

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

ВЛИЯНИЕ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МЕЖДУ
ПРИТЯГИВАЮЩИМИСЯ ЧАСТИЦАМИ НА СКОРОСТИ АДсорБЦИИ
И ДЕСОРБЦИИ ПРИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорБЦИИ

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

^a*CYENS Centre of Excellence, Dimarchou Lellou Demetriadi, 1016 Nicosia, Cyprus*

^b*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия*

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 12.09.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Исследовано влияние не прямых корреляций между ближайшими притягивающимися между собой адсорбированными частицами на скорости элементарных 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 приближений (КХП), отражающего эффекты только прямых корреляций или изолированной пары (2x1) в терминологии КВМ. На однородной плоской грани (100) проведены расчеты изотермических концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции адсорбированных частиц, а также термодесорбционные спектры. Проведено сравнение обсуждаемых скоростей, рассчитанных для ряда простейших базисных кластеров (2x2, k1s, 3x3, 3x4) и в КХП. При температурах ниже температуры конденсации адсорбата учитываются эффекты его расслаивания на две сосуществующие фазы. Учет не прямых корреляций при увеличении размера базисного кластера приводит к отличию между текущим кластерным приближением и КХП. Эти отличия носят количественный характер, оставляя качественно неизменным тип концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции и термодесорбционных спектров.

Ключевые слова: скорости стадий, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, физическая адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453724070149, EDN: PUSLHT

Физическая адсорбция является следствием дисперсионного притяжения атомов и молекул на границах твердого тела, которые протекают во всех поверхностных процессах [1–8]. Вопросы описания кинетики поверхностных процессов с учетом взаимного влияния адсорбированных частиц стали обсуждаться с самого формирования современной физической химии [9–11]. Подробная библиография этого этапа работ представлена в обзоре [12].

Наибольшее развитие теория учета взаимного влияния частиц в реакционных системах получило 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 [12–18]. Данная теория разработана на основе теории абсолютных скоростей реакций Эйринга [19] в трактовке Темкина [20]. В конденсированной

фазе молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. МРГ позволяет учесть взаимное влияние между взаимодействующими частицами во всем диапазоне плотностей адсорбированных частиц. Анализ процессов физической адсорбции с учетом прямых корреляций между взаимодействующими частицами в квазимическом приближении (КХП) был проведен в работах [21, 22]. Было получено, что притяжение молекул меняет ход концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции по сравнению с их поведением для идеальных адсорбционных систем, а также рассчитаны термодесорбционные спектры (ТДС) при нагреве образцов с постоянной скоростью: $\theta(t)$, где t – время, θ – степень заполнения поверхности [14, 23].

Физическая адсорбция как правило протекает без диссоциации молекул газовой фазы. Будем

считать, что их адсорбция протекает на одном узле поверхности, и ограничимся адсорбцией одного компонента.

Напомним, что в МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы, и любая ячейка может быть занята частицей сорта А, ($\gamma_f^A = 1$, остальные $\gamma_f^i = 0$) $i = A$, или быть свободной (вакантной) в этом случае индекс $i = V$ ($\gamma_f^V = 1$, остальные $\gamma_f^i = 0$) [13], т.е. число компонентов решеточной системы равно $s = 2$; θ_i — степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем

$$\sum_{j=1}^s \theta_j = 1, \text{ т.е. доля свободных узлов равна } \theta_s = 1 - \theta.$$

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. 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.

Согласно теории неидеальных реакционных систем [13] выражения для скоростей элементарных одноузельных стадий имеют вид

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

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 узлов приводит к появлению полного множества корреляционных функций типа $\theta_{f g_1 \dots g_z}^{i j_1 \dots j_z}$, которые представляет собой вероятность образования в реакционном кластере K_1 , состоящем из центрального узла f и его всех соседей $g_1 \dots g_z$, ансамбля частиц сорта $i j_1 \dots j_z$; $K_f^i = K_f^{i0} \exp(-\beta E_f^i)$ — константа скорости одноузельной стадии $i \rightarrow$ 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), $\delta \varepsilon_{fg}^{ij} = \varepsilon_{fg}^{ij*} - \varepsilon_{fg}^{ij}$, ε_{fg}^{ij*} — параметр взаимодействия активированного комплекса (АК), образованного из реагента i

с соседней частицей j в узле g (обозначать величины ε_{AA}^* в виде $\varepsilon_{AA}^* = \alpha \varepsilon_{AA}$). Все соседние частицы $j_1 \dots j_z$, 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.

В КХП, сохраняющем эффекты корреляции ближнего порядка, выражение для скорости мономолекулярной реакции $U_f^i(1)$, протекающей на одном узле f , согласно теории неидеальных реакционных систем [12, 13], записывается как

$$U_f^i = K_f^i \theta_f^i \Lambda_f^i, \quad (2)$$

где функция неидеальности Λ_f^i имеет вид

$$\Lambda_f^i = \prod_{h \in z(f)} S_{fh}^i, S_{fh}^i = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{ij} \exp(\beta(\varepsilon_{ij}^* - \varepsilon_{ij})). \quad (3)$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f , ε_{ij}^* — параметр взаимодействия АК реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j .

В выражениях (2) и (3) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$ — условная вероятность нахождения частицы 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 в двух тексте нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении K_i — константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в идеальной системе. В отсутствие взаимодействия молекул ($\varepsilon_{AA} = 0$) функция $\Lambda_f^i = 1$, и уравнение (2) переходит в хорошо известное уравнение идеальных реакционных систем $U_i = K_i \theta_i$, где концентрации даны в мольных долях θ_i .

В рассматриваемом простейшем случае неидеальной реакционной системы выражения для парных функций θ_{ij} связаны с плотностью адсорбированных частиц аналитической формулой $\theta_{AA} = 2\theta^2 / (b + \delta)$, где $b = 1 + x(1 - 2\theta)$ и $\delta = [b^2 + 4\theta^2 x]^{1/2}$, $x = \exp(-\beta \varepsilon_{AA}) - 1$. Остальные парные функции для пар $ij = AV, VA, VV$ находятся из условия нормировки $\theta_{iA} + \theta_{iV} = \theta_A$ и $\theta_A + \theta_V = 1$ [13].

Цель данной работы является анализ влияния эффектов непрямых корреляций, описываемых корреляционными функциями $\theta_{f g_1 \dots g_z}^{i j_1 \dots j_z}$, между взаимодействующими молекулами по сравнению с учетом только прямых корреляций (когда эти функции аппроксимируются через парные функции θ_{fh}^{ij}). В недавней работе авторов разработан общий подход построения КВМ моделей и на численных примерах показано как получить точное

решение с увеличением базисного кластера КВМ [24]. Это подход был адаптирован для расчета скоростей одно- и двухузельных стадий в работе [25], а работе проведено [26] исследование скоростей стадий адсорбции и десорбции хемосорбированных частиц (для которых характерно отталкивание ближайших соседей $\epsilon_{AA} < 0$) как случае диссоциации, так и без диссоциации молекул газовой фазы.

В данной работе приводятся результаты анализа влияния не прямых корреляций на концентрационные зависимости скоростей адсорбции и десорбции в изотермических условиях, протекающих без диссоциации молекул газовой фазы на квадратной решетке $z = 4$ (грань (100)). Дополнительно рассмотрены примеры расчетов ТДС с учетом не прямых корреляций при варьировании энергии взаимодействий между адсорбированными частицами и размеров базисных кластеров.

Отметим, что одной из наиболее часто применяемых методик изучения поверхностных процессов является метод термодесорбции. Получаемые спектры зависимости количества десорбирующихся молекул от температуры — дают ценную информацию о механизме десорбции и молекулярных характеристиках адсорбционной системы. С явлением конденсации связывают наличие нулевого порядка процесса десорбции и единой верхней кромке кривых ТДС для разных начальных заполнений поверхности θ_0 , которая экспериментально наблюдалась в системах Hg/W(100) [27], Cu/Ru(0001) [28], и т.д.

В данной работе исследуется влияние не прямых корреляций между взаимодействующими атомами при их двумерной конденсации на вид ТДС при монослойном заполнении поверхности. Предварительно напомним фазовые состояния адсорбированных частиц в зависимости от точности учета не прямых корреляций.

РАССЛАИВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ ФАЗ АДСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В КВМ

Характерной особенностью поведения притягивающихся адсорбированных частиц на поверхности грани кристалла является их возможность формирования при понижении температуры расслаивающихся фаз с низкой и высокой плотностью частиц. Эта особенность играет важную роль при кинетических стадиях адсорбции и десорбции, так как исходно однородная система превращается в макроскопически неоднородную систему с двумя фазами. Кинетический процесс в каждой их фаз идет по-своему в зависимости от локальной плотности фазы. В равновесном состоянии доли сосуществующих фаз определяются из фазовой диаграммы с помощью правила рычага [13, 29]. Явление конденсации меняет характер распределения адсорбированных частиц на поверхности по

сравнению со случаем их гомогенного распределения. Это, свою очередь, меняет все концентрационные характеристики адсорбционных процессов [21, 22].

Равновесная плотность адсорбированных частиц θ связана с давлением газа в паре P изотермой, которая в общем случае имеет вид

$$aP = \theta F_{KVM}(\theta_{g_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z}) / (1 - \theta). \quad (4)$$

Данная формула содержит весь спектр вероятностей многочастичных конфигураций (корреляторов), которые реализуются на кластере K_1 , вид функции $F_{KVM}(\theta_{g_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z})$ зависит от варианта аппроксимации в КВМ многочастичной функции $\theta_{f g_1 \dots g_z}^{j_1 \dots j_z}$ для всех соседних узлов $g_1 - g_4$, из которой выделена вероятность θ_f^A центрального узла f , через вероятности конфигураций кластеров меньших по размеру чем размер базисного коррелятора. Конкретная форма записи правой части зависит от размера базисного кластера и от способа его разложения на вероятности всего ряда меньших корреляторов, поэтому они не выписывают в компактном виде.

Изотерма адсорбции в КХП записывает как [13]

$$aP = \theta(1 + xt_{AA})^z / (1 - \theta), \quad (5)$$

где P — давление пара в газовой фазе, a — коэффициент адсорбции, функции $t_{AA} = t_{fh}^{ij}$ определены выше в формуле (3).

Расчету изотермических скоростей и ТДС предшествует расчет фазовой диаграммы — определение кривых существования (однофазные области) и сосуществования (двухфазные области). При температурах ниже критической уравнение состояния адсорбированных частиц имеет характерную кривую, аналогичную ван-дер-ваальсовой петле для объемной конденсации пара. Приведем кривые расслаивания пар — жидкость для адсорбированных частиц на грани (100) в рассматриваемых приближениях КВМ [24] на рис. 1. Это базисные кластеры с размерами равными 2×1 (КХП), 2×2 , $k1s$, 3×3 , 3×4 . Приближение « $k1s$ » представляет собой объединение двух базисных кластеров K_1 и 2×2 [30].

В области расслаивания любых термодинамические характеристики ξ записываются в виде

$$\begin{aligned} \xi(\theta) &= \sigma(\theta)\xi(\theta_+) + (1 - \sigma(\theta))\xi(\theta_-), \\ \sigma(\theta) &= (\theta - \theta_-)/(\theta_+ - \theta_-), \end{aligned} \quad (6)$$

где θ_+ и θ_- — плотности сосуществующих фаз с высокой и низкой плотностью, соответственно; $\sigma(\theta)$ — доля плотной фазы — формула (6) это так называемое правило рычага для промежуточных

плотностей $\theta_- \leq \theta \leq \theta_+$. Здесь характеристика $\xi(\theta)$ выражается формулой для однофазной системы. Эти соотношения относятся ко всем кинетическим характеристикам данной работы — скорости стадий адсорбции и десорбции. В качестве $\xi(\theta)$ фигурируют скорости (1). В данном выражении общие потоки складываются из потоков двух макро-подсистем, а вклады границы раздела двумерных фаз пренебрегаются.

На рис. 1 даны фазовые диаграммы однокомпонентной системы рассчитанные для различных базисных кластеров и точное решение.

Пунктирная кривая 8 на рис. 1 показывает траекторию изменения плотности θ в ходе термодесорбционного нагрева поверхности образца от начального состояния θ_0 при высоких плотностях до полного освобождения поверхности ($\theta = 0$). Она начинается в двухфазной области. Притяжение соседей удерживает десорбцию частиц, поэтому кривая резко возрастает при практическом постоянстве плотности, а затем процесс десорбции реализуется в относительно узкой температурной области.

Изотермическим концентрационным зависимостям скоростей адсорбции и десорбции на данной фазовой диаграмме отвечают постоянные линии параллельные оси абсцисс, которые могут располагаться выше или ниже соответствующих критических температур (максимумов на кривых 1–7). Расчеты в данной работе проведены при температуре $\tau = T/T_{cr} = 1.1$ и 0.9 , где T_{cr} отвечает критической температуре конденсации на решетке $z = 4$, рассчитанного в соответствующем приближении учета взаимодействия для каждого из кластеров [24].

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ

Общие закономерности скоростей элементарных стадий адсорбции и десорбции латерально взаимодействующих молекул для разных энергий взаимодействий между соседними физически сорбированными частицами ϵ_{AA} и между АК стадии с соседними частицами ϵ_{AA}^* представлены в работах [12–18]. Физической адсорбции отвечает взаимное притяжение соседних молекул $\epsilon_{AA} > 0$. Величинам ϵ_{AA}^* в виде $\epsilon_{AA}^* = \alpha \epsilon_{AA}$ диапазон величин α ($0 < \alpha < 1$) отвечает представлениям, что АК находится дальше от плоскости поверхности и взаимодействия АК с соседями частично ослаблено, тогда как условие $\alpha > 1$ будет соответствовать тому, что удаление АК от поверхности приводит к усилению его взаимодействия с другими соседями, находящимися в своем основном состоянии. Эти вопросы выходят за рамки статистического описания процесса с фиксированными параметрами межчастичного взаимодействия.

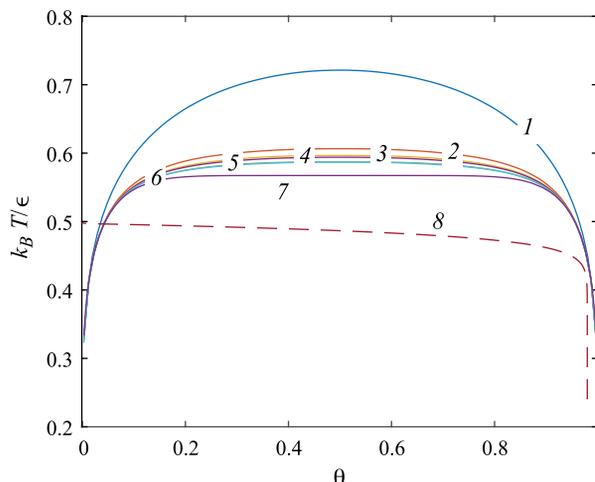


Рис. 1. Фазовая диаграмма расслаивания в безразмерных единицах $(\beta\epsilon)^1 - \theta$ в МРГ на грани (100) для разных приближений 2×1 (1), 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5), 2×4 (6), точное решение (7) [24]; а также ход изменения плотности в ходе расчета ТДС при $\theta_0 = 0.98$ (8).

В данном разделе работе основное внимание сосредоточено на сопоставлении изотермических концентрационных кривых скоростей стадий десорбции и адсорбции в КХП и в приближениях КВМ с размерами базисного кластера равными 2×2 , $k1s$, 3×3 , 3×4 .

Непрямые корреляции, вклады от которых входят за счет прямых корреляций в КХП, приводят к соответствующим отклонениям величин скоростей адсорбции и десорбции, что демонстрирует рис. 2 при варьировании параметра α для КХП и базисного квадратного кластера 2×2 . 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, а скорости десорбции пропорциональны θ в отсутствие диссоциации молекул газа.

Ход кривых скоростей адсорбции и десорбции сильно зависит от величины α . При малых значениях α скорость адсорбции убывает с ростом степени заполнения поверхности, в окрестности $\alpha \sim 0.5$ скорость адсорбции имеет слабый максимум оставаясь практически постоянной вплоть до θ порядка 0.8 с последующим убыванием. При $\alpha = 1.5$ скорость адсорбции существенно возрастает и лишь к окрестности более 0.9 резко убывает до нуля. Скорость десорбции увеличивается для всех значений α , но область увеличения скорости десорбции зависит от α . Для $\alpha = 1.5$ скорость

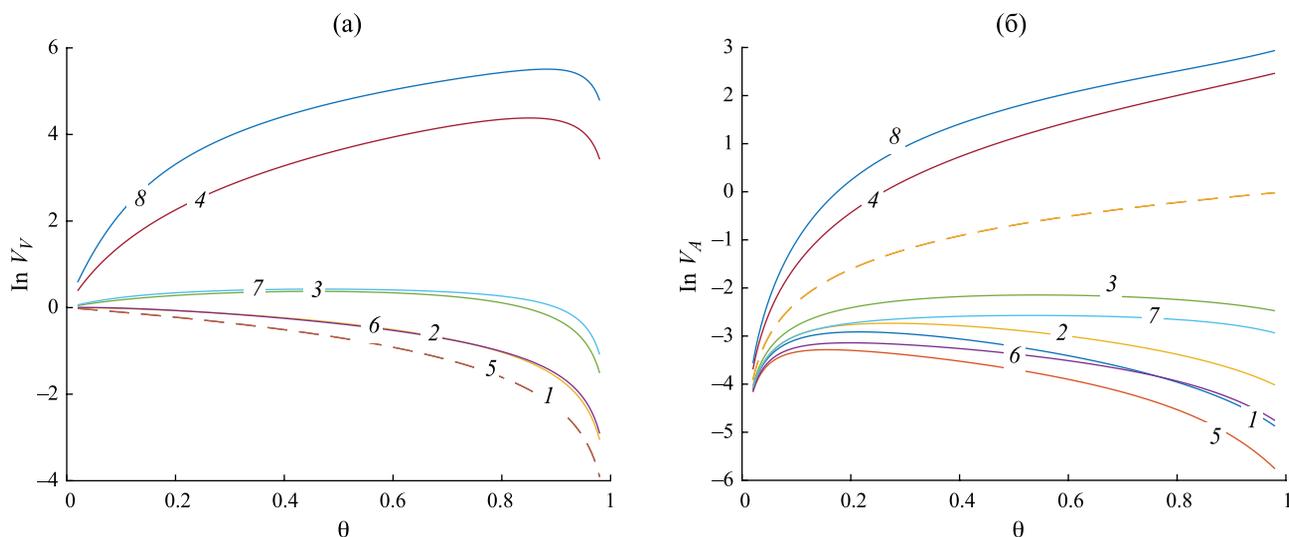


Рис. 2. Концентрационные зависимости скоростей адсорбции (а) и десорбции (б) для КХП (1–4) и квадрата 2×2 (5–8) при варьировании параметра $\alpha = 0$ (1, 5), 0.18 (2, 6), 0.5 (3, 7) и 1.5 (4, 8); $\tau = 1.1$. Пунктирные кривые соответствуют идеальному случаю.

десорбции постоянно увеличивается (как и в случае хемосорбции [26]), при $\alpha = 0.5$ ход концентрационной зависимости десорбции напоминает кривую для скорости адсорбции (оставаясь постоянной в широком диапазоне плотностей, и исключая резкое убывание при θ более 0.9). При малых величинах α концентрационная кривая скорости десорбции монотонно убывает, но не устремляется в ноль при $\theta \rightarrow 1$, оставаясь конечной. Традиционным представлениями идеальной модели отвечает случай $\alpha = 0$ для адсорбции $V_V = (1 - \theta)$ и $\alpha = 1$ для десорбции $V_A = \theta$ (пунктирные кривые).

Более подробно влияние размеров кластеров с непрямыми корреляциями на изотермические кривые скоростей десорбции для разных базисных кластеров при $\tau = 1.1$ показаны на рис. 3.

Все кривые на рис. 3 с учетом не прямых корреляций группируются вместе, монотонно смещаясь от кривой 1 в КХП по мере увеличения точности описания эффектов корреляций, показывая монотонный рост скорости десорбции по мере увеличения степени заполнения. Данный тип поведения кривых имеет место как для идеальной, так и для неидеальных кривых в хемосорбционных системах [26].

На рис. 4 представлены изотермические концентрационные зависимости скоростей адсорбции (а, б) и десорбции (в, г) при $\alpha = 0.5$, при температурах $\tau = 1.1$ (а, в) – выше, и $\tau = 0.9$ (б, г) – ниже критической в соответствующих приближениях для тех же шести базисных кластеров 2×1 (1), 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5) и 3×3 (6).

Ход кривых на рис. 4 в области температур выше критической пояснен выше для случая

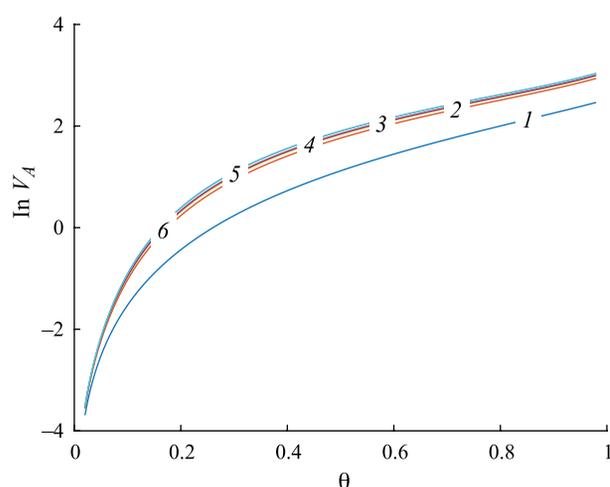


Рис. 3. Концентрационные зависимости десорбции для кластеров 2×1 (1), 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5) и 3×3 (6) при $\alpha = 1.5$, $\tau = 1.1$.

простейшего квадратного кластера на рис. 2 и 3: увеличение точности описания не прямых корреляций монотонно смещает кривые от кривой в КХП. 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 .

При температуре ниже критической, как пояснено на рис. 1, должен учитываться процесс быстрого поверхностного перераспределения

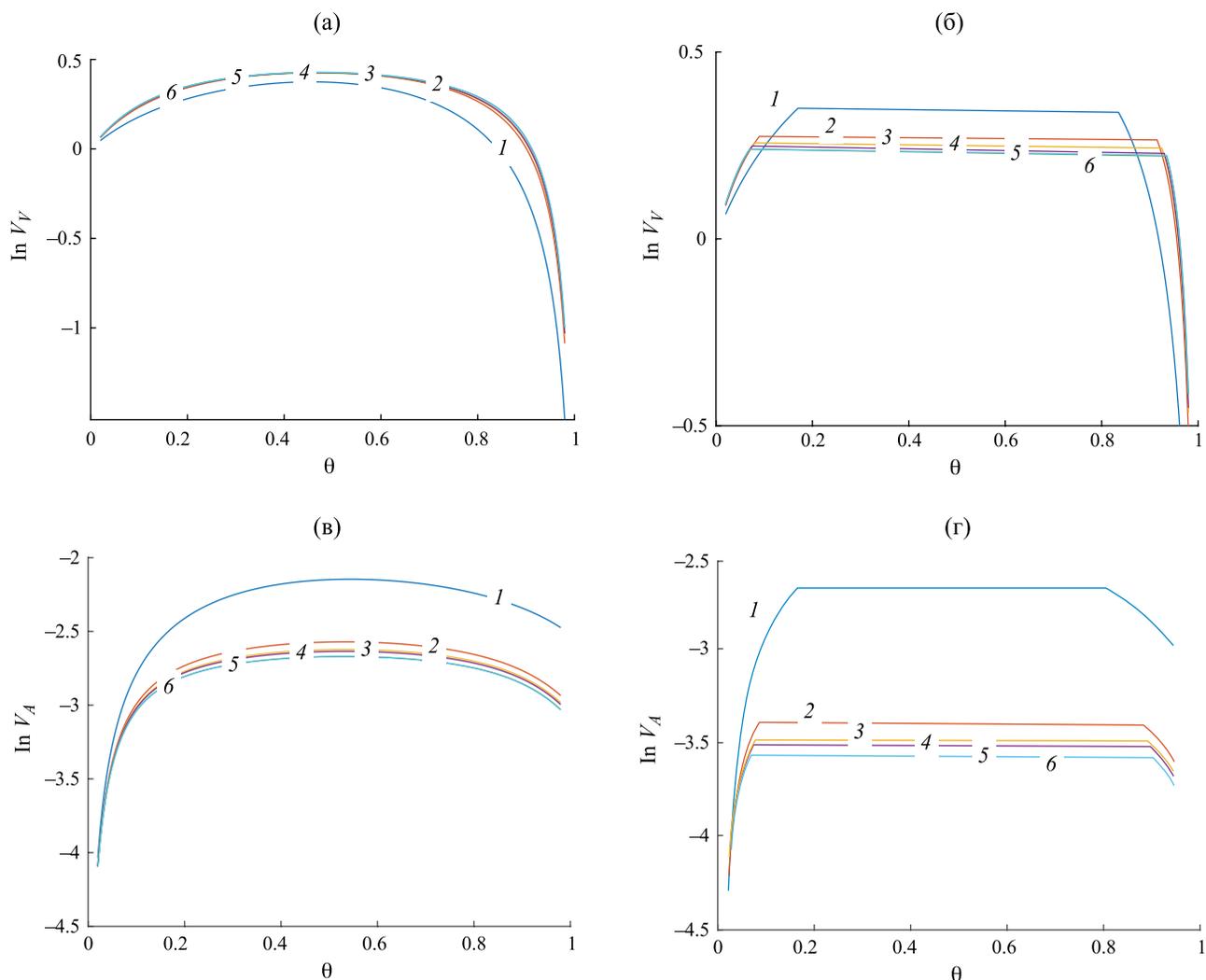


Рис. 4. Изотермические концентрационные зависимости скоростей адсорбции (а, б) и десорбции (в, г) при $\alpha = 0.5$, при температурах $\tau = 1.1$ (а, в) – выше, и $\tau = 0.9$ (б, г). Номера кривых отвечают тем же размерам кластеров как на рис. 3.

адсорбированных частиц в двухфазную систему, что отражается через правило рычага аддитивными вкладами от каждой из сосуществующих фаз, согласно формуле (6). Как и для температур выше критической, чем точнее расчет, тем больше удалена соответствующая кривая от кривой КХП. Сам характер кривых отражает закономерности, указанные для параметра $\alpha = 0.5$ на рис. 2, но с учетом сохранения величины скорости по правилу рычага.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

Термодесорбционные спектры представляют собой кинетически измеренные зависимости потоков десорбирующихся частиц в условии температурного нагрева системы, как правило с постоянной скоростью нагрева b (град/с) [14, 23]. Температура

системы меняется как $T = T_0 + bt$, где T_0 – начальная температура, отвечающая начальной степени заполнения θ_0 , t – время. Измеряемая характеристика описывается уравнением $d\theta/dt = -U_A$, где скорость десорбции U_A описывается уравнением (1). По мере увеличения температуры плотность системы меняется от начального заполнения до нуля (окончание процесса).

В работе дан анализ поведения ТДС с учетом не прямых корреляций при варьировании основных характеристик десорбционных систем: параметра отталкивания между частицами, начального заполнения поверхности и размера базисного кластера, влияющих на вид кривых. Ниже все расчеты выполнены для молекулярных параметров $\alpha = 0.5$, $K_A = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $E_A = 32.6 \text{ ккал/моль}$ [1993]. Скорость нагрева b принималась равной $b = 13.7 \text{ град/с}$, как в эксперименте Hg/W(100) [27].

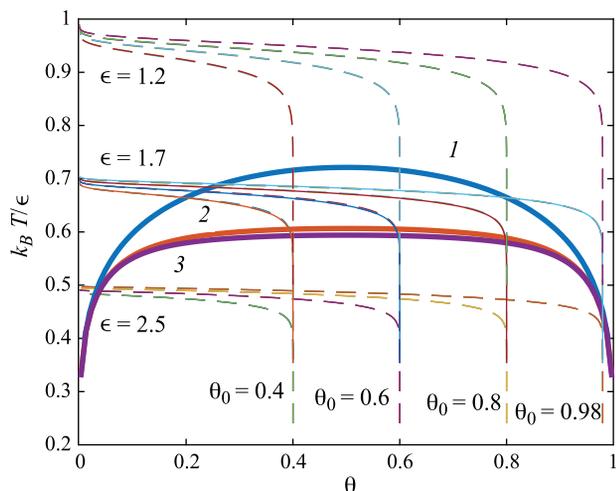


Рис. 5. Фазовые диаграммы для КХП (1), 2×2 (2), 2×3 (3) и траектории изменения поверхностного заполнения частиц в ходе нагрева образца $b = 13.7$ град/с для Hg/W(100) [27] (пунктирные линии) при разных начальных заполнениях поверхности $\theta_0 = 0.4, 0.6, 0.8$, и 0.98 .

На базе данной экспериментальной системы, ранее описанной в КХП, проведен анализ варьирования молекулярных параметров латерального взаимодействия ϵ_{AA} на вид ТДС, рассчитанных для разных начальных заполнений $\theta_0 = 0.4, 0.6, 0.8$, и 0.98 . В качестве базисных кластеров рассматривались кластеры 2×1 , 2×2 и 2×3 (результаты для кластеров 2×2 и $k1s$ практически совпадают).

Полная схема траекторий для трех последующих расчетов ТДС показана на рис. 5.

Сами кривые ТДС для указанного анализа представлены на рис. 6. Три поля рис. 6 отличаются величиной параметров латерального взаимодействия ϵ_{AA} , равных соответственно 1.2, 1.7, и 2.5 ккал/моль. На рис. 6 пунктирные линии относятся к КХП (кривые 1–4), сплошные линии – к кластеру 2×2 (кривые 5–8) и к кластеру 2×3 (кривые 9–12).

Следует выделить три области условий, отвечающие трем температурным областям на рис. 6: кривые с малым параметром взаимодействия (а) относятся к температурам выше критической для обоих приближений, кривые с сильным параметром взаимодействия (в) относятся к температурам ниже критической для обоих приближений, кривые с промежуточным значением параметра взаимодействия (б) относятся к области между критическими температурами обоих приближений.

Результаты расчета показывают, что как для низких температур, так и для высоких температур кривые ТДМ, относящиеся к разным базисным кластерам, практически совпадают между собой.

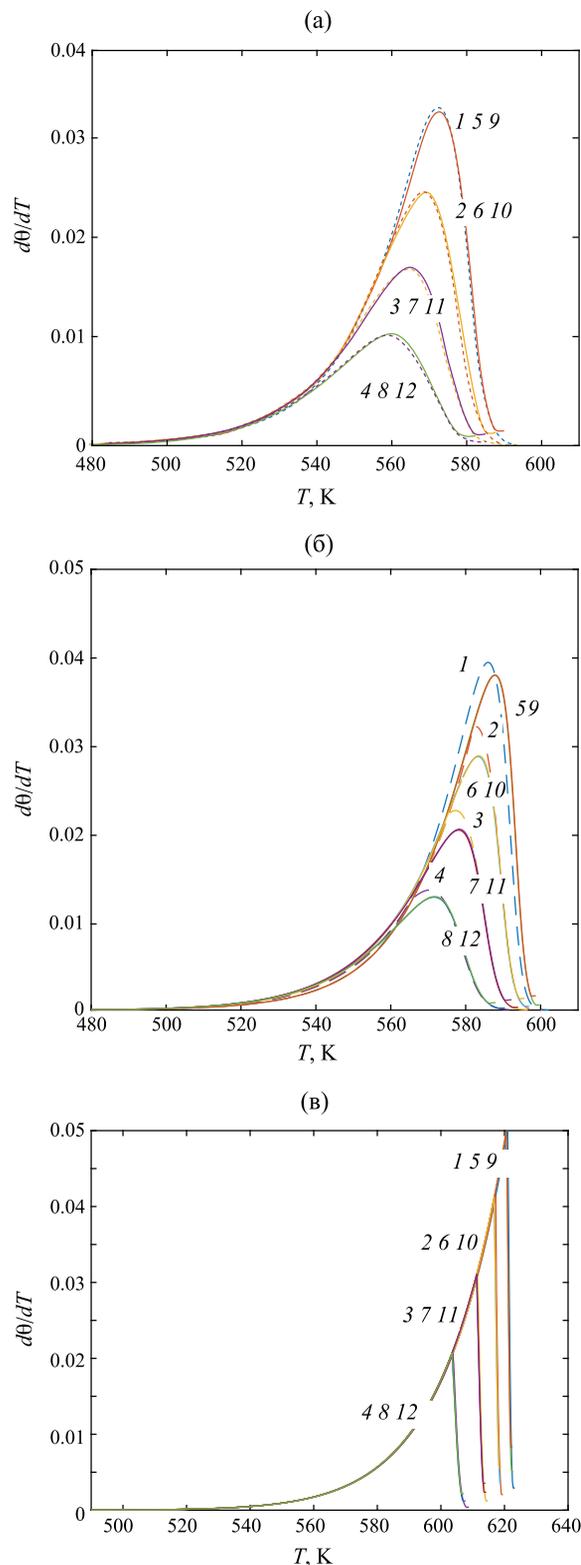


Рис. 6. Кривые ТДС для разных параметров латерального взаимодействия $\epsilon_{AA} = 1.2$ (а), 1.7 (б) и 2.5 (в) ккал/моль, рассчитанные для трех приближений: КХП (1–4), 2×2 (5–8), 2×3 (9–12) при начальной плотности 0.98 (1, 5, 9); 0.80 (2, 6, 10); 0.6 (3, 7, 11); 0.4 (4, 8, 12).

То есть учет непрямых корреляций мало влияет на ход десорбции: это слабое влияние обусловлено либо малостью отличий вероятностей конфигураций только с прямыми и с непрямими корреляциями при повышенных температурах, либо при низких температур вступает в действие правило рычага и в нем ключевую роль играют плотности сосуществующих фаз, которые слабо отличаются при резком изменении кривых бинодалей (практически вертикальных) в разных приближениях. В частном случае это относится к описанию экспериментальных данных системы Hg/W(100) [27], которые ранее были описаны в работе [22]. Для них учет непрямых корреляций мало что меняет.

В то же время для случая (б) наблюдаются отличия, которые реализуются в области средних заполнений поверхности, в которых важную роль играют непрямые корреляции. Эти отличия носят количественный характер, оставляя общие закономерности без изменения. Кривая для КХП имеет более высокий максимум при пониженных температурах, чем кривые с учетом непрямых корреляций, причем кривые для кластеров 2×2 и 2×3 идут близко друг к другу и в данном масштабе не различимы.

Рисунок 6 демонстрирует, что оба случая (а) и (в) демонстрируют наличие общей кромки семейства кривых ТДС, отличающихся начальными заполнениями θ_0 . В то же время для случая (б) наличие общей кромки нарушается, что связано с более заметными различиями хода кривых бинодалей в областях сосуществования фаз для разных приближений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ можно разделить на две части: 1) специфика межчастичных взаимодействий адсорбированных частиц с притяжением и 2) роль размера базисного кластера, определяющего влияние непрямых корреляций.

По первой части анализа следует отметить, что кривые изотермических концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции в ряде случаев, зависящих от параметра α отличаются от привычных закономерностей для моделей идеальных моделей либо от неидеальных моделей хемосорбции наличием немонотонных областей по плотности как для скоростей адсорбции, так и десорбции. Это эффект был отмечен ранее в разных работах [12, 21, 22], и для его объяснения предлагались более сложные модели, включающие представления об участии атома из второго монослоя притягивающихся частиц или о присутствии прекурсора [31–34].

Физической основой немонотонных скоростей адсорбции и десорбции служит тот факт, что

использованная однослойная модель переоценивает вклады соседей, которые оперируют средними вероятностями нахождения соседей в быстрых процессах элементарного акта стадии. Более сложные подходы должны были бы учесть фактор изменения взаимодействия с соседями в ходе подлета приближающей части газовой фазы и при десорбции, что может приводить к изменению параметра латерального взаимодействия за счет сопутствующих колебательных движений. Косвенным подтверждением корректности результатов служит объяснение экспериментального факта увеличение скорости хемосорбции при малых заполнениях для ряда систем с отталкиванием первых соседей и притяжением вторых соседей, когда при малых θ преобладает вклад притяжения [21, 22, 34]. С явлением конденсации связывают наличие нулевого порядка процесса десорбции и единой верхней кромке кривых ТДС для разных начальных заполнений поверхности θ_0 , которая экспериментально наблюдалась в системах [27, 28, 31–35].

По второй части анализа получены более однозначные результаты. Построенные выражения для скоростей элементарных стадий в неидеальной реакционной системе в КВМ в рамках теории абсолютных скоростей реакций [30] использованы для расчета концентрационных зависимостей физической адсорбции и десорбции, а также термодесорбционных спектров на плоской грани (100) в приближениях базисных кластеров (2×2 , $k1s$, 2×3 , 2×4 , 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 непрямых корреляций, которые уточняют ранее известные приближения многочастичных корреляторов через унарные и парные корреляторы. Сопоставление разных приближений учета латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами показывает, что учет непрямых корреляций демонстрирует количественное отличие от КХП. Увеличение размера базисного кластера монотонно увеличивает отклонения от кривых КХП, но это отличия невелики. Тем не менее, эти отличия указывают на необходимость учета непрямых корреляций при количественном описании экспериментальных данных. В проведенных расчетах влияние непрямых корреляций сохраняет наличие одного пика ТДС, не вызывая заметных изменений монотонных низко- и высокотемпературных плеч спектров по сравнению с результатами использования КХП.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunauer S.* The Adsorption of Gases and Vapors. Princeton Univer. Press. Princeton. New Jersey, 1945
2. *De Boer J.H.* The Dynamical Character of Adsorption, Clarendon Press. Oxford. 1955.
3. *Young D.M., Crowell A.D.* Physical Adsorption of Gases. Butterworths, London. 1962.
4. *Ross S., Oliver J.P.* On Physical Adsorption. Interscience, New York, 1964.
5. *Хобсон Дж.П.* Новое в исследовании поверхности твердых тел. Ред. Джайядевайя Т., Ванселов Р.М.: Мир, С. 152. (Hobson J.P. Surface Science: Recent Progress and Perspectives. Eds. Jayadevaiah T.S., Vanselow R. CRC Press, Inc. Cleveland, 1974)
6. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
8. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
9. *Wang J.-S.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1937. V. 161. P. 127.
10. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296.
11. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
12. *Товбин Ю.К.* // Progress in Surface Sci., 1990, V.34. № 1–4. P. 1.
13. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (*Товбин Ю.К.* Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.)
14. *Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1226.
15. *Еленин Г.Г., Синило А.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 1986. Т. 27. С. 960.
16. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1997. Т. 38. № 3. С. 451.
17. *Товбин Ю.К.* // Dynamics of Gas Adsorption on heterogeneous Solid Surfaces/Eds. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240–325.
18. *Товбин Ю.К.* // Physico-Chemical Phenomena in Thin Films And at Solid Surfaces, Eds by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, and Olusegun J. Ilegbusi, Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 349.
19. *Глестон 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.)
20. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 169.
21. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 426.
22. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 1993. Т. 67. № 1. С. 141
23. *Якерсон В.И., Розанов В.В.* Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1974.
24. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
25. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 97. № 11. С. 1594.
26. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2024. Т. 98. № 4. С. 104.
27. *Jones R.C., Perry D.L.* // Surface Sci. 1978. V. 71. P. 59.
28. *Christmann K., Ertl G., Shimizu H.* // J. Catalysis. 1980. V. 61. P. 397.
29. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
30. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 7. С. 1056.
31. *Jones R.C., Perry D.L.* // Surface Sci. 1979. V. 82. P. 540.
32. *Nagai K.* // Ibid. 1986. V. 176. P. 193.
33. *Rayne S.H., Kreuzer H.J.* // Ibid. 1988. V. 205. P. 153.
34. *Шуб Б.Р., Крылов О.В.* Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 286 с.
35. *Schmidt L.H.* // Phys. Basis Heterogeneous Catalysis Mater. Sci. Collog. (Gstaad, 1974) N. Y.– London. Batelle Inst., 1975. P. 451.