

В. К. ФЕДЯНИН

ХЕМОСОРБЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ ПРИ УЧЕТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ТОПОХИМИЧЕСКИМИ ПРИМЕСЯМИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 10 XII 1970)

1. Будем полагать, что молекулы n -атомного газа хемосорбируются на однородную поверхность ($A_n \rightarrow n[A]_{\text{адс}}$), «поставляющую» N адсорбционных центров, N_1 из которых заняты хаотически расположенными топахимическими примесями. Примеси препятствуют адсорбции на соответствующие центры и взаимодействуют с молекулами, адсорбированными на ближайших к ним центрах, число которых равно z , с энергий взаимодействия ω ($\omega > 0$ отвечает притяжению, $\omega < 0$ отталкиванию). Мы будем считать концентрацию примесей $C = N_1/N$ достаточно малой и взаимодействием между примесями пренебрежем. Будем считать, что адсорбированные на соседних центрах молекулы взаимодействуют между собой с энергией ϵ . Помимо этого адатомы участвуют во взаимодействии «коллективного» типа через поверхность, и каждая адсорбированная молекула может находиться в некотором наборе внутренних квантовых состояний. Учет вклада двух последних обстоятельств проводится при фиксированном покрытии и, как подробно разобрано в ⁽¹⁻³⁾, модифицирует коэффициент адсорбции (см. формулу (2)).

Гамильтониан системы адсорбированных частиц при наличии N_1 топахимических примесей имеет вид

$$\hat{H} = N_1 \hat{h}_1 - \omega \sum_f \hat{F}_1(f) - v \sum_k \hat{n}_k - \frac{\epsilon}{2} \sum_{k_1 \neq k_2} \hat{n}_{k_1} \hat{n}_{k_2}, \quad \hat{F}_1(f) = \sum_i n_{gi}. \quad (1)$$

Здесь $\hat{n}_q$ — оператор заполнения q -го узла с собственными значениями 0,1, $\hat{n}_{gi}$ — операторы заполнения z узлов, ближайших к узлу f , $\hat{h}_1$ описывает внутренние степени свободы примеси, суммирование во втором слагаемом ведется по N_1 примесному узлу, в последних двух слагаемых по остальным $(N - N_1)$ узлам поверхности — мы сопоставили каждому активному центру некоторый узел двумерной структуры, с числом ближайших соседей z . Суммирование в последнем слагаемом проводится по ближайшим соседям

$$\mu = \frac{1}{n} \mu_0 = \frac{1}{\beta n} \ln \frac{\beta P_0}{j_0(\beta)}, \quad v = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\beta P_0 j_a^n}{j_0(\beta)} e^{\beta \mu_1(\beta, \theta)} \right]^{1/n}, \quad \beta = (kT)^{-1} \quad (2)$$

μ — химический потенциал адатома, выраженный через химический потенциал идеального газа $\mu_0 = \beta^{-1} \ln \frac{\beta P_0}{j_0(\beta)}$, $j_a(\beta)$, $\mu_1(\beta, \theta)$ — вклад от внутренних степеней свободы ⁽¹⁾ и «коллективных» взаимодействий ⁽³⁾.

Гамильтониан (1) преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_0 = -v \sum_1^N \hat{n}_f - \frac{\epsilon}{2} \sum_{f_1 \neq f_2} \hat{n}_{f_1} \hat{n}_{f_2}, \quad \hat{H}_1 = \\ &= \sum_1^{N_1} [\hat{v} \hat{n}_{k_1} + \hat{h}_1 - \omega \hat{F}_1(k_1) + \epsilon \hat{\Phi}_1(k_1)], \end{aligned} \quad (3)$$

H_0 описывает адсорбцию на идеальную поверхность, H_1 описывает влияние примесей.

Все равновесные средние от операторов $\hat{A}$, вычисляемые с гамильтонианом H , даются следующими формулами ⁽¹⁾:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{Sp(\hat{A}e^{-\beta \hat{H}})}{Sp e^{-\beta H}} = \frac{Sp[(\hat{A}e^{-\beta \hat{H}_1})e^{-\beta \hat{H}_0}]}{Sp[(e^{-\beta \hat{H}_1})e^{-\beta \hat{H}_0}]} = \frac{\langle \hat{A} \hat{V} \rangle_0}{\langle \hat{V} \rangle_0}, \quad \hat{V} = \prod_1^{N_1} \hat{V}_i, \quad (4)$$

$$\hat{V}_i = \frac{1}{(a(\theta, \beta) P_0)^{1/n}} \sum_0^z \frac{y^k}{k!} \hat{\Phi}_k + \sum_0^z \frac{x^k}{k!} (\hat{F}_k - \hat{\Phi}_k), \quad x = \exp(\beta \omega) - 1,$$

$$y = \exp[\beta(\omega - \varepsilon)] - 1,$$

операторы $\hat{F}_k$, $\hat{\Phi}_k$ введены в ⁽¹⁾ (см. также ⁽⁴⁾). Изотерма адсорбции получается из (4) при $\hat{A} = \sum n_k$ и, если воспользоваться методикой вычисления $\langle \hat{A} \rangle$, развитой в ⁽⁴⁾,

$$\theta = \frac{\langle \sum n_k \rangle}{N - N_1} = \left(1 - \frac{zc}{1-c}\right) \Phi_0 + \frac{c}{1-c} \frac{(P_0 a)^{-1/n} \sum_0^z \frac{y^k}{k!} \Phi_k + \sum_0^z \frac{x^k}{k!} (\Phi_k - \Phi_k)}{(P_0 a)^{-1/n} \sum_0^z \frac{y^k}{k!} \Phi_k + \sum_0^z \frac{x^k}{k!} (F_k - \Phi_k)}, \quad (5)$$

$$\Phi_k = k\Phi_k + \Phi_{k+1}, \quad \Psi_k = kF_k + F_{k+1},$$

здесь $\Phi_0 = \frac{1}{z} F_1$ — изотерма адсорбции взаимодействующих молекул на идеальную поверхность F_k , $k = 2, \dots, z$, Φ_n , $n = 1, \dots, z$ — высшие корреляционные функции ⁽⁴⁾.

2. Разберем подробнее случай адсорбции частиц, не взаимодействующих между собой, но взаимодействующих с примесями. В этом случае

$$\Phi_k = A_z^k \Phi_0^{k+1} = \Phi_0 F_k, \quad x = y = \exp(\beta \omega) - 1, \quad \Phi_0 = \frac{(a P_0)^{1/n}}{(a P_0)^{1/n} + 1} \quad (6)$$

и из (5) с учетом (6) имеем для θ и теплоты адсорбции q следующие формулы:

$$\theta = \Phi_0 + \frac{rx\Phi_0(1-\Phi_0)}{1+x\Phi_0}, \quad q = q_0 + \frac{rN_A \omega \exp(\beta \omega)}{(1+x\Phi_0)^2 + rx[(1-\Phi_0)^2 - \Phi_0^2 \exp(\beta \omega)]}, \quad r = \frac{zc}{1-c} \quad (7)$$

N_A — число Авогадро, $q_0 = N_A(\partial \ln a / \partial \beta)_0$ — начальная теплота адсорбции ⁽¹⁾. Поскольку Φ_0 может быть выражено через θ , r , $x = \exp(\beta \omega) - 1$:

$$\Phi_0 = \frac{1-x(\theta-r)}{-2x(1-r)} + \eta(x) \frac{\sqrt{(1+x(\theta-r))^2 + 4rx(1-\theta)}}{2|x|}, \quad \eta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ -1 & x < 0 \end{cases} \quad (8)$$

то поведение $q(\theta, c, \omega)$ может быть проанализировано во всем интервале θ , $0 \leq \theta \leq 1-c$, если задаться концентрацией примесей c , а ω определить из экспериментального значения полного перепада q , $\Delta Q = q_0 - q(\theta = 1-c)$. В частности, в случае $\omega < 0$ при достаточно малой концентрации примесей (но $zc \exp(\beta|\omega|) < 1$) (7) и (8) приводят к незначитель-

ному изменению $q(\theta)$ до покрытий $\theta \sim 1 - (z + 1)c$, крутому падению в интервале покрытий $\Delta\theta \sim zc$; при этом

$$q(\theta < 1 - (z + 1)c) \sim q_0 - N_A n r |\omega| \exp(-\beta|\omega|),$$

$$\lim_{\theta \rightarrow 1-c} q = q_0 - N_A n r |\omega| \exp(\beta|\omega|). \quad (9)$$

Именно такое поведение теплот хемадсорбции с покрытием получено в экспериментах по адсорбции кислорода $O_2 \rightarrow 2[O]_{адс}$, $n = 2$ на ряде переходных металлов ⁽⁵⁾ и золоте ⁽⁶⁾ и можно надеяться, что обсуждаемое здесь простое приближение (6) — (8) позволит количественно описать как данные ^(5, 6) по равновесной адсорбции кислорода, так и результаты ^(5, 6) по кинетике адсорбции.

Автор выражает благодарность акад. М. М. Дубинину, М. И. Темкину, Б. П. Берингу, В. В. Серпинскому, В. Е. Островскому, а также участникам коллоквиума М. М. Дубинина за обсуждение результатов и ценные критические замечания.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
7 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Федянин, ЖФХ, 44, 2 (1970); В. К. Федянин, Кинетика и катализ, 10, 6 (1969). ² В. К. Федянин, ЖФХ, 45, № 9—10 (1971). ³ С. Ф. Тимашев, В. К. Федянин, ДАН, 191, № 6 (1970). ⁴ С. В. Тябликов, В. К. Федянин, ФММ, 23, 6 (1967). ⁵ D. Brennan, D. Hayward, B. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A, 256, 81 (1960); Disc. Farad. Soc., № 41, Part 1 (1966). ⁶ Н. Н. Добровольский, В. Е. Островский и др., ДАН, 183, № 5 (1968).