

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

УЧЕТ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ НА МОНО- И БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ

© 2024 г. Е. В. Вотяков^{a,*}, Ю. К. Товбин^b

^a*CYENS Centre of Excellence, Constantinou Paleologou, 1, 1011 Nicosia, Cyprus*

^b*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,*

119991 Москва, Россия

**e-mail: karaul@gmail.com*

Поступила в редакцию 31.08.2023

После доработки 31.08.2023

Принята в печать 11.09.2023

Исследовано влияние не прямых корреляций между ближайшими взаимодействующими хемосорбированными частицами на скорости элементарных моно- и бимолекулярных стадий адсорбции и десорбции. Расчет проведен в рамках теории абсолютных скоростей реакций, в которой учитывается различие между взаимодействиями частиц в основных состояниях и активированного комплекса стадии в переходном состоянии. Локальные распределения частиц выполнены в рамках кластерного вариационного метода (КВМ), который позволяет выйти за пределы квазимического приближения (КХП), отражающего эффекты только прямых корреляций или изолированной пары (2×1) в терминологии КВМ. Тип кластерного приближения определяется размером базисного кластера в КВМ. В качестве иллюстрации приведены расчеты скоростей адсорбции и десорбции с учетом и без учета диссоциации молекул на однородной плоской грани (100) для изотермических концентрационных зависимостей скоростей и для термодесорбционных кривых. Проведено сравнение обсуждаемых скоростей, рассчитанных для ряда простейших базисных кластеров (2×2 , $k1s$, 3×3 , 3×4) и в КХП. Расчеты проведены вблизи критической температуры в соответствующем кластерном приближении без учета возникновения упорядоченных структур хемосорбированных частиц. Во всех вариантах учета не прямых корреляций увеличение размера базисного кластера увеличивает отличия между данным кластерным приближением и КХП. Эти отличия носят количественный характер, оставляя качественно неизменным тип концентрационных и термодесорбционных кривых скоростей адсорбции и десорбции.

Ключевые слова: скорости стадий, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, самосогласованность расчета равновесия и скоростей стадий.

DOI: 10.31857/S0044453724040123, **EDN:** QESONM

ВВЕДЕНИЕ

Процессы хемосорбции являются простейшими стадиями на границах твердого тела, которые определяются многими поверхностными процессами, включая катализ и коррозию [1–8]. Образование хемосорбированных

частиц связано с обобществлением электронной плотности поверхностных атомов, на которые происходит адсорбция, что затрагивает электронные плотности соседних атомов и меняет их адсорбционные свойства [9–12]. Специфика хемосорбционных систем состоит в том, что между частицами реализуется взаимное

отталкивание, что экспериментально проявляется в уменьшении теплоты адсорбции по мере увеличения степени заполнения поверхности.

Вопросы описания кинетики поверхностных процессов с учетом взаимного влияния хемосорбированных частиц стали обсуждаться с самого формирования современной физической химии [13–16]. Подробная библиография этого этапа работ представлена в обзоре [17].

Наибольшее развитие теория учета взаимного влияния частиц в реакционных системах получила в рамках так называемой модели решеточного газа (МРГ), которая позволила описать как процессы адсорбции индивидуальных компонентов, так и их смесей, а также скорости поверхностных реакций [17–23]. Данная теория разработана на основе теории абсолютных скоростей реакций Эйринга [24] в трактовке Темкина [25]. В конденсированной фазе молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. Потенциалы взаимодействия реагентов и соседних молекул влияют на потенциальную поверхность реакции, которая меняет свои характеристики по отношению к той же реакции в отсутствие соседей (как это имеет место в газовой фазе).

Скорости элементарных стадий зависят от способа пространственной организации реагентов и их соседей (образующих реакционный кластер), которые влияют на величины локальных энергий активаций, напрямую зависящих от локального распределения частиц в рассматриваемой стадии [17, 18].

В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта i ($\gamma_f^i = 1$, остальные $\gamma_f^j = 0$), где $1 \leq i \leq s-1$ (s – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной) – в этом случае индекс $i = s$ ($\gamma_f^s = 1$, остальные $\gamma_f^j = 0$) [18], θ_i – степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем $\sum_{j=1}^s \theta_j = 1$, а θ – полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы i , $1 \leq i \leq s-1$,

$$\theta = \sum_{j=1}^{s-1} \theta_j,$$

т.е. доля свободных узлов равна $\theta_s = 1 - \theta$.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное

взаимодействие. Для описания встречи двух частиц-реагентов необходимо использовать парные функции распределений частиц θ_{ij} , характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которое протекает только на относительно малых расстояниях. Этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться рассмотрением пространственного распределения только z ближайших соседей. Также будем учитывать только взаимодействия между ближайшими соседями. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ε_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. На грани (100) для одноузельных элементарных стадий в неидеальных реакционных системах формируется реакционный кластер размера $K_1 = 5$, включающий центральную частицу и ее z -соседей, а для двухузельных стадий реакционный кластер состоит из $K_2 = 8$ узлов (две центральные частицы и их соседи). При рассмотрении бимолекулярных стадий на решетке $z = 4$ число ближайших соседей будет равно $2(z-1)$, которое для краткости условно обозначим как $z2$.

Согласно теории неидеальных реакционных систем [18], выражения для скоростей элементарных одноузельных стадий имеют вид:

$$U_f^i = K_f^i V_f^i, \quad V_f^i = \left\langle \gamma_f^i \prod_{g=1}^z \sum_{j_g=1}^s \gamma_{j_g}^j \exp(\beta \delta \varepsilon_{fj_g}^{ij}) \right\rangle, \quad (1)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц j по узлам g вокруг центральной частицы сорта i на узле с номером f . Усреднение по состояниям занятости всех углов приводит к появлению полного множеств КФ типа $\theta_{j_{g1} \dots j_{gz}}^{ij_1 \dots j_z}$, которые представляют собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центрального узла f и его всех соседей $g_1 \dots g_z$, ансамбля частиц сорта $ij_1 \dots j_z$; $K_f^i = K_f^{i0} \exp(-\beta E_f^i)$ – константа скорости одноузельной стадии $i \rightarrow \text{продукт}$ на узле f , K_f^{i0} – предэкспонента константы скорости, E_f^i – энергия активации реакции, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – константа Больцмана; V_f^i – концентрационная составляющая скорости одноузельной стадии, которая учитывает изменение высоты активационного барьера от локального состава (в отсутствие взаимодействия $V_f^i = \theta_f^i$ она равна концентрации реагента i), $\delta \varepsilon_{fj_g}^{ij} = \varepsilon_{fj_g}^{ij*} - \varepsilon_{fj_g}^{ij}$, $\varepsilon_{fj_g}^{ij*}$ – параметр взаимодействия

активированного комплекса (АК), образованного из реагента i с соседней частицей j в узле g ($\varepsilon_{AA}^* = \alpha\varepsilon_{AA}$). Все соседние частицы $j_1...j_z$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta\varepsilon_{fg}^{ij}$. Здесь нижние индексы введены для нумерации соседних узлов, чтобы различать их заполнение ближайшими частицами.

Будем считать, что в ходе гетерогенного процесса площадь поверхности не меняется в ходе реакции. Тогда поверхностную концентрацию частиц можно характеризовать как «степень заполнения» поверхности θ_i , и тогда в идеальной системе $U_f^i = K_f^i \theta_f^i$ [13, 16].

Аналогично для двухузельных стадий имеем выражение:

$$U_{fg}^{ij} = K_{fg}^{ij} \exp(-\beta\varepsilon_{ij}) V_{fg}^{ij}, \quad (2)$$

$$V_{fg}^{ij} = \left\langle \gamma_f^i \gamma_g^j \prod_{h=1}^{z_2} \sum_{l=1}^s \gamma_h^l \exp(\beta\delta\varepsilon_{fh}^{il}) \right\rangle,$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц l по узлам h вокруг центральной пары частиц сорта ij на узлах с номерами fg ; z_2 — число ближайших соседей центральной пары fg , K_{fg}^{ij} — константа скорости двухузельной стадии $i + j \rightarrow \text{продукты}$ на узлах f и g , V_{fg}^{ij} — концентрационная составляющая скорости двухузельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул $V_{fg}^{ij} = \theta_f^i \theta_g^j$). Величина ε_{ij} появляется при выделении локального вклада АК — это энергия взаимодействия реагентов $i + j$ до появления АК (связь между узлами fg внутри АК является его внутренней и в явном виде не выписывается).

Вокруг центральных реагентов на узлах fg находятся соседние узлы $h_1...h_{z_2}$, содержащие ансамбль частиц $n_1...n_{z_2}$. По всем их конфигурациям проводится суммирование в выражении (2). Каждое слагаемое в (2) есть функция $\theta_{fgh_1...h_{z_2}}^{ijn_1...n_{z_2}}$, представляющая собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центральных узлов f и g всех их соседей $n_1...n_{z_2}$, ансамбля частиц сорта $ijn_1...n_{z_2}$. Все соседние частицы $n_1...n_{z_2}$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta\varepsilon_{fgh}^{ijn} = \varepsilon_{fgh}^{ijn*} - \varepsilon_{fgh}^{ijn}$, где $\varepsilon_{fgh}^{ijn*} = \varepsilon_{fh}^{in*} + \varepsilon_{gh}^{jn*}$ и $\varepsilon_{fgh}^{ijn} = \varepsilon_{fh}^{in} + \varepsilon_{gh}^{jn}$ — все парные параметры взаимодействия определены выше.

В квазихимическом приближении (КХП), сохраняющем эффекты ближнего порядка выражение для скорости бимолекулярной реакции U_{fg}^{AB} , протекающей на двух соседних узлах f и g однородной системы между компонентами $A + B$, согласно теории неидеальных реакционных систем [17, 18], запишется следующим образом:

$$U_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta\varepsilon_{fg}) \theta_{fg}^{AB} \Lambda_{fg}^{AB}, \quad (3)$$

где функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} имеет вид:

$$\Lambda_{fg}^{AB} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^B, \quad (4)$$

$$S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\varepsilon_{Aj}^* - \mu_{Aj})).$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^B одновременно индексы A и f в (4) заменяются на индексы B и g ; ε_{ij}^* — параметр взаимодействия АК-реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j .

В выражениях (3) и (4) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij}/\theta_f^i$ — условная вероятность нахождения частиц j рядом с частицами i , здесь функции θ_{fh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AB} — константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в идеальной системе. В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_i \theta_j$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнение (3) переходит в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$.

Адсорбции частицы A из газа без диссоциации отвечает наличие на решетке свободного узла B , а обратному процессу десорбции — наличие на решетке частицы A . Соответственно для диссоциативной адсорбции требуется наличие двух свободных соседних узлов рядом BB , а диссоциативной десорбции — двух частиц AA .

На рис. 1а показаны узлы реакционного кластера для одноузельной стадии и способы аппроксимаций для приближенного расчета многочастичной вероятности из пяти узлов

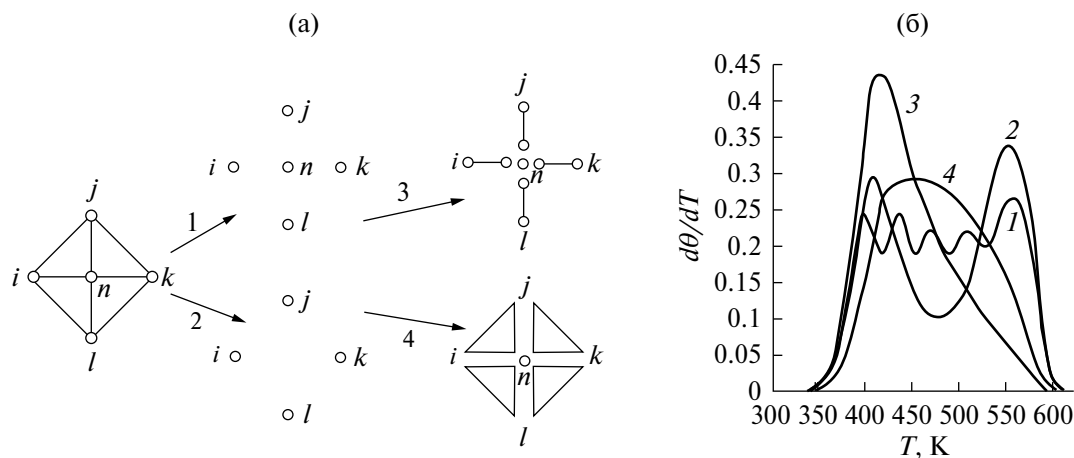


Рис. 1. Схемы аппроксимаций вероятностей многочастичных конфигураций плоских решеток с $z = 4$ (а): 1 – приближение молекулярного поля (ПМП) и хаотическое приближение (ХП); 2 – полиномиальное расщепление (ПР); 3 – квазихимическое приближение (КХП); 4 – учет не прямых корреляций в КХП. Термодесорбционные спектры для начального заполнения $\theta_0 = 0.9$ (б). Расчет при $K_A = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 126$, $\varepsilon_{AA} = -16.3$, $\varepsilon_{AA}^* = -8.4 \text{ кДж/моль}$, $b = 50 \text{ град/с}$ в ПР (1), КХП (2), ХП (3) и ПМП (4) [17, 18].

K_1 , необходимых для перебора всех возможных конфигураций соседних частиц [17, 18]. Стрелкой 1 указан способ расщепления вероятностей кластера K_1 на пять одночастичных вероятностей заполнений каждого из узлов кластера. Это так называемое одночастичное приближение с полным пренебрежением всеми корреляциями между заполнением разных узлов, центрального (n) и соседних узлов i, j, k, l (приближение среднего поля (ПСП) и хаотическое (ХП) [17, 18] между собой – эти приближения отличаются выражениями для локальных изотерм, описывающих заполнение узла системы). Стрелкой 2 указано так называемое полиномиальное расщепление (ПР). Для него характерна полная независимость в заполнениях всех соседних узлов i, j, k, l , но с центральным узлом соседние узлы сохраняют корреляцию. Стрелка 3 показывает способ аппроксимации вероятности пяти узлов кластера K_1 через вероятность заполнения центрального узла (n) и через вероятности независимых пар между центральным узлом и ближайшими соседними узлами (ni, nj, nk, nl). Это КХП с прямыми парными корреляциями. Наконец, стрелка 4 указывает на расщепление вероятности кластера K_1 на тройные конфигурации, которые помимо парных связей, как в КХП, имеют связи между соседними узлами, отражающими так называемые не прямые корреляции ij, jk, kl, li .

Чем лучше учет эффектов корреляции, тем точнее расчет пространственных молекулярных

распределений и, соответственно, расчет термодинамических и кинетических характеристик. На поле 1б показаны кривые термодесорбционных спектров (их определения см. ниже) хемосорбированных частиц, рассчитанные в указанных четырех простейших приближениях – ПСП, ХП, ПР и КХП [19]. Наглядно видно, как меняются кривые в зависимости от точности учета эффектов корреляции. В отсутствие учета эффектов корреляции кривые для ПСП (кривая 3) и ХП (кривая 4) имеют общий максимум без расщепления на отдельные пики, хотя сами кривые отличаются между собой значительно. Пренебрежение корреляциям между ближайшими соседями в ПР, но без введения учета парных корреляций приводит к расщеплению кривой 1 на $(z+1)$ мелких пиков по общему числу узлов в корреляторе (или по числу соседей и для изолированных частиц при малых плотностях). При учете прямых парных корреляций в КХП (также при отсутствии корреляций между соседями в первой координационной сфере) на термодесорбционной кривой 2 реализуются два пика значительно большей интенсивности, чем в ПР. Учет не прямых корреляций между соседями вокруг реагирующей частицы влияет на характер распределения частиц и на скорости элементарных стадий адсорбции и десорбции. Это приводит к изменению формы термодесорбционной кривой. Такой расчет был представлен в приближении, указанном стрелкой 4 на поле 1а [17, 18]. Вклад

от не прямых корреляций увеличивает высоту высокотемпературного пика и смещает положение низкотемпературного пика к более низким температурам. Расчет показал, что учет эффектов не прямых корреляций меняет количественные результаты КХП, однако анализ влияния точности описания не прямых корреляций ранее проведен не был. Это стало возможным только при использовании кластерного вариационного метода (КВМ) [26–28], который позволяет рассматривать широкий набор различных кластерных приближений. Рисунок 1 показывает, что основное влияние латеральные взаимодействия оказывают в области промежуточных плотностей между свободной поверхностью и полностью заполненной поверхностью – все кривые ТДС имеют одинаковую ширину (это также относится к данным по не прямым корреляциям [17, 18]), и они отличаются при средних заполнениях. В этих условиях варьирование роли не прямых корреляций будет оказывать влияние на ход кривых скоростей стадий в области промежуточных заполнений, так как их роль сводится к дополнительному учету взаимного влияния соседей между собой.

В недавней работе авторов разработан общий подход построения КВМ моделей и на численных примерах показано, как получить точное решение с увеличением базисного кластера КВМ [29]. Это подход был адаптирован для расчета скоростей одно- и двухузельных стадий в работе [30]. Ниже приводятся результаты данного анализа для концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции, протекающих без диссоциации и с диссоциацией молекул газовой фазы на квадратной решетке (грань (100)). Дополнительно рассмотрены примеры расчетов термодесорбционных кривых с учетом не прямых корреляций при варьировании энергии взаимодействий между хемосорбированными частицами и размеров базисных кластеров.

Концентрационные зависимости скоростей

Общие закономерности скоростей элементарных стадий адсорбции и десорбции латерально взаимодействующих молекул для разных энергий взаимодействий между соседними хемосорбированными частицами ϵ_{AA} и между активированным комплексом стадии с соседними частицами ϵ_{AA}^* представлены в работах [17–23]. Напомним, что хемосорбционным системам

отвечают величины параметров взаимодействия ближайших соседей, описывающие их взаимное отталкивание, $\epsilon_{AA} < 0$; при этом диапазон величин ϵ_{AA}^* в виде $\epsilon_{AA}^* = \alpha \epsilon_{AA}$ отвечает $0 < \alpha < 1$.

В данной работе основное внимание сосредоточено на сопоставлении изотермических концентрационных кривых скоростей указанных стадий в КХП и в приближениях КВМ с размерами базисного кластера, равными 2×2 , $k1s$, 3×3 , 3×4 . Приближение $k1s$ представляет собой объединение двух базисных кластеров K_1 и 2×2 , где кластер K_1 из пяти узлов изображен на рис. 1а (также см. [31]).

Не прямые корреляции, вклады от которых выходят за учет прямых корреляций в КХП, приводят к соответствующим отклонениям величин скоростей адсорбции и десорбции, что демонстрирует рис. 2 для $\alpha = 0.5$. Концентрация частиц θ меняется от нуля до единицы в нормированных единицах числовой плотности на полное число поверхностных центров адсорбции. Расчет проведен для базисных кластеров 2×1 (кривая 1), 2×2 (2), $k1s = K1 + 2 \times 2$ (3), 3×3 (4) и 3×4 (5) при температуре $t = T/T_{cr} = 1.1$, где T_{cr} отвечает критической температуре упорядочения типа (2×2) на решетке $z = 4$, рассчитанного в соответствующем приближении учета взаимодействия для каждого из кластеров. Напомним величины $T_{cr} = 0.3466$ в единицах $\beta \epsilon_c$ на связь для КХП и соответствующие значения для других кластеров, равные 0.4122 (для кластера 2×2), 0.4191 ($k1s$), 0.4261 (3×3) и 0.4292 (3×4) [29]. Все кривые на рис. 2 относятся к температурам выше критической.

Кривые скоростей адсорбции и десорбции на рис. 2 нормированы на свои константы скоростей, что позволяет сконцентрироваться на анализе концентрационных зависимостей скоростей. При малых плотностях концентрационные составляющие скорости адсорбции имеют значения около единицы, α , скорости десорбции пропорциональны θ в отсутствие диссоциации, и θ^2 – при наличии диссоциации молекул газа. По мере увеличения степени заполнения поверхности скорости адсорбции убывают, а скорости десорбции увеличиваются. Влияние латерального взаимодействия проявляется в том, что во всех ситуациях увеличивается диапазон изменения скорости по сравнению с отсутствием взаимодействия. При наличии диссоциации молекул этот диапазон примерно в два раза больше,

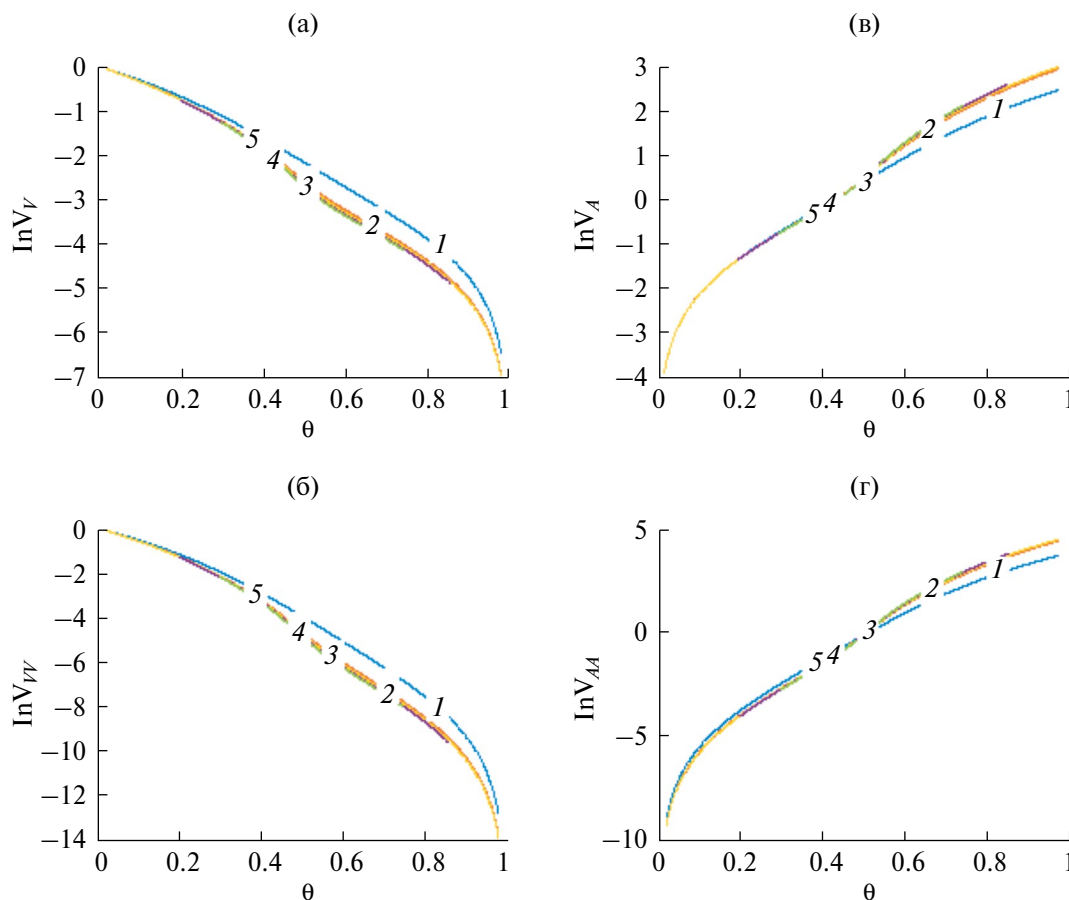


Рис. 2. Логарифмические значения концентрационных составляющих скоростей адсорбции (а, б) и десорбции (в, г) для процессов без диссоциации (а, в) и с диссоциацией (б, г) молекул газовой фазы. Номера кривых отвечают размеру базисного кластера 2×1 (кривая 1), 2×2 (2), $1 \times 1s$ (3), 3×3 (4) и 3×4 (5) при приведенной температуре $t = 1.1$.

чем для ее отсутствия. Количественные изменения связаны с увеличением числа ближайших соседей ($2(z-1)$ вместо z) и с наличием парных функций θ_{ii} и экспоненциального множителя в формуле (3).

Расчеты на рис. 2 показывают, что концентрационные зависимости скоростей адсорбции и десорбции монотонно меняются с ростом размера кластера, при котором увеличивается точность учета эффектов не прямых корреляций. Однако наибольшее относительное отклонение реализуется при переходе от кластера 2×1 (КХП) к кластеру 2×2 . Дальнейшее увеличение размера кластера от 2×2 до 3×4 дает небольшое монотонно увеличивающееся отклонение от кривой КХП, и это увеличение качественно сохраняет ход кривых для кластера 2×2 . Такое поведение имеет место для всех приведенных элементарных скоростей адсорбции и десорбции, протекающих как без диссоциации, так и с диссоциацией молекул газовой фазы.

Этот же характер кривых сохраняется при переходе к другим энергетическим параметрам системы. На рис. 3 показаны аналогичные кривые при варьировании параметра α , равного значениям $\alpha = 0$ (кривые 1, 4, 7), 0.5 (2, 5, 8) и 1.0 (3, 6, 9) для кластеров размера 2×1 (кривые 1–3), 2×2 (4–6) и $1 \times 1s$ (7–9). Ход кривых распадается на три группы по фиксированным величинам α с номерами 1–4–7, 2–5–8, 3–6–9.

Как и выше, ход кривых для скоростей адсорбции начинается от величин порядка единицы, а для скоростей десорбции — от величин θ и θ^2 в зависимости от отсутствия или наличия диссоциации молекул газа. При $\alpha = 0$ процесс адсорбции для $m = 1$ не зависит от присутствия соседних частиц (это дает вырождение кривых 1–4–7 в одну кривую), тогда как процесс десорбции зависит от них в максимальной степени. Наоборот, при $\alpha = 1$, $m = 1$ скорость адсорбции в максимальной степени зависит от конфигураций соседей, а скорость десорбции зависит

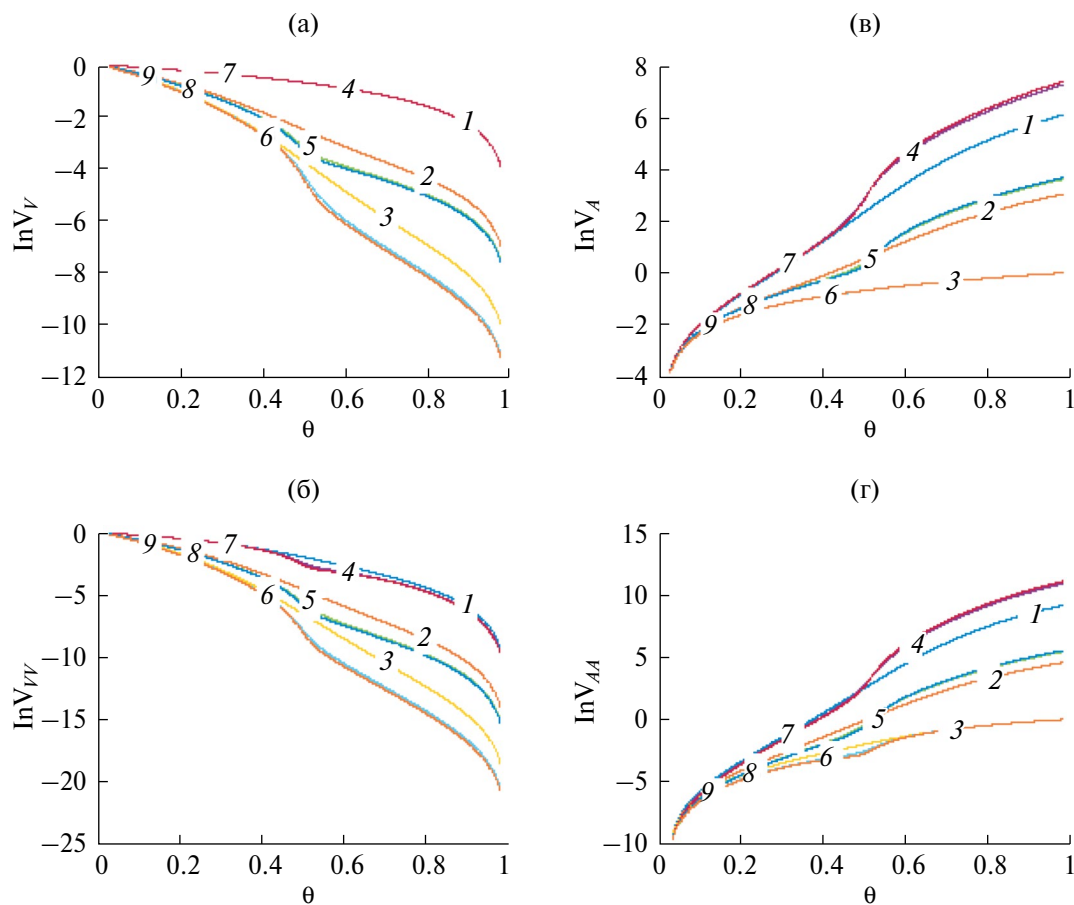


Рис. 3. Логарифмические значения концентрационных составляющих скоростей адсорбции (а, б) и десорбции (в, г) для процессов без диссоциации (а, в) и с диссоциацией (б, г) молекул газовой фазы при приведенной температуре $t = 0.9$. Номера кривых указаны в тексте.

в минимальной степени (это дает вырождение кривых 3–6–9 в одну кривую). Для диссоциативного процесса $m = 2$ кривые адсорбции 1–4–7 при $\alpha = 0$ различаются за счет отличия парного коррелятора θ_{VV} от $(1-\theta)^2$, аналогично — для кривых десорбции 3–6–9 за счет отличия θ_{AA} от θ^2 в системе взаимодействующих частиц.

Расчет проведен при температуре несколько ниже критической температуры $t = 0.9$, однако в ходе расчета отсутствует учет фазового перехода упорядочения для взаимодействующих хемосорбированных частиц (этот факт незначительно влияет на ход изотермических концентрационных кривых).

Размерные зависимости кластеров аналогичны кривым на рис. 2. Учет не прямых корреляций качественно сохраняет вид кривых для КХП, но в области средних заполнений при всех энергетических параметрах взаимодействия АК с соседями проявляются отличия за счет не прямых

корреляций. Для стадии десорбции они усиливают влияние взаимодействующих частиц при степенях заполнений больше половинных и несколько уменьшают их при меньших заполнениях. Однако для стадии адсорбции они в большей степени способствуют уменьшению скорости процесса в более широкой области заполнений начиная от θ порядка 0.3–0.4.

Общие закономерности по влиянию роли не прямых корреляций, отмеченные на рис. 2, практически полностью сохраняются.

Термодесорбционные спектры

Термодесорбционные спектры представляют собой кинетически измеренные зависимости потоков десорбирующихся частиц в условии температурного нагрева системы, как правило, с постоянной скоростью нагрева b (размерность град/с) [17, 19, 32]. Температура системы меняется как $T = T_0 + bt$, где T_0 — начальная температура,

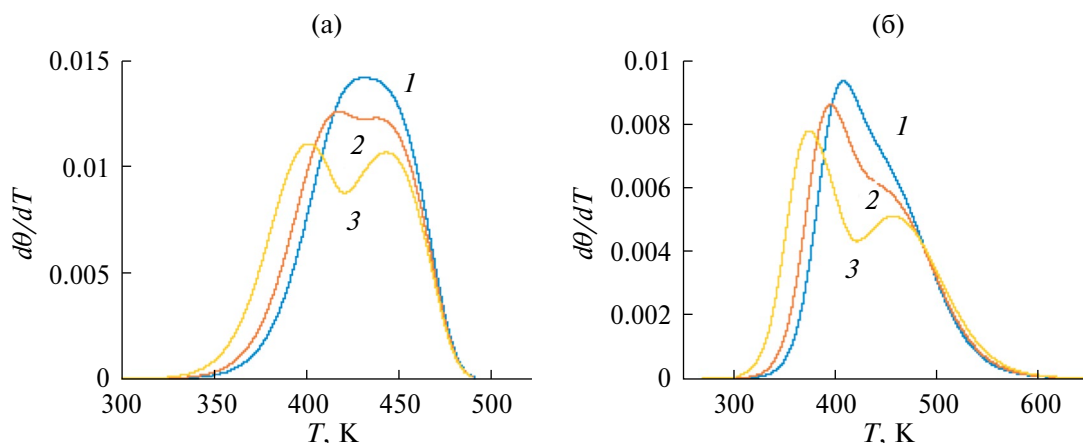


Рис. 4. Влияние энергии взаимодействия между частицами на характер расщепления ТДС при начальном заполнении $\theta_0 = 0.98$ для процесса без диссоциации (а) и с диссоциацией (б). Энергии взаимодействия частиц равны -0.8 (кривая 1), -1.0 (2) и -1.353 (3) ккал/моль.

отвечающая начальной степени заполнения θ_0 , t — время. Измеряемая характеристика описывается уравнением $d\theta/dt = -U_{\text{des}}(m)$, где в зависимости от m скорость десорбции $U_{\text{des}}(m)$ описывается уравнением (1) или (2). По мере увеличения температуры плотность системы меняется от начального заполнения до нуля (окончание процесса). Примеры таких зависимостей для $m = 1$ показаны на поле рис. 1б для приближений без учета вкладов не прямых корреляций.

В работе дан анализ поведения ТДС с учетом не прямых корреляций при варьировании основных характеристик десорбционных систем: параметра отталкивания между частицами (рис. 4), начального заполнения поверхности (рис. 5) и размера базисного кластера (рис. 6), влияющих на вид кривых. Ниже все расчеты выполнены для молекулярных параметров $\alpha = 0.5$, $K_A = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 24$ ккал/моль. Скорость нагрева b принималась равной 50 град/с.

Увеличение (по модулю) энергии взаимодействия между частицами увеличивает ширину спектра. На рис. 4 для кластера 2×2 видно, что расщепление кривой ТДС начинается при ϵ_{AA} порядка 1.0 ккал/моль (в диапазоне изменения τ порядка 0.8–1.0). На поле 4а кривые аналогичны кривым на рис. 1б, то есть учет не прямых корреляций сохраняет число пиков. Для десорбции диссоциирующих молекул максимум находится примерно в той же области температур (400–450), что и для недиссоциирующих молекул. В обоих случаях увеличение отталкивания смещает первый максимум в области пониженных температур, однако интенсивности

низкотемпературного пика выше для диссоциирующих молекул. Это связано с большим числом соседей вокруг центральной пары частиц в кластере K_2 .

Влияние не прямых корреляций для кластера 2×2 при варьировании начальных заполнений поверхности $\theta_0 = 0.3, 0.7, 0.98$ показано на рис. 5. Общая тенденция кривых ТДС, уменьшение площади под кривой с уменьшением θ_0 реализуется для случая десорбции без диссоциации (рис. 5а) и с диссоциацией (рис. 5б). При начальных заполнениях порядка 0.7 исчезает расщепление ТДС для процесса десорбции без диссоциации, тогда как для процесса десорбции с диссоциацией расщепление спектра исчезает при меньших начальных заполнениях около 0.6.

На рис. 6 показаны кривые ТДС для трех простейших кластеров 2×1 , 2×2 и 1×1 . Влияние размера базисного кластера влияет на ход кривых ТДС как без диссоциации, так и при диссоциации молекул газовой фазы в области средних заполнений, при которых реализуются расщепления кривых ТДС. Расчет проведен при начальном заполнении $\theta_0 = 0.98$ и энергии взаимодействия частиц, равной -1.35 ккал/моль. Остальные параметры — как на рис. 4.

Варьирование размера базисного кластера меняет ход кривой в окрестности расщепления ТДС из-за учета не прямых корреляций — они усиливают эффект расщепления спектров. В данном случае оба малых кластера дают очень близкие результаты точно так же, как они были близки для изотермических расчетов. Однако видно заметное отличие КХП от кластера 2×2 .

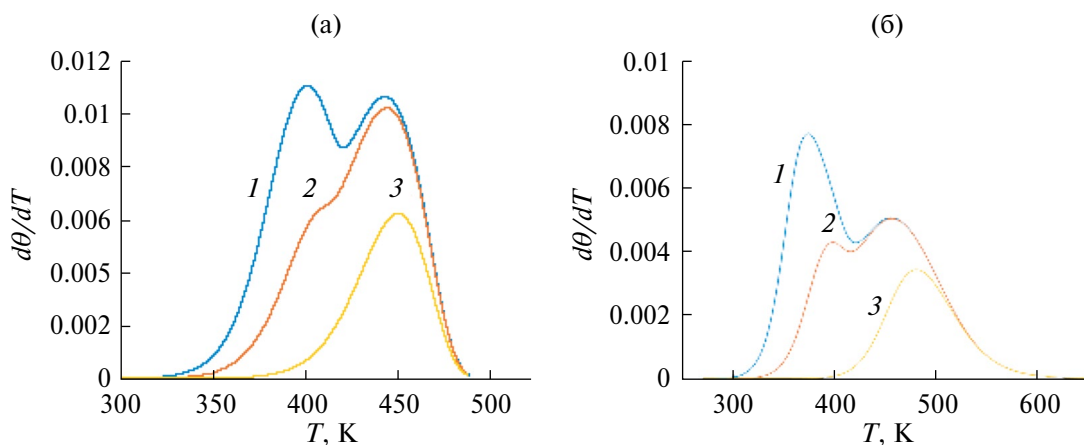


Рис. 5. Влияние начального заполнения поверхности на характер расщепления ТДС при начальном заполнении $\theta_0 = 0.98, 0.7, 0.3$ для процесса без диссоциации (а) и с диссоциацией (б). Энергии взаимодействия частиц равны 1.35 ккал/моль. Остальные параметры – как на рис. 4.

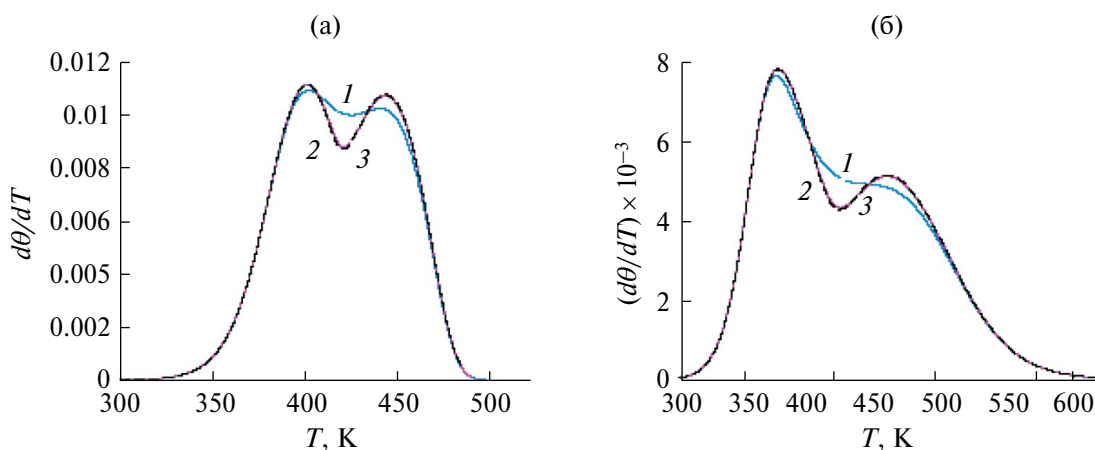


Рис. 6. Влияние размера базисного кластера на характер расщепления ТДС при начальном заполнении $\theta_0 = 0.98$ для процесса без диссоциации (а) и с диссоциацией (б).

Здесь следует отметить, что с увеличением отталкивания это различие должно увеличиваться, но тогда необходим будет явный учет эффекта упорядочения частиц.

Таким образом, построенные выражения для скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий в неидеальной реакционной системе в КВМ в рамках теории абсолютных скоростей реакций [30] использованы для расчета концентрационных зависимостей адсорбции и десорбции и термодесорбционных спектров на плоской грани (100) в приближениях базисных кластеров (2×2 , $k1s$, 3×3 , 3×4). Теория отражает различие между взаимодействиями частиц, находящихся в основном и активированном состояниях, которое меняет локальные энергии активации для каждой из конфигураций соседних частиц.

Расчеты учитывают влияние не прямых корреляций, которые уточняют ранее известные

приближения многочастичных корреляторов через унарные и парные корреляторы. Сопоставление разных приближений учета латеральных взаимодействий между хемосорбированными частицами показывает, что учет не прямых корреляций демонстрирует количественное отличие от КХП (или кластера 2×1 в КВМ) и сильное отличие от других одночастичных приближений. Увеличение размера базисного кластера монотонно увеличивает отклонения от кривых КХП, но эти отличия невелики. Тем не менее эти отличия указывают на необходимость учета не прямых корреляций при количественном описании экспериментальных данных.

В проведенных расчетах влияние не прямых корреляций не меняет характера расщепления термодесорбционных спектров по сравнению с результатами использования КХП. Не исключено, что это есть следствие использования

теории с учетом не прямых корреляций для рассматриваемой простейшей геометрии поверхностной структуры. Это оставляет открытым вопрос о роли не прямых корреляций для более сложных решеток.

Работа одного из соавторов (Товбина Ю.К.) проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогинский С.З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
2. *Треппелл Б.* Хемосорбция / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 326 с.
3. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл-газ / Пер. с англ. Под ред. В.М. Грязнова. М.: Мир, 1981. 539 с.
4. *Golze M., Grunze M., Unertl W.* // *Progr. Surface Sci.* 1986. V. 22. P. 101.
5. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции: Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 323 с.
6. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1972. 554 с.
7. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов / Пер. с фр. Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1976. 399 с.
8. *Somorjai G.A.* Chemistry in two dimensions surfaces. Ithaca etc.: Cornell Univ. press, 1981. 575 p.
9. *Большое Л.Л., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г.* // *Успехи физ. наук.* 1977. Т. 122. С. 125.
10. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. Пер. с англ. (Под ред. А.М. Бродского). М.: Мир, 1983. 333 с.
11. *Дункен Х., Лыгин В.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Пер. с нем. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1980. 288 с.
12. *Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д.* Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. М.: ВИНТИ, 1984 (Итоги науки и техники. Структурное строение молекул и химическая связь: Т. 9).
13. *Wang J.-S.* // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1937. Vol. 161. P. 127.
14. *Кобозев И.Я., Гельдфельд Ю.М.* // *Журн. физ. химии.* 1937. Т. 10. С. 261.
15. *Темкин М.И.* // Там же. 1941. Т. 15. С.
16. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
17. *Tovbin Yu.K.* // *Progress in Surface Sci.* 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
18. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. [*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas – solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.]
19. *Товбин Ю.К.* // *Кинетика и катализ.* 1979. Т. 20. № 5. С. 1226.
20. *Еленин Г.Г., Синило А.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 1986. Т. 27. С. 960.
21. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1997. Т. 38. № 3. С. 451.
22. *Tovbin Yu.K.* // *Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces* / Ed. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240.
23. *Tovbin Yu.K.* // *Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces* / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, J. Olusegun. Ilegbusi, Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 349.
24. *Глассстон С, Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с. [*S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.*]
25. *Темкин М. И.* // *Журн. физ. химии.* 1938. Т. 11. С. 169.
26. *Kikuchi R.* // *Phys. Rev.* 1951. V. 81. P. 988.
27. *Kikuchi R.* // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 1230.
28. *Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods* / Ed. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez. New York & London: Plenum Press, 1996. 420 p.
29. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
30. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 97. № 11. С. 1594.
31. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 97. № 7. С. 1056. [Rus.: *J. of Phys. Chem. A.* 2023. V. 97. № 7. P. 1567.]
32. *Якерсон В.И., Розанов В.В.* Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1974.