

М. У. КИСЛЮК, И. И. ТРЕТЬЯКОВ

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ЧИСТЫХ ПЛЕНКАХ МЕДИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 VII 1972)

Определение констант скоростей элементарных стадий рекомбинации атомов двухатомных газов на поверхности твердых тел обычно встречает серьезные трудности и поэтому такие данные в литературе отсутствуют. Эта задача сильно упрощается при изучении рекомбинации атомов водорода на чистой меди благодаря тому, что последняя при комнатных и более низких температурах не адсорбирует молекулярный водород (^{1, 2}).

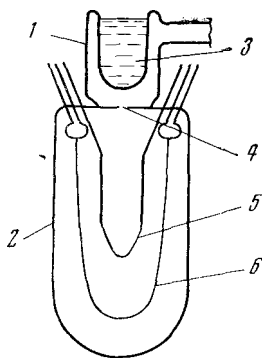


Рис. 1. Реактор: 1 — верхний сосуд, 2 — нижний сосуд, 3 — жидкий азот, 4 — диафрагма, 5 — вольфрамовая нить, 6 — медная проволока

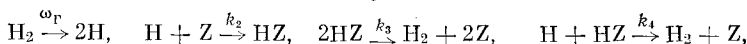
Методика эксперимента. Опыты проводили с водородом и дейтерием в сверхвысоковакуумной установке по методике, описанной ранее (³). Реактор измененной конструкции (⁴) (рис. 1) состоял из сосудов (1) и (2), соединенных диафрагмой (4) диаметром 6 мм. Медную пленку напыляли на стенки нижнего сосуда. Атомы водорода генерировали на вольфрамовой нити (5) при ее накаливании в присутствии H_2 . Стенки верхнего сосуда, охлаждаемые жидким азотом (3), служили эффективной ловушкой для атомов водорода, попадающих на них через диафрагму. Общий объем реактора составлял 250 см^3 , а геометрическая поверхность медной пленки была равна 200 см^2 .

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 показана типичная экспериментальная зависимость давления водорода в реакторе от времени при включении (точка K) и выключении (точка L) накала вольфрамовой нити, полученная при 20°C .

Начальное резкое падение давления водорода происходит вследствие интенсивного поглощения поверхностью меди генерируемых атомов водорода. В точке M наступает равновесие между процессами адсорбции атомов и их гетерогенной рекомбинации, а дальнейшее падение давления связано с поглощением атомов в верхнем сосуде.

После прекращения генерации атомов (точка L) наблюдается рост давления, вызванный рекомбинационной десорбцией атомов. Ее кинетика, как видно из рисунка, хорошо описывается законом второго порядка. Сходные закономерности наблюдались с водородом и дейтерием в температурном интервале от 200 до 330°K , но при более низких температурах рост давления после прекращения генерации атомов не наблюдается.

Процессы, протекающие в реакторе, без учета утечки атомов через диафрагму, можно представить следующей стадийной схемой:



где Z — адсорбционный центр, HZ — адсорбированный атом водорода, ω_r — скорость генерации атомов на вольфраме, которая, согласно (⁵), равна:

$$\omega_r = k_1 \sqrt{[H_2]}. \quad (1)$$

Эта схема приводит к кинетическому уравнению

$$-(V/S)(d[H_2]/dt) = k_1\sqrt{[H_2]} - k_3[HZ]^2 - k_4[H][HZ], \quad (2)$$

где V — объем реактора, S — поверхность медной пленки.

Уравнение (2) при отсутствии атомов в газовой фазе преобразуется

$$(V/S)(d[H_2]/dt) = k_3[HZ]^2 \quad (3)$$

и описывает кинетику рекомбинации адсорбированных атомов.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют определить значения всех членов, фигурирующих в уравнении (2), и с их помощью

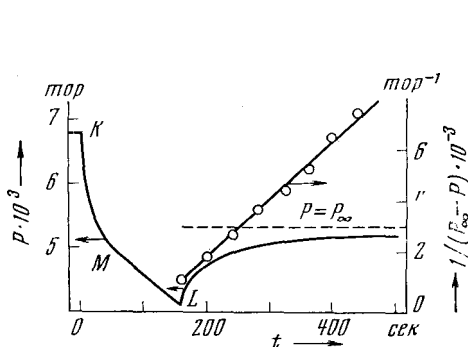


Рис. 2

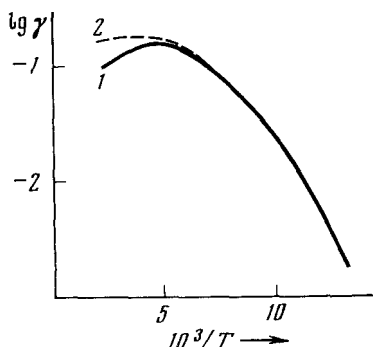


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость давления водорода в реакторе при включении (точка K) и выключении (точка L) накала вольфрамовой нити, $T = 20^\circ \text{C}$

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента рекомбинации атомов водорода на поверхности меди, рассчитанная для двух концентраций атомов H в газовой фазе: 1 — 10^9 , 2 — 10^{16} ат/см³

рассчитать величины констант всех элементарных стадий. Расчет членов уравнения (2) удобно проводить для точки L на кривой рис. 2. Значения членов $(V/S)(d[H_2]/dt)$, $k_1\sqrt{[H]_2}$ и $k_3[HZ]^2$ находятся непосредственно по экспериментальной кривой: первый — по скорости падения давления вблизи точки L , второй — приведением известной скорости атомизации в точке K к давлению H_2 в точке L по уравнению (1), третий — по начальной скорости роста давления после точки L . С помощью найденных значений первых трех членов уравнения (2) можно определить четвертый член — $k_4[H][HZ]$.

Полученные значения $k_3[HZ]^2$ и $k_4[H][HZ]$ были использованы для расчета констант k_3 и k_4 . Для этого необходимо было определить концентрацию атомов водорода для точки L на поверхности и в объеме. Первую находили по количеству водорода, десорбированного с медной пленки к концу опыта, или путем экстраполяции отрезка ML к начальному моменту времени. Измеренные таким путем концентрации адсорбированных атомов при температурах, близких к комнатной, равны 10^{13} – 10^{14} атом/см².

Концентрацию атомов водорода в газовой фазе находили по скорости падения давления в точке L , учитывая, что убыль водорода происходит в результате необратимой утечки атомов через диафрагму и поэтому справедливо равенство ⁽⁶⁾:

$$-(V/S)(d[H_2]/dt) = \sigma u[H]/8S, \quad (4)$$

где σ — площадь отверстия диафрагмы, u — средняя скорость атомов. Измеренные объемные концентрации атомов составляли 10^8 – 10^{10} атом/см³.

Полученные величины констант k_3 и k_4 для водорода и дейтерия приведены в табл. 1. Обе эти константы хорошо описываются уравнением Аррениуса и проявляют отчетливый кинетический изотопный эффект

(к.и.э.). Величина параметров к.и.э. для константы k_3 указывает на то, что, как и в случае рекомбинации атомов водорода на серебре ⁽³⁾, скорость рекомбинации адсорбированных атомов определяется их подвижностью. Интересно отметить, что величины предэкспоненциальных множителей $(k_3^H)^0$ и $(k_3^D)^0$ для протия и дейтерия согласуются с теоретическими значениями $3,7 \cdot 10^{-2}$ и $2,5 \cdot 10^{-2}$, вычисленными по формуле ⁽⁷⁾ νl^2 , где ν — частота колебаний соответствующих адсорбированных атомов, а l — параметр поверхностной решетки меди.

Таблица 1

k	k_0 , см ³ /атом·сек	E , ккал/моль
k_2^H	$5,2 \cdot 10^{-12}$	$0 \pm 0,2$
k_2^D	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$0 \pm 0,2$
k_3^H	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$18,4 \pm 0,5$
k_3^D	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$19,3 \pm 0,5$
k_4^H	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \pm 0,2$
k_4^D	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \pm 0,2$

В качестве величин ν были взяты частоты колебаний в молекулах CuH и CuD, а l предполагалась равной среднему расстоянию между атомами меди в объеме металла.

Для определения константы скорости адсорбции k_2 было использовано условие стационарности поверхностных концентраций атомов

$$k_2[H][Z] = 2k_3[HZ]^2 + k_4[H][HZ], \quad (5)$$

$$[Z] = [Z]_0 - [HZ], \quad (6)$$

где $[Z]_0$ — полное число адсорбционных центров на 1 см² поверхности.

Для определения $[Z]_0$ регистрировали кинетику падения давления водорода при низких температурах, когда отсутствует поверхностная рекомбинация атомов. В этом случае общее кинетическое уравнение можно проинтегрировать, что приводит к следующим зависимостям для начального и конечного участков кривой падения давления:

$$([H_2]_0 - [H_2]) / t = (S/V) k_1 \sqrt{[H_2]}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & ([H_2] - [H_2]_\infty) / ([H_2]_0 - [H_2]_\infty) = \\ & = \exp \{-S(k_2 + k_4) k_1 \sqrt{[H_2]_\infty} t / 2V k_4 ([H_2]_0 - [H_2]_\infty)\}. \end{aligned} \quad (8)$$

$[H_2]$, $[H_2]_0$ и $[H_2]_\infty$ — соответственно текущая, начальная и стационарная концентрации водорода в газовой фазе.

Обработка экспериментальных кривых по уравнениям (7) и (8) позволила определить величину отношения k_4/k_2 , а следовательно, и $[Z]/[HZ]$. Поскольку абсолютное количество адсорбированных атомов было известно по величине падения давления в реакторе, по (6) было определено число адсорбционных центров, которое составляло $4 \cdot 10^{17}$ для всей поверхности меди. Эта величина согласуется с площадью поверхности медной пленки, если считать все поверхностные атомы меди способными к адсорбции атомарного водорода, а коэффициент шероховатости принять равным 1,35.

Таким образом, были определены величины всех параметров уравнения (5), что позволило рассчитать константы k_2 по экспериментальным данным, полученным в интервале температур 77–330° К. Значения k_2 при разных температурах практически совпадают и соответствуют вероятности прилипания 0,05–0,1. Наблюдаемое отношение констант $k_2^H/k_2^D = 2,3$ –3 для изотопов протия и дейтерия указывает, по-видимому, на отсутствие поступательных степеней свободы у активированного комплекса. Этот вывод можно сделать и о процессе ударной рекомбинации атомов.

В табл. 1 сведены значения параметров уравнения Аррениуса для всех определенных нами констант.

Отсутствие активационного барьера при адсорбции атомов не вызывает удивления, так как даже насыщенные молекулы адсорбируются на поверхности чистых металлов без энергии активации ⁽⁸⁾.

Значения констант скоростей отдельных стадий процесса гетерогенной рекомбинации атомов водорода на меди были использованы для расчетов

величин коэффициентов рекомбинации. В наших обозначениях, согласно (9), коэффициент рекомбинации выражается формулой

$$\gamma = 8(k_3[\text{HZ}]^2 + k_4[\text{H}][\text{HZ}]) / u[\text{H}], \quad (9)$$

расчет по которой проводился в интервале температур 77–400° К для двух концентраций свободных атомов, а соответствующие концентрации адсорбированных атомов находили из уравнения

$$[\text{HZ}]^2 + [\text{HZ}][\text{H}](k_2 + k_4) / 2k_3 - k_2[\text{H}][\text{Z}]_0 / 2k_3 = 0, \quad (10)$$

которое следует из условий (5), (6).

На рис. 3 представлены полученные температурные зависимости в координатах $\lg \gamma - 1/T$, из которого видно, что эти зависимости имеют слож-

Таблица 2

Метод определения	T, °К	γ	Источник	Метод определения	T, °К	γ	Источник
Метод Смита	333	0,14	(10)	Калориметрический Расчет по константам скоростей	296	0,05–0,13	(13)
	543	0,10	(10)		293	0,15–0,18	Наши данные То же » »
	693	0,10	(10)		333	0,10–0,17	
	293	0,19	(11)		400	0,10–0,17	
	293	$2,5 \cdot 10^{-3}$	(12)				

ный характер, причем изменения γ сравнительно невелики. Слабое изменение коэффициента рекомбинации атомов водорода с температурой хорошо известно для ряда металлов и, в частности, для меди (10). Из рис. 3 можно видеть также, что при температурах выше 250° К γ зависит от [H]; в этих условиях преобладающую роль играет чисто поверхностный механизм. Ниже 250° К зависимость γ от [H] отсутствует и в основном протекает ударная рекомбинация.

Для сопоставления в табл. 2 приведены наши данные и данные других авторов по коэффициентам рекомбинации атомов водорода на меди.

Как видно из данных табл. 2, наши результаты хорошо согласуются с работами (10, 11, 13); отметим, что в этих работах образцы в виде проволочек подвергались длительной тренировке. Низкие значения γ , полученные в работе (12), связаны, по нашему мнению, с недостаточной очисткой поверхности металла, образцы которого были изготовлены из фольги и могли прогреваться при обезгаживании не выше 500° С, что, по-видимому, не позволяет получить достаточно чистую поверхность (14).

В заключение отметим, что в настоящей работе впервые удалось определить индивидуальные значения констант скоростей всех элементарных стадий гетерогенной рекомбинации атомов на примере системы H — Cu.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Pritchard, F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., **56**, 540 (1960). ² C. S. Alexander, J. Pritchard, J. Chem. Soc. Farad. Trans., **68**, 202 (1972). ³ М. У. Кислюк, И. И. Третьяков, О. В. Крылов, ДАН, **204**, 126 (1972). ⁴ Е. Б. Гордон, А. М. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, **7**, 577 (1966). ⁵ D. Brennan, P. C. Fletcher, Nature, **183**, 249 (1959). ⁶ С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, М., 1964, стр. 23. ⁷ О. В. Крылов, М. У. Кислюк и др., Кинетика и катализ, **13**, 598 (1972). ⁸ G. C. Bond, Catalysis by Metals, London — N. Y., 1962, p. 108. ⁹ G. Ehrlich, J. Chem. Phys., **31**, 1111 (1959). ¹⁰ B. J. Wood, H. Wise, J. Phys. Chem., **65**, 1976 (1961). ¹¹ B. J. Wood, H. Wise, J. Chem. Phys., **29**, 1416 (1958). ¹² W. A. Hardy, J. W. Linnett, Trans. Farad. Soc., **66**, 447 (1970). ¹³ G. A. Melin, R. J. Madix, Trans. Farad. Soc., **67**, 2711 (1971). ¹⁴ Г. Франсуорт, Сборн. Межфазовая граница газ — твердое тело, М., 1970, стр. 359.