر الثلاثة للعناصر الثلاثة هي الترميزات المنخفضة للسطوح (111)، (100) و (110). كلما ازداد التحرك في اتجاه معين مبتعدا من الأقطاب الثلاثة (الزوايا الثلاثة للمثلث الستيريوغرافي)، كلما قلت نسبة سطح معين في مستو ما.

يتبين إذن من (الشكل رقم ١٩، ١) أنه إذا تم التحرك طوال الاتجاه $[\bar{1}01]$ انطلاقا من القطب (111) ومتجها نحو القطب (100)، فإن حجم السطوحات (111) تنخفض، و(أخيرا) حجم السطح (100) يصبح أكبر. عند $(311) = (111) \times (100) = 2(100) \times (100)$ ، يجب الملاحظة بأن الدرجات والسطوحات تصبح غير متميزة! يشار لهذه النقطة بنقطة الانعطاف للمنطقة. إن النقاط الموجودة داخل المثلث الستيريوغرافي (بعيدة عن الحافات) هي موافقة لترميزات ميلر العالية للسطوح التي تحتوي على طيات (سطوح تحتوي على درجات منتظمة غير خطية).



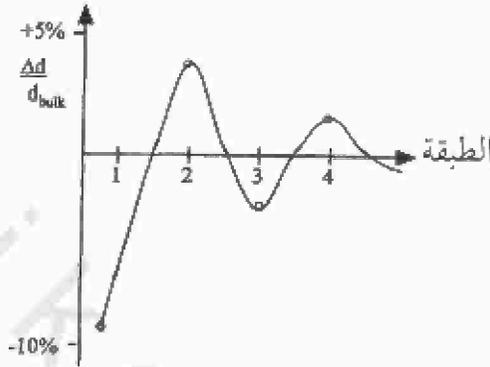
الشكل رقم (١،١٨). أمثلة على مختلف ترميزات مستويات ميلر العالية للبلورة fcc، تظهر كذلك في الشكل رموز الوجيهاات المدرجة.



الشكل رقم (١، ١٩). المثلث الستويوغرافي للنظام البلوري fcc. وتظهر كذلك في الشكل قيمة n لكل من ترميزات ميلر المجدولة.

من (الشكل رقم ١، ١٩) ، هل يمكنك تحديد مؤشرات ميلر لنقطة الانعطاف عندما يتم الانتقال من القطب (100) إلى القطب (110)؟
 بالرغم من أن الواضح أن بتر بلورة منفردة كتلية سيؤدي نظرياً إلى إنتاج دورية ذرية جد محددة في الوجه المعروف ، إلا أن المسطوح الحقيقية تظهر تغيرات في الدورية تكون عمودية و موازية للمستوى ، وتكون متبوعة بنقصان في التناسق للذرات عند السطح البيني فراغ - صلب. مثلاً في حالة الترميزات المنخفضة للمسطوح الموضحة في (الشكل رقم ١، ١٤) ، إن الذرات الموجودة في المستويات (111) ، (100) و(110) ، لها 9 ، 8 ، أو 7 أقرب ذرات مجاورة مما يجب أن يكون في عدد التناسق مقارنة بعدد تناسقها العادي ، 12 ، في الكتلة. إذن هذه المستويات فقدت 3 ، 4 و 5 أقرب روابط

مجاورة، على التوالي. ولكي يعوض السطح فقدان هذه الروابط يمكنه أن يخضع إلى عملية 'استرخاء السطح' على شكل تغير المتذبذب للمسافة Δd ما بين المستويات .



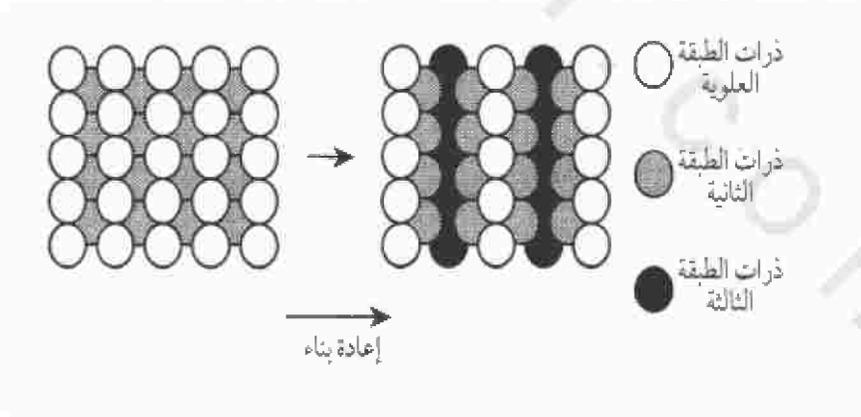
الشكل رقم (١,٢٠). استرخاء السطح على شكل تغير تذبذي في الباعد ما بين الطبقات، Δd ، بدلالة سماكة الطبقة.

كما هو موضح في (الشكل رقم ١,٢٠). يحدث استرخاء السطح باقتراب ذرات الطبقة الأولى من ذرات الطبقة الثانية لكي ترفع من تناسبها مما يجعل ذرات الطبقة الثالثة تتباعد من ذرات الطبقة الثانية معادلة بذلك التناسق المفرط. إن التذبذب في Δd يخترق بعمق إلى داخل السطح حتى يتم أخيرا توهينه تماما. عادة لا يتجاوز سمك منطقة السطح التي يمكن تمييزها عن الكتلة (المحددة مثلا بالقيم $|\Delta d| > 0.5$) طبقات ذرية ويعبر عنها بمصطلح الحافة (selvedge).

في الغالب يكون استرخاء السطح أكبر لما تكون الكثافة الذرية منخفضة (مفتوحة أكثر) وتكون طاقات السطوح عالية. وتعكس طاقة السطوح درجة التناسق لذرات السطح. بالنسبة لمعادن fcc، تنخفض طاقة السطح على الترتيب التالي : $(111) > (110) > (100)$ وأما بالنسبة للسطوح bcc فتكون على الترتيب التالي : $(110) > (100) > (111)$. إذا كان للسطح طاقة كبيرة بشكل كافي، فليس فقط استرخاء

السطح هو الذي يحدث ، بل كذلك إعادة الهيكلة الإجمالية لسطح المستوى ، ويحدث هذا غالباً للرفع من تناسق ذرات السطح وبالتالي لتحقيق طاقة سطح منخفضة. في حالة ما لم يؤدي تقطيع كتلة البلورة إلى دورية سطحية يشار إلى هذا التأثير بمصطلح إعادة بناء السطح.

يوضح (الشكل رقم ١,٢١) إعادة بناء المستوى (110) للذهب الذي يستعيد بنائه بعد تفتية أفقده صف من بنيته أدت إلى تحية صفوف ذرية متراصة متناوبة. نظراً أن الدورية (periodicity) الذي استعاد بنائه تضاعفت في اتجاه واحد، يشار إلى ذلك بإعادة البناء (1x2) (انظر الجزء ١,١٥). إنه من المهم ملاحظة أنها بالرغم من أن إعادة البناء يرفع من المساحة الفعلية لسطح (ومن ثم طاقة السطح) الذهب، إلا أنه في الحقيقة يتم معادلة هذا الارتفاع، بحيث يتكون السطح الآن من وجيهات (111) ذات طاقة سطح منخفضة. تعد إعادة بناء السطح شائعة خاصة في حالة المواد أشباه الموصلات التي تميل إلى إنشاء ارتباط تكافئي متموقع أكثر. مثلاً، يخضع Si (100) إلى ازدواجية في الصفوف بين ذرات السطح مع تكوين روابط π ، ومن ثم يحدث إعادة بناء (1x2).



الشكل رقم (١,٢١). إعادة بناء السطح النقي (1 x 1) ← (1 x 2)

نموذج لفقدان الصف—Au(110).

(١,٩) تحضير السطوح والحفاظ على نقاوتها على المستوى الذري:

هناك مشكلان أساسيان فيما يخص دراسة السطوح الصلبة :

الأول : كيف يتم تحضير سطح صلب نقي ،

والثاني : كيف يمكن الحفاظ على هذا السطح نقي وجد محدد بعد تقنيته

خلال فترة التجربة (من عشر دقائق إلى عدة ساعات) ؟

المشكلة الأخيرة يمكن استيعابها إذا ما أدركنا أن سرعة التلوث تعتمد على

السرعة التي تصطدم عندها الجزيئات الغازية مع السطح. تستنتج سرعة قصف

السطوح بواسطة الجزيئات من النظرية الحركية للغازات بالعلاقة التالية :

$$Z = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} \dots\dots\dots (1.52)$$

حيث تمثل :

p = ضغط المحيط بوحدة Ncm^{-2}

m = الوزن الجزيئي بوحدة kg molecule^{-1}

T = درجة الحرارة المطلقة بوحدة K

k = ثابت بولتزمان بوحدة JK^{-1}

بالطبع ستعتمد سرعة تلوث السطح أيضا على احتمال الالتزاق $S(\theta)$ (يمكن أن يصطدم

الجزيء الغازي بالسطح ولكن ليس بالضرورة أن يلصق ١). بافتراض أسوأ حالة ،

$S(\theta) = 1$ ، إن استخدام المعادلة رقم (1.52) مفيد لتقدير التغطية بغاز CO (ملوث غازي

نموذجي) المتكونة عند 300 K وتحت ضغط يساوي 10^6 Torr و 10^{10} Torr على

التوالي ($1 \text{ Torr} = 1.333 \times 10^{-2} \text{ Ncm}^{-2}$)

عند 10^{-6} Torr

$$Z = \frac{(1.333 \times 10^{-2} \times 10^{-6})}{\left[2 \times \pi \times \left(\frac{28}{1000 \times 6.02 \times 10^{23}} \right) \times (1.38 \times 10^{-23}) \times 300 \right]^{1/2}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$3.82 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

بافتراض كثافة ذرية قيمتها 10^{15} cm^{-2} (نموذجي لكثير من السطوح)، فإن سرعة تلوث السطح بغاز [$S(\theta) = 1$] CO عند 300 K تساوي:

$$\frac{3.82 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ per monolayer}} = 0.382 \text{ monolayers s}^{-1}$$

• الزمن اللازم للامتزاز طبقة أحادية واحدة عند 10^{-6} Torr = $1/0.382 = 2.6 \text{ s}$.

حساب مماثل بقيمة p تساوي 10^{-10} Torr يؤدي إلى : 26178 ثانية أو 7.3 ساعة! يتضح من الحسابات أعلاه أن الاحتفاظ بسطح نقي، يستلزم تخفيض الضغط إلى أقل قيمة ممكنة. يعني التفريغ الخارق (UHV) تخفيض قيمة الضغط إلى أقل من 10^{-6} Torr. ويعد التفريغ الخارق ضروريا أساسيا في التجربة يجب تحقيقه في دراسة السطوح البينية صلب - غاز الفعالة.

عاما تستخدم وحدة لانجمير (L) لتعيين تعريض غاز. وتعرف هذه الوحدة عندما يعرض ضغط غاز بقيمة 10^{-6} Torr لمدة ثانية واحدة أو بقيمة 10^{-7} Torr لمدة 10 ثواني أو بقيمة 10^{-8} Torr لمدة 100 ثانية، ... الخ.

ولكن كيف يمكن إنتاج سطح نقي؟ إن الإجابة عن هذا السؤال تعتمد كثيرا على نوع الصلب المراد دراسته. بعض المركبات مكونة من طبقات مثل الغرافيت، الميكة وعدد من مواد شبه الموصلات يمكن شقها بسهولة تحت التفريغ الخارق لإنتاج سطوح جد مرتبة ونقية. وإن لم يكن الاهتمام ببنية سطح جد محدد، فالكشط الميكانيكي للطبقة الخارجية الملوثة يكون كافي. في حالة العديد من أشباه الموصلات، تنتج سطوح نقية على المستوى الذري بوضع ذرات غازية على ماز مناسب ليتم

'تغطيتها' *capped* بطبقة رقيقة واقية. مما يجعل من الممكن نقل مثل هذه العينات حتى في وجود الهواء لكونها تتضمن "طبقة التغطية" واقية للسطح. وبما أن هذه التغطية محضرة من مادة متطايرة، يمكن إذن مجها فيما بعد بالتسخين وتحت الفراغ الحارق للحصول على سطح شبه موصل نقيًا جاهزًا للتحليل. كثيرا ما تكون التنقية بالتفاعل الكيميائي نافعة حيث يمكن التخلص من الطبقات الكربونية بتسخين العينة في محيط غني بالأكسجين؛ لينتج عن ذلك غازي CO وCO₂. أما ذرات الأكسجين الممتزة الزائدة، فيمكن تنقيتها على شكل H₂O غازي بواسطة تسخين معتدل للعينة في وجود الهيدروجين. عادة يتم تحضير معادن مدعمة بهذه الطريقة.

ولكن التنقية بواسطة 'القذف' بأيونات الأرجون هي الطريقة الشائعة. وتشمل هذه الطريقة في الإزالة الفيزيائية للمواد الموجودة على السطوح، عادة بسرعة عمدة طبقات أحادية لكل دقيقة، وذلك بقذف السطح بواسطة حزمة من أيونات الأرجون لها طاقة عالية (100-300 eV). عندما يقذف السطح، فإن الطاقة المحولة من أيونات الأرجون إلى الماز تحدث تكسير الروابط بين ذرات السطح والماز، وينتج عن ذلك مج ذرات السطح إلى وسط الفراغ (يسمى هذا فرقة sputtering). نظرا للطبيعة العنيفة لهذه العملية، فإن القصف بالأرجون يخلّف سطحا منقرا وأهلبا (أو غير أملس). لذلك، فإن تسخين الماز عند درجات حرارة أقل أو قريب من درجة انصهار المادة المازة تعتبر عملية أساسية لكونها تسهل الانتشار على السطح (وبالتالي إزالة المواقع التي بها عيوب لينتج سطحا نقيًا ويسرعة مقبولة؛ انظر الجزء ١٢، ١)، وكذلك لأنها تسهل مج ذرات الأرجون المظمرة داخل الماز نفسه. نظرا إلى أن عملية تسخين الماز تؤدي إلى فصل الشوائب بإخراجها من داخل كتلة الماز إلى سطحه، فيجب تكرار عملية الحفر بالأرجون عدة مرات. إن القوة الفعالة في عملية الفصل هي انخفاض طاقة السطح فهي إذن ترموديناميكية في الأصل، ويتطلب الحصول على سطح ذو نقاوة عالية (أقل من ذرة واحدة بالمائة من الشوائب)، دورات ما بين عدة ساعات وعدة أيام للدورات حفر/تسخين.

لذا فإن دراسات علم السطوح للسطوح البينية غاز- صلب تتطلب على العموم استخدام جهاز التفريغ والذي يكمن في غرفة من فلاذ تحتوي على أجهزة معايرة لضبط الضغط ، وتركيبات للحفر بأيونات الأرجون لتنقية السطح وبمجموعة من أجهزة استكشاف لتحليل السطوح : توجد مضخات وملحقات مختلفة متوفرة يمكن بواسطتها الحصول على محيط الفراغ الحارق ، فللمزيد من المعلومات التفصيلية ، يمكن للقارئ أن يرجع إلى المرجع [8] .

(١,١٠) مشكلة حساسية السطح

بالرغم من وجود استثنائات (مثلاً ، اعتبار جسيمات أقطارها تقارب النانومتر) ، فإن هناك عاملين يعوصا دراسة السطوح البينية غاز- صلب :

(أ) العدد المطلق للذرات على السطح صغير (مشكل حساسية).

(ب) نسبة ذرات السطح إلى ذرات الحجم هي كذلك صغيرة (مشكلة انتقائية).

لقياس كل واحد منهما يجب أولاً تقدير العدد المطلق للذرات السطح ، ثم بعد ذلك سيتم حساب نسبة ذرات السطح إلى ذرات الحجم.

(أ) لتصور مساحة وجه مكعب من النحاس تساوي 1 cm^2 (ثابت الشبكة للنحاس $a = 3.61 \text{ \AA}$). إذا كان هذا المكعب موجه بحيث يكون السطح ذو تماثل (100) هو الذي يعرض ، فإن مساحة كل خلية أولية تعطى بالعلاقة

$$\left(\frac{3.61 \text{ \AA}}{\sqrt{2}} \right)^2 \text{ \AA}^2 = 6.52 \text{ \AA}^2 = 6.52 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

أقرب مجاور

المسافة نحاس- نحاس $= a/\sqrt{2}$ (انظر الشكل رقم ١,١٤)

ويتبين من (الشكل رقم ١,١٤) أن الخلية الأولية تحتوي على ذرة نحاس فقط (بالرغم من وجود أربع ذرات مساهمة في الخلية ، إلا أن كل واحدة من هذه الذرات

مشتركة بين أربعة خلايا وحدة وبالتالي فهي تساهم $\frac{1}{4}$ فقط في خلية الوحدة المعنية).

إذن العدد الكلي لخلايا الوحدة في 1 cm^2 من Cu(100) هو:

$$1 \text{ cm}^2 / 6.52 \times 10^{16} \text{ cm}^2 = 1.53 \times 10^{15}$$

• نظراً لوجود ذرة واحدة لكل وحدة خلية، فإن العدد الكلي لذرات

النحاس في 1 cm^2 من Cu(100) هو أيضاً 1.53×10^{15} . ويمثل هذا $1.53 \times 10^{23} \text{ mol cm}^{-2}$ $\times 10^{15}/6.02 \times$

$= 2.5 \times 10^{10} \text{ mol cm}^{-2}$. الكشف عن مثل هذه الكميات القليلة هي خارج

مجال كثير من الأجهزة التحليلية القياسية. إضافة إلى ذلك، ونظراً إلى أن المساحة

السطحية المستكشفة يمكن أن تكون أقل من 1 cm^2 (عادة قريباً من 1 mm^2) وأن

الحساسية اللازمة لتعيين نقاوة السطح تكون منخفضة إلى 1% بالنسبة للطبقة الأحادية،

فإن حدود الكشف إلى مستوى البيكومولار (10^{-12}) تبقى ضرورية!

(ب) لحساب نسبة ذرات السطوح إلى ذرات الحجم، في مكعب النحاس، فإنه

لازم ملاحظة أن المسافة بين الطبقات في الاتجاه [100] [معناه ما بين المستويات (100)]

هي:

$$a/2 = 3.61 \text{ \AA}^2/2 = 1.805 \text{ \AA} = 1.805 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

• هكذا فلقد لوحظ أن نسبة السطح : حجم في الصلب تكون عادة من

$1:10^7$ إلى $1:10^8$ وتبقى القيمة الدقيقة تعتمد على بنية السطح للعنصر أو المركب تحت

الفحص. لذلك إن لم تكن المكونة السطحية لإشارة التحليل التي تهدف إلى دراسة بعض

الطبقات الذرية الخارجية مهملة أي منخفضة أمام إشارة الحجم (الحساسية إلى 10^{-12})،

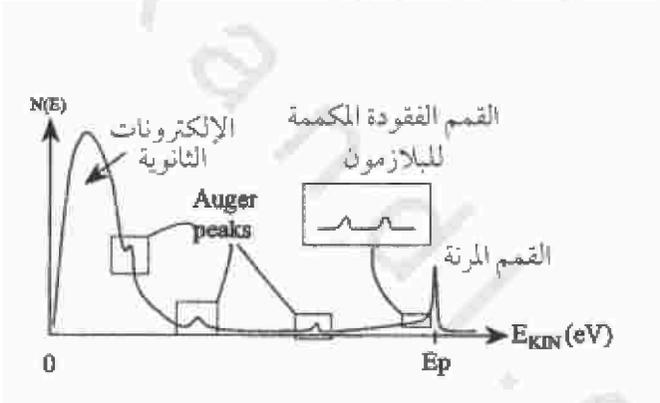
فيجب تطوير هذه الطريقة. لحسن الحظ المطيافيات التي تعتمد على التعامل المتبادل بين

الإلكترونات والمادة تستجيب لهذا العامل الموضح أعلاه، وهي كذلك ملائمة عند

استخدام محيط الفراغ الخارِق.

(١,١١) التعامل البيئي بين الإلكترونات والمادة

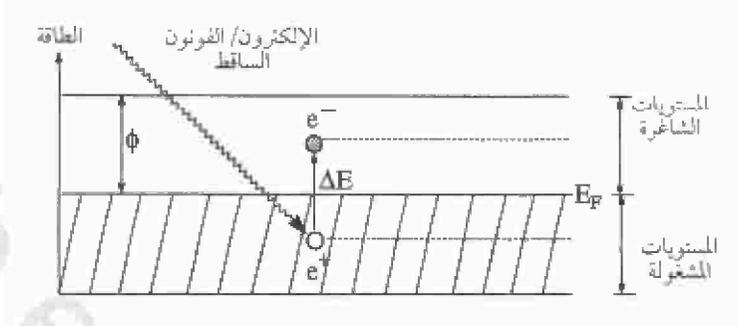
عندما تكون حزمة ابتدائية من الإلكترونات أحادية الطاقة ساقطة على سطح صلب، فلا يحدث إلا نسبة مئوية قليلة من هذه الإلكترونات إعادة تشتت من السطح بدون أي فقدان للطاقة (تشتت مرن). ولكن الأغلبية من هذه الإلكترونات الساقطة بسبب التعامل البيئي القوي بينها وبين السطح تفقد طاقتها في سلسلة متقطعة (في بعض الأحيان متواصلة) في حدث 'فقدان الطاقة، وينتج عن ذلك طيف عرضي للطاقة الحركية ما بين الصفر و E_p . ويبين (الشكل رقم ١,٢٢) هذه الظاهرة بأكثر وضوحاً، حيث يمكن إلقاء الضوء على ثلاث ميكانيسمات.



الشكل رقم (١,٢٢). طيف عدد الإلكترونات بدلالة الطاقة الحركية لحزمة الإلكترونات ساقطة على سطح بطاقة حركية E_p .

(أ) إثارة البلازمون .

هي تلك الكثافة للتذبذبات الإلكترونية المكممة للتحرك الحر لإلكترونات التكافؤ / توصيل في الصلب. تبلغ كمية الطاقة المستخدمة في إثارات البلازمون على العموم عشرات eV وتعتمد على طبيعة الماز.



الشكل رقم (١,٢٣). رسم تخطيطي لمخطط يبين إثارة زوج إلكترون- ثقب في معدن. $\phi =$ دالة الشغل (انظر الجزء 5.2).

ب) تكوين المزدوجة إلكترون- ثقب

هذه التأثيرات تتمثل في انتقال الإلكترون من حالة مملوءة إلى حالة فارغة كما هو موضح في (الشكل رقم ١,٢٣). وبما أن مستويات التكافئ في صلب تشكل حزمة متواصلة من الطاقة، فإنه فقدان مستمر للطاقة ممكن في المجال ما بين 10-0 eV.

ج) الإثارة الإهتزازية

تكون إهتزازات الذرات في الصلب مكتمة (quantized) ومقترنة. ويمكن أن يكون فقدان طاقات الإلكترون بسبب إثارة الاهتزازات المكتمة لشبكية الصلب (إثارة الفونون phonon) زيادة على أنماط الإثارات الإهتزازية المتميزة لأي جزيء ممتز. تكون قيمة الفونون والإثارات الإهتزازية صغيرة نسبياً (0.5-0.01 eV).

إذن يخضعها إلى اتحاد من مختلف عمليات فقدان الطاقة، تنزع الإلكترونات من الحزمة الساقطة حين عبورها داخل الصلب. تظهر الإلكترونات التي تعرضت لعمليات فقدان الطاقة في منطقة الطاقات الحركية المنخفضة التي تظهر في خلفية الطيف الممثل في (الشكل رقم ١,٢٢) (الإلكترونات الثانوية). إذن شدة هذه الإلكترونات

ذات الطاقة الحركية المعروفة ستختفي مع المسافة داخل الصلب. إن التحلل الشدة يتغير على شكل التحلل أسّي من الرتبة الأولى، وهو تغير نموذجي لعبور الأشعة للمادة (ارجع إلى قانون بيير Beer حول امتصاص الأشعة الإلكترونية مغناطيسية):

$$I(d) = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda(E)}\right) \dots\dots\dots (1.53)$$

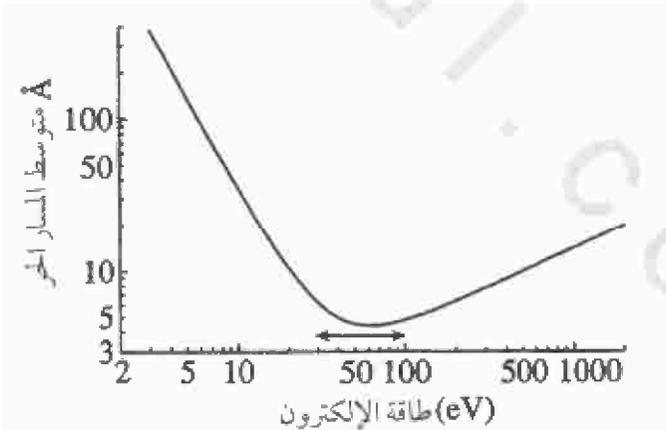
حيث $I(d)$ تمثل شدة الحزمة للإلكترونية الأولية بعد عبورها للمسافة d داخل الصلب وتمثل I_0 شدة الحزمة الابتدائية قبل التعامل البيني بينها وبين الصلب. إن التحلل الشدة يعتمد كثيرا على العامل $\lambda(E)$ ، الذي يسمى متوسط المسار الحر غير المرن (= IMFP) inelastic mean free path. ويعرف هذا الأخير بأنه المسافة التي تقطعها حزمة من الإلكترونات قبل أن تنحل شدتها إلى $1/e$ أو $(1/2.718)$ من قيمتها الابتدائية. يعتبر متوسط المسار الحر غير المرن مؤشرا على المسافة التي يمكن أن يقطعها إلكترون في المعدل قبل أن يفقد طاقته. إذا كانت قيمة λ صغيرة، فهذا يدل على احتمال كبير لفقدان الطاقة وإمكانية عبور مسافة صغيرة فقط قبل أن يمتص. إذن، إن الإلكترونات التي لها متوسط مسار حر صغير، يكون لها حساسية عالية بالنسبة للمسطح.

لنفترض أننا نريد تحديد المسافة داخل الصلب اللازمة لخفض شدة الحزمة الإلكترونية الساقطة إلى 90% من قيمتها الأصلية. إذا اعتبرنا قيمة متوسط المسار الحر غير المرن (IMFP) تساوي 5Å ، $I_0 = 100\%$ ، $I(d) = 10\%$ (تذكر أنه إذا تم فقدان 90% من الشدة فإن الباقي يمثل 10%)، فمن المعادلة (1.53)، نحصل على $d = 11.5 \text{Å}$ وتعتبر قيمة d هذه في مجال قيم البعد بين الذرات، إذن فإن هذا يدل على أن معظم الكثرونات الحزمة الإلكترونية الساقطة تكون قد امتصت في منطقة الحافة (selvedge). والاستدلال من هذه النتيجة هو أنه يمكن اعتبار الإلكترونات التي تمكنت من الهروب

من الصلب إلى داخل الفراغ بمتوسط مسار حر غير مرن يساوي 5\AA ، بأنها ناشئة من سطوح الطبقات الذرية الأولى.

إذن لكي نناقش كميًا حساسية الإلكترونات بالنسبة للسطح، يجب علينا معرفة قيمة متوسط المسار الحر غير المرن للإلكترون في المادة المراد دراستها. لقد أصبح على العموم مقبولاً أن متوسط المسار الحر غير المرن لا يعتمد كثيراً على المادة، ولكن يعتمد كثيراً على الطاقة الحركية للإلكترون. ويوضح (الشكل رقم ١,٢٤) النتيجة لمجال من القياسات لقيمة $\lambda(E)$ للمعادن. إن خط الصلب يصف ما يسمى بـ ' المنحنى العام ' للمعادن. وقد تم إقامة 'منحنيات عامة' أخرى لأنواع أخرى من المواد، مثل الهيدروكربونات وأشباه الموصلات. وقد اقترح سيه ودينش [9] (Seah and Dench) علاقة تجريبية موافقة لمعطيات (الشكل رقم ١,٢٤).

$$\frac{\lambda}{nm} = \frac{538a}{E^2} + 0.41a^{3/2} (E_{kin})^{1/2} \dots\dots\dots (1.54)$$



الشكل رقم (١,٢٤). ' المنحنى العام ' الذي يبين تخطيطياً كيف يتغير متوسط المسار الحر غير المرن بدلالة الطاقة الحركية. يحدد السهم المزدوج المجال الذي توجد فيه أعلى حساسية للسطح. لاحظ أنه يمكن الحصول على القيم الدقيقة لمتوسط المسار الحر غير المرن باستخدام المعادلة رقم [1.54].

حيث E تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات بوحدة eV ، و a^* تمثل متوسط القطر الذري للعنصر بوحدة النانومتر.

$$a^* = (\Omega/1000\rho L)^{1/3}$$

حيث Ω = الكتلة المولية ($g \text{ mol}^{-1}$)

ρ = الكثافة ($kg \text{ m}^{-3}$)

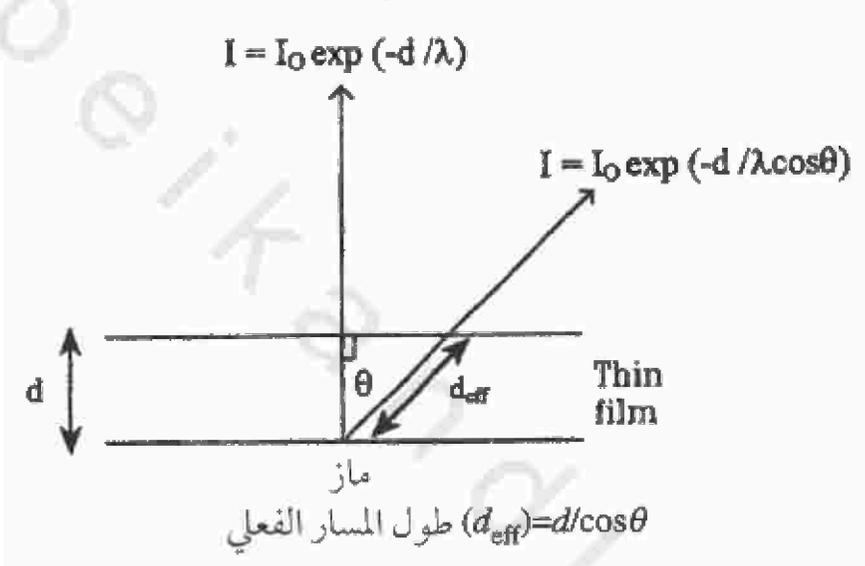
A = متوسط القطر الذري (m).

يمكن تفسير المنحنى كالتالي : لما تكون الطاقات الحركية تقريبا أكبر من 50 eV ، فإنه يمكن إهمال الجزء الأول من الطرف الثاني في المعادلة رقم (1.54)، وعليه يكون متوسط المسار الحر متناسبا طرديا مع الجذر التربيعي للطاقة الحركية وبالتالي متناسبا طرديا مع سرعة الإلكترون. هذا الأمر مفهوم؛ لأنه كلما كان تحرك الإلكترون أسرع كلما كان زمن عبوره خلال سمك صلب ما أقصر، وبالتالي يكون احتمال فقدانه للطاقة أقل. يلاحظ أن منحنى متوسط المسار الحر غير المرن يمر بقيمة دنيا عند حوالي 50 eV وينخفض بشكل سريع لما تتجاوز قيمة الطاقة الحركية حوالي 30 eV . وسبب ذلك هو اختفاء آلية فقدان الطاقة المهيمنة المرافقة لإثارة البلازمون ($plasmon$)، حيث أن انخفاض الطاقة الحركية إلى أقل من الطاقة الحرجة اللازمة لإثارة البلازمون، ينتج عنه ارتفاعا ملحوظا لمتوسط المسار الحر. وهذا ما يعبر عنه بالجزء الأول من الطرف الثاني في المعادلة (1.54).

يمكن كذلك الإشارة إلى طريقة أخرى مستخدمة كثيرا لتحسين حساسية السطح. بما أننا في دراستنا إلى حد الآن اعتبرنا أن الحزمة الإلكترونية تكون ساقطة عمودياً على السطح المعني بالدراسة، فإن تغيير زاوية سقوط θ أو انبعاث الإلكترون سيرفع عن طريق التعريف من طول المسار الفعلي في الصلب كما هو مبين في (الشكل رقم 1، ٢٥)، بالنسبة للزوايا غير العمودية للسطح تكون الشدة:

$$I(d) = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta}\right) \dots \dots \dots (1.55)$$

يبدو واضحاً أنه كلما كانت زاوية السقوط/الانبعاث أكبر كلما كان طول المسار الفعلي أكبر، وبالتالي كلما زاد احتمال عملية فقدان الطاقة. إذن فإن السقوط الحالق (grazing) للسطح سيرفع من حساسية السطح بالنسبة للمطيافيات التي تعتمد على استخدام الإلكترون (انظر كذلك إلى الشكل رقم ٢,٦).



الشكل رقم (١,٢٥). يبين كيف يرتفع طول المسار الفعلي (d_{eff}) للإلكترون في الصلب لما تتحول زاوية سقوط الانبعاث من الحالة العمودية إلى المنفرجة.

(١,١٢) الانتقالية في البعدين

لكي تتمكن الأنظمة السطحية من الحصول على تشكيلاتها عند التوازن، فإنه من الضروري أن تكون لذرات وجزيئات السطح الانتقالية الكافية لتتوصل إلى الحالة الأدنى للطاقة الحرة. تسمى عملية هجرة الذرات/الجزيئات على السطح "الانتشار السطحي". وتعتمد سرعة الانتشار بالنسبة لخليط ما ماز/ممتز على:

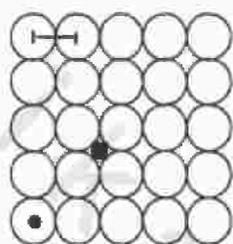
(أ) الاتجاه البلوري الذي يحدث عليه الانتشار.

(ب) درجة الحرارة الحقيقية.

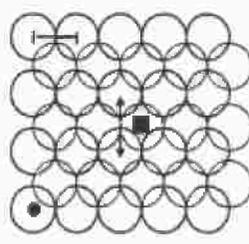
(ج) السطح المغطى بالممتز.

بما أن كيفية امتزاز الجزيء على السطح تعتبر عاملاً مهماً في تحديد فعالية السطح، يفضل إعطاء عرض موجز عن أبرز خصائص لانتشار السطحي.

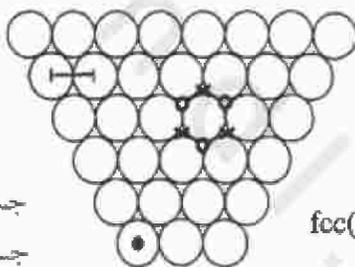
يبين (الشكل رقم ١, ٢٦) أهم مواقع الامتزاز على السطوح منخفضة المؤشرات للنظام fcc كما يبين (الشكل رقم ١١, ٢٧) منظرًا من الأعلى للطبقة الخارجية على السطح (110) للنظام fcc.



fcc(001)



fcc(011)



fcc(111)

← جسر قصير

↔ جسر طويل

● المرتفع

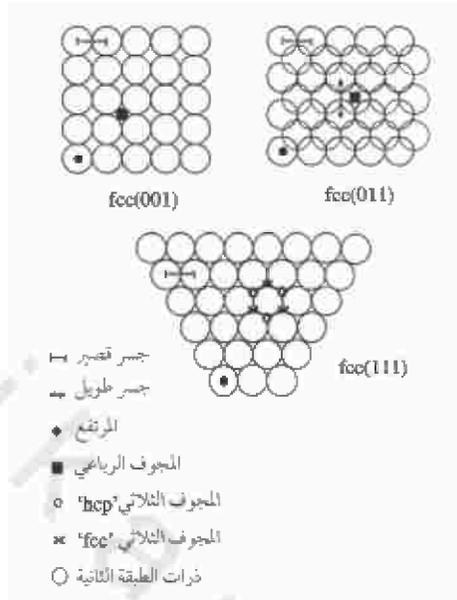
■ المجوف الرباعي

○ المجوف الثلاثي 'hcp'

× المجوف الثلاثي 'fcc'

○ ذرات الطبقة الثانية

الشكل رقم (١, ٢٦). المواقع المختلفة المتوفرة للامتزاز على سطوح fcc. لاحظ إمكانية تمييز نوعين من المجوفات الثلاثية على سطوح fcc(111).



الشكل رقم(١,٢٧) (أ). انتشار ذرة ممتزة بين مواقع متجاورة من نوع الفجوات الرباعية على طول الاتجاه $[1 \bar{1} 0]$. (ب) مخطط الطاقة الكامنة المناسبة للانتشار في هذا الاتجاه. $H =$ موقع من نوع المجوف الرباعي.

لنعتبر ممتز موجود في حالة توازن في موقع من النوع المجوف (hollow) . لكي تنتشر الذرة الممتزة إلى موقع مجاور كما هو موضح في (الشكل رقم ١,٢٧) بدوائر منقطعة، عليها أن تعبر المواقع الجسرية، التي لها طاقة ارتباط منخفضة ؛ أي أن لها طاقة كامنة عالية. يعطي (الشكل رقم ١,٢٧) رسماً تخظيطياً لمظهر الطاقة الكامنة الموضح بواسطة خط، أي طوال القناة $(\bar{1} 1 0)$.

بما أن على الذرة الممتزة عبور حاجز طاقة لكي تنتقل إلى موقع مجاور فإن العملية منشطة وعادة موافقة لتغيرات معادلة أرهينيوس :

$$D(\theta, T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_{ACT}(\theta)}{RT}\right) \dots\dots\dots (1.56)$$

حيث أن $D(\theta, T)$ هو عامل الانتشار ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ؛ E_{ACT} هي حاجز طاقة التنشيط (kJ mol^{-1}) ؛ T درجة الحرارة الحقيقية (K) ؛ و D_0 معامل قبل الأسّي يسمى الانتشارية $^{\circ}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). إن الانتشارية مرتبطة بتغير الأثالي بين الموقع الجوف الشكل عند التوازن و " المعقد المنشط ". عادة يتم افتراض التقريب الذي يعتبر أن أنثروي الموقع عند التوازن مساوية لأنثروي المعقد المنشط. ففي هذه الحالات يمكن اعتبار قيمة D_0 تساوي $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

يمكن بواسطة معامل الانتشار حساب متوسط المسافة المقطوعة، (x) ، في الفترة الزمنية t ، فإذا افترضنا حدوث الانتشار عن طريق عملية التنقل العشوائي ؛ أي عملية يكون فيها احتمال القفزات في الاتجاهات المعاكسة يساوي :

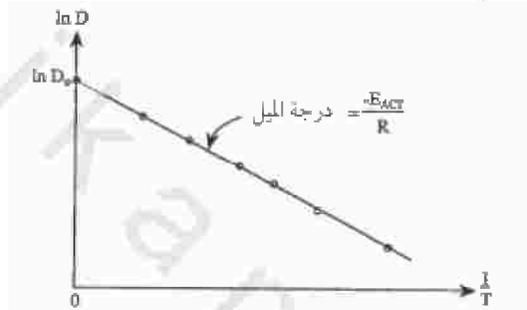
$$(x) = (Dt)^{1/2} \dots\dots\dots (1.57a)$$

$$D = (x)^2/t. \text{ و} \dots\dots\dots (1.57b)$$

نرجع إلى مثال الانتشار على السطح (110) للنظام fcc ، يمكن ملاحظة أنه بالرغم من أن الموقع عند التوازن لا يتغير إذا كان الانتشار في الاتجاه [001]، العمودي (عند 90° بالنسبة للسطح $[1\bar{1}0]$)، إلا أن المعقد المنشط هو عبارة عن ذرة متمزة مرتبطة سواء بجسر قصير أو بالموقع المرتفع (atop). و بما أن طاقة هذه المواقع المذكورة تكون مختلفة عن موقع من نوع الجسر الطويل، فإن حاجز التنشيط وبالتالي معامل الانتشار سيكون مختلف في هذين الاتجاهين البلوريين، وسيكون الاتجاه إذن عملية متباينة الخواص (anisotropic). تقدر معاملات الانتشار بقياس سرعة انتشار الممتز على السطح عند درجات حرارة مختلفة، باستخدام اللوغاريم الطبيعي في المعادلة رقم (1.56) ويتعويض في المعادلة رقم (1.57b)، نحصل على :

$$\ln\left(\frac{(x)^2}{t}\right) = \ln D_0 - \frac{E_{ACT}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \dots \dots \dots (1.57c)$$

إذن إذا كانت معادلة الانتشار على نحو معادلة أرهينوس، فإن رسم $\ln\left(\frac{(x)^2}{t}\right)$ مقابل $1/T$ سيعطي خطاً مستقيماً له ميل يساوي $-E_{ACT}/R$ وتقاطع يساوي $\ln D_0$ كما هو موضح في (الشكل رقم ١،٢٨).



الشكل رقم (١،٢٨). تقدير قيم E_{ACT} و D_0 من قياسات معامل الانتشار بدلالة درجة الحرارة. يعطى في (الجدول رقم ١،٥) قيم لطاقات التنشيط المناسبة للانتشار السطحي لمختلف اتحادات ماز-ممتاز.

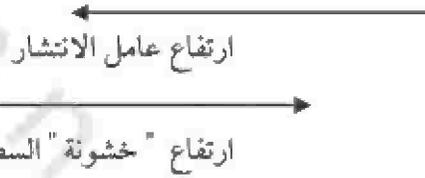
الجدول رقم (١،٥). طاقة حاجز التنشيط للانتشار والقيمة المناسبة للانتشارية [2].

D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	E_{ACT} (kJ mol^{-1})	النظام
1×10^{-7}	59	O/W {110}
7×10^{-8}	5	Xe/W {110}
2×10^{-8}	15	H/Ni {100}
5×10^{-8}	20	Co/Ni {100}
300	159	Ni/Ni {100}

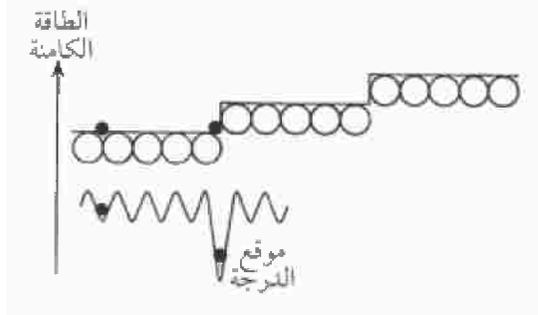
إن للجزيئات المتمزة فيزيائياً ذات حرارات الإمتزاز المنخفضة طاقات تنشيط الانتشار منخفضة، وبالتالي فإنها عالية الانتقالية عند درجة حرارة المحيط، مما يمكنها من الآلاف من القفزات الذرية لكل ثانية، بينما الجسيمات المتمزة كيميائياً ذات

الارتباط القوي والتي تتميز بمحاجز تنشيط عالية، تبقى كأنها متوقفة فعلياً عند درجات حرارة مشابهة. إذن سواء تم الوصول إلى التوازن السطحي أم لا عند درجة حرارة معينة، فإن الانتشار السطحي يبقى يعتمد على التركيبة الخاصة ماز- ممتز. إضافة إلى ذلك، لقد وجد أن معدل طاقة التنشيط للانتشار على السطوح غير الملساء على المستوى الذري تكون أكبر من طاقة التنشيط على السطوح الملساء، المتراسة. مثلاً بالنسبة لسطوح نظام fcc، تترادد سرعة الانتشار (التي تم قياسها بمعامل الانتشار) على الترتيب التالي :

$$\text{مدرج} > (100) > (110) > (111)$$



إنه من السهل نسبياً إعطاء تفسير لطاقة التنشيط العالية عبر درجة السطح. يصف (الشكل رقم ١، ٢٩) مظهر الطاقة الكامنة الأحادية البعد في الاتجاه الموازي لدرجة السطح. إن عدد التناسق المرتفع للموقع الموجود في درجة السطح يدل على قوة ارتباط الذرة الممتازة بهذا الموقع مقارنة مع قوة ارتباطها بموقع سطحي مستوي ذرياً وهو يؤدي غالباً إلى تكوين نواة لبداية امتزاز طبقات علوية عند هذه المواقع ذات 'طاقة السطح العالية'. ونتيجة ذلك هو أن طاقة التنشيط للانتشار من موقع في الدرجة إلى موقع في السطح كبيرة جداً مقارنة بطاقة الانتشار بين موقعين متجاورين على السطح مما يؤدي إلى انخفاض ثابت الانتشار، وبالتالي إلى انتقال كتلي منخفض في الاتجاه العمودي لاتجاه الدرجة. من الواضح إذن أنه كلما كان عدد درجات السطح لكل وحدة الطول أكبر، أي كلما كانت كثافة الدرجات أعلى، كلما كانت سرعة الانتشار أقل.



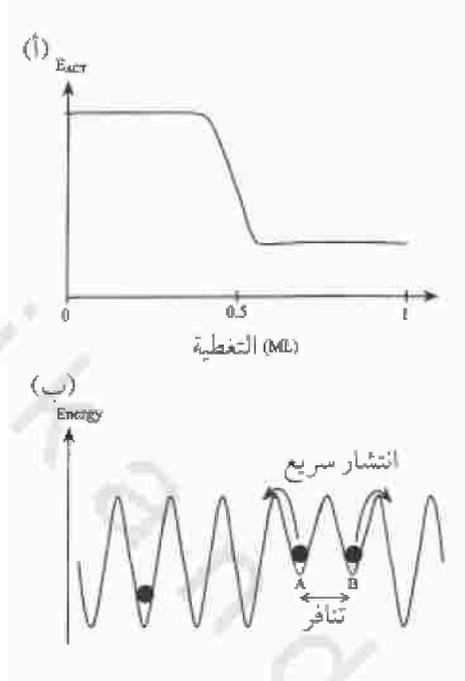
الشكل رقم (١,٢٩). المظهر الجانبي للطاقة الأحادية البعد في الاتجاه العمودي لاتجاه الدرجة. لاحظ حاجز طاقة التنشيط للانتشار من مواقع الدرجة إلى مواقع السطح مقارنة بالانتشار على السطوحات.

باستخدام المعطيات في (الجدول رقم ١,٥) ، أحسب معدل المسافة المقطوعة بذرة الزنك المتزة فيزيائياً على W(110) عند 100 K. كيف تكون المقارنة بحالة ذرة أكسجين عند نفس درجة الحرارة ؟

عند حدود ثلاثي تغطية الممتز، يمكن أن يؤدي التقدير التجريبي لطاقة التنشيط للانتشار في اتجاه بلوري محدد إلى معرفة الطاقة الكامنة للسطح المفرط (hypersurface) أي الفرق في الطاقة بين الممتز المرتبط في وضعيات مختلفة في خلية الوحدة الثنائية الأبعاد للماز؛ وذلك لأن طاقات التنشيط للانتشار تعتبر قياسات للفرق في طاقة الارتباط بين مواقع الامتزاز. ولكن يصبح الوضع أكثر تعقيداً في حالة تغطية محدودة عندما يكون الاحتمال الإحصائي لوجود ممتز آخر في مقربة منه، عالياً (التباعد ما بين الذرات $\geq \text{Å}$). لقد بينت دراسات تجريبية بأن طاقة التنشيط للانتشار يمكنها أن تعتمد بقوة على تغطية السطح. ويعطي (الشكل رقم ١,٣٠) بواسطة الرسم التخطيطي طاقة التنشيط للانتشار للأكسجين الذري على السطح (100) للنتجستين ذو النظام المكعبي المركز الجسم بدلالة التغطية بالأكسجين عندما

تكون تغطيات السطح أقل من 0.5 ML ، تبقى طاقة التنشيط للانتشار ثابتة نسبياً. والسبب في ذلك هو أنه طالما تبقى التغطية أقل من 0.5 ML ، فلا تكون الحاجة لذرات الأكسجين بأن تشغل أقرب مواقع مجاورة. يبين (الشكل رقم ١,٣٠ ب) مظهر الطاقة الكامنة المناسب لهذا السطح. يلاحظ في الجهة اليسرى من هذا المخطط ، أن الذرات لا تشغل أقرب المواقع المجاورة. ولكن في الجهة اليمنى تظهر ذرتي أكسجين ممتزتين (A و B) وقد اضطرتا إلى الامتزاز على أقرب موقعين متجاورين. إن قوة التدافع المتبادلة بين الذرتين الممتزتين تؤدي إلى الرفع في الطاقة الكامنة نسبياً لهذين الممتزتين مقارنة بذرات الأكسجين التي لا تشغل أقرب المواقع المتجاورة ، مما يؤدي إلى الانخفاض السريع لطاقة التنشيط للانتشار عند $ML \geq 0.5$. بما أن الانتشار على السطح يعتبر جند مهم في العديد من المجالات التي لها علاقة بفعالية السطح ، فيبدو من الضروري دراسة مختلف التعاملات البينية بين الذرات الممتزة ، وكذلك دراسة دورها في تغيير سرعة الانتشار على السطح. لذلك ستم دراسة مظهرين مما ذكر أعلاه. سندرس أولاً أنواع قوى التجاذب البينية في حالة الجزيئات الممتزة. وثانياً التعاملات البينية النهائية التجاذبية/التنافرية الناتجة.

غالباً يستخدم الرمز ML عوضاً عن " الطبقة الأحادية".



الشكل رقم (١,٣٠) (أ). تغير EACT بدلالة التغطية (b) منحنى الطاقة الكاملة المرافقة. نلاحظ ، أنه لما تكون التغطيات أكبر من 0.5 ML، فإن أقرب المواقع المتجاورة تصبح مشغولة مما تؤدي إلى انخفاض في EACT بسبب تدافع التفاعلات البينية الجانبية.

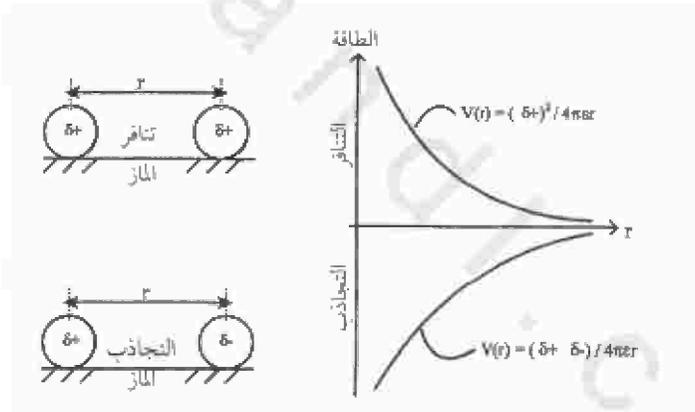
(١,١٣) التفاعل البيني الجانبي (القوى بين الجزيئات الممتزة)

سيتم اعتبار أربعة أنواع من التفاعلات البينية ممتز- ممتز:

- التفاعلات البينية الكولومية المباشرة.
- قوى فاندر فالس.
- ارتباطات التفاعلات البينية التكافئية/المعدنية.
- القوى بواسطة الماز غير المباشرة.

(١, ١٣, ١) التفاعلات البينية الكولومية المباشرة

تحدث التفاعلات البينية الكولومية المباشرة في حالة الذرات الممتزة التي يتم بينها وبين الماز تحويل شحنة أو بدلا عن ذلك لما تحتوي جزيئات ممتزة على ذرات كهروموجبة أو كهروسالبة قوية. يعتبر امتزاز المعادن القلوية مثال جيد للمواد الممتزة التي تكون رابطة قطبية قوية مع الماز عند تغطيات منخفضة. وكما هو موضح في (الشكل رقم ١, ٣١)، فإن حدوث ترحيل الشحنة من المعدن القلوي إلى الماز يؤدي إلى ممتز شحنة موجبة جزئية. ويمكن تقدير قوة التدافع بتطبيق قانون كولون



الشكل رقم (١, ٣١). التغير في التفاعلات البينية كهروساكنة بدلالة تباعد الدقائق الممتزة في حالة المواد الممتزة التي تكون رابطة قطبية قوية مع السطح.

$$F = \frac{|\delta^+|^2}{4\pi\epsilon r^2} \dots\dots\dots (1.58)$$

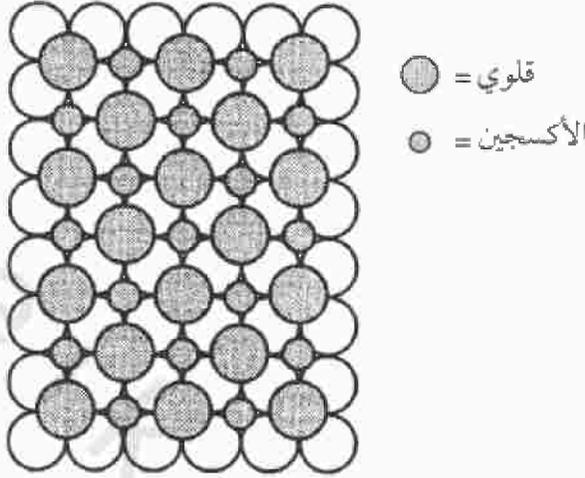
إذن نحصل على الطاقة الكامنة للتفاعل البيني بالعلاقة

$$\text{Energy} = - \int_{\infty}^r F dr = \frac{-1(\delta^+)^2}{4\pi\epsilon} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} dr = \frac{|\delta^+|^2}{4\pi\epsilon r} \dots\dots\dots (1.59)$$

يتبين إذا أن طاقة التعامل البيئي ستكون متناسبة طردياً مع $1/r$ وفقاً للقوى الكهروساكنة. وكذلك بما أن الطاقة موجبة، فإن طبيعة التعامل البيئي تكون تناظرية. إنه من الصعب حساب طاقة التعامل البيئي بدقة وذلك لعدة أسباب:

أولاً: إن الكترولونات الماز تميل إلى الرد "بموجب" (مخفوضاً) الحقل الكهروساكن الذي أقامه الممتز. إضافة إلى ذلك، إنه يصعب قياس درجة قطبية الرابطة سطح-ممتز بدقة، أي قياس كمية الشحنة الموجودة على الذرة الممتزة. بالرغم من ذلك، يظهر من النقاش بشكل عام أن التعاملات البيئية ستؤدي إلى وضع ترفع فيه المواد الممتزة من معدل تباعدها؛ وذلك بتكوين طور مشمتت في البعدين لكي يخفض من طاقة التعامل البيئي (قيمة r كبيرة في المعادلة رقم 1.59).

في بعض الحالات يمكن أن تكون التعاملات البيئية الكولونية، تجاذبية، مؤدية إلى بنى ذات بعدين مرصومة وكثيفة. تشاهد غالباً هذه الحالة عندما يحدث امتزاز مشترك لممتزين أو أكثر (co-adsorbed)، وعندما يكون تحويل شحنات المواد الممتزة المشتركة مع الماز في اتجاهات متعاكسة. ويوضح (الشكل رقم ١,٣٢) مثالا يحدث فيه امتزاز مشترك لعنصر كهروموجب قوي (البوتاسيوم) مع عنصر كهروسالب قوي (الأكسجين). تميل مثل هذه الأنظمة إلى تكوين بنى ممتزجة جداً تكون فيها التعاملات البيئية الأيونية بين الشحنات المتضادة مرتفعة. في هذه الحالة، تكون ذرات البوتاسيوم الكهروموجبة محاطة بأربعة ذرات أكسجين كهروسالبة وذلك في سطح مماثل لسطح ملح أيوني الثنائي البعد.



الشكل رقم (١،٣٢). الامتزاز المشترك لمتزكهر وموجب ومتمزكهر وسالب لإنتاج طور متمزج بينيا (intermixed). وهذا الطور هو سطح مماثلا لسطح ملح ثنائي البعد.

(١،١٣،٢) الارتباط التكافئي/المعدني المباشر

يحدث مثل هذا النوع من الارتباط بين متمزين طالما يملك كل واحد منهما مدار تكافئي مملوء جزئيا. هذا النوع شائع في حالة الممتزات التي لها كهروسالبيه ماثلة للماز، بحيث يكون الارتباط متمز-ماز قليل القطبيه وكذلك في حالة الممتزات التي تبقى غير "مشبعه" حتى ولو أنها في حالة امتزاز على سطح. ويمثل امتزاز ذرة معدن انتقالي على سطح معدن مثال نموذجي لمثل هذا السلوك. تظهر أفعال بينيه جانبية قوية بين الذرات الممتزة كنتيجة لإمكانية تخفيض طاقة تكوين الرابطة معدن-معدن في الطبقة الممتزة. تتخذ المعادن بنيويات ذات تناسق عالي في الأطوار الحجميه وعلى السطوح التي تتميز بعدد كبير من الروابط بين أقرب الذرات المتجاورة ينتج عنها شبكه معدنيه "ضخمه". بالنسبه للطبقة العلويه للمعادن، فينتج عن هذا تكوين حزمة ممتزة ذات البنيه في البعدين تتميز بالكثرونات تكافئيه غير موقعيه جد معتبره.

(١, ١٣, ٣) قوى فاندرفالس

في الأصل يكون هذا النوع من القوى تجاذبي على العموم. وتحدث مثل هذه التفاعلات البينية في حالة ما يسمى التنظيم - الذاتي أو تجمع الطبقات الأحادية - الذاتي. تنشأ قوى فاندرفالس نتيجة التشويه اللحظي للغمامات الإلكترونية في الذرات والجزيئات، ثم بعد ذلك تحدث عزم ثنائي القطب مؤقت داخل جزيء مجاور. إن الجزيئات التي تتميز بوزن جزيئي عالي، (تملك عددا كبيرا من إلكترونات التكافؤ غير مرتبطة بقوة) تظهر تجاذبات من نوع فاندرفالس عالية. وبصفة عامة تعتبر هذه التفاعلات البينية أضعف من كلا الحالتين السابقتين؛ ولذلك فإنها تكون مهيمنة فقط في حالة الطبقات الممتازة للمتمزات غير القطبية جداً.

(١, ١٣, ٤) التفاعلات البينية غير المباشرة

يصبح هذا النوع كذلك ممكناً إذا تم التعامل البيني بواسطة إلكترونات الماز. ونظراً للطبيعة المعقدة لهذا النوع، فإنه يخرج عن مجال هذا الإصدار التمهيدي.

(١, ١٤) تأثير التفاعلات البينية الجانبية على توزيع المواد الممتازة

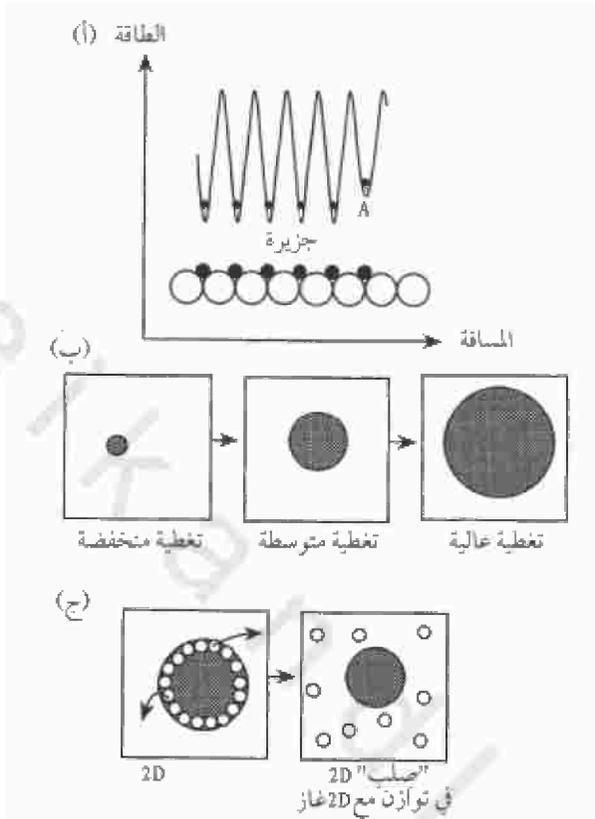
(١, ١٤, ١) شبكة التفاعلات البينية الجانبية التجاذبية

تؤدي التفاعلات البينية الجانبية إلى توزيع الكائنات الممتازة على شكل "جزر ثنائية الأبعاد" لها تغطيات "محلية" أعلى من معدل التغطية لكل السطح. ويوضح (الشكل رقم ١, ٣٣ أ) مظهرًا مبسطًا للطاقة في البعد الواحد حيث يلاحظ في هذا الشكل ستة ذرات متمزة على شكل جزيرة "صغيرة". كما يلاحظ كذلك أن الذرة الممتازة المعرفة بالحرف A لها طاقة كامنة عالية مقارنة بذرات الجزيرة. هذا منطقي؛ لأن

انخفاض الطاقة الكامنة (PE) المرافقة لتكوين الجزيرة نتيجة التفاعلات البينية التجاذبية ليست متاحة لذرة ممتزة متعزلة (أي من خلال ارتباط مباشر معدني /مشارك تكافئي). عندما تلتحق الذرة الممتزة A بالجزيرة ، فإن طاقتها الكامنة ستتناقص. ولكن نظرا إلى أنها تفتقر إلى أقرب مجاور ، فإن طاقتها تبقى عالية بالنسبة للذرات داخل الجزيرة التي لها ذرتين كأقرب مجاورتين. لا يزداد استقرارها إلا إذا التحقت بالجزيرة ذرة أخرى إضافية لتملا أقرب موقع مجاور شاغر ، ما لم تكن ذرة الحافة. إذن بالنسبة للأنظمة ذات شبكة التفاعل البيني التجاذبي مثالي في البعدين ، وذات سطح خالي من العيوب عند التوازن الحراري عند 0 K ، فإن أقل حالة طاقة تكون للمواد الممتزة التي تنكشف على شكل جزيرة دائرية واحدة كبيرة في البعدين. بهذه الطريقة ، ينخفض عدد الممتزات ذات الطاقة العالية عند حافة الجزيرة إلى الحد الأدنى.

إن تكوين الجزر الكبيرة من الجزر الصغيرة يعرف باسم "أكتمال تنمية أوستوالد" (ripening Ostwald). عندما ترتفع تغطية السطح ، يزداد قطر الجزيرة ، ليس غير ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٣٣، ١ ب).

حتى ولو تم التمكن من إنتاج مثل هذا السطح الذي يمتلك أقصى حالة في النظام والترتيب في البعدين ، فلا يكون هذا إلا عند درجات حرارة منخفضة (حيث لا تلعب الأثروري إلا دورا صغيرا) حيث سيحدث التوزيع الموضح في (الشكل رقم ٣٣، ١ ب). فالطاقة الحرة لجيبس (Gibbs) هي التي يجب تخفيضها إلى أدنى حد للحصول على تشكيلة التوازن



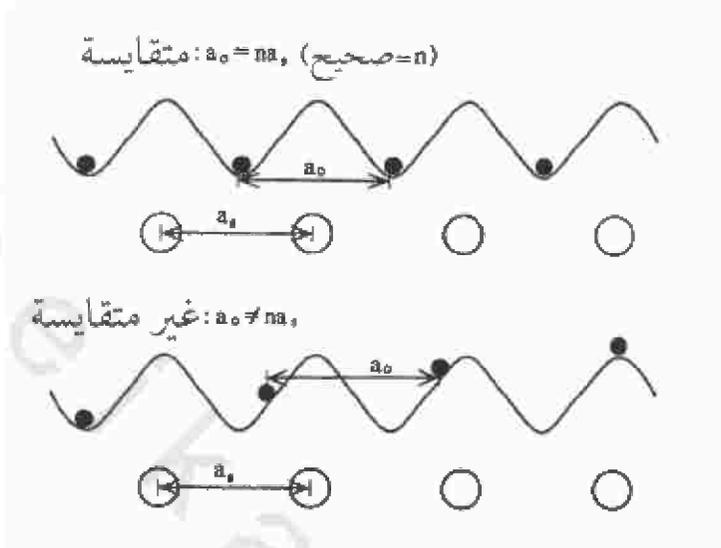
الشكل رقم (١،٣٣). (أ) مخطط الطاقة الكامنة لذرات ذات تعاملات بينية تجاذبية ومكونة جزيرة ذات البعدين. لاحظ أن ذرات الحافة تمتلك طاقة كاملة أعلى من الذرات التي توجد داخل الجزيرة. (ب) عند 0 K، يزداد حجم الجزيرة بزيادة التغطية (اكتمال تنمية أوستوالد *Ostwald ripening*). (ج) عند درجات حرارة محدودة، يمكن أن تنفصل ذرات الحافة من الجزيرة لتكون غازا في البعدين في حالة توازن مع صلب في البعدين (حجم الجزيرة ينخفض).

$$G = H - TS M(hkl) \dots \dots \dots (1.60)$$

بينما تنخفض الأنتالبي (H) إلى أدنى حد، عندما يتم تكوين جزيرة دائرية منفردة، فإن لمثل هذا التوزيع أنثروبي (S) منخفضة نظرا إلى أنها تمثل طور سطحي منتظم جدا. بينما عند الصفر المطلق، تبقى الأنتالبي المقياس الوحيد الذي يجب اعتباره، فعند درجات حرارة معينة تكون TAS موازية لتحطيم الجزيرة، نظرا إلى أن قيمة

الجزيرة S - مشوي $\Delta S = S$ موجبة. عندما يبدأ ارتفاع درجة الحرارة ستكون هناك قوة فعالة متزايدة للذرات الممتزة لكي تفصل نفسها عن الجزيرة لتشكل غازا في البعدين، كما هو موضح في (الشكل رقم ١،٣٣ ج). وهذا مثال في تحول الطور السطحي في البعدين. إن السطوح الحقيقية تختلف كثيراً عن السطوح المثالية فهي تحتوي على سلالمة ذرية وكذلك عيوب أخرى. وعليه فعوضاً عن جزيرة كبيرة في البعدين، تكون المواد الممتزة على شكل مجموعة جزر ذات أقطار تتراوح ما بين 20 وبعضة المئات من الأنجستروم، وتكون هذه الجزر مفصولة بمساحات من السطح النقي. عندما ترتفع تغطية السطح، ترتفع كثافة الجزر حتى تغطي كل السطح بعدد مكثف من المجموعات مفصولة بمحدود.

يشار إلى ترتيب الذرات والجزئيات الممتزة داخل الجزيرة الموجودة مباشرة فوق الماز (الشبكة الفوقية)، بمصطلح: (أ) متقايمة؛ (ب) غير متقايمة. الطبقة العلوية المتقايمة تتكون لما يميل التعامل البيئي ماز - ممتز إلى اليمين على أي تعامل بيئي جانبي ممتز - ممتز. ويكون التباعد ما بين الذرات مساوي أو مضاعف للتباعد ما بين ذرات الماز السطحية. أما في حالة الطبقة العلوية غير المتقايمة، فإن التعاملات البيئية ممتز - ممتز مماثلة من ناحية القوة للتعاملات البيئية بين الماز والممتز، وبالتالي فإن التباعد ناتج عن التسوية للحصول على قيمة عليا لقوة التعامل البيئي لكل من ممتز - ماز وممتز - ممتز. يؤدي هذا إلى تباعد ممتز - ممتز غير مساوي ولا مضاعف لتباعد شبكة الممتز، فسيستج عن ذلك مجالا واسعا من موقع الامتزاز، ستكون مشغولة كما هو موضح في (الشكل رقم ١،٣٤).



الشكل رقم (١,٣٤). الأطوار المتكافئة وغير المتكافئة السطحية تمثل الدوائر المفتوحة الذرات المنزرة. الدوائر المعبئة تمثل الجزئيات المنزرة. a_s = التباعد بين الذرات لذرات سطح الماز. a_0 = التباعد بين الذرات لذرات الطبقة العلوية.

(٢, ١٤, ١) التعاملات البينية الجانبية المتنافرة ذرة ممترزة - ذرة ممترزة

المواد الممتزة التي تؤدي إلى تكوين شبكة ذات تعاملات بينية جانبية متنافرة تميل إلى تكوين الأطوار المشتتة (dispersed phases) نظرا إلى أنه لتغطية ما للسطح، يمكن خفض الطاقة الحرة للنظام إلى قيمتها الأدنى وذلك برفع معدل المسافة بين المواد الممتزة إلى قيمتها الأقصى (ارجع إلى امتزاز المعادن القلوية (الجزء ١,١٣)). غالبا تبدي مثل هذه الأنظمة "بنويات فوقية" (super structures) تكون عند التغطيات المنخفضة والمتوسطة متكافئة مع الطبقة المباشرة للشبكة. ولكن لما يزداد التعامل البيني (التغطية العالية)، يمكن تكوين أطوار غير متكافئة. يبين (الشكل رقم ١,٣٥) امتزاز ممترز، يبدي تعاملات بينية متنافرة على ماز له شكل مربع. إن تكوين عدد ما من البنويات الفوقية المتكافئة يبدو واضحا حيث يلاحظ أن معدل المسافة بين الذرات الممتزة المتجاورة

تنخفض مع ارتفاع التغطية (1/9 طبقة أحادية ← 1/2 طبقة أحادية). إضافة إلى ذلك يعطى كذلك في هذا الشكل رموز المصفوفة التي تصف الطبقة العلوية.

(١, ١٥) تسمية تركيبات الطبقات العلوية

هناك طريقتين لتسمية بنيويات الطبقات العلوية:

الطريقة الأولى: تسمى رموز وود (Wood's notation)، تعد هذه الطريقة مناسبة خاصة للبنويوات المتكافئة، وهي تربط عين شبكة (أو شبكة) الطبقة العلوية بعين شبكة الماز. مثلا إذا اعتبرنا في (الشكل رقم ١.٣٥)، الطور المناسب للتغطية = 01/2 الذي يصف طبقة علوية بسيطة على ماز مربع، يلاحظ أن خلية الوحدة التي تصف الطبقة العلوية هي ممرزة بوحدة متجهها الكمية (a_0 و b_0) موازيان لمتجهها الكمية a_0 و b_0 على التوالي، اللذان يحددان وحدة الخلية الأولى للماز. وإضافة على ذلك:

$$|b_0| = 2|b_1| \quad \text{و} \quad |a_0| = 2|a_1|$$

$$|x| = \text{قيمة المتجه } x$$

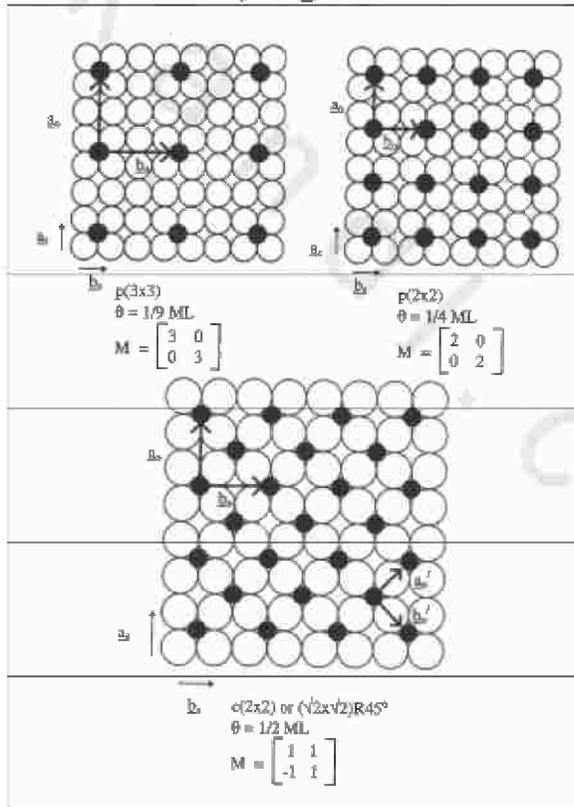
أي أن طول a_0 يساوي ضعف طول a_1 و b_0 يساوي ضعف طول b_1 . وبالتالي فإنه يشار إلى وحدة خلية الطبقة العلوية بالطبقة العلوية (2x2) (اثنان في اثنان). وبما أن عين الطبقة العلوية تحتوي على ذرة في مركزها، فالوصف الكامل هو "c(2x2)" (اثنان في اثنان الممرزة).

يمكن على حد سوى تحديد وحدة الخلية لعين الطبقة العلوية بمصطلحات الخلية الأولى (المتوجهات الكمية a'_0 و b'_0). يلاحظ الآن أن a'_0 و b'_0 قد دورت إلى 45° بالنسبة للماز، وأن $|a'_0| = \sqrt{2}|a_1|$ و $|b'_0| = \sqrt{2}|b_1|$. ولذلك فإن اسم

بديل لهذه الطبقة العلوية هو بنية $R45^\circ$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) (جذر اثنان في جذر اثنان مدور 45°). تلخيصاً، يمكن بصفة عامة كتابة رموز وود كالآتي

$$M(hkl) \left(\begin{array}{c} |a_o| \\ |a_s| \end{array} \times \begin{array}{c} |b_o| \\ |b_s| \end{array} \right) - R\alpha^\circ - A$$

حيث M = الرمز الكيميائي للماز ؛ (hkl) = دلالات مستوى السطح ؛ $|a_o|$ و $|b_o|$ = قيمة متوجه كمية شبكة الطبقة العلوية للسطح ؛ α = الزاوية بين الماز وعين شبكات الطبقات العليا (يحذف في حالة $\alpha = 0^\circ$) ؛ و A = الرمز الكيميائي للكائنات السطحية (تحذف في حالة السطح النقي ، $A = M$).



الشكل رقم (١، ٣٥). التعريفات في هندسة السطح بدلالة التغطية للمتميز ذو تعاملات بينية جانبية متداخلة.

إذن في إطار استخدام رموز وود، يمكن تحديد بنية التغطية العالية الموصوفة في الشكل 1.35 بإحدى الرمزین $\alpha(2 \times 2)R45^\circ$ أو $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ للرمز الدقيق هو $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ، حيث p تعني الأولية (primitive)، ولكن عادةً يحدف الحرف p ولكن تقصد الخلية الأولية. وما هي إلا مجرد معرفة هل تم اختيار وحدة الخلية الأولية لوصف شبكة الطبقة العلوية أم لا؟ إن البنية $\alpha(2 \times 2)$ الممثلة في (الشكل رقم ١,٣٥) تعتبر طوراً شائعاً يلاحظ في حالة المواد الممتزة على شبكات مربعة، فمثلاً يلاحظ في حالة امتزاز الكبريت على $Pt(100)$ بتغطيات تصل إلى نصف (0.5) الطبقة الأحادية. فإذا استخدمنا رموز وود يكون وصف طور الكبريت كالتالي: $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-S-(0.5ML)$ $Pt(100)$.

هناك رموز أكثر عمومية معروفة باسم رموز 'المصفوفة' ويمكن استخدامها لوصف بنويات الطبقات العلوية في الحالة المتكافئة وغير المتكافئة. وتتمثل الخطوة الأولى في تحديد متجهي عين الشبكة الأولية (a_o و b_o) بمفهوم الإتحاد الخطي لمتجهي وحدة عين الشبكة الأولية للماز (a_s و b_s). فمثلاً إذا أخذنا مرة أخرى الطور $R45^\circ$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) الممثل في الشكل 1.35:

$$a'_o = 1a_s + 1b_s \dots\dots\dots (1.61)$$

و

$$b'_o = -1a_s + 1b_s \dots\dots\dots (1.62)$$

في حالة استخدام رموز المصفوفة، يمكن إعادة كتابة المعادلة رقم (1.61) والمعادلة رقم (1.62) كالتالي:

$$\begin{pmatrix} a'_o \\ b'_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_s \\ b_s \end{pmatrix} \dots\dots\dots (1.63)$$

يلاحظ هنا أن المصفوفة $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ تحدد عين الشبكة بمصطلحات الماز.

بصفة عامة :

$$a_o = G_{11} a_s + G_{12} b_s \dots\dots\dots (1.63)$$

و

$$b_o = G_{21} a_s + G_{22} b_s$$

وبالتالي :

$$\begin{pmatrix} a_o \\ b_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_s \\ b_s \end{pmatrix} \dots\dots\dots (1.65)$$

وهكذا تحدد المصفوفة $G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}$ بنية الطبقة العلوية للممتز، حيث أن G_{11} ، G_{12} ، G_{21} و G_{22} هي ثوابت، أما الأرقام المكتوبة تحت الحروف فهي تبين موقع الثابت في المصفوفة. مثلا الرمز 11 يعني الصف 1 والعمود 1 ؛ 12 يعني الصف 1 والعمود 2 ؛ 21 يعني الصف 2 والعمود 1 ؛ 22 يعني الصف 2 والعمود 2. وستتم دراسة هذا المفهوم بالتفاصيل في (الجزء ٣، ٢) عندما نتطرق إلى دراسة حيود الإلكترونات ذات الطاقة المنخفضة.

مراجع الفصل الأول

1. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, (1982), Oxford University Press, Oxford, (second edition).
2. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, (1990), Wiley Interscience, New York (fifth edition).
3. R. Aveyard and D.A. Haydon, *Introduction to the principles of surface chemistry*, (1973), Cambridge University Press, Cambridge.
4. H. Conrad, G. Ertl, J. Koch and E. Latta, *Surf. Sci.*, **43** (1974) 462.
5. M.A. Morris, M. Bowker and D.A. King in *Comprehensive chemical kinetics*, eds. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper and R.G. Compton, (1984), Elsevier, Amsterdam.
6. R.A. Van Santen and J.W. Niemantsverdriet, in *Fundamental and applied catalysis*, eds. M.V. Twigg and M.S. Spencer, (1995), Plenum, New York.
7. E. Preuss, B. Kraul-Urban and R. Butz, *Kernforschungsanlage Julich Laue Atlas*, (1973), Wiley, New York.
8. G.F. Weston, *Ultrahigh Vacuum Practice*, (1985), Butterworths, London.
9. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, eds D. Briggs and M.P. Seah, (1993), Wiley, New York.