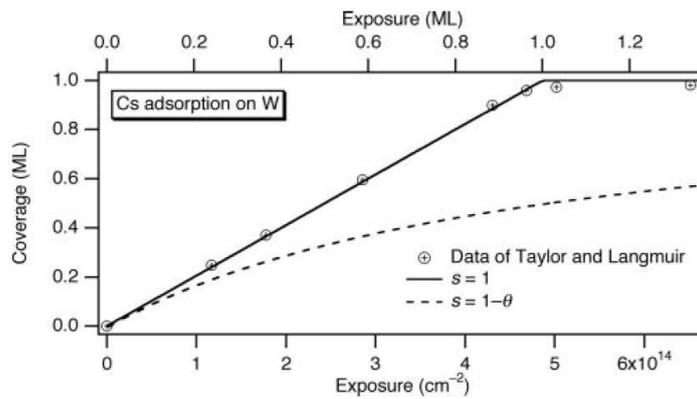


### Precursor state adsorption

C'è un terzo modello di adsorbimento da considerare, che è quello che prevede uno stato precursore: la molecola arriva sulla superficie e diffonde finché trova un sito di adsorbimento libero. In questo caso  $s$  aumenta rispetto all'adsorbimento Langmuir. Nell'esempio riportato sotto, atomi di Cs su W hanno  $s=1$  fino al ricoprimento totale della superficie.



*Sticking of Cs on W. Replotted from the data of J. B. Taylor, I. Langmuir, Phys. Rev., 44 (1933) 423.*

Il desorbimento

### Equazione di Frenkel per il desorbimento

Il metodo più semplice per descrivere il desorbimento fu introdotto da Frenkel. Supponiamo il caso di una molecola adsorbita su una superficie che si trovi a temperatura  $T$ . Nel suo minimo di adsorbimento della curva di potenziale, lei oscillerà perché avrà una certa energia cinetica per il fatto che la temperatura non è zero e sentirà però la forza di richiamo del potenziale di adsorbimento. Frenkel dice: stiamo questa energia cinetica con cui la molecola cerca di scappare essere  $\sim kT$ .

Quantisticamente, la molecola potrà fare un salto energetico  $hf = kT$ .

Possiamo vedere la quantità:  $f = \frac{kT}{h}$  come il numero di tentativi che la molecola fa al secondo per staccarsi dalla superficie. Risulta  $f \sim 10^{13}$ . Siccome la molecola deve superare la barriera energetica di desorbimento,  $\Delta E_{des}$ , per desorbire, la probabilità che la molecola si stacchi sarà proporzionale al numero di tentativi per  $e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$ .

La probabilità che una molecola sia ancora sulla superficie al tempo  $t+dt$  può essere perciò scritta come:

$$p(t + dt) = p(t)(1 - f e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}} dt)$$

Da cui:

$$\frac{p(t + dt) - p(t)}{dt} = -\sigma p(t)$$

definendo  $\sigma = f e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$ .

Si ha:

$$p(t) = e^{-\sigma t}$$

Il tempo di adsorbimento caratteristico sarà:  $\tau_0 = \frac{1}{\sigma} \sim 10^{-13} e^{\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$

### Dependence of Stay Time on Binding Energy at Room Temperature

$q$ in $\text{kJ mol}^{-1}$	$\tau_a$
6	$1.2 \times 10^{-12}$ s
15	$5 \times 10^{-11}$ s
40	$1.2 \times 10^{-6}$ s
60	$5.5 \times 10^{-3}$ s
80	15 s
90	15 min
95	2 h
100	$8 \times 10^4$ s $\sim$ 1 d
120	$2 \times 10^8$ s $\sim$ 10 years
150	$7 \times 10^{13}$ s $\sim$ 20,000 years

TABLE 4.2

Effect of Temperature on Stay Time for  $q = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$

$T$ K	$\tau_a$
77	$10^{41}$ s !
295	15 s
600	1 $\mu$ s

Desorbimento: caso più generale

Considerando il desorbimento una reazione all'Arrhenius:  
il rate di desorbimento:

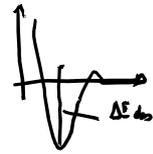
$$r_{\text{des}} = -\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nu_n \theta^n e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT_s}}$$

Legge di Polanyi-Wigner

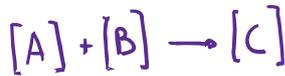
$T_s$  = Temp. della superficie

$\nu_n$  = costante pre-exp

$\Delta E_{\text{des}}$  = Energia di desorbimento



$\sigma^n$   $n$  è l'ordine della reazione di desorbimento



ordine:  $1+1=2$

$$v = k[A][B] \quad k = \nu_n e^{-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}}$$

$n=0$

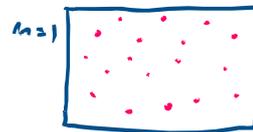
$$r_{\text{des}} = \nu_0 e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}}$$

= gas 2D in equilibrio con "seebtoi"  
= mult. layer



$m=1$

$$r_{\text{des}} = \nu_1 \sigma \cdot c e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}}$$



$m=2$

$$r_{\text{des}} = \nu_2 \sigma^2 e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}}$$

