

О. В. Крылов
Б. Р. Шуб

Неравновесные процессы в каталлизе



*О. В. Крылов
Б. Р. Шуб*

Неравновесные процессы в катализе



**МОСКВА
«ХИМИЯ»
1990**

УДК [541.128.13+541.183.5]:546.3

Неравновесные процессы в катализе./О. В. Крылов, Б. Р. Шуб. — М.: Химия, 1990. 288 с. ISBN 5—7245—0561—4

Приведены современные представления об элементарном акте адсорбции и катализа, о механизме обмена энергией в процессе взаимодействия частиц с поверхностью, о временах жизни возбужденных частиц на поверхности. Подробно обсуждены результаты экспериментальных исследований авторами неравновесных процессов на поверхности и общие условия возникновения неравновесности на микро- и макроскопических уровнях при протекании адсорбции и катализа.

Предназначена для научных работников: химиков — специалистов в области адсорбции и катализа, и физиков, занимающихся поверхностными явлениями. Будет полезна преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов вузов.

Табл. 9. Ил. 89. Библиогр: 707 назв.

К $\frac{1708000000-015}{050(01)-90}$ 15—90

© О. В. Крылов, Б. Р. Шуб, 1990

ISBN 5—7245—0561—4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
1. ВВЕДЕНИЕ	6
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	12
2.1. Пучковые исследования	14
2.1.1. Молекулярные пучки	14
2.1.2. Ионные пучки	18
2.2. Лазерные методы	23
2.2.1. Идентификация частиц в газовой фазе	23
2.2.2. Исследование поверхности	27
2.3. Струевые методы изучения дезактивации возбужденных молекул	29
3. ГЕТЕРОГЕННАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ	34
3.1. Гетерогенная дезактивация колебательно-возбужденных молекул	34
3.1.1. Методы исследования	34
3.1.2. Дезактивация на поверхности металлов	40
3.1.3. Дезактивация на поверхности полупроводника	47
3.1.4. Дезактивация на поверхности хлорида натрия и тефлона	51
3.1.5. Дезактивация дейтерия на молекулярном кристалле CO_2	52
3.2. Гетерогенная дезактивация электронно-возбужденных частиц	61
3.2.1. Дезактивация аргона ${}^3P_{0,2}$ на кварце	63
3.2.2. Дезактивация азота $A^3\Sigma_u^+$ на кварце и никеле	69
3.2.3. Дезактивация синглетного кислорода	75
3.2.4. Дезактивация синглетного кислорода на платине в ходе каталитического окисления CO . Метод ПДСК	86
3.3. Кинетические механизмы гетерогенной дезактивации возбужденных частиц	89
4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ	96
4.1. Динамика рассеяния молекулярных пучков и десорбированных молекул	97
4.1.1. Моноэнергетические атомные пучки	97
4.1.2. Моноэнергетические молекулярные пучки. Изменение поступательной энергии ($T-V_s$ -обмен)	98
4.1.3. Изменение вращательной энергии ($R-V_s$ -обмен)	101
4.1.4. Изменение колебательного возбуждения ($V-V_s$ -обмен)	105
4.2. Динамика взаимодействия молекулярных пучков разной энергии с поверхностью	107
4.2.1. Влияние поступательной энергии ($T-V_s$ -обмен)	107
4.2.2. Влияние вращательной энергии ($R-V_s$ -обмен)	113
4.2.3. Влияние колебательной энергии ($V-V_s$ -обмен)	113
4.3. Возбуждение химической и каталитической реакции на поверхности	118
4.3.1. Передача энергии молекулярного пучка поверхности для возбуждения реакции	118
4.3.2. Селективное возбуждение	121
4.4. Распределение энергии в продуктах каталитической реакции	128
4.4.1. Каталитическая рекомбинация атомов	128
4.4.2. Каталитическое окисление	132
4.4.3. Другие каталитические реакции	138

5. ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ	143
5.1. Вероятность образования и время жизни молекул в колебательно-возбужденном состоянии	143
5.2. Экспериментальные времена жизни колебательно-возбужденных молекул на поверхности	151
5.3. Экспериментальные времена жизни электронно-возбужденных молекул на поверхности	153
6. ПРЕКУРСОР И НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИФфуЗИЯ	155
6.1. Понятие прекурсора в адсорбции и катализе	156
6.2. Миграция адсорбированных частиц	161
6.2.1. Экспериментальные коэффициенты поверхностной диффузии	163
6.2.2. Теория миграции адсорбированных атомов	165
6.2.3. Роль миграции в кинетике реакций на поверхности	169
7. ХЕМОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ	173
7.1. Условия реализации хемоэнергетического стимулирования	174
7.1.1. Основные определения и механизмы стимулирования	174
7.1.2. Генерационное стимулирование	175
7.1.3. Численные оценки эффекта стимулирования	180
7.2. Цепные механизмы в катализе и хемоэнергетическое стимулирование	182
8. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИЗЕ	190
8.1. Термодинамика необратимых процессов	191
8.1.1. Основные понятия и определения	191
8.1.2. Применение к химическим реакциям	193
8.1.3. Понятие сродства в кинетике и катализе	195
8.2. Диссипативные структуры в катализе	199
8.2.1. Устойчивость структур, удаленных от равновесия	199
8.2.2. Возможная роль диссипативных структур в катализе	202
9. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ	211
9.1. О возможности фазовых превращений при стационарном катализе	212
9.2. Двумерные фазовые превращения и их роль в катализе	216
9.3. Катализ вблизи точки фазового перехода	228
9.4. Многофазные катализаторы	232
9.4.1. Неравновесные процессы в многофазных катализаторах	232
9.4.2. Катализаторы парциального окисления	237
9.4.3. Катализаторы реакций с участием водорода	244
10. НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА	247
10.1. Неравновесные электронные переходы в адсорбции и катализе	248
10.2. Неравновесное состояние приповерхностных слоев окислительного катализатора	253
Библиографический список	266
11. Заключение	282

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование неравновесных процессов в катализе даст основу для понимания детального механизма каталитического превращения. Любая каталитическая реакция обязательно включает стадии набора энергии для активации реагирующих молекул, собственно химического превращения и потери энергии возбуждения, т. е. дезактивации как реагирующих молекул, так и продуктов реакции. Важными являются также процессы активации и дезактивации твердого тела.

Впервые экспериментальные и теоретические работы в этом направлении начались в 70-х годах под руководством авторов в Институте химической физики АН СССР. Обобщение первых результатов было сделано в сборнике «Проблемы кинетики и катализа», т. 17. «Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе» под ред. О. В. Крылова и М. Д. Шибановой, М., Наука, 1978.

С тех пор появилось большое число новых экспериментальных методов и особенно быстрый рост публикаций в самые последние годы, что вызвало необходимость новых обобщений.

В настоящей монографии рассмотрены экспериментальные работы и современные методы исследования неравновесных процессов в катализе, включающие вопросы обмена энергии частиц с твердым телом и появлением неравновесных («диссипативных») структур в самом твердом теле — катализаторе, на основе термодинамики необратимых процессов.

Обсуждены поверхностная миграция адсорбированных частиц и ее роль в кинетике каталитического превращения, хемоэнергетическое стимулирование, т. е. ускорение одной каталитической реакции за счет возбуждения реагентов, получающихся в другой. В книге отражена литература до 1988 г. включительно.

Поскольку обсуждаемые проблемы несомненно находятся в начальном периоде своего развития и единая точка зрения еще не сформировалась, многие вопросы не получили еще адекватного объяснения. Поэтому авторы будут благодарны за любые критические замечания читателей.

Надеемся, что предлагаемая монография будет полезна как химикам — специалистам в области адсорбции и катализа, так и физикам, занимающимся поверхностными явлениями.

Авторы выражают глубокую благодарность за плодотворные дискуссии по проблемам, рассмотренным в книге, *А. Д. Берману, А. С. Простневу, В. Ф. Киселеву, Ю. М. Гершензону, С. А. Ковалевскому, М. А. Кожушнеру, Ю. Н. Руфову, М. Е. Рыскину, А. В. Склярову.*

1. Введение

Протекание химической реакции всегда приводит к нарушению равновесной функции распределения энергии и здесь можно выделить две главные причины. Первая связана с уменьшением концентрации богатых энергией частиц реагентов вследствие того, что скорость их расходования за счет химической реакции существенно превышает скорость их восполнения.

Вторая причина, приводящая к нарушению равновесного распределения энергии, связана с выделением энергии в ходе экзотермической химической реакции. Эта энергия используется на возбуждение внутренних степеней свободы молекул продуктов — поступательных, колебательных, вращательных, электронных, а также на возбуждение твердого тела.

В катализе, в частности, при взаимодействии газ — поверхность из-за того, что адсорбция — процесс практически всегда неактивированный и экзотермический (теплота хемосорбции большинства молекул достигает десятков и сотен килоджоулей на моль), в основном наблюдается неравновесность второго типа.

Вопрос об обмене энергии молекулы с поверхностью в принципе не нов. Еще Ленгмюр рассматривал возможность использования энергии хемосорбции и реакции на поверхности в ускорении самой реакции. После этого во многих работах выдвигалось предположение о том, что молекула на поверхности, получив избыточную энергию, например, при хемосорбции, не отдает ее сразу твердому телу, а находится некоторое время в виде активных частиц: радикалов, ионов, возбужденных молекул. Эта энергия может быть использована для каталитических превращений на поверхности.

Ввиду сложности и многообразия процессов, лежащих в основе обмена энергией возбужденных молекул с поверхностью твердых тел различной физико-химической природы, наибольших успехов при изучении этой области можно ожидать лишь на базе глубоких и целенаправленных исследований принципиальных вопросов, среди которых важное место занимает детальный кинетический анализ обмена энергией и установление на его основе механизмов гетерогенной релаксации внутренней энергии молекул на микроскопическом уровне. Зная механизм элементарных стадий обмена энергией на поверхности, можно решать вопросы, связанные с неравновесными процессами в газовой фазе, а также создать покрытия, обладающие заданными свойствами в отношении обмена энергией с газовой фазой.

Разработка указанных проблем важна в фундаментальном плане и имеет конкретное практическое значение в гетероген-

ном катализе, а также в лазерохимии, гетерогенной химии атмосферы, плазмохимии, при теплозащите летательных аппаратов, в микроэлектронике и многих других областях науки и техники.

Деактивация возбужденных молекул является обязательной элементарной стадией многих процессов на поверхности. Основной величиной, характеризующей обмен энергией между газовой фазой и поверхностью твердого тела, является средний тепловой коэффициент аккомодации ϵ , введенный Кнудсеном:

$$\epsilon = \frac{\bar{E}_{\text{пад}} - E_{\text{отр}}}{\bar{E}_{\text{пад}} - \bar{E}_{\text{пов}}}, \quad (1.1)$$

где в числителе стоит разность средних энергий падающих и отраженных частиц, а в знаменателе — разность средних энергий падающих частиц и этих частиц при полной термализации с поверхностью.

В общем случае термический коэффициент аккомодации включает в себя три парциальных коэффициента, описывающих обмен поступательной, вращательной и колебательной энергиями. Для равновесного газа имеем

$$\epsilon = \frac{\epsilon_t(C_t + R/2) + \epsilon_r C_r + \epsilon_v C_v}{C_t + C_r + C_v + R/2}, \quad (1.2)$$

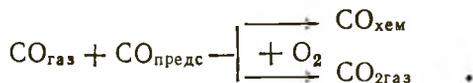
где ϵ_t , ϵ_r , ϵ_v — парциальные коэффициенты аккомодации поступательной, вращательной и колебательной энергий соответственно; C_t , C_r , C_v — парциальные мольные теплоемкости; R — универсальная газовая постоянная.

Большинство выполненных до настоящего времени экспериментов проведено в условиях, когда практически вся энергия возбуждения сосредоточена либо на первом колебательном, либо на наиболее долгоживущем метастабильном электронно-возбужденном уровне и коэффициент аккомодации в этом случае приобретает особенно простой физический смысл, а именно, вероятности потери кванта возбуждения при ударе о поверхность.

Вероятность образования возбужденных молекул при экзотермических стадиях каталитических процессов существенно зависит от механизма релаксации. Рассмотрим историю вопроса о возбужденных частицах и неравновесных процессах в катализе. Использование энергии, выделяющейся в экзотермических стадиях каталитического превращения, на ускорение этого процесса неоднократно обсуждалось в литературе, начиная с работ Ленгмюра, который ввел понятие прекурсора, или предсорбционного состояния.

Предположение о роли предсорбционного состояния в катализе впервые было подробно рассмотрено еще в 1934 г. в работе Рогинского и Зельдовича. Для объяснения особенностей каталитического окисления CO на MnO_2 они предположили существование промежуточного богатого энергией предсорбционного состояния молекулы CO, из которого она либо переходит

в хемосорбированное состояние, неактивное для катализа, либо окисляется кислородом с образованием CO_2



В дальнейшем в катализе время от времени возвращались к этим представлениям. При этом постулировалось, что адсорбция, будучи существенно экзотермическим процессом, является стадией химической активации, по аналогии с химической активацией в газовой фазе.

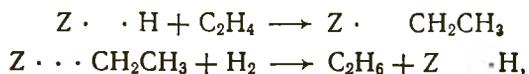
При катализе, в особенности при селективном, энергия должна сосредоточиться на одной из связей реагирующей молекулы, чтобы обеспечить ее разрыв. Поэтому авторы многих теорий катализа разрабатывали представление о резонансе между теми или иными энергетическими уровнями катализатора и реагирующей молекулы.

Резонансные представления в катализе появились также в 30-е годы. Ададулов пытался доказать возможность подбора катализаторов по близости расположения отдельных линий в спектре испускания элементов, входящих в состав катализатора, и реагирующих молекул. В работах Шеви и др. [1, 2] при исследовании адсорбции, окисления CO и разложения N_2O на оксидах переходных металлов показано, что максимум каталитической активности наблюдается, если энергия термической активации носителей заряда в твердом теле равна уровню энергии адсорбированной молекулы. Гарднер [3] коррелировал частоты колебаний в ИК-спектре адсорбированных молекул с числом валентных электронов металла-адсорбата: ионные формы адсорбата с определенным зарядом должны иметь большую вероятность разрыва связи. Из более поздних работ, в которых рассматривался резонанс между уровнями энергии реагирующих молекул и уровнями энергии катализатора, отметим работы Мардашева [4], Гагарина и Колбановского [5]. В [6] была найдена корреляция скорости окисления толуола на оксидных катализаторах с частотой колебания связи металл—кислород, а в [7] — корреляция скорости гидрирования этилена и пропилена с колебаниями связи металл—водород, максимум при $\nu_{\text{M-H}} \approx 2000 \text{ см}^{-1}$

Кобозев сформулировал принцип аггравации, согласно которому при данном строении активного центра каталитическая активность тем больше, чем больше молекулярная масса гомогенного катализатора. Эта закономерность объяснена способностью многоатомных молекул или твердых тел длительное время сохранять энергию возбуждения.

В ряде работ [8—13] указывалось на сходство ряда закономерностей катализа и цепных реакций. Отмечалось, в частности, что в некоторых каталитических реакциях можно различить стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Одним из

первых на это обратил внимание Рогинский [9]. В последующих работах было предположено, что в катализе возможно образование активных частиц типа свободных радикалов, осуществляющих эстафетную передачу цепи; что в катализе возможно образование сверхравновесных концентраций активных частиц за счет использования энергии экзотермических актов реакции. Наиболее последовательно эти взгляды рассматривались Семеновым и Воеводским [8], которые предположили, что за счет теплоты адсорбции молекулы на поверхности могут диссоциировать на поверхностные свободные радикалы (с вероятным участием свободных электронов твердого тела). Эти свободные радикалы в дальнейшем участвуют в цепной реакции на поверхности катализатора. Например, гидрирование этилена на поверхности протекает по схеме



где Z — активный центр поверхности.

Теоретические расчеты обмена энергией между адсорбированными молекулами и твердым телом [14] были начаты в 60-х гг. Например, в работе Мажуги и Соколова [15] была решена задача в одномерном приближении о релаксации твердого тела при атомной адсорбции и возникновении на поверхности неравновесных состояний. Расчеты показали возможность образования при адсорбции и катализе достаточно долгоживущих возбужденных частиц, которые могут участвовать в дальнейших превращениях.

Появление экспериментальных работ по измерению парциальных коэффициентов аккомодации стимулировало развитие теоретических представлений о механизмах гетерогенной дезактивации возбужденных молекул. Работы в этом направлении можно разбить на две существенно различные группы. В первой рассматриваются макроскопические кинетические механизмы, т. е. такие, в которых физическая ситуация передачи энергии твердому телу или адсорбированной молекуле не учитывается, эти механизмы практически не зависят от вида возбуждения — колебательного, электронного и т. д. Во второй, исследуются так называемые микроскопические механизмы релаксации, рассматривающие передачу энергии различным степеням свободы твердого тела или адсорбированной молекулы.

Другая сторона вопроса о неравновесных процессах в катализе — перестройка поверхности и объема самого катализатора. Очевидно, что перестройка поверхности твердого тела и «каталитическая коррозия» — ускоренная перестройка катализатора в процессе катализа — также целиком обязана энергии, выделяющейся в различных экзотермических процессах.

Уже само по себе наличие поверхности (обрыв решетки) вызывает изменение атомных расстояний в твердом теле вплоть

до полной перестройки. Движущей силой этой перестройки является изменение энергетических уровней электронов на поверхности и как следствие этого изменение фоновного спектра. Такая перестройка, изменяющая расстояния между атомами поверхности и конфигурацию активных центров, происходит во время катализа и адсорбции и существенно влияет на каталитическую и адсорбционную активность.

Перестройка поверхностного слоя катализатора во время реакции известна давно. Напомним классические работы Рогинского, Третьякова и Шехтер по электронной микроскопии платины и палладия. Под влиянием протекающих на этих металлах каталитических реакций происходит глубокое разрыхление поверхности. Применение метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) позволило наблюдать эти изменения в самом верхнем моноатомном слое при адсорбции и катализе [16].

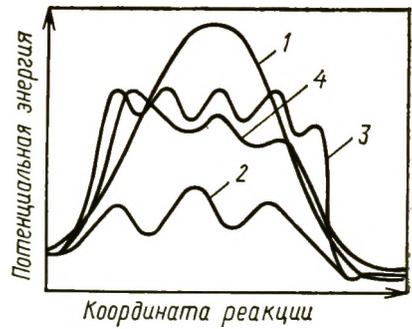
В работах Розовского [17] было показано, что стационарный состав поверхности работающего катализатора может значительно отличаться от равновесного. При катализе происходит активация катализатора, которая связана со скоростью каталитической реакции: чем больше скорость реакции, тем больше производимые ею изменения поверхности катализатора.

При больших отклонениях от равновесия возникают упорядоченные так называемые «диссипативные структуры». К ним принято относить упорядочение не только в пространстве, но и во времени. Закономерности их образования изучаются новыми дисциплинами: термодинамикой необратимых процессов [18] и синергетикой [19]. В гетерогенном катализе о наличии диссипативных структур свидетельствуют критические явления (резкие изменения скорости реакции при определенном заполнении поверхности, температуре и т. д.), множественность стационарных режимов, автоколебания и автоволны.

Использование понятия сродства реакции, введенного термодинамикой необратимых процессов, позволяет вывести условия необратимости протекания химической реакции. Сверхравновесные концентрации промежуточных веществ способствуют преодолению эндотермичности термодинамически невыгодных стадий. В условиях гетерогенного катализа возможен постоянный сдвиг равновесия промежуточных стадий за счет их пространственного разделения: протекание разных стадий на пространственно разделенных активных центрах или даже на разных фазах. Кроме концентрационных градиентов, в гетерогенном катализе могут быть и температурные градиенты, сдвигающие промежуточные равновесия.

Интересен вопрос о хемоэнергетическом стимулировании, иначе говоря, о нетепловом использовании сверхравновесной энергии химической реакции. Расчет показал, что при значительных энергиях возбуждения этот эффект может быть очень

Рис. 1.1. Энергетический профиль некаталитической (1) и каталитических (2, 3, 4) реакций



большим. Время его на много порядков превосходит время релаксации энергии возбуждения.

Этот расчет приводит к важным следствиям применительно к катализу. Образование возбужденных молекул на поверхности должно привести к увеличению выхода продуктов реакции. Существенно, что энергетическое возбуждение способно передаваться поверхности, в результате чего в условиях катализа может образоваться сверхравновесная концентрация активных центров. Время релаксации этих центров намного больше времени жизни возбужденных молекул на поверхности. Поэтому основным каналом хемознергетического стимулирования в условиях гетерогенного катализа будет ускорение реакции в результате повышенной концентрации сверхравновесных активных центров при катализе. Расчет показывает, что в этом случае полная стационарность каталитической реакции достигается за очень большие времена, приближающиеся по порядку величины к времени работы катализатора.

Наконец, остановимся на определении или общей характеристике явления катализа. Часто считают, что сущность катализа заключается в протекании реакции по новому химическому пути (рис. 1.1, кривая 2) через совокупность стадий с меньшей энергией активации по сравнению с некаталитической реакцией (рис. 1.1, кривая 1). Такое определение не отражает всех сторон механизма катализа. В частности, оно не учитывает вероятной роли неравновесности активных центров в условиях катализа, образования в катализе частиц с повышенной свободной энергией, сдвига промежуточных равновесий за счет концентрационных и иных градиентов. Средство реакции и ее стадии является более общим понятием, учитывающим не только энергетические, но и концентрационные изменения.

Согласно Пригожину [18], одному из основоположников термодинамики необратимых процессов, роль катализатора состоит в том, чтобы поддерживать очень высокое средство между последним промежуточным и конечным продуктами. Эффективность системы увеличивается благодаря сильной неравновесности некоторых стадий. При этом скорость производства энтропии чрезвычайно возрастает.

Кривые 3 и 4 на рис. 1.1. схематически изображают возможный энергетический профиль каталитической реакции, протекающей через промежуточные состояния с повышенной энергией. Можно представить себе и такие случаи, когда энергия активации многостадийной каталитической реакции (а в сущ-

ности все каталитические реакции многостадийны) вообще будет не ниже энергии активации некаталитической реакции. Однако реакция будет протекать с большей суммарной скоростью и селективностью за счет сдвига промежуточных равновесий.

Таким образом, перед теорией хемосорбции и катализа в качестве первоочередной встает задача измерения и расчета скоростей обмена энергией между адсорбированными молекулами и твердым телом. Количественные характеристики этих процессов дают возможность установить механизм физической и химической адсорбции и, следовательно, механизм элементарных актов в катализе. Необходимо изучить влияние различных уровней возбуждения на адсорбцию и катализ и решить обратную задачу — о распределении энергии в продуктах десорбции и каталитической реакции. Это позволит перейти на «уровневую» кинетику гетерогенного катализа. Важнейшей задачей является изучение «возбуждения» самого катализатора (его перестройку и активацию под влиянием хемосорбции и каталитической реакции) и отклонений от равновесия на макроуровне и образования диссипативных структур.

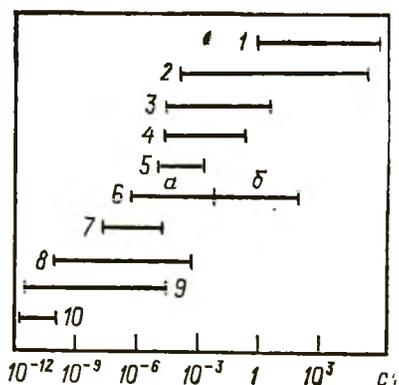
В рамках данной книги невозможно рассмотреть все вопросы, касающиеся неравновесных процессов на границе раздела газ — твердое тело. Мы, в основном, сосредоточим свое внимание на некоторых аспектах этой проблемы, таких как релаксация внутренней энергии молекул и влияние этих процессов на поверхностную миграцию, распределение энергии в продуктах катализа, генерация возбужденных частиц в газовую фазу поверхностью за счет экзотермических процессов при взаимодействии газ — поверхность. Рассмотрим некоторые общие вопросы о возможности химической активации, т. е. ускорения реакции за счет другой, генерирующей возбужденные частицы; общие черты цепных процессов и катализа и образование диссипативных структур в катализе. В заключение приведем некоторые примеры изменения структуры катализаторов и перестройки поверхности под влиянием окислительных каталитических реакций.

2. Методы исследования

Для характеристики каталитической активности применяют различные понятия: 1) скорость, отнесенная к единице массы, объема или поверхности катализатора (так называемая удельная каталитическая активность), 2) константа скорости, 3) число оборотов реакции $n = r/N$ (скорость реакции r , отнесенная к числу активных центров поверхности N). Будар [20] обраща-

Рис. 2.1. Характеристические времена гетерогенных процессов (а — короткоживущие состояния; б — долгоживущие состояния):

1 — объемная диффузия; 2 — мономолекулярная десорбция; 3 — бимолекулярная десорбция; 4 — поверхностная диффузия молекул; 5 — перескоки протонов; 6 — захват электрона поверхностью; 7 — спонтанный фазовый переход; 8 — колебательная релаксация; 9 — неактивированная адсорбция; 10 — поступательная и вращательная релаксация [21]



ет внимание на то, что для многих гетерогенных реакций число оборотов n лежит в интервале от 10^{-2} до 10^2 с⁻¹. Верхнее из этих чисел соответствует границе диффузионного торможения при проведении реакций при атмосферном давлении.

В общем случае число оборотов n константой каталитической реакции не является. Однако утверждение [20, 21], что значение n чаще всего изменяется от 10^{-2} до 10^2 (соответственно характеристическое время τ от 10^2 до 10^{-2} с) является для нас очень важным. Именно при таких временах и числах оборотов наблюдаются количества продуктов реакции, которые можно аналитически измерить в обычных каталитических экспериментах. Поэтому при анализе времен различных элементарных стадий процесса мы в первую очередь будем смотреть, попадают ли они в интервал от 10^{-2} до 10^2 с, т. е. могут ли они существенно повлиять на скорость катализа.

На рис. 2.1 приведена таблица характеристических времен гетерогенных процессов, составленная по литературным данным. Как видно, многие элементарные процессы попадают во временной интервал 10^{-2} — 10^2 с: адсорбция и десорбция, большинство химических стадий, фазовые переходы, поверхностная диффузия, захват электрона так называемыми медленными поверхностными состояниями. В то же время обмен энергией атомов и молекул с поверхностью, как правило, более быстрые процессы с характеристическими временами 10^{-12} — 10^{-4} с. Однако, как будет показано в последующих разделах, и при малых характеристических временах эти стадии могут существенно влиять на скорость гетерогенно-каталитических процессов.

Развитие химической кинетики в последние годы показало на недостаточность понятий скорости и константы скорости для характеристики динамики превращения реагентов. Главной задачей химической кинетики является установление связи между динамическими характеристиками и топологией поверхности потенциальной энергии химического превращения. С этой точки зрения кинетические исследования, конечной целью которых является измерение полных констант скоростей реакций

В зависимости от температуры, малоинформативны. Действительно, равновесные тепловые начальные условия соответствуют максвелл-больцмановскому распределению энергии по поступательным и внутренним состояниям реагентов. Вследствие этого природа индивидуальных столкновительных процессов за счет усреднения по тепловым распределениям остается неизвестной. Согласно [22], суммарная константа скорости химического превращения $k(T)$ следующим образом связана с сечением реакции с заданным и конечным состояниями реагентов σ_{ij} при постоянной относительной поступательной энергии E_t :

$$k(T) = (\pi\mu)^{-1/2} (2/kT)^{3/2} \sum_i \sum_j F_i(T) \int_0^{\infty} E_t \sigma_{ij}(E_t) \exp(-E_t/kT) dE_t, \quad (2.1)$$

где μ — приведенная масса, $F_i(T)$ — доля реагентов, начальные и внутренние состояния которых принадлежат множеству i .

Понятно, таким образом, что, зная лишь kT , получить информацию о σ_{ij} практически невозможно, т. е. невозможно подойти к решению главной задачи.

Вообще, равновесные условия, т. е. условия, в которых поступательные и внутренние степени свободы реагентов находятся в состоянии термодинамического равновесия, не дают возможности ответить на вопрос о том, какие формы энергии наиболее эффективны с точки зрения преодоления потенциального барьера и, следовательно, ускорения реакции. Необходимо, таким образом, проводить неравновесные исследования. Такая возможность стала реальной с появлением пучковых и лазерных методов.

2.1. Пучковые исследования

2.1.1. Молекулярные пучки

Одним из наиболее распространенных методов исследования обмена энергией между молекулами и поверхностью, а также выяснения элементарных стадий хемосорбции и катализа является метод молекулярных пучков [23—29]. Поток молекул реагента, пропущенный из камеры высокого давления через малое отверстие в вакуумную камеру, ударяется о мишень — катализатор. В пучке соударения молекул между собой или со стенкой невозможны. Отпадают и диффузионные затруднения.

Энергия молекул в пучке определяется устройством источника. Широкое распространение имеют тепловые источники, так называемые ячейки Кнудсена, в которых газ поддерживают при температуре от 77 до 3000 К. Размер отверстия источника должен быть меньше среднего свободного пробега молекул. В таком пучке молекулы движутся почти параллельно. Рас-

пределение скоростей молекул $J(v)$ в пучке в этом случае будет

$$J(v) \sim \frac{v^3 m^2}{(2kT)^2} \exp[-mv^2/(2kT)], \quad (2.2)$$

где m — масса молекулы; T — температура источника, k — константа Больцмана.

Заметим, что закон распределения по скоростям для молекул, выходящих в виде параллельного пучка из кнудсеновского отверстия, отличается от закона Максвелла для распределения молекул по скоростям в данном объеме. В первом случае средняя энергия молекул $2kT$, во втором $3/2kT$.

Плотность потока молекул на поверхность мишени равна ($\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$),

$$J = 8,9 \cdot 10^{19} p_i A_s / l^2 (MT)^{1/2} \cos^2 \varphi \quad (2.3)$$

где p_i — давление в источнике (Па); A_s — площадь выходного отверстия пучка (см^2); l — расстояние до поверхности (см); M — молекулярная масса; φ — угол между направлением пучка и нормалью к плоскости.

Из (2.2) и (2.3) следует, что в ячейках Кнудсена можно получить пучки с плотностью потока атомов $(2-4) \cdot 10^{14} \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и со скоростями от $6 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^5 \text{см/с}$. Это соответствует энергиям от 0,008 до 0,32 эВ.

Часто говорят также о температуре пучка. Однако сравнение энергии молекул в пучке в кельвинах имеет смысл только в случае максвелл-больцмановского распределения. Обычно для средней внутренней энергии молекул $\langle E_r \rangle / k = T_r$ и $\langle E_v \rangle / k = T_v$. Для поступательной энергии в этом случае нужно писать $\langle E_t \rangle / 2kT = T_t$, где E_t — энергия потока. В литературе встречается и неправильное определение $\langle E_t \rangle / k = T_t$.

Значительно большие энергии молекулярного пучка можно получить при помощи сопел со сверхзвуковыми скоростями истечения газа. Сверхзвуковой пучок позволяет сузить распределение по скоростям в 100 раз по сравнению с максвелловским распределением в тепловых источниках. Несмотря на высокую плотность, молекулы в сверхзвуковом пучке летят параллельно, не сталкиваясь. Применение высоких давлений в источнике ($>0,1 \text{МПа}$) позволяет в этом случае достичь плотностей потока $10^{16}-10^{18} \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ при энергиях 1—2 эВ. Разбавлением тяжелых газов легкими быстро движущимися газами, например He, можно довести кинетическую энергию до 10 эВ. Для получения молекулярных пучков еще большей энергии применяют электроразряд, ударные трубы и другие специальные методы.

Сочетая нагрев молекул в источнике и сверхзвуковое истечение, можно получить пучки молекул с разным соотношением поступательной и колебательной энергии. Создавая небольшое

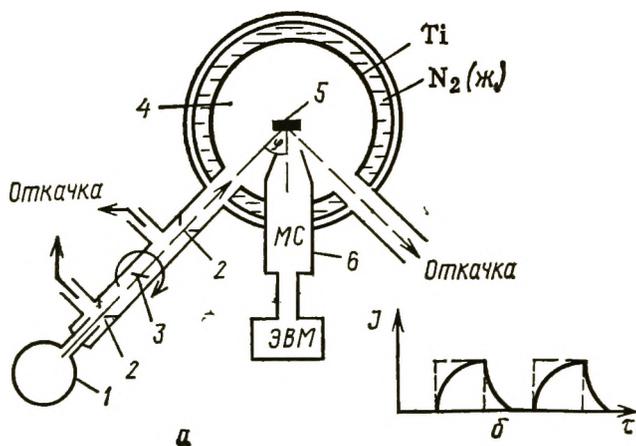


Рис. 2.2. Схема установки по взаимодействию молекулярных пучков с поверхностью (а) и зависимость плотности потока I модулированного молекулярного пучка, взаимодействующего с поверхностью, от времени τ (б):

1 — камера высокого давления с газом; 2 — коллимирующие отверстия; 3 — дисковый прерыватель; 4 — вакуумная камера; 5 — образец; 6 — квадрупольный масс-спектрометр

давление нейтрального газа в пространстве между источником и мишенью, можно сохранить колебательное возбуждение в молекуле, погасив поступательное.

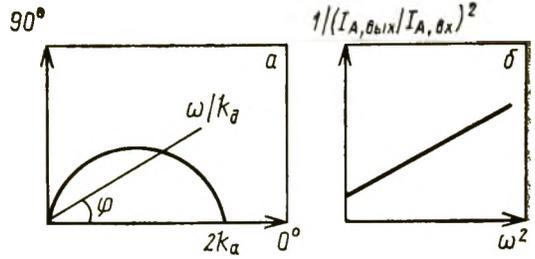
Механизм элементарного взаимодействия молекул с поверхностью, так же как и механизм многостадийной каталитической реакции, удобно изучать методом модулированных молекулярных пучков.

Схема установки, применяемой в Институте химической физики, изображена на рис. 2.2. Пучок молекул реагента из камеры 1 проходит через отверстие 2 и прерыватель 3, в качестве которого используется вращающийся зубчатый диск, и через коллимирующее отверстие 2 попадает в вакуумную камеру 4. Вакуумная камера покрыта геттерным слоем напыленного титана и охлаждается жидким азотом. Образец 5 в центре камеры можно вращать, в результате чего изменяется угол падения φ на образец. Отраженные от катализатора десорбированные молекулы направляются в квадрупольный масс-спектрометр 6. Одним из преимуществ техники модуляции молекулярных пучков является повышение отношения сигнал/шум на 3 порядка (шум может быть связан с остаточными газами в вакуумной системе). Транспортное время для пучка составляет примерно 10^{-4} с. При частоте 1000 Гц это дает сдвиг фаз по отношению к импульсу входящего пучка 35° . Поскольку сдвиги можно измерять с точностью $\pm 1^\circ$, методика позволяет определять константы до 10^4 с.

Если в модулированном пучке (или в проточном модулированном методе) регистрировать отношение амплитуд выходного сигнала к входному и сдвиг фаз, то вид полученных характеристик зависит от механизма процесса.

Рис. 2.3. Характеристики адсорбционно-десорбционного механизма в молекулярных пучках:

a — частотная характеристика — уравнение (2.4) в полярных координатах; *б* — зависимость сигнала от частоты модуляции



Рассмотрим, например, простой механизм адсорбции — десорбции одного компонента А



Соотношение между интенсивностью сигнала компонента А на выходе и на входе при частоте модуляции ω будет равно

$$\frac{I_{A, \text{вых}}}{I_{A, \text{вх}}} = \frac{2k_a}{\sqrt{1 + (\omega/k_d)^2}} \quad (2.4)$$

Вид частотной характеристики в полярных координатах изображен на рис. 2.3, *a*:

$$\varphi = \text{arctg}(\omega/k_d). \quad (2.5)$$

Величина $(I_{A, \text{вх}}/I_{A, \text{вых}})^2$ линейно зависит от ω^2 (рис. 2.3, *б*).

Очень важно определить скорость (и в общем случае энергию) молекул, десорбирующихся с поверхности или рассеянных поверхностью. Для определения скоростей можно использовать времяпролетный масс-спектрометр или вращающийся дисковый селектор скоростей. Чаще, однако, для изучения распределения молекул по энергиям измеряют угловое распределение отраженных, рассеянных или десорбированных молекул. Еще Максвелл в XIX в. указал, что в отсутствие химических превращений молекул, ударяющихся о поверхность, могут наблюдаться два крайних случая (рис. 2.4): молекулы зеркально отражают-

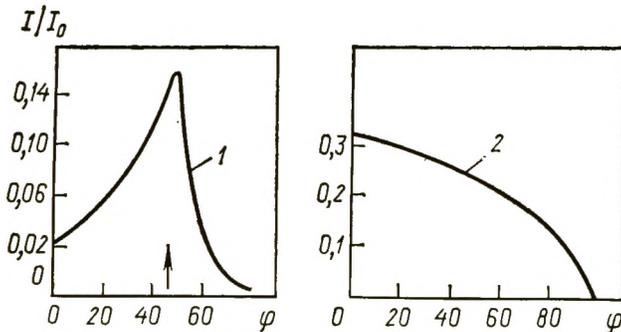


Рис. 2.4. Два предельных случая нереакционного рассеяния молекулярных пучков:

1 — зеркальное отражение (стрелкой показано направление падающего пучка); 2 — полная термическая аккомодация (закон $\cos \varphi$)

ся или адсорбируются, приходят в термическое равновесие с поверхностью и испаряются. Впоследствии было показано, что при полной термической аккомодации интенсивность отраженного (или десорбированного) пучка должна быть пропорциональна $\cos \varphi$, где φ — угол относительно нормали к поверхности мишени:

$$I = I_0 \cos \varphi \quad (2.6)$$

— так называемый закон Кнудсена.

В реальных экспериментах закон (2.6), как и зеркальное отражение, встречаются редко. В действительности наблюдаются промежуточные случаи неполной термической аккомодации, когда молекула при многофононном взаимодействии десорбируется, не разменяв полностью свою энергию с твердым телом. Промежуточные варианты обычно описываются законом

$$I = I_0 \cos^n \varphi. \quad (2.7)$$

Его следует считать эмпирическим, поскольку теоретическое обоснование закона (2.7) есть лишь для частных значений n . Обычно высокие значения n в уравнении (2.7) приписывают отклонениям десорбирующихся (рассеивающихся) молекул от максвелл-больцмановского распределения. При наличии шероховатостей на поверхности измеряемый показатель степени n ниже, чем на гладкой поверхности. Зависимость n от шероховатости изучена в [30].

Метод молекулярных пучков позволяет определить: 1) минимальное время жизни молекулы реагента на поверхности, которое ведет к реакции; 2) вероятность реакции или адсорбции при одном столкновении с поверхностью (коэффициент прилипания); 3) зависимость вероятности адсорбции и реакции от энергии молекул в пучке, и энергии от температуры поверхности; 4) вероятность дезактивации возбужденных молекул; 5) распределение энергии (поступательной, колебательной, вращательной) в продуктах реакции или в рассеянном пучке; 6) угловое распределение десорбированных и рассеянных молекул. Можно найти также зависимость скорости реакции от покрытия поверхности дозированным количеством адсорбата.

2.1.2. Ионные пучки

Из предыдущего раздела ясно, что техника молекулярных пучков достаточно сложна. Кроме того, она ограничена скоростями порядка $2 \cdot 10^5$ см/с [31; 32]. Для достаточно легких молекул, например CO, NO, максимальные значения поступательной энергии частиц в молекулярных пучках (без специальных методов возбуждения) не превышают 1—1,5 эВ.

Главным достоинством метода ионного пучка является его широкая доступность. Взаимодействие ионов с поверхностями

твердых тел исследуется в течение многих лет во многих лабораториях мира. Накопленная с помощью этого метода информация суммирована в нескольких обзорах и монографиях [33—36]. Методики экспериментов с ионными пучками и соответственно получаемая информация определяются характером решаемых задач. Среди них можно выделить следующие наиболее существенные: 1) спектроскопия поверхности твердого тела [34—37]; 2) плазменная обработка поверхности твердого тела [38]; 3) гетерогенная плазмохимия [39, 40]; 4) поиски новых методов контролируемого изменения кинетики гетерогенных процессов [41—44]; 5) изучение элементарных актов взаимодействия атомных и молекулярных частиц с поверхностью твердого тела [45]. Техническая и научная потребность в этих исследованиях стимулируется поиском новых технологий, созданием новых материалов, поиском методов защиты конструкций от разрушающих корпускулярных потоков и т. д.

Технологическая направленность большинства работ по взаимодействию ионов с поверхностями твердых тел определяет интегральный характер информации и не позволяет использовать эти результаты для изучения элементарных гетерогенных процессов. В последнее время стало ясно, что трудности метода молекулярных пучков для решения этих проблем, можно обойти, используя сравнительно простую технику с применением низкоэнергетических ионов [46]. Действительно, известно [37], что при скоростях $v \ll v_0$ ($v_0 \sim \Delta/a$, $\Delta \approx 0,5 \div 5$ а. е., $a \sim 2\sqrt{2}\phi$, где ϕ — работа выхода электрона из металла) акту соударения атомного иона с поверхностью твердого тела предшествует его нейтрализация. Естественно предположить, что в случае молекулярных ионов при достаточно низких энергиях акту гетерогенного химического превращения будет предшествовать каскад электронно-колебательных переходов, в результате которых подлетающие ионы нейтрализуются, а образующиеся молекулы дезактивируются. Варьируя параметры ионного пучка — знак заряда, электронное состояние, распределение по колебательным уровням, энергию и угол падения, можно направленно изменять параметры молекул, получающихся в результате нейтрализации и вступающих на поверхности в различные химические превращения — ударную диссоциацию, диссоциативную адсорбцию, ударное распыление и др.

В принципе, можно указать условия, в которых образующиеся молекулы будут преимущественно иметь либо электронное, либо колебательное, либо только поступательное возбуждение. Появилась принципиальная возможность изучения вклада различных степеней свободы газовых реагентов в эффект активации [47]. Успешная реализация этой возможности будет зависеть, очевидно, от многих причин, но прежде всего от того, насколько широко удастся в эксперименте варьировать параметры электронно-колебательных распределений молекул вблизи исследуемой поверхности. Существенно и то, насколько чувствительным

к этим распределениям окажется процесс, выбранный с целью регистрации актов поверхностного превращения. Масштабы вариации электронно-колебательных распределений молекул около поверхности нетрудно оценить, рассматривая эволюцию подсистемы иона, приближающегося из вакуума к поверхности твердого тела по нормали с заданной скоростью v .

Выбор канала поверхностного превращения, удобного для регистрации эффектов активации, является самостоятельной задачей. Ее решение определяется исследуемой поверхностью и природой партнера по столкновению. Решение зависит также от используемых представлений о динамике гетерогенных процессов с участием электронно-колебательно возбужденных частиц. Такие представления лишь начинают формироваться.

Предположение о возможности изучения молекулярных столкновений с поверхностью твердого тела методом ионного пучка основано на представлении о быстрой релаксации электронной подсистемы мишени. Необратимость электронных переходов в системе ион — поверхность является достаточным условием применимости системы кинетических уравнений, описывающих каскад электронно-колебательных переходов, сопровождающих взаимодействие медленного иона с поверхностью. В работе [45] приведены наглядные соображения и оценки, использующие известные представления о механизмах релаксации энергии электронного возбуждения металлов и атомных частиц вблизи поверхности твердого тела.

Авторы рассмотрели простейшую модель каскада электронно-колебательных переходов, в которой пренебрегли искажением электронных термов молекулы около поверхности, действием сил изображения, вращательными степенями свободы. Предложены формулы для расчета электронно-колебательных распределений образующихся молекул и составлены программы вычислений. Рассмотрим очень кратко особенности процессов столкновения отрицательных и положительных ионов с поверхностями твердых тел.

Эволюцию электронно-колебательной подсистемы отрицательных молекулярных ионов вблизи поверхности металла можно понять, исходя из энергетической диаграммы, приведенной на рис. 2.5. Отрицательные ионы имеют один слабосвязанный электрон с энергией отрыва 0,1—1 эВ. Соответствующие параметры электронно-колебательной связи достаточно малы и число стационарных колебательных уровней не превышает нескольких единиц [48]. При энергии колебательного возбуждения, большей энергии ионизации, отрыв электрона от отрицательного иона осуществляется по механизму электронно-колебательного взаимодействия за времена порядка 10^{-10} — 10^{-12} с. Нейтрализация вблизи поверхности металла осуществляется по механизму резонансного туннелирования слабосвязанного электрона на незаполненные уровни металла. Процесс нейтрализации этих ионов имеет много общего с процессами ионизации

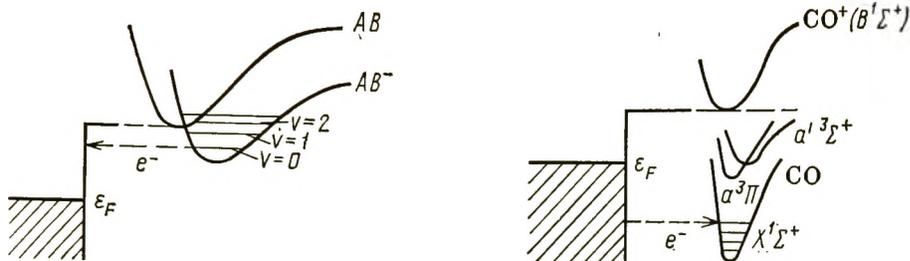


Рис. 2.5. Энергетическая диаграмма уровней металла и кривые потенциальной энергии молекулярного иона AB^- и двухатомной молекулы AB , взаимодействующих с поверхностью металла:

(заштрихованы заполненные уровни; ϵ_F — уровень Ферми в металле, выше ϵ_F — незаполненные уровни, $v=0, 1, 2, \dots$ колебательные уровни иона AB^-)

Рис. 2.6. Энергетическая диаграмма уровней металла и кривые потенциальной энергии молекулы CO и иона CO^+ взаимодействующих с поверхностью металла

атомов щелочных металлов [37]. Отрыв слабосвязанного электрона ведет к образованию молекулы в основном электронном состоянии, а энергия колебательного возбуждения молекул, образующихся вблизи поверхности металла, невелика.

Таким образом, пучковые эксперименты с медленными отрицательными молекулярными ионами могут служить источником информации о взаимодействии с поверхностью твердого тела нейтральных молекул в основном или слабовозбужденном состояниях.

Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая основные особенности актов нейтрализации молекулярных положительных ионов вблизи поверхности металла, приведена на рис. 2.6. Видно, что в этом случае акты нейтрализации могут приводить к образованию электронно-возбужденных молекул, которые по мере приближения к поверхности испытывают частичную или полную дезактивацию. В отличие от отрицательных ионов, параметры электронно-колебательной связи в этом случае могут быть больше единицы [48]. Отсюда ясно, что эксперименты с медленными положительными молекулярными ионами могут служить источником информации о столкновениях с поверхностью металла сильно возбужденных молекул с энергией порядка разности потенциала ионизации и работы выхода электрона.

В работе [45] для иллюстрации общих возможностей такого рода экспериментов исследована простейшая модель двух электронных состояний. Кроме того, рассмотрена связь колебательных распределений ионов и образующихся молекул. Сделан вывод о том, что пучковые эксперименты с медленными положительными молекулярными ионами могут быть использованы с целью изучения гетерогенных процессов, идущих с участием электронно- и колебательно возбужденных молекул. При уменьшении нормальной скорости частиц пучка энергия элект-

ронного возбуждения образующихся молекул уменьшается, а энергия их колебательного возбуждения возрастает.

Таким образом, эксперименты с ионными пучками могут служить источником уникальной информации о реакционной способности электронно-колебательно-возбужденных молекул, испытывающих на поверхности твердого тела различные превращения.

Нами, совместно с Ковалевским и Быковым [49], предложен достаточно простой и эффективный способ исследования взаимодействия атомных и молекулярных ионов с поверхностями твердых тел, основанный на ускорении ионов методом циклотронного резонанса с измерением вероятности адсорбции по убыли концентрации изучаемых частиц в газовой фазе.

Для получения ионов применяется пучок сколламированных электронов с энергией порядка 100 эВ и диаметром пучка $\sim 0,1$ мм, направленного вдоль оси омегатронного датчика, служащего циклотроном, параллельно магнитному полю с напряженностью H . Радиочастотное электрическое поле напряженностью E ($E \perp H$) резонансно ускоряет ионы, которые попадают на коллектор, выполненный из исследуемого материала. Энергия резонансных ионов E_i пропорциональна $H^2 L^2$, где L — расстояние от коллектора ионов до оси электронного пучка. Изменяя напряженность магнитного поля, можно получать ионы нужной энергии, достигающие коллектора.

В условиях эксперимента кинетика падения давления в замкнутой омегатронной лампе с хорошей точностью описывается следующим уравнением:

$$\ln(c_0/c) = -(\sigma_i \epsilon + \sigma_d) \frac{ILe}{V} t, \quad (2.8)$$

где c_0 и c — начальная и текущая концентрации изучаемых частиц; σ_i и σ_d — сечение ионизации электронным ударом и диссоциации молекулярных ионов соответственно; I — сила тока; e — заряд электрона; V — объем реактора; ϵ — вероятность адсорбции ионов; t — время эксперимента.

Вероятность адсорбции ионов ϵ определяется из сравнения скоростей падения давления в датчике при резонансной частоте высокочастотного поля и в отсутствие резонанса. Отметим, что метод ионного циклотронного резонанса в сочетании с предложенным способом определения вероятности адсорбции имеет, по нашему мнению, определенные преимущества перед пучковыми экспериментами с регистрацией адсорбированных частиц с помощью Оже-спектроскопии [50]. Изменяя величину магнитного поля, можно изменять среднюю энергию ионов, попадающих на коллектор, с точностью до нескольких сотых электронвольта. При этом диапазон доступных энергий простирается от тепловых до нескольких десятков и даже сотен электронвольта. Кроме того, использование омегатронного датчика для измерения парциальных давлений исследуемых газов значительно повышает чувствительность метода.

2.2. Лазерные методы

Быстрое развитие лазерной техники привело к созданию ряда новых методов исследования динамики процессов взаимодействия молекул с поверхностью.

Благодаря высокой монохроматичности и большой мощности, с помощью лазеров можно 1) обеспечить независимое возбуждение различных степеней свободы реагентов, чтобы направить реакцию в нужном направлении; 2) с высокой чувствительностью определить и идентифицировать промежуточные продукты реакции, измерить энергетическое состояние молекулы в газовой фазе по всем степеням свободы: поступательным, вращательным, колебательным; 3) определить время жизни возбужденных состояний на поверхности [51].

2.2.1. Идентификация частиц в газовой фазе

Лазерной спектроскопии посвящено огромное число обзоров и монографий [52—56]; мы в очень сжатом виде рассмотрим некоторые из них и приведем сравнительные характеристики различных методов, достаточно широко используемых в ИХФ АН СССР.

Одним из наиболее старых спектральных методов, получивших второе рождение благодаря созданию лазеров, является метод лазерной абсорбционной спектроскопии (ЛАС). Использование лазеров в качестве источников света резко повышает чувствительность и спектральное разрешение метода. В настоящее время [57] создан на основе перестраиваемых полупроводниковых лазеров спектрометр с рекордными параметрами: область спектра от 4 до 20,5 мкм при спектральном разрешении до 10^{-3} см^{-1} .

Метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) [58], основан на возможности выбрать энергию кванта лазера близкой к энергетическому расстоянию между двумя уровнями тонкой структуры в случае радикалов. Резонансные условия поглощения достигаются благодаря использованию внешнего магнитного поля. Различные варианты ЛМР, а также его комбинация с другими методами описаны в [59—61]. Отметим, что первый прибор ЛМР на базе CO_2 -лазера был создан в Институте химической физики еще в 1975 г. [62]. Этот метод особенно удобен для идентификации с высокой чувствительностью многоатомных радикалов в гетерогенно-гомогенных процессах.

Большие возможности представляет метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС), разработанный сотрудниками Физического института АН СССР в 1970 г. и впервые примененный как кинетический метод в Институте химической физики [63, 64]. Идея метода состоит в том, что частицы, имеющие узкие линии поглощения в полосе генерации лазера, помещают внутри резонатора лазера с широким контуром генерации. Па-

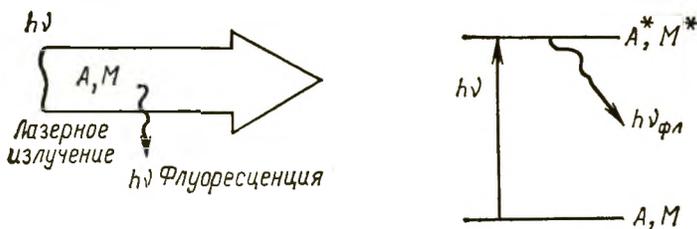


Рис. 2.7. Принципиальная схема лазерно-индуцированной флуоресценции (А — атомы, М — молекулы)

параметры активной среды лазера (стекло, активированное неодимом, красители и др.) подбирают таким образом, чтобы усиление света в ней компенсировало потери энергии на зеркалах, но не на исследуемом веществе. Метод аналогичен обычной абсорбционной спектроскопии, но с гигантской длиной оптического пути, достигающей 10^5 м. Существенно, что эта длина реализована при малых геометрических размерах реакционного сосуда [64]. С помощью этого метода впервые исследована гетерогенная и гомогенная дезактивация колебательно-возбужденных радикалов $\cdot\text{NH}_2$ [72].

Лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) основана на возбуждении лазером электронно-возбужденных состояний атомов и молекул с последующим наблюдением флуоресценции из этих состояний, которая обычно наблюдается в направлении, перпендикулярном линии распространения лазерного излучения (рис. 2.7). Когда длина волны лазера λ_l настроена на поглощающий молекулярный переход $E_i \rightarrow E_k$, число фотонов, поглощенных в секунду на длине пути Δx равно

$$n_{\text{полг}} = N_i \sigma_{ik} n_l \Delta x. \quad (2.9)$$

где N_i — концентрация молекул, способных поглотить энергию; σ_{ik} — сечение поглощения; n_l — число падающих фотонов.

Число фотонов в секунду, излученных за счет флуоресценции с уровня E_k равно

$$n_{\text{фл}} = N_k A_k = n_{\text{полг}} \eta_k, \quad (2.10)$$

где A_k — полная вероятность спонтанного перехода; $\eta_k = A_k / (A_k + R_k)$ — квантовая эффективность перехода; R_k — вероятность безызлучательного перехода.

При $\eta_k = 1$ в стационарных условиях число фотонов, излучаемых за счет флуоресценции в секунду, равно числу фотонов, поглощенных в секунду. Чувствительность метода определяется возможностью собрать излучение на катод фотоумножителя.

Если длину волны лазера λ_l перестраивать в диапазоне спектра линии поглощения излучаемой частицы, то полная интенсивность флуоресценции $I_{\text{фл}}(\lambda_l) \propto n_l \sigma_{ik} N_i$ регистрируется как функция λ_l , полученный спектр имеет вид спектра поглощения и называется «спектром возбуждения». Благодаря очень высокой чувствительности [66], спектроскопия возбуждения с успе-

хом применяется для регистрации очень малых концентраций радикалов и короткоживущих промежуточных продуктов химических реакций [67]. Помимо измерения малых концентраций, с помощью ЛИФ можно получать детальную информацию о распределении продуктов реакции по состояниям $N_i(v_i'', J_i'')$. Действительно, если излучение лазера последовательно настраивается на два различных поглощающих перехода $1 \rightarrow k$ и $2 \rightarrow m$, то отношение сигналов флуоресценции

$$\frac{n_{1\text{фл}}}{n_{2\text{фл}}} = \frac{N_1}{N_2} \frac{\sigma_{1k}}{\sigma_{2m}}$$

пропорционально отношению N_1/N_2 плотностей заселенностей и отношению сечений поглощения. Таким образом, относительную заселенность N_1/N_2 можно получить непосредственно из измеряемых сигналов при известных сечениях поглощения [53].

Метод применим для молекул, у которых достаточно высока эффективность флуоресценции, имеются точные данные по спектроскопии полос флуоресценции и наличия соответствующих перестраиваемых лазеров. Для определения относительных заселенностей квантовых состояний необходимо точно знать также для колебательных полос факторы Франка — Кондона и для вращательных линий факторы Хёнля — Лондона. Все это значительно ограничивает круг объектов, для которых применим метод ЛИФ, однако он очень чувствителен $\sim 10^6 \text{ см}^{-3}$ [55], и имеет высокое пространственное и временное разрешение. Теоретически используемый для исследования объем может составлять λ^3 , а временное разрешение достигать 10^{-12} с [55].

Часто используются различные комбинации ЛИФ с другими лазерными методами [53]. Например, поглощающий образец помещают внутри резонатора лазера или исследуют флуоресценцию, индуцированную излучением второго лазера, позволяющую точно идентифицировать состояния молекулы в результате флуоресценции, вызываемой первым лазером.

Наиболее высокой чувствительностью и универсальностью обладает метод многофотонной ионизации (МФИ) [68]. В этом методе осуществляются стимулированные квантовые переходы под действием нескольких лазерных импульсов, приводящие к быстрому резонансному возбуждению атомов или молекул на высоколежащие состояния, из которых они ионизируются. Схема метода представлена на рис. 2.8. Возникающий при этом процессе атомный или молекулярный ион регистрируется обычно с помощью масс-спектрометра. При использовании МФИ нет ограничений схемы уровней, характера и скорости распада исследуемых частиц. Так как зависимость сигнала многофотонной ионизации от длины волны лазерного излучения определяется заселенностью энергетических уровней исследуемой молекулы, по этой зависимости возможно вычислить распределение молекул по внутренним состояниям. Наиболее подробно

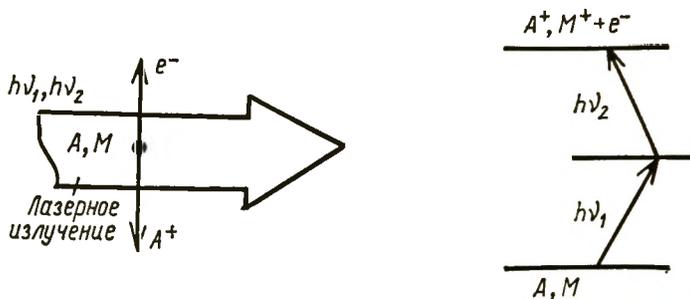


Рис. 28. Принципиальная схема многофотонной ионизации

теория и всевозможные применения МФИ изложены в монографии одного из авторов метода Летохова [56]. Применительно к исследованию рекомбинационной десорбции водорода на поверхности различных граней монокристаллов меди метод многофотонной ионизации впервые применен в работах Заре с сотр. [69, 70].

Ряд лазерных методов исследования, таких как метод активной спектроскопии комбинационного рассеяния (КАРС) [71], оптико-акустическая спектроскопия [72], многофотонное возбуждение [73], внутريدоплеровская лазерная спектроскопия высокого разрешения [74] и др. еще ждут своего применения для исследования квантовой кинетики процессов на границе раздела газ — твердое тело. Приведем расширенную нами таблицу сопоставления различных лазерных методов, взятую из обзора (табл. 2.1) [55].

Высококочувствительные лазерные методы ЛИФ и МФИ для исследования простых молекул, таких как N_2 , H_2 , O_2 , требуют

ТАБЛИЦА 2.1. Сравнительная характеристика некоторых методов лазерной спектроскопии

Параметр	Методы					
	ЛАС	ВРЛС	ЛМР	ЛИФ	КАРС	МФИ
Временное разрешение, с	10^{-6}	10^{-6}	$10^{-2} \div 10^{-3}$	$10^{-8} \div 10^{-9}$	10^{-8}	$10^{-8} \div 10^{-9}$
Пространственное разрешение	1 мм	1 мм	1 мм	10^{-6} см ⁻³	$10^{-5} \div 10^{-6}$ см ⁻³	10^{-6} см ⁻³
Чувствительность, см ⁻³	$10^{12} \div 10^{13}$	$10^8 \div 10^{10}$	$10^8 \div 10^{10}$	$10^6 \div 10^{10}$	$10^{13} \div 10^{14}$	10^3
Спектральное разрешение, см ⁻¹	0,03	0,03	$10^{-2} \div 10^{-4}$	10^{-3}	$10^{-2} \div 10^{-3}$	10^{-3}
Спектральный диапазон, мкм	0,2 ÷ 10	0,4 ÷ 1,2 2,7 ÷ 3,0	4,0—2000	0,2—1,0	ИК-область	0,2—1,0

возбуждения в области вакуумного ультрафиолета, что экспериментально трудно достижимо. Этих трудностей нет в методе флуоресценции, индуцированной электронным пучком (ФИЭП). Здесь возбуждение и ионизация осуществляются пучком электронов. Электронно-возбужденная молекула флуоресцирует и спектр флуоресценции дает сведения об электронно-возбужденном состоянии. Спектроскопия возбужденной молекулы для интерпретации спектра ФИЭП должна быть хорошо известна, как и в методах МФИ и ЛИФ. Пока метод ФИЭП был применен только для молекулы N_2 [75].

ИК-Люминесценция с применением Фурье-спектрометра — эмиссия радиации, характерной для возбужденных состояний, использована [76] для идентификации колебательных и вращательных уровней в CO_2 — продукте окисления CO на Pt.

Дальнейшее усовершенствование перечисленных методов идентификации частиц позволяет определить не только колебательные и вращательные квантовые состояния молекулы, но и «поступательную» температуру — распределение молекул по скоростям для каждого состояния — каждой из линий по доплеровскому уширению спектральных линий. Эффект Доплера заключается в зависимости частоты ν молекулярного перехода от скорости движения:

$$\nu = \nu_0(1 + v/c) \quad (2.11)$$

(c — скорость света). При изотропном распределении молекул в пробе профиль спектральной линии определяется функцией Гаусса

$$S(\nu) = S(\nu_0) \exp \left\{ - \ln 2 \left[\frac{\nu - \nu_0}{(\Delta\nu)_d} \right]^2 \right\}, \quad (2.12)$$

где $2(\Delta\nu)_d$ — доплеровская ширина, которая зависит только от поступательной температуры T_t

$$\frac{(\Delta\nu)_d}{\nu_0} = \frac{2\sqrt{2R \ln 2}}{c} \left(\frac{T_t}{M} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

По порядку величины для видимой области спектра доплеровское уширение $(\Delta\nu)_d$ составляет около $0,1 \text{ см}^{-1}$ (T_t от 300 до 10000K). При таком значении $(\Delta\nu)_d$ для получения профиля линии необходимо, чтобы пробный лазер имел ширину линии $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$ или меньше.

2.2.2. Исследование поверхности

Лазерные методы в большом числе работ применяли для селективного возбуждения определенной химической связи в адсорбированных частицах. Основной экспериментальной трудностью в использовании лазеров для селективного возбуждения частиц на поверхности являются большие термические эффекты. При быстром нагреве вместо селективного возбуждения

обычно происходит термодесорбция или термические реакции на поверхности. Лазеро-стимулированная десорбция используется для определения кинетических констант поверхностных процессов [77]. Чтобы освободиться от термических эффектов, используют импульсные лазеры или применяют мишени — катализаторы с хорошим теплоотводом (металлы).

Чтобы продемонстрировать трудности селективного возбуждения лазером, приведем простой расчет. Предположим, что каждый квант света с вероятностью равной единице возбуждает адсорбированную молекулу в колебательно-возбужденное состояние. Энергия колебательного кванта порядка $0,1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$. Если необходимо иметь хотя бы 1% возбужденных молекул, а время релаксации колебательной энергии составляет $10^{-8} \div 10^{-10} \text{ с}$, то на 1 см^2 поверхности должно приходиться от 16 Вт до 1,6 кВт мощности лазерного излучения. В этом случае тепловое воздействие света столь сильно, что испаряются даже металлы, не говоря об адсорбированных частицах.

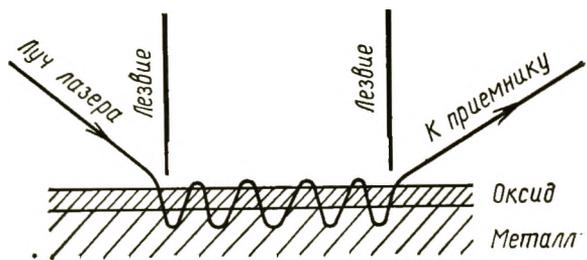
Перейдем теперь к вопросу об измерении времени жизни возбужденных состояний на поверхности.

Часто ставится вопрос о возможности определения времени жизни $\Delta\tau$ по ширине спектральных линий в ИК-спектре $\Delta\nu$. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, естественная или радиационная ширина линии $\Delta\nu_{\text{рад}} \sim \hbar\Delta\tau$, где \hbar — постоянная Планка. Однако ширина спектральных линий определяется в основном внешними причинами: в газовой фазе — доплеровским уширением. В общем случае $\Delta\nu \gg \Delta\nu_{\text{рад}}$. Даже в газовой фазе дефазировка вызывает уширение спектральной линии.

На поверхности ширина ИК-спектральных линий намного больше, чем в газовой фазе. Например, ширина $\Delta\nu$ колебательной полосы $\text{C}=\text{O}$ в адсорбированном слое около 10 см^{-1} , в газовой фазе в 10^2 раз меньше. Если отвлечься от уширения колебательных полос, вызванного неоднородностью поверхности, «чистая» колебательная ширина индивидуальной линии может служить мерой скорости переноса энергии от адсорбированной молекулы к твердому телу. На поверхности основные механизмы уширения $\Delta\nu$: взаимодействие локальных колебаний между собой, резонанс локальных колебаний с фононами решетки, распад с возбуждением электронно-дырочной пары в твердом теле, дефазировка колебаний, вызванная колебаниями в твердом теле, рассеяние на дефектах и др. [78].

Экспериментально ширину колебательной линии можно определить используя ИК-спектроскопию. Обычные ИК-приборы имеют разрешение $\Delta\nu \approx 1 \div 5 \text{ см}^{-1}$. Чувствительный метод РЭНЭ (рассеяние электронов низкой энергии) имеет еще более низкое разрешение — ширина линии $\Delta\nu = 30 \div 50 \text{ см}^{-1}$. В последнее время в Институте химической физики и Институте спектроскопии АН СССР разработан новый метод исследова-

Рис. 2.9. Принципиальная схема исследования ИК-спектров ПЭВ адсорбатов



ния колебательных спектров адсорбированных молекул на малых поверхностях — метод поверхностных электромагнитных волн — ПЭВ [79].

В качестве источника возбуждения использовался лазерный луч, направленный с помощью дифракции под определенным углом к поверхности (рис. 2.9). Световая волна, пробегая по поверхности, поглощается адсорбированными частицами. Метод сочетает высокую чувствительность, присущую методу РЭНЭ, и высокое разрешение, свойственное методу ИКС. С помощью метода ПЭВ удалось измерить спектр водорода, адсорбированного на монокристалле W [80] и спектр метана, адсорбированного гладкой поверхностью Al_2O_3 площадью около 1 см^2 [81].

Чтобы определить реальные времена жизни ультракоротких возбужденных состояний на поверхности, в последнее время начали использовать импульсную технику пикосекундных ($\text{пс} = 10^{-12} \text{ с}$) лазеров (литературу см. в [82, 83]). В типичном эксперименте образец облучается импульсом лазера (например, неодимового), продолжительностью несколько пикосекунд и зондируется лазером перед, во время и после лазерной вспышки.

2.3. Струевые методы изучения дезактивации возбужденных молекул

В Институте химической физики был разработан ряд проточных методов изучения дезактивации возбужденных молекул на поверхности твердых тел.

Струевая установка для изучения гетерогенной дезактивации возбужденных молекул включает следующие элементы: источник возбужденных молекул, реактор, позволяющий тем или иным способом изменять время контакта газа с исследуемой поверхностью, и кювету регистрации концентрации возбужденных молекул. При этом изучают зависимость их концентрации от времени контакта с поверхностью реактора, на которую нанесено исследуемое вещество, температуры и давления. С помощью этого метода зависимость концентрации изучаемых реагентов от времени определяют путем измерения концентраций в различных точках вдоль оси обычно цилиндрического реактора. Опыты проводят в стационарных условиях, для чего реагирующие газы быстро прокачиваются вдоль реакционной трубки.

Таким образом, струевые методы позволяют проводить пространственно-разрешенные измерения концентраций реагентов для определения констант скоростей гетерогенной дезактивации возбужденных частиц. В экспериментах использовали стеклянную или кварцевую реакционную трубки круглого сечения диаметром от 15 до 60 мм и длиной от 20 до 200 см. При типичной скорости потока 10^3 см/с характерное время процесса в такой трубке составляет ~ 1 мс. Указанные размеры реакционной трубки для кинетических исследований ограничиваются необходимостью сохранения одномерности течения. С этим же связаны и ограничения на область исследуемых давлений, которая обычно составляет от $0,5 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^3$ Па. Для устранения систематических ошибок при измерении констант скоростей дезактивации возбужденных частиц требуется высокая точность измерения скоростей подачи реагентов [84].

Отклонения от одномерного течения могут быть обусловлены различными причинами, в частности, пуазейлевскими градиентами давления, градиентами концентраций вдоль реакционной трубки. Эти эффекты могут приводить к заметной обратной диффузии, т. е. диффузии против потока возбужденных частиц. К сожалению, при устранении этих эффектов действуют противоположные требования к скорости потока u , и поэтому существует оптимальное значение скорости, но и его не всегда можно использовать, так как имеются еще ограничения, связанные со свойствами исследуемой системы. Условия, в которых можно пренебречь обратной диффузией, определяются соотношением $Dk/\bar{u}^2 \gg 1$, где D — коэффициент диффузии возбужденных молекул в собственном газе; k — эффективная константа скорости дезактивации первого порядка. Эффективная константа скорости в этом случае определяется уравнением

$$n = n_0 \exp(-kt), \quad (2.14)$$

где n_0 — концентрация возбужденных частиц на выходе из реактора без исследуемого образца; n — текущая концентрация.

Если объемными процессами можно пренебречь, то константа скорости дезактивации, представляющая собой обратное время жизни возбужденной молекулы в реакторе, зависит от его размеров, вероятности дезактивации за одно соударение с поверхностью ϵ (коэффициент аккомодации) и коэффициента диффузии возбужденных молекул.

Так как целью подобных исследований является определение коэффициента аккомодации ϵ на основе данных о эффективной константе скорости дезактивации, необходимо рассмотреть, во-первых, процессы переноса возбужденных молекул в объеме газа и, во-вторых, поведение возбужденных молекул вблизи поверхности твердого тела (граничные условия). Для предельного случая быстрой диффузии, когда лимитирующей стадией является гетерогенная дезактивация возбужденных мо-

лекул (кинетическая область), расчет ϵ упрощается. Диффузия в этом случае выравнивает концентрацию возбужденных молекул по сечению реактора, и скорость их дезактивации связана с числом ударов о поверхность известным соотношением из молекулярно-кинетической теории

$$V \frac{dn}{dt} = -\epsilon S \frac{n\bar{v}}{4} \quad (2.15)$$

где V — объем реактора; S — его поверхность; \bar{v} — средняя тепловая скорость возбужденных молекул.

Интегрирование этого соотношения дает выражение

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{S}{V} \frac{\epsilon\bar{v}}{4} t\right). \quad (2.16)$$

откуда

$$k = \frac{S}{V} \frac{\epsilon\bar{v}}{4}. \quad (2.17)$$

Случай сравнимых скоростей диффузии и гетерогенной дезактивации (диффузионная область) рассмотрен для цилиндрического реактора в [85, 86]. Применение цилиндрических реакторов не всегда оказывается удобным, особенно при изучении гетерогенной дезактивации на металлах.

Эксперименты для измерения коэффициента аккомодации на поверхностях металлических проволок ставили следующим образом. В цилиндрический реактор постоянной длины, сделанный или покрытый материалом, на котором возбужденные молекулы слабо дезактивируются, по оси реактора вводят исследуемый образец в виде цилиндра. На входе в реактор поддерживают постоянную концентрацию возбужденных молекул с помощью микроволнового разрядника или термического источника. На выходе реактора измеряют относительную интенсивность излучения возбужденных молекул в зависимости от длины образца [86].

Для того чтобы рассчитать значение коэффициента аккомодации по изменению относительной интенсивности сигнала от длины образца, учтем, что реактор состоит из двух частей: первая часть реактора будет представлять собой коаксиальные цилиндры, вторая — цилиндрический реактор. Расчет константы скорости дезактивации для второй части реактора хорошо разработан [85, 86]; зависимость концентрации возбужденных молекул от длины описывается экспонентой. Показатель экспоненты, как мы только что показали, определяется материалом реактора. Дезактивация в первой части реактора также происходит по экспоненциальному закону. Тогда зависимость относительной интенсивности сигнала на выходе из реактора от

длины вводимого в реактор образца описывается зависимостью

$$I_1/I_2 = \exp[-(k_1 - k_2)(l_1 - l_2)], \quad (2.18)$$

где k_1 — константа скорости дезактивации в первой части реактора; k_2 — константа для второй части реактора; $(l_1 - l_2)$ — изменение длины цилиндрического образца, проходящего по оси реактора.

Переходя от переменной длины к переменному времени контакта газа с образцом по формуле $t_i = l_i/u$, где u — скорость потока, получим

$$I_1/I_2 = \exp[-(k_{1,эфф} - k_{2,эфф})(t_1 - t_2)]. \quad (2.19)$$

Если известна $k_{2,эфф}$, то по измеряемой в эксперименте относительной интенсивности сигнала можно определить $k_{1,эфф}$ и, следовательно, коэффициент аккомодации на исследуемой поверхности. Связь $k_{эфф}$ с ϵ находят из решения уравнения материального баланса колебательно-возбужденных молекул для течения газа между двумя коаксиальными цилиндрами

$$D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right) = u(r) \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (2.20)$$

Граничные условия на поверхности соответственно внутреннего и внешнего цилиндров имеют вид:

$$D_0 \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{\epsilon u_0}{4} n, \quad (2.21) \quad D_1 \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=r_1} = -\frac{\epsilon u_1}{4} n, \quad (2.22)$$

где r и x — радиальная и осевая координаты соответственно; r_0 и r_1 — радиусы внутреннего и внешнего цилиндров; u — скорость потока газа; D_0 и D_1 — коэффициенты диффузии возбуждения в газе при температурах внутреннего и внешнего цилиндров соответственно.

Радиальная зависимость коэффициента диффузии связана с температурным профилем, возникающим вследствие разности температур внутреннего и внешнего цилиндров реактора.

Для этого реактора нами совместно с Ковалевским и Рыскиным [87] разработана методика расчета коэффициентов аккомодации с учетом профиля скорости, продольной и поперечной диффузии, профиля температуры, правильных граничных условий, отличающихся от выведенных Семеновым [88].

Отметим, что реакторы этого типа, впервые использованные для исследования гетерогенной дезактивации возбужденных молекул, позволяют проводить измерения коэффициентов аккомодации в значительно более широком диапазоне по сравнению с простыми цилиндрическими реакторами. Кроме того, благодаря возможности прогрева исследуемого металла путем пропускания через него электрического тока, удастся проводить эксперименты со значительно более чистыми поверхностями.

Таким образом, на основе экспериментально измеренной константы скорости дезактивации возбужденных молекул можно с заранее заданной точностью определить соответствующий

коэффициент аккомодации ϵ . Поэтому точность ϵ определяется точностью константы скорости. Так как связь между ϵ и k является нелинейной, погрешность $\Delta\epsilon$ определяется не только погрешностью Δk , но и самим значением k . Используя приближенную формулу сложения сопротивлений [89], получаем зависимость $\Delta\epsilon$ от Δk

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_d} + \frac{a}{\epsilon}, \quad (2.23)$$

где k_d — диффузионная константа скорости дезактивации; a — постоянная.

Дифференцируя это уравнение, получаем связь между относительными погрешностями коэффициента аккомодации и константы скорости

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{k_d}{k_d - k} \cdot \frac{\Delta k}{k}. \quad (2.24)$$

Из этого уравнения следует, что в кинетической области, т. е. при $k \ll k_d$, $\Delta\epsilon/\epsilon \approx \Delta k/k$. В диффузионной области при $k \approx k_d$ величина $k_d/(k_d - k)$ может стать много больше единицы и точность определения коэффициента аккомодации резко уменьшается. Оценка точности определения $\Delta k/k$ проведена в [73] и дает при малых скоростях дезактивации (кинетическая область) точность $\sim 10\%$, а при больших скоростях (диффузионная область) $\sim 20\%$.

Применимость струевых методов для исследования гетерогенной дезактивации возбужденных молекул определяется в первую очередь использованием эффективных источников возбужденных частиц и разработкой чувствительных методик измерения их концентрации. В качестве источника обычно используют микроволновый разряд, а для регистрации концентрации возбужденных молекул — методы оптического титрования [84], ЭПР, ЛМР, оптическую спектрофотометрию, масс-спектрометрию. Конкретные примеры применения рассмотренной методики изложены в разд. 3.

Следует отметить, что струевые методы могут быть использованы для изучения кинетики гетерогенной дезактивации возбужденных молекул в тех случаях, когда метод молекулярного пучка неприменим. К ним, в первую очередь, относятся случаи малых коэффициентов аккомодации.

3. Гетерогенная дезактивация возбужденных молекул

3.1. Гетерогенная дезактивация колебательно-возбужденных молекул

До начала наших работ ряд исследователей разработали методы исследования гетерогенной дезактивации* колебательно-возбужденных молекул и получили значения коэффициента аккомодации на различных поверхностях.

3.1.1. Методы исследования

Первые эксперименты по изучению гетерогенной дезактивации колебательно-возбужденных молекул были выполнены еще в 1954 г. Шефером и Клингенбергом [90] в условиях полного колебательно-поступательного равновесия. Работа была поставлена в связи с выдвинутым авторами предположением о том, что некоторые гетерогенные каталитические реакции, такие, как диссоциация, должны контролироваться скоростью обмена колебательной энергией адсорбата с поверхностью твердого тела. Оказалось, что константа скорости разложения этана и коэффициент аккомодации его колебательной энергии симбатно изменяются в зависимости от состава поверхности. Для расчета коэффициента аккомодации колебательной энергии авторы полагали, что коэффициент аккомодации поступательной и вращательной энергий равны единице. В этом случае даже небольшие погрешности в определении кнудсеновского коэффициента аккомодации ϵ могут приводить к значительным погрешностям в определении коэффициента аккомодации колебательной энергии.

Особенно остро проблема исследования гетерогенной дезактивации колебательно-возбужденных молекул встала в связи с созданием газовых лазеров низкого давления и с необходимостью учета в этом случае отвода колебательной энергии из объема на стенку. В то же время развитие лазерной техники позволило значительно шире исследовать гетерогенную дезактивацию, применяя прямые методы генерации и регистрации колебательно-возбужденных молекул.

По методам исследования работы, выполненные до настоящего времени, можно разделить на две группы. Прямые импульсные методы, основанные на изучении кинетики затухания свечения адсорбированных молекул и косвенные, в которых информацию о коэффициентах аккомодации получают по изме-

* Переход возбужденных молекул в нормальное состояние в разных работах называют дезактивацией, гибелью или релаксацией. Мы приняли термин «дезактивация» как более точно отражающий физическую сущность процесса.

рению теплоотдачи, изменению давления газа, облучаемого ИК-излучением, смещению пределов воспламенения и др.

В 1962 г. Малликен разработал импульсный метод для изучения процессов дезактивации дипольно-излучающих молекул [91]. Идея метода заключается в следующем. Изучаемый газ, находящийся в кювете из исследуемого материала, подвергается мощному импульсному облучению, генерирующему колебательно-возбужденные молекулы. В качестве источника излучения используются мощные лазеры с модулированной добротностью. После прекращения облучения измеряется кинетика флуоресценции возбужденных молекул. Обычно эта зависимость описывается экспонентой

$$I = I_0 \exp(-\beta t), \quad (3.1)$$

где β — эффективная константа скорости дезактивации возбужденных молекул.

Она включает в общем виде три процесса: 1) дезактивацию при столкновении в газе или внутримолекулярную безызлучательную дезактивацию (в этом случае скорость дезактивации должна зависеть от давления и температуры газа); 2) гетерогенную дезактивацию, зависящую от скорости диффузии к поверхности, т. е. от давления и температуры газа и геометрии кюветы; 3) спонтанные излучательные переходы.

Таким образом, эффективная константа скорости дезактивации β в общем случае есть сумма трех констант скорости:

$$\beta = k + \delta + \pi. \quad (3.2)$$

Здесь k — константа скорости гомогенной дезактивации, линейно зависящая от давления; δ — константа скорости гетерогенной дезактивации, которая с учетом диффузии имеет вид

$$\delta = \frac{k_{\text{диф}}k_{\text{кин}}}{k_{\text{диф}} + k_{\text{кин}}}; \quad (3.3)$$

π — константа скорости излучательной дезактивации.

На рис. 3.1 представлена зависимость разных констант скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул CO_2 . Как видно, при высоких давлениях π практически не изменяется, а при уменьшении давления возрастает, переходя в пределе к коэффициенту Эйнштейна для спонтанного излучения. В эффективную константу скорости β при высоких давлениях основной вклад вносит гомогенная дезактивация, а при низких — излучательный и гетерогенный процессы. Следует отметить, что для определения константы δ необходимы очень низкие давления порядка 10^{-1} Па, что в свою очередь требует использования техники накопления регистрируемого сигнала.

Коэффициенты аккомодации (табл. 3.1) слабо зависят от природы поверхности, что подтверждает справедливость вы-

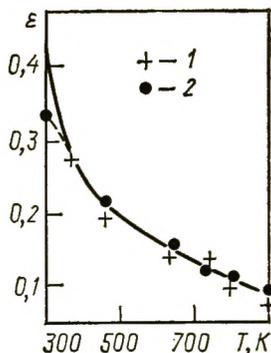
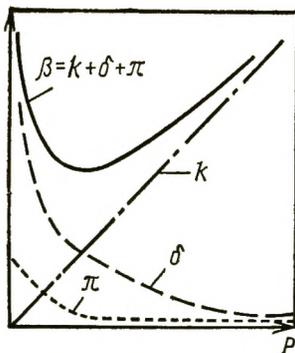


Рис. 3.1. Зависимость констант скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул CO_2 и N_2O от давления [92]

Рис. 3.2. Зависимость коэффициентов аккомодации CO_2 (1) и N_2O (2) на поверхности кварца от температуры [92]

двинутого Кнудсеном предположения, согласно которому дезактивация происходит на поверхности, полностью покрытой слоем адсорбированных молекул. В пользу этого предположения говорят данные, полученные в [93] по дезактивации колебательно-возбужденных молекул CO_2 на ряде поверхностей: пирексе, латуни, тефлоне и др. Авторы пришли к следующему механизму дезактивации. Так как опыты во всех случаях проводились при комнатной температуре, то все исследуемые поверхности покрыты слоем адсорбированных молекул CO_2 , а дезактивация происходит путем резонансного обмена между адсорбированной и колебательно-возбужденной молекулами из газовой фазы.

Результаты работы [94] также свидетельствуют о дезактивации возбужденных молекул при столкновении с поверхностью, покрытой адсорбированными частицами. В этой работе исследовалась температурная зависимость коэффициента аккомодации CO_2 и N_2O на поверхности кварца, рис. 3.2. Результаты показывают, что с ростом температуры от 300 до 500 К происходит быстрое падение коэффициента аккомодации, что

ТАБЛИЦА 3.1. Коэффициенты аккомодации колебательно-возбужденных молекул, полученные импульсным методом [92]

Молекула	Поверхность	T, K	ϵ	Молекула	Поверхность	T, K	ϵ	
CO_2	Пирекс	300	0,4	N_2O	Пирекс	300	0,29	
	Пирекс	300	0,22		Кварц	300—1000	0,33—0,05	
	Латунь	300	0,22	HCl	Пирекс	300	0,45	
	Тефлон	300	0,22		CO	Пирекс	300	0,2
	Кварц	300—1000	0,45—0,05					

вероятно, связано с десорбцией адсорбированных молекул. Дальнейший рост температуры приводит к существенному уменьшению коэффициента аккомодации, зависящему в основном от природы твердого тела. Данная интерпретация согласуется с результатами [95] по адсорбции CO_2 на кварце, где показано, что при 500 К происходит практически полная десорбция CO_2 с поверхности.

В работах Шефера с сотр. [90, 96—98] использованы косвенные методы, основанные на измерении теплоотода от тонких металлических нитей, имеющих различную температуру, к ленте из того же материала, находящуюся рядом с нитью. Используя уравнение для термического коэффициента аккомодации и предполагая, что $\epsilon_t = \epsilon_r$, т. е. коэффициент аккомодации поступательной энергии равен коэффициенту аккомодации вращательной энергии, или $\epsilon_r = k\epsilon_t$, или $\epsilon_t = 1$, авторы рассчитали коэффициенты аккомодации колебательной энергии CS_2 , CO_2 , N_2O на платине в интервале температур от 273 до 373 К. При этих же температурах изучали дезактивацию колебательно-возбужденных молекул N_2O на Pd и Ag. Во всех случаях с ростом температуры коэффициент аккомодации падал. Аналогичные результаты были получены и для более сложных молекул, таких как этан, метан, фреон.

В методе, предложенном Вилермо [95], измеряли изменение давления водорода с добавками ртути, освещаемого мощной ртутной лампой. При облучении возникают электронно-возбужденные атомы в состоянии 6^3P , которые, сталкиваясь с молекулами водорода, приводят к их диссоциации. Рекомбинируя в газовой фазе, атомы водорода образуют колебательно-возбужденные молекулы. Очевидно, что скорость увода энергии из объема должна зависеть от гетерогенной дезактивации возбужденных молекул на стенках реактора. Измерив кинетику падения давления в реакторе после выключения ртутной лампы, удалось рассчитать коэффициент аккомодации колебательно-возбужденных молекул водорода, который оказался в случае кварца равным $\epsilon = 5 \cdot 10^{-4}$ при комнатной температуре.

В [99] коэффициенты аккомодации также определяли по изменению давления. Если газ в кювете подвергать ИК-облучению, то его давление повышается. Новое стационарное давление связано со скоростью увода энергии из объема на стенку. Из этих данных можно рассчитать коэффициент аккомодации. Таким образом были определены коэффициенты аккомодации колебательной энергии CO_2 , N_2O , CH_4 на поверхности NaCl.

В работе Федотова, Саркисова и Веденева [100] определены коэффициенты аккомодации колебательно-возбужденных молекул дейтерия и водорода на поверхности молибденового стекла, которая, по мнению авторов, покрыта слоем адсорбированных молекул DF. Метод основан на измерении верхнего предела воспламенения смеси фтора с водородом или дейтерием. Так как процесс сильно экзотермичен, в ходе реакции образуются

колебательно-возбужденные молекулы HF* или DF*, которые передают свою энергию водороду или дейтерию. При взаимодействии с фтором колебательно-возбужденный водород инициирует новые цепи. При достаточно низких давлениях на достижение верхнего предела воспламенения сильное влияние оказывает гетерогенная дезактивация колебательно-возбужденного водорода и, следовательно, по достижению предела можно определить коэффициент аккомодации колебательной энергии. Опыты проводили для водорода при 300 К, а для дейтерия в интервале температур от 77 до 275 К. С ростом температуры коэффициент аккомодации возрастал. Авторы объясняют этот эффект резонансным обменом энергии между водородом и адсорбированным фтороводородом.

Большинство работ по гетерогенной дезактивации колебательно-возбужденных молекул [101—108] выполнено с помощью струевой методики. В этом случае исследуется зависимость концентрации колебательно-возбужденных молекул от времени контакта с поверхностью реактора или нанесенным на его стенки исследуемым материалом. Для получения коэффициента аккомодации необходим математический анализ процессов в проточном реакторе. Впервые такой анализ проведен в работах Бурсиана и Сорокина [109] и Налбандяна и Воеводского [110]. Было показано, что кинетическое уравнение дезактивации активных частиц в реакторе

$$dn/dt = \omega_0 - kn + D\Delta n \quad (3.4)$$

равносильно уравнению

$$dn/dt = \omega_0 - k\bar{n} + k_{обр}\bar{n}. \quad (3.5)$$

где n — локальная концентрация активных частиц; ω_0 — скорость зарождения активных частиц; k — константа скорости гомогенных процессов; D — коэффициент диффузии; Δ — оператор Лапласа; $k_{обр}$ — эффективная константа скорости обрыва цепей на поверхности; \bar{n} — средняя по объему концентрация активных частиц.

Если скорость процесса лимитируется процессами на поверхности, а не доставкой активных частиц к поверхности, константа $k_{обр}$ в кинетической области равна

$$k_{обр} = \epsilon v/d, \quad (3.6)$$

где ϵ — вероятность дезактивации активной частицы за удар о поверхность; v — средняя тепловая скорость молекул; d — диаметр реактора.

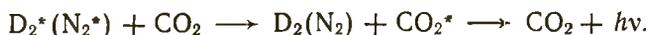
При неучете продольной диффузии и вязкости газа формулы (3.4) и (3.5) пригодны в струевых условиях, но при этом $t = x/u_{ср}$, где x — координата вдоль оси реактора; $u_{ср}$ — средняя по сечению скорость потока. При достаточно больших ϵ необходимо учитывать диффузию и профиль скорости потока по сечению. Это было сделано в работах [85, 86].

Струевая установка для изучения гетерогенной дезактивации возбужденных молекул включает в себя следующие элементы: источник возбужденных частиц, реактор, позволяющий тем или

нным способом изменять время контакта газа с исследуемой поверхностью, и кюветы регистрации концентрации возбужденных молекул.

В качестве источника как колебательно, так и электронно-возбужденных молекул обычно используется разряд, являющийся наиболее мощным источником возбужденных частиц. К сожалению, разряд является неселективным источником, что приводит к необходимости в каждом отдельном случае применять меры к устранению активных частиц, неинтересующих экспериментатора. Кроме того, обработка стенок реактора продуктами разряда часто приводит к тому, что результаты эксперимента зависят от времени [108]. Использование термического источника [108] не приводит к подобного рода трудностям, но дает существенно меньшие концентрации возбужденных молекул, а кроме того, требует специальных устройств для «закалки» газа, т. е. для термализации поступательных степеней свободы.

Способ регистрации колебательно-возбужденных молекул выбирают исходя из структуры изучаемой частицы. Для неполярных молекул использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния, в частности, для регистрации колебательно-возбужденного азота [108]. Колебательно-возбужденные молекулы водорода регистрировали по поглощению в вакуумном ультрафиолете [106]. Для регистрации неполярных молекул часто применяют метод оптического титрования [86, 101, 111], основанный на регистрации свечения малой титрующей дипольной добавки, имеющей резонансные частоты с исследуемой частицей. Так, например, для регистрации колебательно-возбужденных молекул дейтерия и азота используют титрующие газы CO_2 или N_2O :



Анализ процессов, протекающих в кювете при смешении азота с титрующим газом CO_2 , проведен Леегом, который показал, что интенсивность свечения титрующего газа пропорциональна концентрации колебательно-возбужденного азота. Этот принцип положен в основу измерения коэффициента аккомодации быстро дезактивирующихся молекул [94], составляющих малую примесь в медленно дезактивирующемся газе резонансных молекул, являющемся резервуаром энергии для быстро релаксирующих частиц. С помощью этого метода удается измерять коэффициенты аккомодации, даже близкие к единице (табл. 3.2). Следует отметить, что использование техники молекулярных пучков для изучения гетерогенной дезактивации колебательно-возбужденных молекул [29] ограничено очень большими значениями коэффициентов аккомодации, по крайней мере больших 0,1. Таким образом, для изучения дезактивации молекул при малых ϵ остается единственный метод — струевой. Недостатки струевого метода очевидны и прежде всего связаны с невозможностью строгого контроля качества и чистоты исследуемых по-

ТАБЛИЦА 3.2. Коэффициенты аккомодации колебательно-возбужденных молекул, полученные струевыми методами

Материал	Поверхность	T, К	ϵ	Литература
N ₂	Пирекс	350	4,5·10 ⁻⁴	[102]
		300	4,6·10 ⁻⁴	[103]
	Молибденовое стекло	282—603	6·10 ⁻⁴	[108]
		300	1—3·10 ⁻³	[107]
	Кварц	300	7·10 ⁻⁴	[108]
		300—700	1,8·10 ⁻⁴	[108]
	Нерж. сталь (тип 304)	300	(2,3÷3,1)·10 ⁻³	[94]
		300	1,2·10 ⁻³	[108]
	Нерж. сталь (тип 321)	300	1·10 ⁻³	[108]
		300	2,6·10 ⁻³	[108]
	Сталь (тип 4130)	300	1,8·10 ⁻³	[108]
		300	1,3·10 ⁻³	[108]
	Алюм. сплав (тип 5052)	300	6·10 ⁻⁴	[108]
		300	4,5·10 ⁻⁴	[86]
	Алюм. сплав (тип 6061)	300	1,1·10 ⁻³	[108]
300		1,4·10 ⁻²	[86]	
Тефлон	300	1,4·10 ⁻⁴	[108]	
	300—700	3·10 ⁻³ —5·10 ⁻⁴	[94]	
CO	Пирекс	300	1,86·10 ⁻²	[103]
		300	0,18	[103]
CO ₂	Молибденовое стекло	300—560	0,45—0,18	[94]
		300	0,14	[103]
N ₂ O	Пирекс	300	0,03—0,01	[94]
		300—530	0,03—0,01	[94]
HF	Стекло	300	9·10 ⁻³	[104]
		300	1	[105]
OH ⁻ (v=9)	Борная кислота	300	1	[105]
		300	1	[105]
H ₂	Пирекс	300	1·10 ⁻⁴	[106]
		300	0	[106]
D ₂	Тефлон	300	0	[106]
		300	0	[106]
	Кварц	300	9,5·10 ⁻⁵	[111]
NaCl	Тефлон	300	0	[111]
		293—403	(6,3—4,5)·10 ⁻⁴	[120]

верхностей. Действительно, при работе со струевой методикой и давлениями порядка 50—500 Па, даже 10⁻⁶% примесей в основном газе приводят через минуту к полному покрытию поверхности различного рода загрязнениями.

3.1.2. Дезактивация на поверхности металлов

Нами изучена дезактивация азота на серебре, дейтерия и азота на меди и вольфраме [86, 87]. Выбор материалов диктовался следующими соображениями. Азот не хемосорбируется на серебре и меди, но диссоциативно адсорбируется на вольфраме. Дейтерий тоже не хемосорбируется на меди, но диссоциативно

хемосорбируется на вольфраме. Кроме того, изучение гетерогенной дезактивации колебательно-возбужденных молекул на металлах является практически первым исследованием такого рода.

Серебро. Реактор представлял собой систему из шести стеклянных трубок диаметром 1,4 см и разной длины от 21 до 49 см, что позволило, изменяя время контакта, получать кинетические зависимости, не меняя скорость потока. «Активный» азот с помощью многоходового крана последовательно направлялся в каждую из этих трубок. Стенки трубок реактора были покрыты серебром с помощью реакции «серебряного зеркала». Из реактора азот попадал в оптическую кювету, где по относительной интенсивности сигнала после прохождения «активным» азотом каждой трубки реактора определялся кинетический порядок и эффективная константа скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул. В газовой фазе между разрядником и реактором помещали вставку из TiO_2 . Она, как показано в [86], значительно снижает концентрацию атомов азота и метастабильных молекул, что позволяет исключить из рассмотрения гомогенную дезактивацию молекул азота на атомах. В работе Моргана и Шиффа [102] измерена вероятность дезактивации колебательно-возбужденных молекул азота при столкновении с невозбужденными. Это значение оказалось порядка 10^{-10} . Из-за малости этой величины можно считать, что в условиях проведения наших экспериментов дезактивация осуществляется только на поверхности реактора.

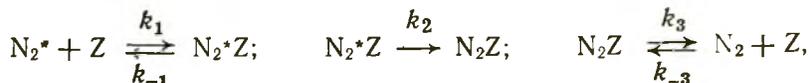
Измерения коэффициента аккомодации проводили при давлении 500 Па и 295 К. Обнаружено, что дезактивация протекает по первому порядку. В этом случае эффективная константа скорости равна

$$k_{эфф} = - \frac{u}{l_i - l_j} \ln \frac{I_i}{I_j} . \quad (3.7)$$

где u — средняя по сечению скорость потока; l_i — длина i -го канала реактора; I_i — интенсивность люминесценции после прохождения «активного» азота через i -й канал.

Полученное значение эффективной константы скорости дезактивации $k_{эфф} = (160 \pm 20) \text{ с}^{-1}$ близко к значению константы скорости диффузионного процесса ($k_{диф} = 230 \text{ с}^{-1}$), поэтому для определения коэффициента аккомодации колебательной энергии необходимо учитывать диффузию и паузейлев профиль скорости потока. Теоретическое рассмотрение дезактивации активных частиц на стенках цилиндрического реактора с учетом продольной и поперечной диффузии и паузейлева профиля скорости проведено в [85, 86]. С учетом этих работ при использовании измеренного значения $k_{эфф}$ был определен коэффициент аккомодации колебательной энергии молекул азота на серебре $\epsilon = (1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$. Сделав некоторые предположения о механизме процесса, полученное значение коэффициента аккомодации

ции можно использовать для оценки времени жизни колебательного возбуждения τ_u на поверхности. Наиболее вероятным макроскопическим кинетическим механизмом, описывающим дезактивацию физически адсорбированных молекул, таких, как азот на серебре, является адсорбционный механизм, предложенный в работах [94, 102, 103]. Он описывается следующей схемой:



где N_2^* — колебательно-возбужденная молекула азота; Z — центр адсорбции.

Предполагая концентрацию адсорбированного колебательно-возбужденного азота квазистационарной и учитывая, что коэффициент аккомодации определяется как отношение числа дезактивировавшихся при столкновении со стенкой молекул к числу ударов этих молекул о поверхность, получаем

$$\varepsilon = - \frac{V}{S} \frac{d[N_2^*]/dt}{[N_2^*]\bar{v}/4} = \frac{4k_1k_2(1-\theta)N_0}{[k_2 + k_1]\bar{v}}, \quad (3.8)$$

где \bar{v} — средняя тепловая скорость молекул; V/S — отношение объема к поверхности; θ — степень покрытия поверхности; N_0 — число центров адсорбции; $[N_2^*]$ — концентрация возбужденных молекул азота в газовой фазе.

Если скорость дезактивации много больше скорости десорбции, т. е. $k_2 \gg k_{-1}$, то

$$\varepsilon = 4k_1(1-\theta)N_0/\bar{v}, \quad (3.9)$$

и коэффициент аккомодации равен коэффициенту прилипания.

Коэффициенты прилипания двухатомных гомоядерных молекул, как правило, превышают значения коэффициента аккомодации колебательной энергии. Поэтому более вероятным является предположение о том, что лимитирующей стадией является передача колебательного кванта твердому телу, т. е.

$$k_2 \ll k_{-1} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \frac{4k_1k_2}{k_{-1}\bar{v}} (1-\theta)\sigma_0. \quad (3.10)$$

Считая, что покрытие поверхности θ подчиняется изотерме Ленгмюра, можно для константы адсорбционного равновесия записать соотношение

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta}{(1-\theta)[N_2]}, \quad (3.11)$$

тогда

$$\varepsilon = 4k_2\theta\sigma_0/\bar{v}[N_2]. \quad (3.12)$$

Степень покрытия поверхности можно оценить, используя уравнение Де-Бура [112] $N_0 = n\tau$, где N_0 — число адсорбированных на поверхности молекул; n — число соударений молекул с поверхностью за единицу времени; τ — характерное время

нахождения молекулы на поверхности, которое можно оценить по формуле Френкеля:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/RT), \quad (3.13)$$

(Q — теплота адсорбции). Тогда для коэффициента аккомодации получим

$$\varepsilon = k \tau_0 \exp(Q/RT). \quad (3.14)$$

Время жизни колебательного возбуждения на поверхности $\tau_x = 1/k_2$ можно теперь оценить, используя измеренный коэффициент аккомодации ε , а также значение теплоты адсорбции азота на серебре, равное 13 кДж/моль, найденное в [116]. Время $\tau_x \approx 10^{-8}$ с. Подобные оценки проведены в [101], где получено время дезактивации колебательного возбуждения азота, адсорбированного на молибденовом стекле $\tau_x \approx 10^{-8}$ с. Это время близко к вычисленному значению времени двухфононного распада локального колебания [101].

Таким образом, исследования кинетики процесса дезактивации возбужденных молекул (независимо от вида возбуждения) позволяет оценить времена жизни возбуждения на адсорбированных частицах без использования специальных лазерных методов, но, к сожалению, результаты зависят в значительной мере от справедливости использованной кинетической модели.

Вольфрам и медь. Дезактивация колебательно-возбужденных молекул D_2 и N_2 на вольфраме и меди изучена нами [87]. Результаты измерений соответствуют уравнению первого порядка (рис. 3.3) и показывают слабую (в пределах погрешности измерений) зависимость эффективности константы скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул азота на поверхности меди от давления. Для давления 60 Па эффективная константа скорости оказалась равной $k_{\text{эфф}} = 26 \pm 3 \text{ с}^{-1}$. Коэффициент аккомодации, найденный из уравнения (3.8), составил $(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$. Если пренебречь диффузией и определять коэффициент аккомодации по формуле (3.9), то получим значение $(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$. В экспериментах, проводимых при более низких давлениях из-за возрастания коэффициента диффузии дезактивация осуществляется в кинетической области. Поэтому при определении коэффициента аккомодации по данным, полученным при давлении 150 Па, применяли формулу (3.9). Полученное значение $\varepsilon = (4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ близко к значению, определенному при давлении 360 Па с учетом диффузии.

В случае дезактивации колебательно-возбужденных молекул азота на поверхности вольфрама экспериментальные точки зависимости логарифма относительной интенсивности от времени контакта газа с образцом также хорошо ложатся на одну прямую независимо от давления, при котором проводили измерения. Определенные значения эффективных констант скорости дезактивации оказались равными $14 \pm 2 \text{ с}^{-1}$. Это значение существенно меньше полученного при изучении дезактивации азо-

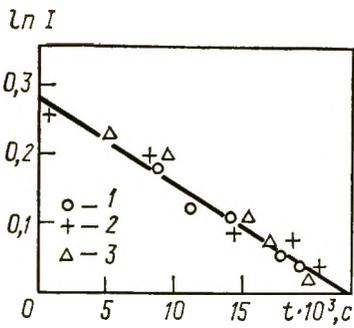


Рис. 3.3. Зависимость логарифма интенсивности сигнала от времени контакта возбужденных молекул азота с металлами при 293 К (1, 2, 3 — различные образцы) при давлении 360 Па

та на меди и относится к кинетической области. Найденное по формуле (3.8) значение коэффициента аккомодации N_2^* составило $(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$.

Измерения, проведенные при нескольких давлениях, показали независимость эффективной константы скорости дезактивации от давления. Поскольку коэффициент диффузии молекул дейтерия значительно ниже, чем молекул азота, то диффузию можно было не учитывать. Определенные по формуле (3.8) значения коэффициента аккомодации молекул дейтерия на поверхности вольфрама оказались равными $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$, на поверхности меди $\epsilon = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$. Таким образом, на одной и той же поверхности коэффициент аккомодации дейтерия меньше коэффициента аккомодации азота. Это может быть связано как с разными адсорбционными свойствами этих газов, так и с различной скоростью релаксации. Известно, что последняя существенно зависит от числа фононов, на которые разменивается колебательный квант молекулы.

Для обоих газов коэффициент аккомодации на меди превосходит коэффициент аккомодации на вольфраме — материале, адсорбирующем азот и дейтерий. Поскольку эксперименты проводили при давлениях газа, создающих практически полное покрытие поверхности вольфрама, можно предположить, что дезактивация осуществляется преимущественно при физической адсорбции возбужденных молекул на хемосорбированном слое на вольфраме. Значительно эффективнее происходит дезактивация на чистых поверхностях, таких как серебро, медь, на которых хемосорбция азота не наблюдается. Это может быть связано с возможностью передачи колебательной энергии физически адсорбированной молекулы свободным электронам твердого тела.

Микроскопический механизм дезактивации. Рассмотрим в качестве микроскопического механизма дезактивации передачу колебательной энергии свободным электронам металла [114, 115]. Представим двухатомную колебательно-возбужденную молекулу локализованной вблизи поверхности металла и рассчитаем вероятность одноквантового колебательного перехода, обусловленного передачей энергии возбуждения одному электрону металла. Если предположить, как это и следует из нашего эксперимента, что возбужденная молекула находится в физически адсорбированном состоянии, то близость металла не приведет к существенному искажению волновой функции электронов мо-

лекулы и к значительному сдвигу частоты внутримолекулярного колебания. Для модели металла используем модель свободного электронного газа, занимающего полупространство $z > 0$ с потенциалом для электронов в виде прямоугольной ступеньки, а в качестве модели молекулы — гармонический осциллятор.

В одноэлектронном приближении гамильтониан системы можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_m + V, \quad (3.15)$$

где \mathcal{H}_e и \mathcal{H}_m — электронный и молекулярный гамильтонианы соответственно; V — потенциал электронмолекулярного взаимодействия.

Полный потенциал ϕ , действующий на электрон металла, складывается из молекулярного потенциала и наведенного, создаваемого остальными электронами металла, смещенными из равновесного положения под действием поля молекулы. Получены выражения для полного потенциала ϕ в модели «зеркального отражения электронов» от границы раздела металл — вакуум для диполя и квадруполья, ориентированных перпендикулярно и параллельно поверхности металла. Проведен расчет вероятности дезактивации в первом порядке теории возмущений по оператору V в предположении, что $kT \ll \hbar\omega + \epsilon_F$, где k — постоянная Больцмана; T — температура; $\hbar\omega$ — энергия колебательного кванта; ϵ_F — энергия Ферми металла.

Для молекул с дипольным переходом при перпендикулярной и параллельной ориентациям оси диполя относительно поверхности металла получены значения вероятности дезактивации w_{D^\perp} и w_{D^\parallel} :

$$w_{D^\perp} = 8 \cdot 10^{11} \frac{1}{M} \left(\frac{d\mu}{dR} \right)^2 J_{1^\perp} c^{-1}, \quad (3.16)$$

$$w_{D^\parallel} = 4 \cdot 10^{11} \frac{1}{M} \left(\frac{d\mu}{dR} \right)^2 J_{1^\parallel} c^{-1}, \quad (3.17)$$

где M — приведенная молекулярная масса молекулы; $d\mu/dR$ — производная дипольного момента по межъядерному расстоянию, взятая в точке равновесия; J_{1^\perp} , J_{1^\parallel} — тройные интегралы, зависящие от расстояния d до поверхности металла.

Для молекул с квадрупольным переходом:

$$w_{Q^\perp} = 6,6 \cdot 10^{11} \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dR} \right)^2 \frac{J_2^\perp d}{r_s^2} c^{-1}, \quad (3.18)$$

$$w_{Q^\parallel} = 2,5 \cdot 10^{11} \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dR} \right)^2 \frac{J_2^\parallel d}{r_s^2} c^{-1}. \quad (3.19)$$

Здесь dQ/dR — производная квадрупольного момента; r_s — параметр, представляющий собой среднее расстояние между электронами в объеме металла (в единицах боровского радиуса) r_B :

$$n^{-1} = \frac{4}{3} \pi (r_s r_B)^{-1}, \quad (3.20)$$

n — электронная плотность. Для типичных металлов $r_s = 2 \div 6$. Расчеты показали, что при значении $\hbar\omega/\epsilon_F \leq 0,3$ величины всех интегралов, входящих в приведенные выше формулы для вероятностей, практически не зависят от энергии колебательного кванта.

Проведена также оценка вклада в вероятность дезактивации от обменного взаимодействия в первом порядке теории возмущений. Расчеты показали, что для физически адсорбированных молекул мультипольный вклад преобладает в случае полярных молекул. Для неполярных молекул обменный и квадрупольный вклады могут быть одного порядка.

Для сравнения с экспериментом и обсуждения результатов воспользуемся формулами (3.18) и (3.19). Так как при комнатной температуре время жизни молекулы в физически адсорбированном состоянии на 1—2 порядка превышает время пролета у поверхности при ударе без адсорбции d/v (где d — характерный размер потенциала у поверхности), дезактивация в этом случае происходит в основном из адсорбированного состояния. Тогда коэффициент аккомодации колебательной энергии можно представить в виде

$$\epsilon = s\tau_a\omega(d), \quad (3.21)$$

где s — коэффициент прилипания; τ_a — время жизни в адсорбированном состоянии, оцениваемое по формуле Френкеля (3.13).

Численные оценки вероятности дезактивации и коэффициента аккомодации для азота на серебре ($r_s = 2,9$) дают $\omega \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $s = 5 \cdot 10^{-3}$. В этом случае для Q_a принималось значение 15 кДж/моль [116], $d \approx 0,2$ нм, $dQ/dR = 2,8$ Дж/нм, $s \approx 1$ при 300 К. Полученное значение ϵ по порядку совпадает с экспериментально измеренным $1,4 \cdot 10^{-2}$. Аналогичная оценка для СО ($d\mu/dR = 31,4$ Дж/нм на серебре дает $\omega \approx 7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Отметим, что поскольку $\omega(d)$ практически не зависит от температуры, то температурная зависимость коэффициента аккомодации связана только с τ_a , т. е. фактически с теплотой адсорбции.

При 600—1000 К экспоненциальная зависимость ϵ от T должна смениться более плавной зависимостью, так как дезактивация в адсорбированном состоянии уже не играет определяющей роли. При температурах ниже комнатной закон перестает выполняться, когда степень заполнения становится порядка единицы. Заметим, что при 300 К, $p \approx 10^2$ Па и $Q_a \approx 8 \div 20$ кДж/моль степень покрытия θ составляет $10^{-5} \div 10^{-6}$.

Относительно слабая зависимость вероятности дезактивации от расстояния молекулы до поверхности металла приводит к выводу о независимости коэффициента аккомодации от исходного состояния поверхности. Например, для молекул с квадрупольным характером перехода увеличение расстояния до поверхности на 0,1—0,15 нм, что примерно соответствует монослою атомов посторонней примеси, вызовет уменьшение ω примерно на один порядок. Однако, если адсорбированные примесные моле-

кулы имеют колебательные частоты, резонансные с частотами исследуемых молекул (обменный механизм), механизм передачи возбуждения может измениться. Так как вероятность резонансного $v-v$ -обмена, как правило, больше, чем ω по формулам (3.16) — (3.19), то возбуждение будет сначала передано адсорбированной молекуле, а затем электронам проводимости. В этом случае коэффициент аккомодации будет определяться вероятностью $v-v$ -обмена. Из уравнений (3.16), (3.17) и (3.18), (3.19) следует, что вероятность релаксации колебательной энергии на электроны проводимости металла слабо зависит от типа металла и определяется типом молекулы (дипольный или квадрупольный переход). Именно этим, очевидно, объясняется тот факт, что коэффициент аккомодации ϵ , измеренный нами для N_2 и D_2 на различных металлах меняется в пределах одного порядка $10^{-2} \div 10^{-3}$ при 300 К, несмотря на существенно различные колебательные кванты исследуемых молекул. Этот факт совершенно необъясним с позиций многофононного [41, с. 11; 117], а также механизма передачи колебательного кванта в поступательное движение молекул [118]. И в том и в другом случае ω должно экспоненциально зависеть от частоты колебательного кванта. Кроме того, температурная зависимость ϵ для упомянутых механизмов существенно отлична от экспериментально наблюдаемых [118].

В заключение отметим, что мы рассмотрели механизм дезактивации только для двухатомных молекул, однако уравнения (3.16) — (3.19) справедливы и для более сложных молекул, если под $d\mu/dR$ и dQ/dR понимать производные по нормальной координате релаксирующей моды. Необходимо также помнить, что поскольку колебательные кванты сложных молекул невелики, механизм релаксации энергии может стать иным. В этом случае размен колебательного кванта на небольшое число фононов решетки может конкурировать с электронным механизмом дезактивации. Если учесть дополнительно, что теплоты физической адсорбции сложных молекул существенно выше, чем у двухатомных ($Q_{NH_3} \approx 25 \div 36$ кДж/моль) становится понятным, почему наблюдаемые экспериментально коэффициенты аккомодации сложных молекул на металлах порядка единицы.

Все отмеченные выше факты позволяют заключить, что в нашем случае, при дезактивации двухатомных молекул N_2 и D_2 на металлах, основным каналом дезактивации является электронный механизм.

3.1.3. Дезактивация на поверхности полупроводника

Полученные нами экспериментальные значения коэффициента аккомодации колебательной энергии молекул азота и дейтерия на поверхности кристаллического кремния равны $1 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ соответственно [119]. Эти значения существенно превышают коэффициенты аккомодации для диэлектриков, что на

первый взгляд кажется трудно объяснимым, так как концентрация электронов проводимости в кремнии составляет не более $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (проводимость обусловлена примесями *n*-типа). При отсутствии в спектре колебаний твердого тела фононов энергии, сравнимой с частотой колебаний в молекуле $\hbar\omega$, процесс размена колебательного кванта на несколько фононов [120, 121] также дает очень малые скорости дезактивации. Отметим, что частота оптических фононов в кремнии 500 см^{-1} [122] против $\hbar\omega = 3120 \text{ см}^{-1}$ для D_2 и 2360 см^{-1} для N_2 .

В связи с этим рассмотрим вклад в механизм дезактивации объемных электронов полупроводника [123]. Если энергия колебательного кванта молекулы $\hbar\omega$ существенно превышает ширину запрещенной зоны полупроводника E_g , то дезактивация может осуществляться по электронному механизму, описанному нами применительно к металлам. Для собственных полупроводников, таких, как германий с $E_g = 0,74 \text{ эВ}$ и кремний с $E_g = 1,1 \text{ эВ}$, межзонные переходы при одноквантовых колебательных переходах молекул невозможны. Оценка вклада в вероятность дезактивации за счет передачи энергии в примесные электронные состояния полупроводника показывают, что этот механизм также неэффективен [123].

Рассмотрим еще один возможный канал потери энергии возбуждения. Известно, что на чистых поверхностях полупроводников могут существовать электронные (таммовские) состояния [121], соответствующие оборванным связям. Эти состояния локализованы вблизи поверхности, так как их волновая функция заметно отлична от нуля в слое толщиной в несколько ангстрем. Их плотность составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Проведем оценку вероятности перехода с первого на нулевой колебательный уровень в двухатомной молекуле, фиксированной на расстоянии d от поверхности полупроводника при передаче колебательной энергии одному электрону поверхностного состояния. Гамильтониан системы по-прежнему возьмем в виде (3.15) с таким же молекулярным гамильтонианом \mathcal{H}_m . Как и раньше, полагаем, что возбужденные молекулы не хемосорбируются на поверхности полупроводника и что характерные размеры молекулы $a \ll d$.

Для вероятности дезактивации молекул с дипольным переходом ω , при перпендикулярной и параллельной ориентациям оси молекулы относительно поверхности получены [123] следующие формулы:

$$\omega_{D^{\perp}} = 4 \cdot 10^{12} \left(\frac{m^*}{\epsilon_s + 1} \right) \frac{1}{M} \left(\frac{d\mu}{dR} \right) \frac{1}{k_F d} c^{-1}. \quad (3.22)$$

$$\omega_{D^{\parallel}} = \frac{1}{2} \omega_{D^{\perp}} c^{-1}, \quad (3.23)$$

где m^* — эффективная масса поверхностных электронов по направлениям x , y в единицах массы свободного электрона; ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника; k_F — фермиевский волновой вектор двумерных электронов.

Аналогично для молекул с квадрупольным переходом:

$$\omega_{Q^{\perp}} = 1,2 \cdot 10^{11} \left(\frac{m^*}{\epsilon_s + 1} \right) \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dR} \right) \frac{1}{k_F d^3} \text{ с}^{-1}, \quad (3.24)$$

$$\omega_{Q^{\parallel}} = 3/8 \omega_{Q^{\perp}}, \quad (3.25)$$

где d в Å , k_F в Å^{-1} . Выражения (3.22), (3.23) и (3.24), (3.25) получены в предположении $(\hbar\omega/\epsilon_F) k_F d \ll 1$.

Проведем оценку вероятности дезактивации за счет передачи возбуждения электронам поверхностных состояний кремния. Для молекул дейтерия приведенная масса $M=1$ а. е. м., $dQ/dR=2,9$ Д. Положим $d+z^*=3 \text{ Å}$, $\epsilon_s=12$ [124]. При частоте, соответствующей колебательному переходу $D_2(v=1)/(v=2)$, $k_F=1,15 \text{ Å}^{-1}$, $m^* \approx 5 m_e$, $\Delta k=0,2 k_F$, что соответствует электронной плотности $n=2,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и типичной ширине зоны поверхностных состояний ~ 1 эВ на грани Si(111) [125]. Из (3.22) и (3.24) для перпендикулярной ориентации молекулы получим $\omega \approx 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, полагая $\Delta k d \ll 1$ и $k_F d \gg 1$. Полагая далее $Q_a = 8,5$ кДж/моль [126], получаем, что $\epsilon=1,4 \cdot 10^{-2}$; это немного превышает измеренное нами значение $4 \cdot 10^{-3}$. Приведенные оценки реальны в том случае, когда поверхностная зона заполнена не до конца. Известно [125], что реальная поверхность кремния испытывает перестройку в зависимости от способа приготовления. Например, на грани Si(111) наблюдаются две структуры (2×1) и (7×7) . Перестройка приводит к тому, что одна поверхностная зона «оборванных связей», заполненная наполовину, расщепляется на две подзоны, причем нижняя заполнена целиком, а верхняя — пустая. В случае структуры (7×7) эти две подзоны соприкасаются или даже слегка перекрываются по энергии, а для структуры (2×1) между ними имеется щель $\approx 0,15$ эВ. Существование этой щели не накладывает запрет на переход в случае молекул дейтерия и азота, но возможно именно этим фактором объясняется завышенная оценка ϵ , так как при межзонном переходе электронные матричные элементы и плотность состояний могут оказаться меньше принятых нами.

Поскольку значения dQ/dR для азота и дейтерия практически равны (2,8 и 2,9 Д соответственно), из-за разницы в массах согласно (3.22) и (3.23) коэффициент аккомодации D_2 должен в 7 раз превосходить коэффициент аккомодации N_2 . Однако это не соответствует экспериментальным результатам. Противоречие объясняется разными значениями теплот адсорбции этих молекул. Для азота $Q_a=8,4$, а для дейтерия 19,3 кДж/моль, что приводит к существенно различным временам жизни этих молекул на поверхности. При комнатной температуре время жизни в адсорбированном состоянии в 20 раз выше у азота, чем у дейтерия [126].

Маловероятно, что в наших экспериментах поверхность была достаточно чистой, но, так как она находилась в потоке азота

или дейтерия, который всегда содержал атомы, восстанавливающие поверхность, трудно ожидать, чтобы она была окисленной. Отсутствие оксидной пленки доказывается также тем, что измеренные коэффициенты аккомодации существенно отличаются для тех же газов на кварцевой поверхности [120]. Присутствие в потоке атомов азота и дейтерия приводило к частичному покрытию ими поверхности кремния. Степень покрытия поверхности атомами определяется двумя конкурирующими процессами: прилипанием атомов и их рекомбинацией по ударному и по ленгмюр-хиншельвудовскому механизмам. Коэффициент рекомбинации γ атомов водорода на кремнии согласно [127] равен $(2 \div 3) \cdot 10^{-2}$. Если предположить достаточно высокий коэффициент прилипания атомов, например, $0,1 \div 0,3$, то около 10—20% поверхности в этих условиях остается свободной. Отметим, что приведенный нами коэффициент рекомбинации γ [127] был получен в предположении отсутствия уноса энергии при рекомбинации, что может существенно увеличить долю свободной поверхности.

Поскольку поверхность все же частично покрыта атомами, существует еще одна возможность объяснить механизм дезактивации. Так, известно [128], что молекула SiD_4 имеет колебательные моды с частотами 1545 и 1597 см^{-1} , а $\hbar\omega$ для дейтерия равно 3118 см^{-1} . Из сравнения этих значений видно, что возможен обмен колебательного кванта дейтерия на два кванта колебаний SiD_4 . Однако в рамках такого механизма трудно объяснить столь хорошую корреляцию между коэффициентами ϵ молекул D_2 и N_2 .

Механизм передачи колебательного кванта электронам поверхностных состояний применим к полупроводникам, для которых нет энергетического запрета между заполненной и незаполненной поверхностными зонами. Электронные поверхностные состояния имеются и на поверхности металлов [129]. Обычно они расположены на несколько электронвольт ниже уровня Ферми, и поэтому не играют роли при релаксации колебательной энергии.

Если же рассматривать дезактивацию электронно-возбужденных молекул, энергия которых велика, то рассмотренный канал необходимо учитывать как для полупроводников, так и для металлов.

Рассмотрение механизма передачи колебательной энергии электронам поверхностных состояний позволяет предложить новый метод исследования энергетической структуры зоны поверхностных состояний, основанный на изучении гетерогенной дезактивации различных колебательно-возбужденных молекул, играющих роль энергетического щупа. Основным преимуществом этого метода является отсутствие вклада от объемных зон полупроводника.

3.1.4. Деактивация на поверхности хлорида натрия и тефлона

Выбор для исследований именно этих твердых тел обусловлен следующими причинами. Во-первых, хлорид натрия и тефлон являются диэлектриками. Во-вторых, NaCl является ионным кристаллом, фононный спектр которого хорошо известен. Поверхность тефлона представляет особый интерес, так как в работе [94] было показано, что гетерогенная деактивация колебательно-возбужденного дейтерия, а также рекомбинация атомов дейтерия на его поверхности чрезвычайно слабы, вследствие чего тефлоном можно покрывать различные поверхности для исследования чисто гомогенных процессов с участием водорода. Поведение азота при взаимодействии с поверхностью тефлона неизвестно.

Результаты измерений деактивации колебательно-возбужденных молекул дейтерия на NaCl при 293 К показывают, что процесс осуществляется по первому порядку с $k_{эфф} = (44 \pm 2) \text{ с}^{-1}$. Значение $k_{эфф}$ указывает на то, что деактивация почти полностью носит гетерогенный характер и процесс осуществляется в кинетической области. В этом случае коэффициент аккомодации колебательной энергии при соударении возбужденной молекулы D_2^* с поверхностью NaCl при 293 К оказался равным $\epsilon = kd/v = (6,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$, где d — диаметр реактора; v — тепловая скорость молекул. При других температурах получены значения $\epsilon \cdot 10^4$: $5,6 \pm 0,6$ при 330 К, $5,4 \pm 0,7$ при 358 К и $4,5 \pm 0,8$ при 403 К.

Полученная нами ниспадающая температурная зависимость коэффициента аккомодации дает возможность отнести механизм деактивации к адсорбционно-фононному. Падение коэффициента аккомодации с ростом температуры в этом случае объясняется сокращением времени жизни молекулы в адсорбированном состоянии. При значительной степени покрытия поверхности адсорбированными молекулами, имеющими резонансные уровни с дезактивирующимися, возможен рост коэффициента аккомодации с ростом температуры, что и наблюдалось в [100], где изучали деактивацию колебательно-возбужденных молекул дейтерия на стенках реактора, покрытых слоем адсорбированных молекул. Естественно, что полученный в этой работе коэффициент аккомодации значительно превышает измеренный нами.

При изучении рекомбинации атомов дейтерия на пленках NaCl, нанесенных на кварцевую трубку, обнаружено желтое свечение, спектр которого соответствует свечению D -линии натрия. Интенсивность свечения значительно увеличивалась с ростом температуры. Интересно, что интенсивность свечения зависит от толщины пленки и тем заметнее, чем тоньше пленка. При толщине пленки более $2-3 \cdot 10^{-1}$ мм нагрев даже до 673 К к свечению не приводил. На достаточно толстых пленках в отсутствие свечения был измерен коэффициент рекомбинации атомов

$D: \gamma = 4 \cdot 10^{-4}$. На тонких пленках при появлении свечения коэффициент рекомбинации γ сильно возрастал.

Рост коэффициента рекомбинации при свечении можно объяснить образованием на поверхности NaCl атомов Na в электронно-возбужденном состоянии.

Деактивацию колебательно-возбужденных молекул азота на тефлоне изучали при комнатной температуре и давлении азота 100—300 Па [120]. В ходе экспериментов наблюдалась невоспроизводимость сигнала люминесценции, что вероятно, является результатом обработки пленки тефлона «активным» азотом. Наибольшее значение вероятности аккомодации на тефлоне, полученное в серии из 7 опытов, равно $4,5 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, $\epsilon < 4,5 \cdot 10^{-4}$. Плохая воспроизводимость результатов в экспериментах по измерению коэффициента аккомодации колебательно-возбужденных молекул азота наблюдалась также [107], что, по-видимому, связано с обработкой стенок реактора «активным» азотом. Измеренное в [108] значение коэффициента аккомодации азота на поверхности тефлона $\epsilon = 6 \cdot 10^{-4}$ близко к значению, полученному нами.

3.1.5. Деактивация дейтерия на молекулярном кристалле CO₂

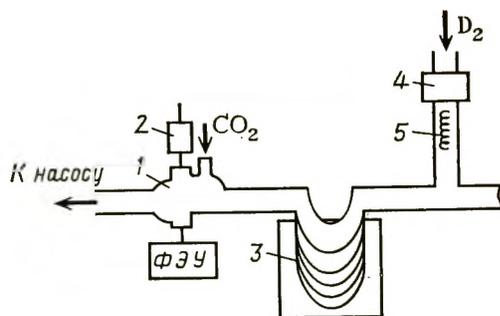
Деактивация D₂* на поверхности твердого CO₂ выбрана потому, что процессы обмена колебательной энергии между молекулами D₂ и CO₂ хорошо изучены в газовой фазе [130] и можно предположить, что обмен энергией между молекулой дейтерия и молекулярным кристаллом будет носить черты, присущие газофазным процессам. Измерения проводили на струевой вакуумной установке, схема которой приведена на рис. 3.4. Для титрования использовали газообразный CO₂.

В работе [94] показано, что в условиях, аналогичных условиям проведения нашего эксперимента, колебательная температура дейтерия составляет примерно 1100 К и, следовательно, на первом колебательном уровне находится примерно один процент всех молекул. Это подтверждается результатами работы [131] по измерению концентрации молекул водорода, находящихся на различных колебательных уровнях при выходе из микроволнового разряда. Было показано, что концентрация H₂ ($\nu=1$) примерно на два порядка ниже концентрации невозбужденных молекул, а концентрация H₂ ($\nu=2$) на два порядка ниже H₂ ($\nu=1$). Таким образом, в наших экспериментах регистрируются в основном молекулы дейтерия, находящиеся на первом колебательном уровне.

Для получения значений, относящихся к изучаемой поверхности, необходимо исключить все процессы деактивации в газовой фазе. При работе с дейтерием наиболее эффективно протекает деактивация при столкновении возбужденных молекул с их атомами и с резонансными молекулами, подобными CO₂. В работе [120] показано, что деактивация колебательно-воз-

Рис. 3.4. Схема струевой вакуумной установки для изучения дезактивации возбужденных молекул D_2 на твердом CO_2 [120]:

1 — кювета для оптического титрования; 2 — детектор; 3 — реактор с трубками разной длины, на поверхность которых «наморожен» CO_2 ; 4 — разрядник — источник возбужденных молекул D_2 ; 5 — катализатор рекомбинации атомов



бужденных молекул дейтерия в газовой фазе на атомах дейтерия не оказывает существенного влияния на измерения.

Определенная из нашего эксперимента концентрация атомов дейтерия составила $2,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для уменьшения количества атомов, выходящих из разряда, после разрядника в поток помещалась тонкая платиновая проволока. Это приводило к снижению концентрации атомов в 15—20 раз. В этом случае эффективная константа скорости дезактивации на атомах $k_{эфф} = k[D] = 1,5 \div 2 \text{ с}^{-1}$ для комнатной температуры и менее $0,4 \text{ с}^{-1}$ для температуры ниже 150 К, что меньше точности наших измерений. Намораживание слоя CO_2 на стенки сосуда проводили из тока CO_2 при температуре стенок реактора 163—169 К. При этом образовывался тонкий слой вымороженных молекул CO_2 . Первоначально определяли коэффициент аккомодации колебательной энергии ϵ при температуре жидкого азота, затем найденное значение использовали как реперную точку для получения температурной зависимости. Реактор для измерений при постоянной температуре состоял из трех v-образных стеклянных трубок одного диаметра, но разной длины, помещенных в сосуд Дьюара. Направляя D_2 через трубку с разрядником, можно было из относительной интенсивности сигнала определить порядок реакции и эффективную константу скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул. Поскольку изменение сигнала после прохождения различных трубок реактора обусловлено только разницей в длинах трубок, покрытых слоем молекул CO_2 , то измеряется эффективная константа скорости на этом слое. Результаты свидетельствуют о том, что дезактивация протекает по первому порядку с эффективной константой скорости дезактивации $k_{эфф} = 34,2 \pm 5 \text{ с}^{-1}$

Рассмотрим влияние диффузии на результаты эксперимента. Коэффициент самодиффузии дейтерия для невозбужденных молекул при температуре 273 К и атмосферном давлении равен $D = 0,84 \text{ см}^2/\text{с}$ [132]. Для двухатомных гомоядерных молекул коэффициент диффузии возбужденных молекул не отличается от невозбужденных [133]. Полученная для наших условий константа скорости диффузии $k_{дифф} = 14,63 D/d^2 = 1500 \text{ с}^{-1}$ во много раз превышает найденное нами значение эффективной константы скорости дезактивации и, следовательно, диффузией можно

пренебречь. В этом случае коэффициент аккомодации равен $\varepsilon = k_{\text{эфф}}d/v = (4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$. Были проведены также эксперименты при различных давлениях и показано, что коэффициент аккомодации не зависит от давления.

Зависимость коэффициента аккомодации от температуры определяли при размораживании реактора по изменению концентрации колебательно-возбужденных молекул, измеряемой сразу на выходе из охлаждаемой части реактора. Деактивация при исследуемых температурах протекает по первому порядку. Тогда эффективная константа скорости определяется уравнением

$$\ln \frac{I(T)}{I(T_0)} = \left[-\frac{k(T)}{u(T)} - \frac{k(T_0)}{u(T_0)} \right] l \quad (3.26)$$

и соответственно коэффициент аккомодации

$$\varepsilon(T) = \left[k(T_0) \frac{u(T)}{u(T_0)} - \ln \frac{I(T)}{I(T_0)} \frac{u(T)}{l} \right] \frac{2R}{u(T)}, \quad (3.27)$$

где $k(T)$ — эффективная константа скорости при 77 К; $u(T)$ — скорость потока при измеряемой температуре; $v(T)$ — тепловая скорость молекул; l — длина реактора.

Результаты измерений показали, что при повышении температуры реактора до 140 К сигнал возрастает, что свидетельствует об уменьшении коэффициента аккомодации. При дальнейшем повышении температуры сигнал начинает резко падать, и в этой области температур он заметен без подачи титрующего газа в кювету. Это говорит о том, что CO_2 начинает интенсивно десорбироваться со стенок реактора. Последнее приводит к значительной деактивации возбужденных молекул дейтерия в газовой фазе. Температурная зависимость коэффициента аккомодации при 230 Па, 77 К и $v(T_0) = 6,9$ м/с хорошо описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\varepsilon = 1,45 \cdot 10^{-4} \exp(200/RT). \quad (3.28)$$

Число различных возможных микроскопических механизмов деактивации на молекулярном кристалле не столь велико, как, например, на металлах или полупроводниках. В молекулярном кристалле CO_2 отсутствуют свободные электроны, а энергия возбуждения связанных электронов много больше колебательного кванта дейтерия. Это приводит к тому, что вопрос о передаче энергии внутреннего колебания дейтерия на электроны кристалла CO_2 нет необходимости рассматривать.

Гетерогенная деактивация любой возбужденной молекулы может осуществляться в принципе двумя путями. Первый — так называемая ударная деактивация, т. е. потеря энергии при неупругом рассеянии молекулы поверхностью, а второй идет через предварительную адсорбцию дезактивируемой частицы. Тогда вероятность деактивации за одно столкновение можно предста-

вить в виде

$$\varepsilon = (1 - s)\omega_{уд} + sn\omega_a, \quad (3.29)$$

где s — коэффициент прилипания; $\omega_{уд}$, ω_a — вероятности дезактивации по ударному и адсорбционному механизмам соответственно; n — число колебаний молекулы в адсорбционной яме за время ее жизни на поверхности.

Рассмотрим, какой из каналов дезактивации является преобладающим. Экспериментальных данных о коэффициенте прилипания дейтерия к поверхности CO_2 в настоящее время нет, и поэтому приходится пользоваться теоретическими оценками этой величины. В [134; 135] разработана теория, основанная на простой механической модели и дающая хорошее совпадение с экспериментальными данными. Расчеты показали, что вероятность прилипания молекулы равна единице, если ее кинетическая энергия меньше критической энергии прилипания $E_{кр}$ и равна нулю для противоположного случая. Критическая энергия прилипания выражается следующей формулой [136]:

$$E_{кр} \approx 4\pi^2 (m/M)^2 Q_e \exp[-(mQ_c/MQ_a)^{1/2}], \quad (3.30)$$

где m , M — массы молекулы и адсорбента соответственно; Q_c — теплота сублимации адсорбента; Q_a — теплота адсорбции.

Из выражения (3.30) следует, что $E_{кр}$ существенно зависит от соотношения масс адсорбирующейся молекулы и молекулы адсорбента. В работе Карлова и Шайтана [136] проведена теоретическая оценка критической энергии прилипания дейтерия к поверхности CO_2 в предположении, что теплота физической адсорбции дейтерия есть среднее между теплотами сублимации дейтерия и CO_2 . Значение $E_{кр}$ в этом случае равно 2,6 кДж/моль, что приводит к значениям коэффициента прилипания в пределах от 0,99 до 0,92 в зависимости от температуры, изменяющейся в интервале 77—125 К.

Таким образом, учитывая большие коэффициенты прилипания, а также тот факт, что число ударов молекулы о поверхность при ее движении в адсорбционной потенциальной яме много больше единицы, можно пренебречь каналом ударной дезактивации. Следовательно, из (3.29) получаем выражение для коэффициента аккомодации

$$\varepsilon = sn\omega_a \exp(Q/RT), \quad (3.31)$$

где Q — глубина адсорбционной ямы.

При дезактивации возбужденной молекулы через адсорбированное состояние можно предположить три микроскопических механизма потери энергии: 1) переход колебательной энергии молекулы в собственные поступательные степени свободы; 2) обмен энергии на фононы решетки; 3) переход колебательного кванта во внутримолекулярные колебания молекул CO_2 .

Рассмотрим каждый из этих механизмов применительно к нашей задаче, но отметим, что, безусловно, существуют системы, в которых тот или иной канал дезактивации преобладает.

Для оценки вероятности передачи колебательной энергии молекулы в собственные поступательные степени свободы воспользуемся теорией, развитой для процессов дезактивации в газовой фазе при столкновении возбужденной молекулы с инертным газом. Теория Ландау — Теллера в этом случае неприменима, так как колебательный квант дейтерия существенно превышает кинетическую энергию молекул. Поэтому для оценок воспользуемся квантовой вероятностью перехода, полученной методом искаженных волн Джексоном и Моттом. Кроме того, учитывая, что при низких температурах необходимо рассматривать не только близкодействующие, но и дальнедействующие силы, получаем для средней вероятности перехода выражение

$$\omega = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} \frac{m^2}{M} \frac{\hbar\omega}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{2\pi m}{\alpha\hbar} \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{m}} + \frac{2\pi^2 mkT}{\alpha^2 \hbar^2} + \frac{Q}{RT}\right), \quad (3.32)$$

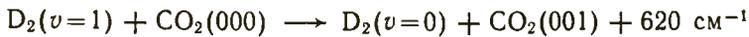
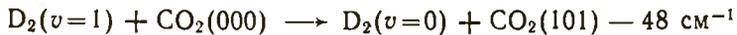
где m — приведенная масса сталкивающихся частиц; M — приведенная масса осциллятора; $\hbar\omega$ — энергия колебательного кванта; α — параметр адсорбционного потенциала; Q — глубина адсорбционного потенциала.

При 100 К и глубине адсорбционной ямы ~ 4 кДж/моль, типичной для физической адсорбции, вероятность перехода составляет $\sim 10^{-8}$, что на четыре порядка меньше экспериментально определенного коэффициента аккомодации. Таким образом, этот механизм не является главным при гетерогенной дезактивации D_2^* на поверхности CO_2 .

Второй механизм — обмен колебательной энергии молекулы на фононы решетки CO_2 . Фононный спектр кристалла CO_2 хорошо изучен [137—139]. С помощью ИК и рамановской спектроскопии показано, что частоты трансляционных и либрационных колебаний не превышают 150 см^{-1} . Следовательно, обмен колебательного кванта дейтерия является многофононным процессом, имеющим очень малую вероятность. Для оценки вероятности такого процесса можно воспользоваться экспериментальными данными времени жизни колебательно-возбужденных молекул в твердых инертных матрицах. В работе [140] измерены времена жизни возбужденных молекул CO в матрице аргона и аммиака в матрицах аргона и азота; они оказались равными 5—8 мс и 2 мкс для CO и NH_3 соответственно. Время жизни колебательно-возбужденного азота в матрице аргона составляет [141] ~ 1 с, что объясняется необходимостью размена колебательного кванта более чем на 23 фонона решетки. Таким образом, вероятность дезактивации молекулы за одно колебание имеет порядок 10^{-12} , что так же, как и в первом механизме, совершенно не согласуется с экспериментом.

Рассмотрим, наконец, передачу колебательной энергии молекулы D_2 на внутримолекулярные колебания CO_2 . Поскольку молекула CO_2 имеет следующие колебания: симметричное валентное колебание $\nu_1 = 1388 \text{ см}^{-1}$, асимметричное валентное колебание $\nu_3 = 2349 \text{ см}^{-1}$ и дважды вырожденное деформационное колебание $\nu_2 = 667 \text{ см}^{-1}$, дезактивация молекулы дейтерия может

осуществляться по двум каналам:



(где 48 и 620 см^{-1} дефекты резонанса).

Первый канал обсужден в [130]. По мнению автора, колебательная энергия D_2^* переходит в энергию асимметричного валентного и деформационных колебаний CO_2 , однако такой переход запрещен правилами отбора для диполь-квадрупольного взаимодействия. Для оценки вероятности такого перехода используем теорию, развитую для газофазных процессов [142]. Так как дезактивация по первому каналу имеет отрицательный дефект резонанса, примем, что для осуществления этого перехода энергия может черпаться либо из твердого тела за счет гибели акустических фононов, либо при переходе молекулы дейтерия на уровень с более низкой энергией при ее колебаниях как целого.

Колебания адсорбированной молекулы дейтерия как целого можно рассматривать в качестве локального колебания легкой массы, а поскольку спектр таких колебаний имеет дискретный характер, трудно ожидать, что найдется уровень, лежащий энергетически ниже уровня, с которого происходит переход на 48 см^{-1} . Поэтому при расчетах вероятности перехода по первому каналу переходы колебаний молекулы дейтерия как целого не учитывали.

Предположим теперь, что недостающая для перехода энергия черпается за счет гибели акустического фонона. Примем, что колебания молекулы CO_2 как целого можно моделировать гармоническим осциллятором с частотой 48 см^{-1} . Для описания колебательной энергии воспользуемся моделью радиально-колеблющихся сфер. Предположим, что адсорбированная молекула движется поступательно в поле отталкивательного потенциала, и что движение происходит нормально к поверхности по линии, соединяющей центры масс D^2 и CO_2 . Гамильтониан системы записывается в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{мол}} + \mathcal{H}_{\text{адс}} + V, \quad (3.33)$$

где $\mathcal{H}_{\text{мол}}$ — гамильтониан адсорбированной молекулы; $\mathcal{H}_{\text{адс}}$ — гамильтониан молекулы адсорбента; V — потенциал взаимодействия.

Вероятность перехода определяли в первом порядке теории возмущений по V . Отталкивательный потенциал между ближайшими атомами сталкивающихся молекул записывается в виде

$$V = V_0 \exp[\alpha(r + \chi_{kl} + x)], \quad (3.34)$$

где r — расстояние между центрами масс D_2 и CO_2 ; χ_{kl} — сумма проекций смещений на нормаль к поверхности, наиболее близких друг к другу k -го атома дейтерия и l -го атома CO_2 ; x — проекция смещений молекулы CO_2 как целого на нормаль к поверхности.

Движение молекулы CO_2 как целого описывалось волновыми функциями гармонического осциллятора, а движение молекулы

дейтерия — квазиклассическими функциями поступательного движения.

Расчет показал [120], что если ось молекулы CO_2 направлена вдоль линии соударения \bar{r} , то оно не приводит к размену кванта дейтерия на два кванта CO_2 , так как при этом не возбуждаются деформационные колебания CO_2 . Аналогично и положение оси CO_2 перпендикулярно \bar{r} не дает перехода, поскольку не возбуждается валентное колебание.

Полную вероятность перехода, учитывающую, что молекулы CO_2 могут находиться только на первом колебательном уровне из-за низких температур, можно записать в виде

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{m\bar{E}}{4\pi\hbar\alpha^2} \left| 10^{-2}\alpha^3\eta_1\eta_2\eta_3 \right|^2 \frac{\alpha^2\hbar^2}{2\mu\hbar\omega(\text{CO}_2)} \frac{\exp(-\hbar\omega(\text{CO}_2)/kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega(\text{CO}_2)/kT)}, \quad (3.35)$$

где $\eta_i = \hbar(2\mu_i\hbar\nu_i)^{-1/2}$; μ_j — приведенная масса j -ой моды; ν — частота j -ой моды (η — связана с приведенной массой молекулы дейтерия; η_2 — связана с приведенной массой молекулы CO_2 для деформационных колебаний; η_3 — связана с приведенной массой молекулы CO_2 для асимметричного валентного колебания); μ — масса молекулы CO_2 ; $\omega(\text{CO}_2)$ — частота колебаний CO_2 как целого; \bar{E} — средняя энергия движения молекулы дейтерия, которая для оценок принимается равной kT .

Так как $\hbar\omega(\text{CO}_2) < kT$, то разлагая экспоненциальные члены уравнения (3.35) в ряд и подставляя числовые значения параметров, получим для условий проведения нашего эксперимента

$$\omega \approx 10^{-3}T \left(\frac{3\alpha}{10^{10}} \right)^6. \quad (3.36)$$

Подставляя (3.36) в уравнение (3.31), получим

$$\varepsilon = 10^{-3}T \left(\frac{3\alpha}{10^{10}} \right)^6 e^{Q/RT}$$

Подберем значение параметра α и глубину адсорбционного потенциала таким образом, чтобы описать экспериментальное значение коэффициента аккомодации и его температурную зависимость.

Для совпадения с экспериментом температурной зависимости, определяемой глубиной адсорбционного потенциала, необходимо принять $Q = 1,5$ кДж/моль. При этом для совпадения абсолютной величины ε с экспериментом α должно равняться 10^9 см⁻¹, а это значение существенно превышает обычно используемые параметры отталкивания. При разумных α значения коэффициентов аккомодации существенно меньше экспериментально наблюдаемых, и поэтому этот механизм маловероятен.

Второй канал дезактивации включает в себя передачу энергии дейтерия на асимметричное валентное колебание CO_2 , а дефект резонанса при этом идет на возбуждение вращательных и поступательных степеней свободы молекулы D_2 . Вероятность процесса в том случае, когда энергия дефекта резонанса превращается в энергию поступательного движения молекулы дейтерия,

может быть определена в рамках описанной выше модели. Для одного столкновения с молекулой CO_2 запишем

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar^2} S_{i \rightarrow f}^2 \langle U(r) \rangle^2 \sigma(E_i - E_f).$$

где $S_{i \rightarrow f}$ — матричный элемент перехода между внутримолекулярными колебаниями молекулы дейтерия и асимметричным валентным колебанием CO_2 ; $\langle U(r) \rangle$ — недиагональный матричный элемент перехода между волновыми функциями поступательного движения молекулы дейтерия.

Еще в работах Джексона и Мотта найден матричный элемент перехода между волновыми функциями поступательного движения. Используя выражение для вероятности процесса передачи колебательной энергии дейтерия на асимметричное валентное колебание молекулы CO_2 , получаем [120] для коэффициента аккомодации значения порядка 10^{-6} , что также существенно меньше экспериментального значения. Таким образом, и этот механизм оказывается нереальным.

Винтер [143] экспериментально измерил вероятность обмена колебательной энергии в смесях CO_2 и D_2 в газовой фазе. Оказалось, что ниже 500 К вероятность обмена падает с ростом температуры. Эта зависимость не может быть объяснена при учете только экспоненциально отталкивающих короткодействующих сил. В работе [144] показано, что только учет дальнего действия, т. е. сил мультипольного взаимодействия, дает возможность правильно объяснить полученную экспериментально температурную зависимость.

Снижение температуры должно приводить к усилению роли дальнего действия сил, что в нашем случае, когда температуры близки к температуре жидкого азота, нельзя не учитывать. Теория колебательно-вращательных переходов с учетом дальнего действия развита в [144] для диполь-дипольного взаимодействия и в [144, 145] для диполь-квадрупольного взаимодействия. В частности, рассматривались почти резонансные обмены. Так, например, передача колебательного кванта с N_2 на CO_2 имеет дефект резонанса всего 18 см^{-1} , что много меньше кинетической энергии сталкивающихся партнеров. Это позволило рассматривать поступательное движение классически. В первом порядке теории возмущений рассчитывалась вероятность колебательно-вращательного перехода, которая оказалась в прекрасном согласии с экспериментально наблюдаемой. Квазирезонансный обмен колебательной энергии в газовой фазе между D_2 и CO_2 с одновременным возбуждением D_2 с четвертого на шестой вращательные уровни обнаружен в [94].

Если предположить адсорбционный потенциал дейтерия в виде широкой потенциальной «ямы», в которой переходы осуществляются за счет диполь-квадрупольного взаимодействия вне области перекрытия электронных облаков молекул, то можно полагать, что молекула дейтерия свободно вращается. Хорошо известно, что вращательно-поступательный (R—T) обмен энер-

гией при столкновениях молекул происходит с вероятностью, близкой к единице, что позволяет считать заселение вращательных уровней равновесным. При низких температурах, соответствующих условиям наших экспериментов, заселены в основном нулевой и первый вращательные уровни. Поэтому переход колебательной энергии с дейтерия на CO_2 будет происходить с очень большим дефектом резонанса, порядка сотен обратных сантиметров. Поскольку молекулы дейтерия физически адсорбированы на поверхности CO_2 , энергия связи существенно меньше выделяемой при обмене. Тогда она скорее всего, будет передана в поступательное движение адсорбирующейся молекулы, а не в фононы решетки, так как их энергия существенно меньше дефекта резонанса.

Расчет вероятности перехода проводили в первом порядке теории возмущений. Принимали, что волновая функция, описывающая относительное движение молекулы дейтерия как целого, квазиклассическая. Кроме того, предполагали, что колебания и вращения молекулы энергетически не связаны. Согласно [146], потенциал взаимодействия представляли в виде разложения в ряд по мультипольным взаимодействиям, поскольку дальнедействующие силы проявляются вне области перекрывания электронных облаков молекул. Детали расчета приведены в [164]. Вычислив матричные элементы перехода и просуммировав по начальным вращательным состояниям, получаем вероятность перехода в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 w = & \frac{8 \cdot 10^{-3} c^2 m \langle Q_1^{(1)} \rangle \langle Q_2^{(2)} \rangle}{\hbar^2 \alpha^2 r_f^8 kT \sqrt{\gamma}} \times \\
 & \times \sum_{j=0}^3 n(\Delta j) \sqrt{\left[\frac{(E_0 + \Delta j)^2}{E_0 \sqrt{E_0}} - (E_0 + \Delta j)^{1/2} \right]^{-1} \exp[-\gamma(\sqrt{E_0 + \Delta j} - \\
 & - \sqrt{E_0}) - \beta E_0]}, \quad (3.37) \\
 \gamma = & \frac{2\pi \sqrt{2m}}{\alpha \hbar^2}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad E_0 = \frac{0,14 \gamma \sqrt{\Delta j}}{\beta},
 \end{aligned}$$

где c — константа порядка единицы; m — молекулярная масса дейтерия; α — параметр потенциала Морзе; r_f — расстояния наибольшего сближения молекул; $\langle Q \rangle$ — мультипольные матричные элементы; $n(\Delta j)$ — статистический вес начальных вращательных состояний; Δj — энергия, переходящая в поступательное движение.

Подставляя значение для полной вероятности перехода в уравнение (3.31), получаем, что абсолютное значение коэффициента аккомодации и его температурная зависимость определяется тремя параметрами: α , Q и r_f . Подбирая эти параметры с учетом литературных данных, можно попытаться получить согласие коэффициента аккомодации с экспериментом.

Равновесное расстояние r_f в нашем случае неизвестно, но разумно предположить, что оно должно быть порядка равновесного расстояния в молекулярных кристаллах, т. е. 0,2—0,3 нм.

Если выбрать значение $\alpha = 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, то глубина адсорбционного потенциала, будет около 3,7 кДж/моль, что близко к значению, приводимому в [136]. Значение r_f в этом случае получается равным 0,15 нм. При $\alpha = 3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ и $r_f \approx 0,22 \text{ нм}$ глубина адсорбционного потенциала составляет $\sim 6,3 \text{ кДж/моль}$, что дает в целом хорошее согласие с экспериментом. Очевидно, именно этот механизм диполь-квадрольного взаимодействия ответственен за дезактивацию колебательной энергии дейтерия на молекулярном кристалле CO_2 .

Интересно отметить, что реализация этого механизма позволяет отделить колебательно-возбужденные молекулы от невозбужденных, так как при низких температурах, когда возбуждены нижние вращательные состояния адсорбированных молекул, выделяющаяся при дезактивации энергия будет в основном переходить в поступательное движение адсорбированной молекулы. Следовательно, при низких температурах должна наблюдаться преимущественная десорбция колебательно-возбужденных молекул, т. е. фактически мы получаем способ разделения изотопов.

3.2. Гетерогенная дезактивация электронно-возбужденных частиц

Интерес к вопросам, связанным с реакционной способностью электронно-возбужденных молекул, не случаен. Он вызван необходимостью проведения селективных фотохимических реакций, изучением процессов в разрядах, лазерах, исследованием химии атмосферы и многими другими. В частности, в ряде работ [148] было показано, что реакционная способность электронно-возбужденных атомов углерода, кислорода, серы и др. и радикалов $\cdot\text{CO}_2$, $\cdot\text{CN}_2$ сильно отличается от их реакционной способности в основном состоянии.

Подробное обсуждение причин повышенной реакционной способности возбужденных частиц не входит в нашу задачу. Остановимся лишь на некоторых из них. Обычно возбужденный электрон и электрон, оставшийся на основной орбитали, уже не спарены, и поэтому возбужденная молекула может принимать участие в радикальных реакциях. Этот электрон, во-первых, слабее связан с ядром, а во-вторых, занимает большую область пространства, вследствие чего его легче оторвать от молекулы. При реакциях энергия электронно-возбужденных молекул может переходить в энергию тяжелых ядер (неадиабатический переход), что обычно приводит к существенному снижению энергии активации процесса.

Наиболее распространенной теорией реакционной способности молекул являются правила орбитальной симметрии Вудворда — Хоффмана [149, 150]. Для «разрешенной» реакции при построении диаграммы энергетических уровней реагентов и продуктов основные состояния должны коррелировать между собой по симметрии. Если коррелируют основное состояние реагента и

возбужденное состояние продукта, такая реакция относится к классу «запрещенных», т. е. имеет большой энергетический барьер. Ясно, что электронное возбуждение исходного реагента может снять запрет и реакция легко осуществится. Вопросам фотохимии в газовой, жидкой и твердой фазах посвящено значительное число монографий [148, 151, 152]. Большое число работ посвящено также явлениям хемилюминесценции [153], связанным с возникновением свечения в экзотермических реакциях. Хемилюминесценция в настоящее время стала мощным методом исследования как кинетики различных процессов, так и реакционной способности и структуры реагирующих компонентов. В ряде каталитических реакций, таких как окисление водорода, метанола, разложение N_2O [154, 41, с. 69] и др., наблюдалось появление свечения.

О генерации электронных возбуждений в экзотермических процессах на поверхности свидетельствуют образование электронно-возбужденных молекул при гетерогенной рекомбинации атомов [155—157], адсорболоминесценция [158], неравновесная электропроводность поверхности [159], электронная эмиссия [160], инжекция электронно-дырочных пар в кристалл [161] и др. Исследования реакционной способности электронно-возбужденных молекул в адсорбции и катализе находится еще в зачаточном состоянии.

Для серьезного исследования практически всех перечисленных выше процессов, как в газовой фазе, так и гетерогенных, совершенно необходимо знать механизм обмена энергией между электронно-возбужденными частицами и поверхностью твердых тел, т. е. процессов гетерогенной дезактивации. До настоящего времени данные о коэффициентах аккомодации электронной энергии очень малочисленны и чрезвычайно разрозненны, и кроме того, исследования гетерогенной релаксации электронно-возбужденных частиц очень специфичны, как по методам их получения, так и по методам их регистрации. Это в свою очередь в каждом отдельном случае требует специального рассмотрения.

Актуальность исследований гетерогенной дезактивации электронно-возбужденных частиц диктуется не только необходимостью решения фундаментальных проблем обмена энергией между газом и твердым телом, но и потребностями практики: задачами теплозащиты космических аппаратов, задачами создания термоядерных реакторов и др. Возникшая ситуация, заключающаяся, с одной стороны, в острой потребности данных о коэффициентах аккомодации электронной энергии, а с другой — с практически полным их отсутствием, связана в основном с большими экспериментальными трудностями. Хорошо известно, что радиационное время жизни электронно-возбужденных молекул в случае разрешенных переходов составляет $10^{-7} \div 10^{-9}$ с. Таким образом, практически ни один из описанных нами в разд. 3.1 методов, пригодных для исследования гетерогенной дезактивации колебательно-возбужденных молекул, не

может быть использован в случае электронного возбуждения. Для запрещенных переходов время жизни возбужденного состояния иногда достигают часов; так, в частности, время жизни синглетного кислорода $O_2(^1\Delta g)$ порядка часа [148]. Большие времена жизни метастабильных состояний позволяют использовать наиболее простые и точные струевые методы для исследования гетерогенной дезактивации, однако — регистрировать их концентрацию прямыми спектроскопическими методами чрезвычайно трудно. В каждом конкретном случае требуется специальная методика регистрации возбужденных частиц.

Нами изучена гетерогенная дезактивация следующих электронно-возбужденных частиц: $Ar(^3P_{0,2})$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и синглетного кислорода $O_2(^1\Delta g)$ [162—166]. Выбор объектов диктовался следующими основными причинами: во-первых, все названия частицы являются метастабильными с большими радиационными временами жизни ($r_p(r_p^{Ar}=1,3$ с, $r_p^{N_2}\approx 10$ с, $r_p^{O_2}=4000$ с); во-вторых, электронно-возбужденные аргон, азот и кислород перекрывают значительный диапазон энергий от 1 для кислорода до 11,5 эВ для аргона, что важно в дальнейшем для дифференциации различных микроскопических механизмов гетерогенной дезактивации и, наконец, электронно-возбужденные азот и кислород представляют большой интерес для химиков — катализаторов, специалистов в области химии атмосферы, лазерной техники.

3.2.1. Дезактивация аргона $^3P_{0,2}$ на кварце

Гетерогенная дезактивация метастабильного аргона $Ar(^3P_{0,2})$ (энергия электронного возбуждения 11,5 эВ) наиболее полно изучена на стеклах. В работах [167, 168] гетерогенная дезактивация $Ar(^3P_{0,2})$ исследована непосредственно на стенках разрядной трубки. Эта, наиболее распространенная методика имеет существенный недостаток, связанный с возможностью обработки стенок реактора-разрядника продуктами разряда. Так, в работе Словецкого и Тодесайте [169] показано, что обработка поверхности разрядом приводит к увеличению скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота.

Методика, использованная Сетсером [170], этого недостатка лишена, так как возбужденные атомы аргона «вытягиваются» из зоны разряда потоком. В этой работе для детектирования атомов аргона ($^3P_{0,2}$) использовали метод резонансного поглощения фотонов. С этой целью вдоль трубки реактора были расположены оптические окна, существенно ограничивающие диапазон температурных измерений коэффициентов аккомодации.

Нами разработана новая методика исследования, отличная от использованных ранее. Она позволяет существенно снизить давление, так как при низких давлениях процесс гетерогенной дезактивации можно выделить в чистом виде.

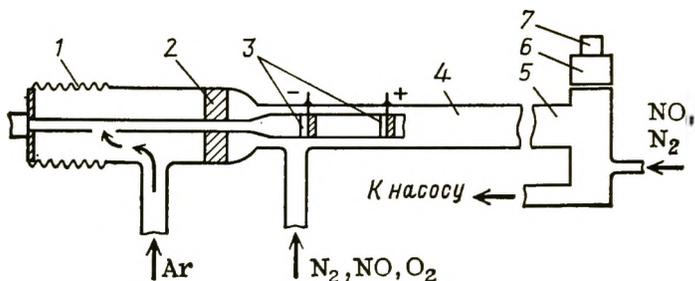
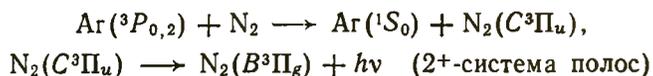


Рис. 3.5. Схема струевой установки для изучения дезактивации электронно-возбужденных молекул Ar, N₂:

1 — система сильфонов; 2 — направляющее кольцо; 3 — электроды разрядника; 4 — реактор; 5 — кювета регистрации; 6 — спектрометр; 7 — ФЭУ

Проточная установка, использованная для изучения дезактивации электронно-возбужденных молекул, изображена на рис. 3.5. Детектирование метастабильных атомов аргона осуществлялось с помощью оптического титрования молекулами азота, которые в небольших количествах ($10^1 \div 1$ Па) вводили в кювету регистрации. Непосредственная регистрация атомов аргона затруднительна из-за необходимости работы в области вакуумного ультрафиолета.

Процессы, происходящие при оптическом титровании, описаны Сетсером с сотр. [171] и включают две стадии (см. также разд. 3.2.2):

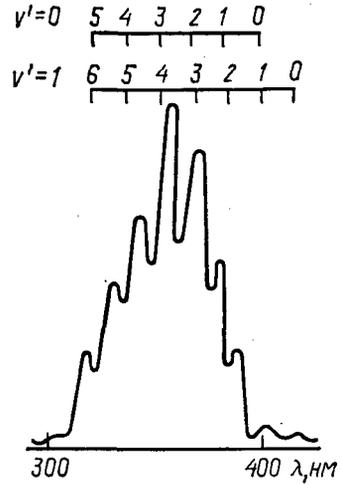


В условиях наших экспериментов интенсивность излучения второй положительной системы полос молекулярного азота пропорциональна концентрации метастабильных атомов аргона $^3P_{0,2}$ в кювете регистрации. На рис. 3.6 приведен спектр излучения второй положительной системы $\text{N}_2(C \rightarrow B)$ в интервале 300—400 нм. Было обнаружено, что форма регистрируемого спектра не зависит от концентрации атомов аргона $\text{Ar}(^3P_{0,2})$ и поэтому регистрация могла производиться по любому переходу. Нами выбрана наиболее сильная линия перехода $\text{N}_2(C \rightarrow B)$.

Кинетику дезактивации метастабильного аргона на кварце исследовали при 300 К в очень широком интервале концентраций, составляющем примерно пять порядков. На рис. 3.17 приведены зависимости логарифма относительной интенсивности полосы излучения $\text{N}_2(\lambda = 337 \text{ нм})$ от времени контакта, т. е. от времени нахождения метастабильных атомов аргона в реакторе, как видно, дезактивация атомов $\text{Ar}(^3P_{0,2})$ хорошо описывается законом первого порядка.

Эксперимент проводили таким образом, чтобы во всех случаях минимальное расстояние от источника метастабильного аргона до кюветы регистрации было больше характерной длины установления пуазейлева профиля скорости. Характерную дли-

Рис. 3.6. Спектр излучения второй положительной системы полос N_2 , наблюдаемый в кювете регистрации



ну L (в см) вычисляли согласно [172] по формуле $L=0,24 r Re$, где r — радиус реактора; Re — число Рейнольдса.

В [73] были проанализированы процессы, протекающие в проточных цилиндрических реакторах при учете гетерогенной дезактивации возбужденных частиц на стенках реактора в диффузионной области и гомогенной дезактивации по первому порядку. Ранее [94] было показано, что если продольной диффузией можно пренебречь, то зависимость относительной концентрации возбужденных частиц от времени контакта может быть записана в виде:

$$\frac{14,63D^*}{4r^2} + (0,6 \div 0,63)k_{\text{гом}} = t^{-1} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right), \quad (3.38)$$

где r — радиус реактора; D^* — коэффициент диффузии возбужденных частиц в собственном газе; $k_{\text{гом}}$ — эффективная константа скорости гомогенной дезактивации; n — концентрация возбужденных частиц.

Если предположить, согласно [162], что гомогенная дезактивация $Ag(^3P_{0,2})$ происходит при соударении с атомом аргона в состоянии (1S_0) с константой $k_{1,\text{гом}}$, а при одновременном взаимодействии с двумя атомами аргона (тройное столкновение) с константой скорости $k_{2,\text{гом}}$, то эффективная константа скорости гомогенной дезактивации может быть записана в виде

$$k_{\text{гом}} = k_{1,\text{гом}}p + k_{2,\text{гом}}p^2 + \tau_{\text{рад}}^{-1}, \quad (3.39)$$

где p — давление аргона; $\tau_{\text{рад}}$ — радиационное время жизни метастабильного аргона.

На рис. 3.8 приведена зависимость эффективной константы скорости дезактивации от давления аргона в реакторе. Расчет зависимости $k_{\text{эфф}}$ от p с учетом формул (3.38) и (3.39) дал следующие значения констант скоростей: $D^* = (45 \pm 3) \text{ см}^2/\text{с}$ при 130 Па, $k_{1,\text{гом}} = (2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_{2,\text{гом}} = (1,9 \pm 0,4) \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}^2$. Эти значения находятся в согласии с результатами других авторов. В [170] показано, что выход атомов $Ag(^3P_0)$ составляет всего 10 ÷ 15% от атомов аргона в состоянии 3P_2 , а поскольку константы скорости дезактивации $Ag(^3P_0)$ на арго-не и поверхности кварца такого же порядка, как и у $Ag(^3P_2)$, то можно полагать, что основной вклад в интенсивность регистрируемого сигнала вносят атомы аргона в состоянии (3P_2). Таким образом, полученные нами би- и тримолекулярные константы скоростей гомогенной дезактивации аргона, а также коэффициент диффузии D_0^* и коэффициент аккомодации ϵ ар-

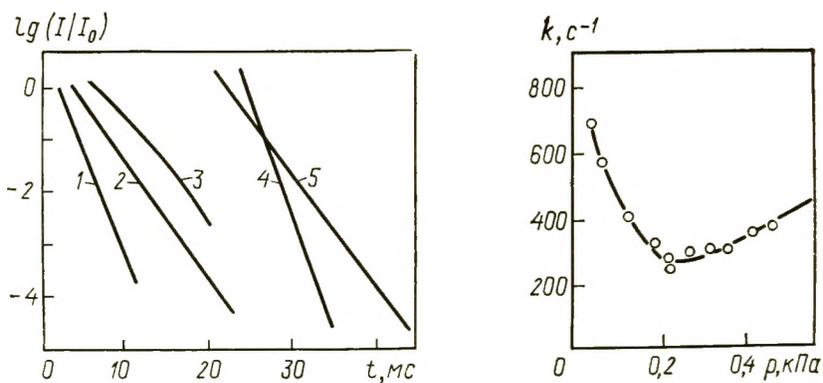


Рис. 3.7. Кинетические кривые дезактивации $\text{Ar}(P_2)$ при разных давлениях: 1 — 500; 2 — 90; 3 — 150; 4 — 500; 5 — 280 Па

Рис. 3.8. Зависимость константы скорости дезактивации $\text{Ar}(P_2)$ от давления аргона [точки — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет по (3.39) с найденными константами скоростей]

гона на кварце относятся к метастабильным атомам в состоянии (3P_2).

Для дальнейшего расчета коэффициента аккомодации энергии электронного возбуждения аргона $^3P_{0,2}$ воспользуемся приближенной формулой сложения сопротивления Франк-Каменецкого:

$$\frac{1}{k_{\text{гет}}} = \frac{1}{k_{\text{кин}}} + \frac{1}{k_{\text{диф}}} \quad (3.40)$$

Рассчитанное из (3.40) значение коэффициента аккомодации электронно-возбужденного Ar на SiO_2 с учетом погрешности эксперимента составляет $>0,4$. Этот результат согласуется с данными, полученными из экспериментов по рассеянию молекулярных пучков [173]. Авторами [173] найдено, что вероятность отражения $\text{Ar}(^3P_{0,2})$ от поверхности стекла составляет $\sim 0,03$. При таких значениях ϵ процесс протекает в диффузионной области и не зависит от обработки поверхности разрядом.

Отметим отличие найденного нами и другими авторами (табл. 3.2) значения коэффициента диффузии электронно-возбужденного аргона D_0^* от коэффициента самодиффузии аргона в аргоне. Для определения коэффициента диффузии возбужденных частиц в собственном газе обычно поступают следующим образом: предполагается, что коэффициент аккомодации $\epsilon = 1$; это дает возможность рассчитать коэффициент диффузии. На самом деле ϵ может существенно отличаться от единицы, а константа скорости дезактивации будет оставаться диффузионной. Это обстоятельство может приводить к значительным погрешностям при определении ϵ и D_0^* . Представляет поэтому интерес провести теоретическую оценку D_0^* .

Малый коэффициент диффузии D_0^* , вероятно связан с резонансной передачей возбуждения между $\text{Ar}(^3P_2)$ и $\text{Ar}(^1S_0)$.

В пользу этого предположения говорят, например, оценки коэффициента диффузии, приведенные в [170] с использованием разумных газокинетических размеров (при этом, очевидно, учитывалось обменное отталкивание), заметно превышающие экспериментально измеренное значение. Заметим, что расчет в [174] также дает значение, соответствующее верхней границе разброса экспериментальных данных. Мы рассчитывали коэффициент диффузии в рамках асимптотического метода, изложенного в [175]. Учитывалось, что определяющее передачу возбуждения расщепление термов Δ четного и нечетного состояний обусловлено возбужденным s электроном $\text{Ar}(^3P_2)$, и поэтому можно не делать различия между термами с Ω (проекция полного углового момента на молекулярную ось), равными 2, 1 и 0. Для Δ с использованием параметров волновых функций $\text{Ar}(^1S_0)$ и $\text{Ar}(^3P_2)$ из [48] получено следующее выражение:

$$\Delta = 0,44R^{3,884}(1 - 2,24R^{-1})\exp(-1,625R), \quad (3.41)$$

где R — расстояние между атомами в атомных единицах.

В [93] показано, что если удвоенное сечение передачи возбуждения превышает диффузионное сечение упругого рассеяния, то в выражение для коэффициента диффузии следует подставить удвоенное сечение передачи возбуждения $2\sigma_{\text{п.в}}$. При этом, так как радиус, на котором происходит передача возбуждения, превышает газокинетические размеры, при вычислении $\sigma_{\text{п.в}}$ можно пренебречь искажением траектории, обусловленным потенциалом взаимодействия атомов. В результате, согласно [176], получим:

$$2\sigma_{\text{п.в}} = \pi R_0^2, \quad (3.42)$$

где R_0 находится из уравнения

$$\frac{1}{v_{\text{отн}}} \sqrt{\frac{\pi R_0}{2\gamma}} \Delta R_0 = 0,28, \quad (3.43)$$

где $v_{\text{отн}}$ — относительная скорость; $\gamma = 1,625$.

Так как R_0 слабо (логарифмически) зависит от относительной скорости $v_{\text{отн}}$, обычно можно вместо усреднения по максвелловскому распределению подставить в $\sigma_{\text{п.в}}$ величину $v_{\text{отн}} = \sqrt{8kT/\pi\mu}$.

В результате расчетов получаем, что $2\sigma_{\text{п.в}} = 1,2 \cdot 10^{-14}$ см² при 300 К. Значение коэффициента диффузии при 133 Па равно 43 см² с⁻¹. Обменное отталкивание в упругом канале может уменьшить $2\sigma_{\text{п.в}}$ примерно на 10% и соответственно увеличить D_0^* до 48 см²/с. Рассчитанное значение коэффициента диффузии D_0^* электронно-возбужденного аргона (3P_2) в аргоне (1S_0) находится в хорошем согласии с найденным экспериментально [162]. Нами [177] рассчитаны коэффициенты диффузии атомов всех инертных газов в метастабильном состоянии $np^5 \ ^2P_{3/2}$

ТАБЛИЦА 3.3. Коэффициенты диффузии (см²/с) возбужденных атомов благородных газов X в собственном газе при давлении 133 Па

T, К	Ne	Ar	Kr	Xe
77	18,2	4,0	2,5	1,5
77	37,5	9,4	7,1	2,7
77	15,4			
77	14±3	2,1±4		
77	16			
300	146,1	43,4	24,5	16,2
300	430,0	143,5	77,6	44,3
300	120±10	67,5	30±1,5	13±1
300	200±20	45±4	20,3	16
300	150	54		
300	165±30	54±6		
300	170±10	48±6		
300	171	52±5		
300		48±5		
300		56±3		
300		45±3		

и $S_2^{(3/2)}$ в собственном газе. Экспериментальные и теоретические значения коэффициентов диффузии сведены в табл. 3.3.

Мы отмечали, что в настоящее время практически не выяснены микроскопические механизмы гетерогенной дезактивации электронно-возбужденных частиц. Исключением являются исследования гетерогенной дезактивации метастабильных атомов на поверхностях металлов. Например, в [178] показано, что энергия возбужденной частицы расходуется на выбивание электрона из металла. Отметим, что даже в этом случае необходимо, чтобы энергия возбуждения превышала работу выхода из металла. Это обычно является правилом для метастабильных атомов благородных газов, несущих очень большую энергию, но совершенно не обязательно для других электронно-возбужденных частиц, например, синглетного кислорода. Механизмы дезактивации на неметаллах вообще отсутствуют.

Для дезактивации аргона 3P_2 на кварце мы предполагаем три возможных канала.

Первый связан с передачей энергии от аргона экситонам. В [179] было показано, что экситоны ответственны за полосу поглощения кварца в области 11,6 эВ — значению очень близкому к энергии аргона 3P_2 . Возникновение экситонов связано с возбуждением кислорода в SiO_2 с нижней p_y -орбитали, лежащей в плоскости Si—O—Si и направленной перпендикулярно оси Si—Si, на $3s$ -орбиталь.

Другой возможный канал гетерогенной дезактивации Ar (3P_2) на кварце может быть связан с малым расщеплением между уровнями энергии состояний 3P_2 и 3P_1 , с последнего возможен разрешенный переход в основное состояние. Следует отметить,

что при физической адсорбции аргона возможно эффективное перемешивание уровней 3P_2 и 3P_1 , и следовательно, этот канал дезактивации является одним из наиболее вероятных.

Третий канал дезактивации связан с большой энергией возбужденного атома аргона. Этой энергии хватает для разрыва практически любой химической связи и не исключена возможность «химической» дезактивации метастабильного аргона. Недавно была открыта диссоциативная хемосорбция метана на Ni(111), протекающая при бомбардировке поступательно возбужденным Ag [180]. Подробнее об этом см. в разд. 4.2.

В общем случае, вероятно, работают все три канала дезактивации, но в настоящее время отсутствуют как детальные теоретические оценки вероятностей различных механизмов, так и экспериментальные данные, позволяющие детализировать микроскопические механизмы гетерогенной дезактивации.

3.2.2. Дезактивация азота $A^3\Sigma_u^+$ на кварце и никеле

Исследования процессов с участием атомов и молекул азота в различных электронных состояниях представляют значительный интерес для физикохимии неравновесных процессов и особенно для аэрохимии верхних слоев атмосферы. Так, Лин и Кауфман [181] показали, что источником NO в верхних слоях атмосферы является следующая реакция: $N({}^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$. Огромное число работ посвящено исследованию так называемого «активного» азота, т. е. прошедшего через разряд [182]. Рекомбинация атомов азота сопровождается желтым свечением и обусловлена в основном селективным заселением колебательных уровней ($0 \leq v' \leq 12$) первой положительной системы $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$. Кривые потенциальной энергии азота приведены на рис. 3.9. Тщательное кинетическое исследование излучательного перехода $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ и анализ многих литературных данных позволил Кэмпбеллу и Трашу [183] предложить механизм послесвечения азота. Было показано, что возбужденное состояние заселяется в результате реакции рекомбинации третьего порядка.

Исследование реакционной способности азота $A^3\Sigma_u^+$ представляет значительный интерес, так как это электронное состояние имеет достаточно большое время жизни, составляющее по разным данным $2 \div 3$ с. [184, 185]. Еще в 1960 г. в работах Хартека с сотр. обнаружено образование электронно-возбужденных молекул азота при гетерогенной рекомбинации атомов на поверхностях ряда металлов: Ni, Ag, Co, Cu [155, 156]. Там же подробно описаны методики эксперимента и предполагаемые авторами механизмы свечения.

Нами были повторены эти эксперименты на существенно более широком круге объектов. В частности, совместно с Табачником было обнаружено [186], что на поверхностях Ni, Cu и Ag наблюдается образование $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, а на поверхностях Mo и W

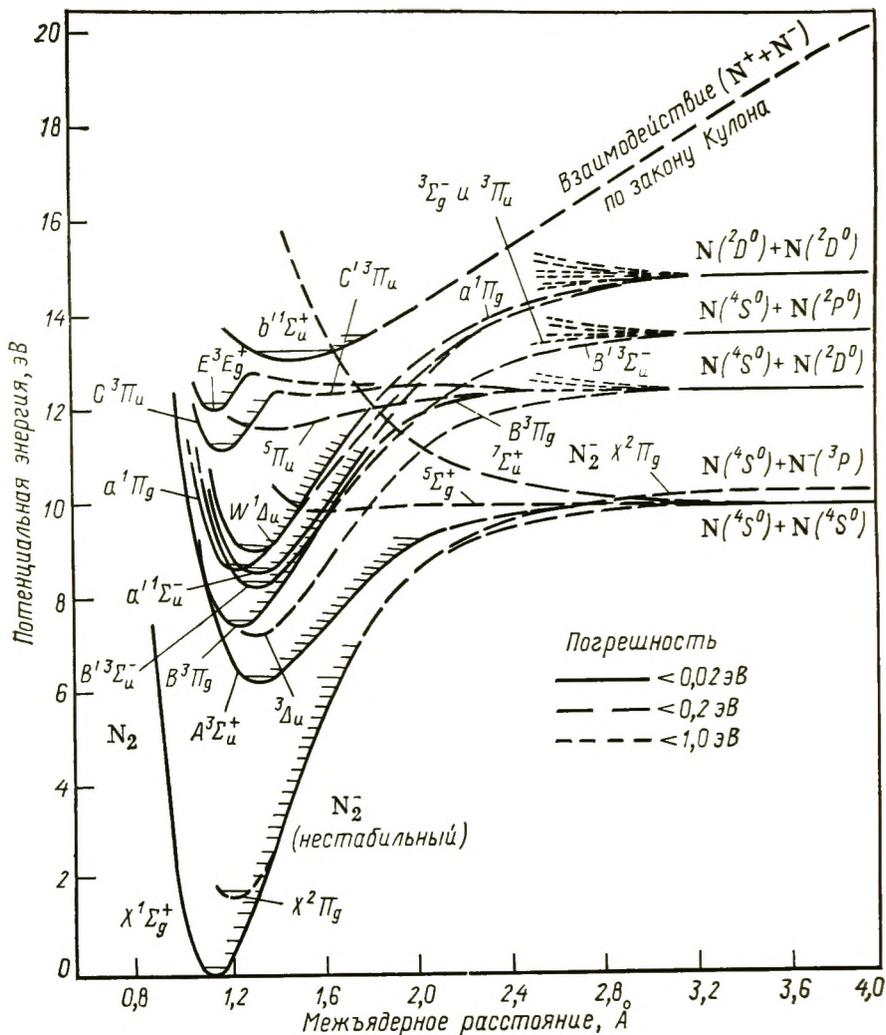


Рис. 3.9. Кривые потенциальной энергии N_2

отсутствует. Возможно, это связано с легкостью образования на этих металлах прочного поверхностного нитрида. Отметим, что в принципе процесс образования азота в электронно-возбужденном состоянии очень чувствителен к условиям эксперимента и даже на поверхности никеля, являющегося наиболее мощным источником $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, плохо воспроизводим.

В настоящее время совершенно неясно, с чем связана возможность различных поверхностей приводить к образованию молекул в электронно-возбужденном состоянии. Можно лишь предположить, что если теплоты экзотермического процесса гетерогенной рекомбинации атомов достаточно для образования молекул в электронно-возбужденном состоянии, выход молекул определяется либо скоростью рекомбинации атомов и временем жизни возбужденной молекулы на поверхности, либо скоростью их дезактивации.

В литературе имеются работы двух групп авторов, посвященных гетерогенной дезактивации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. В работах, выполненных Видаудом [187, 188], измерены коэффициенты аккомодации электронной энергии $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ на поверхностях пирекса и платины $\epsilon_{\text{пир}} = 3 \cdot 10^{-5}$, $\epsilon_{\text{пт}} = 3 \cdot 10^{-3}$. В противоположность этим работам Сетсер [189, 190], изучая гетерогенную дезактивацию метастабильного азота на различных поверхностях, пришел к выводу, что коэффициент аккомодации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ всегда близок к единице.

Столь серьезное различие результатов этих работ заставило нас еще раз исследовать гетерогенную дезактивацию метастабильного азота $A^3\Sigma_u^+$ с помощью новой методики и попытаться разобраться в причинах расхождения данных разных авторов*.

Эксперименты проводили на проточной установке (см. рис. 3.5). Поток аргона пропускали через разряд постоянного тока, который служил источником атомов аргона в состоянии $^3P_{0,2}$. На выходе из разряда к аргону подмешивали азот. Атомы аргона $^3P_{0,2}$ передавали энергию молекулам азота и переводили их в состояние $C^3\Pi_u$. Из состояния $C^3\Pi_u$ в результате разрешенных радиационных переходов $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ образовывались молекулы азота в метастабильном состоянии. Так как сечение процесса дезактивации атомов аргона $^3P_{0,2}$ молекулами азота почти газокинетическое [189, 191] и времена радиационных переходов ($C \rightarrow B \rightarrow A$) малы, можно полагать, что молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ образуются вблизи разряда. На конце разрядника имелся тонкий капилляр диаметром 0,25 см и длиной 3 см, который позволял устранить попадание молекул азота в разряд вследствие обратной диффузии.

Опыты проводили в интервале давлений 100—800 Па, при этом соотношение расходов азота к потоку аргона составляло $1/3 \div 1/10$. Скорость потока варьировали от 2 до 20 м/с. Постоянное напряжение, прикладываемое к электродам разрядника, равнялось 250 В и при этом ток разряда в аргоне составлял 0,6 мА. В отличие от методик Сетсера и Видауда для повышения чувствительности детектирования мы использовали подвижный разрядник, а концентрацию метастабильного азота определяли с помощью обменнолюминесценции, связанной с передачей энергии электронного возбуждения от $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ молекулам NO. Последние вводили непосредственно в кювету регистрации в небольших количествах ($p \approx 1$ Па). Процессы, происходящие при оптическом титровании, описываются следующей схемой [189]:

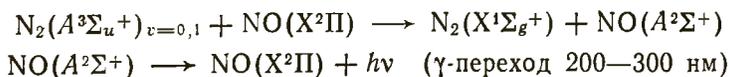


Схема уровней аргона, азота и NO приведена на рис. 3.10.

* Работа проделана по инициативе акад. В. Н. Кондратьева.

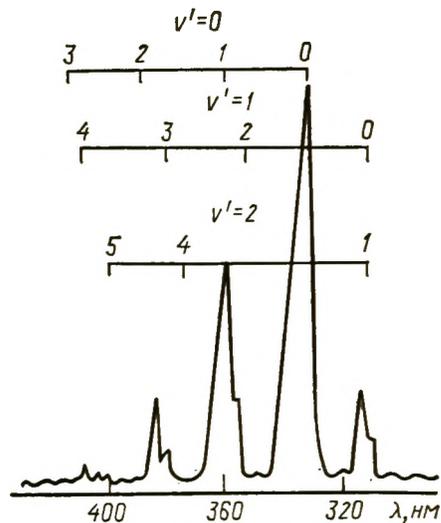
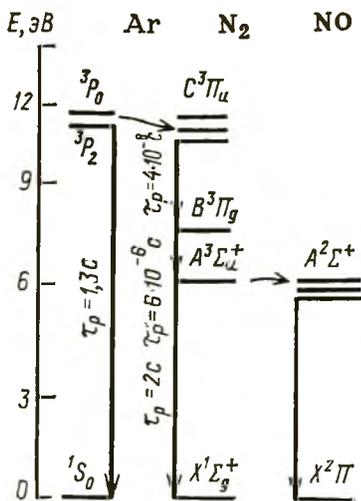


Рис. 3.10. Уровни энергии Ar, N₂ и NO

Рис. 3.11. Спектр излучения γ -перехода NO

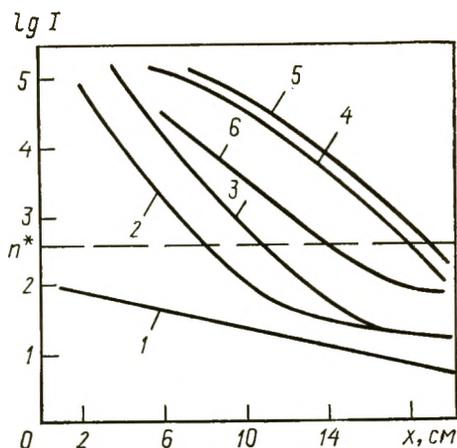
Так как сечение процесса дезактивации N₂(A³ Σ_u^+)_{v=0,1} молекулами NO близко к газокинетическому [171], а радиационное время γ -перехода мало, можно считать, что интенсивность γ -перехода пропорциональна концентрации метастабильных молекул азота. Спектр свечения γ -перехода NO приведен на рис. 3.11 и в диапазоне 200—300 нм регистрировался с помощью спектрометра МДР-3 и ФЭУ-39. Опыт показал, что спектр излучения γ -перехода не зависит от изменения концентрации N₂(A³ Σ_u^+), что позволило выбрать для регистрации метастабильного азота наиболее интенсивный переход.



Зависимость логарифма абсолютной интенсивности сигнала $\lambda = 247$ нм, характеризующей концентрацию метастабильного азота, от расстояния между разрядником и кюветой регистрации при разных давлениях и скоростях потока представлены на рис. 3.12. Отчетливо видны две области с разной кинетикой дезактивации N₂(A³ Σ_u^+). Рассмотрим область интенсивностей сигналов, лежащую выше области n^* , показанной на рис. 3.12. Для этой области на рис. 3.13 приведены зависимости интенсивности регистрируемого сигнала ($\lambda = 247$ нм) от времени нахождения молекул N₂(A³ Σ_u^+) в реакторе $t = x/\bar{v}$, где x — расстояние от источника метастабильных молекул до кюветы регистрации; \bar{v} — средняя по сечению скорость потока газа. Из рисунка видно, что в широком интервале концентраций, составляющем три порядка, дезактивация N₂(A³ Σ_u^+) подчиняется закону первого порядка. Зависимость эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}}$ от p (где p — полное давление аргона и азота в реакторе) представлена на рис. 3.14. Как видно, гетерогенная дезактивация метастабильного азота происходит в диффузионной области,

Рис. 3.12. Кинетические кривые дезактивации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в кварцевом реакторе:

1 — 150 Па, $u=2,1$ м/с; 2 — 140 Па, $u=8,4$ м/с; 3 — 150 Па; $u=9,4$ м/с; 4 — 140 Па; $u=17$ м/с; 5 — 550 Па; $u=4,9$ м/с; 6 — 1100 Па; $u=2,2$ м/с



поскольку эффективная константа скорости дезактивации не зависит от скорости потока. Из зависимости $k_{эфф}$ от $1/p$ было найдено значение $D^* = (154 \pm 6) \text{ см}^2/\text{с}$ при 133 Па.

Оценки [120] показали, что в описанных условиях продольной диффузией можно пренебречь. Этот факт подтверждается также отсутствием зависимости $k_{эфф}$, в пределах погрешностей измерения от скорости потока при $p = 1,4 \cdot 10^2$ Па.

В области концентраций ниже n^* (см. рис. 3.15) значение эффективной константы скорости дезактивации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в области самых малых интенсивностей сигналов при $p = 1,5 \cdot 10^2$ Па и скорости $v = 2,1$ м/с оказалось равным $\sim 21 \text{ с}^{-1}$. Считая, что гомогенной дезактивацией в этой области можно пренебречь, рассчитаем коэффициент аккомодации

$$\frac{\bar{v}}{2r} = t' \ln \left(\frac{n}{n_0} \right), \quad (3.44)$$

где \bar{v} — средняя тепловая скорость молекул; r — радиус реактора; n , n_0 — концентрации возбужденных молекул.

Найденное значение ϵ оказалось равным $7 \cdot 10^{-4}$.

Обсудим полученные значения ϵ . Для первой области, где $n > n^*$, в широком интервале изменения концентраций метастабильного азота наблюдается линейная зависимость между эффективной константой скорости дезактивации и обратным давлением, кроме того, вычисленный коэффициент диффузии $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ совпадает с найденным в [182]. Рассчитанный нами коэффициент диффузии, как и следовало ожидать, согласуется с коэффициентом диффузии $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в азоте и аргоне при всех температурах от 77 до 500 К. Значение D_0^* можно рассчитать также из работы [182]. Полученное значение согласуется с найденным нами при условии, что $k_{эфф} \sim 1/r^2$, причем r^2 отличается в этих работах в два раза. При изучении совместно с Табачником процессов объемной дезактивации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ на молекулах O_2 и NO полученные константы скорости дезактивации хорошо согласуются с имеющимися в литературе [185].

Все перечисленные выше факты свидетельствуют о реальности первой области и, следовательно, можно считать, что при $n > n^*$ имеет место гетерогенная дезактивация метастабильного

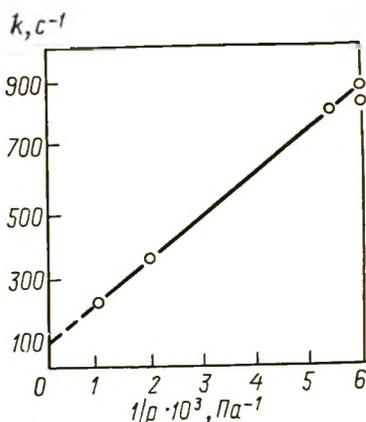
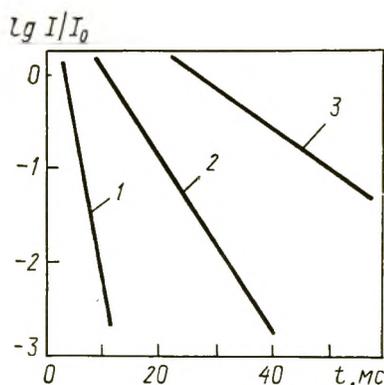


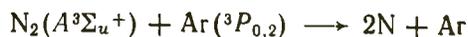
Рис. 3.13. Зависимость логарифма относительной интенсивности сигнала ($\lambda = 247$ нм) от времени нахождения $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в реакторе при $lg I \geq n^*$:
 1 — $1,4 \cdot 10^2$ Па; 2 — $5,5 \cdot 10^2$ Па; 3 — $11 \cdot 10^2$ Па

Рис. 3.14. Зависимость эффективной константы скорости дезактивации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ от $1/p$

азота с диффузионной константой скорости, т. е. получено совпадение с результатами работ Сетсера. Оценка коэффициента аккомодации электронной энергии по формуле (3.44) дает с учетом погрешности эксперимента значение $\varepsilon > 0,5$.

Во второй области, где $n < n^*$, если бы сохранялась та же эффективная константа скорости дезактивации, что и в первой, при уменьшении скорости потока на порядок интенсивность свечения должна была упасть на 19 порядков. Между тем она уменьшается примерно в сто раз. При концентрациях $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, меньших n^* , константа скорости дезактивации падает с уменьшением концентрации и достигает в наших экспериментах значения 21 с^{-1} , которому соответствует $\varepsilon = 7 \cdot 10^{-4}$, т. е. во второй области имеется хорошее согласие с результатами работ Видауда. Отметим, что так как в константу скорости дезактивации $k_{эфф}$ могут вносить вклад и гомогенные процессы, то $\varepsilon \leq 7 \cdot 10^{-4}$; это еще лучше согласуется с данными [187, 188].

В связи с неожиданностью полученного результата мы попытались выяснить, нельзя ли регистрируемый во второй области сигнал отнести к «паразитному» т. е. обусловленному побочными процессами. С этой целью проведен анализ причин возникновения «паразитного» сигнала, включающий предположения о прямой «засветке» кюветы регистрации излучением разряда, о возможной диссоциации азота при действии УФ-радиации разряда с последующей гомогенной рекомбинацией атомов азота с образованием $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, о возможности диссоциации молекул азота в результате следующих процессов:



или $N_2 + Ar(^3P_{0,2}) \rightarrow 2N + Ar$ и другие. Анализ показал, что ни одна из перечисленных выше причин не может объяснить на-

блюдаемую зависимость ϵ от концентрации метастабильного азота в газовой фазе.

Представляет интерес оценить максимальную концентрацию метастабильного азота в наших условиях и определить n^* . Зная константу скорости гомогенного процесса дезактивации при взаимодействии двух молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [$k=2,6 \cdot 10^{-10}$ см³/ / (молекул·с) [192]] и считая, что вклад этого процесса в эффективную константу скорости $k_{эфф}$ при давлении 10^2 Па не превышает погрешности эксперимента $\sim 5\%$, можно оценить наибольшую концентрацию $n_{макс}$ метастабильного азота в этих условиях. Оказалось, что $n_{макс} \leq 10^{10}$ см⁻³, что согласуется с экспериментально найденным Сетсером значением при аналогичных условиях. Из рис. 3.12 при $p=10^2$ Па можно найти, что $n^* \leq 10^8$ см⁻³.

Результаты, полученные нами для поверхности кварца, оказались аналогичными таковым для поверхности никеля. В случае никеля коэффициент аккомодации $\epsilon \approx 5 \cdot 10^{-4}$. Это значение не является странным, так как в случае никеля его поверхность сильно окислена и ведет себя аналогично кварцу.

Мы рассмотрели целый ряд возможных кинетических механизмов дезактивации метастабильного азота, приводящих к зависимости от концентрации возбужденных молекул [186]. Все эти механизмы в значительной мере являются гипотетическими, поэтому мы их здесь не приводим. Можно лишь констатировать, что механизм гетерогенной дезактивации электронно-возбужденных молекул азота в зависимости от его концентрации в газовой фазе в настоящее время еще не выяснен и требуются дальнейшие исследования.

3.2.3. Дезактивация синглетного кислорода

Синглетный кислород включает две метастабильные относительно основного состояния $X^3\Sigma_g^-$ формы: $a^1\Delta_g$ и $e^1\Sigma_g^+$. Электронная энергия $O_2(^1\Delta_g)$ равна 0,977 эВ. Время жизни этого метастабильного состояния составляет 64,6 мин [193]. Второе метастабильное состояние $O_2(^1\Sigma_g^+)$, электронная энергия которого равна 1,626 эВ, имеет радиационное время жизни 12 с [194]. На рис. 3.15 представлены кривые потенциальной энергии кислорода. Система полос, ответственная за переход $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, называется атмосферной полосой.

Чрезвычайно большие времена жизни этих состояний делают возможным подробное исследование реакционной способности синглетного кислорода. Его реакционной способности в газовой, жидкой и твердой фазах посвящено большое число работ [195—197]. Достаточно хорошо изучена также дезактивация синглетного кислорода в газовой фазе [148] и процессы обмена электронной энергией синглетного кислорода с молекулами, способными к излучению света [198]. В частности, обмен энергией

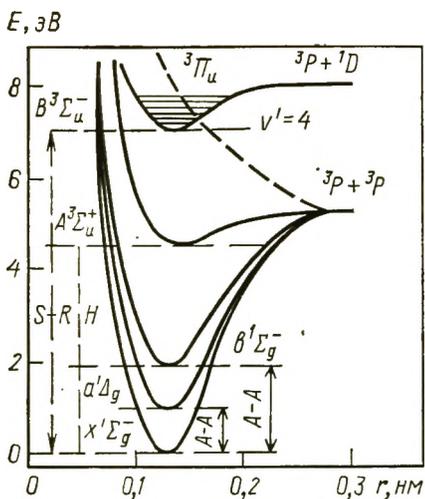


Рис. 3.15. Кривые потенциальной энергии O_2 (S—R — полосы Шумана — Рунге; H — полосы Герцберга; A—A — атмосферные полосы)

между синглетным кислородом и иодом лежит в основе создания так называемого иодного лазера.

Значительно менее изучено в настоящее время участие синглетного кислорода в гетерогенно-каталитических процессах. Имеются сведения о его реакциях с многоатомными органическими молекулами, адсорбированными на силикагеле [199].

В работах [200, 201] отмечается образование синглетного кислорода при контакте с катализаторами сложного состава. В работе Владимировой, Руфова и Крылова [202] получены данные о повышенной адсорбционной способности синглетного кислорода на MgO .

В 1973 г. нами было высказано предположение о том, что электронно-возбужденные формы кислорода возможно играют особую роль в каталитических окислительных процессах [202].

В связи с тем, что кислород является достаточно химически активной молекулой, а реакционная способность синглетного кислорода в каталитических и адсорбционных процессах практически не изучена, необходимо научиться разделять реакционный и дезактивационный каналы его взаимодействия с поверхностями твердых тел. Для этого нужно изучить гетерогенную дезактивацию синглетного кислорода. Данные о гетерогенной дезактивации синглетного кислорода практически отсутствуют. Однако в связи с исследованиями газофазных процессов с участием синглетного кислорода в ряде случаев найдены коэффициенты аккомодации его электронной энергии на стекле, пирексе [204—207], нержавеющей стали [208], золоте с чистой поверхностью и с адсорбированным слоем HCl [209]. Имеются также качественные данные о дезактивации синглетного кислорода на поверхностях платины, железа, никеля, серебра и меди [210].

Нами было проведено систематическое исследование коэффициентов аккомодации синглетного кислорода $^1\Delta_g$ на целом ряде поверхностей, изучение зависимости скорости дезактивации от температуры, давления, присутствия на поверхности различных адсорбированных газов, а также изучение дезактивации синглетного кислорода в ходе каталитических реакций с участием кислорода [65].

Основная проблема при исследованиях гетерогенной дезактивации синглетного кислорода связана с регистрацией его

концентрации. Огромное радиационное время жизни ${}^1\Delta_g$ -состояния кислорода, с одной стороны, существенно облегчает работу с синглетным кислородом, так как в этом случае мы имеем дело практически со стабильной молекулой, а с другой — чрезвычайно затрудняет наиболее прямые спектроскопические методы регистрации его концентрации. Поскольку время жизни разрешенных электронных переходов обычно составляет $10^{-6} \div 10^{-8}$ с, а радиационное время жизни синглетного кислорода порядка 4000 с, интенсивность спектрального перехода ${}^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ на $10 \div 12$ порядков ниже обычных. Кроме того, длина волны указанного перехода составляет 1,27 мкм, т.е. расположена в ближней ИК-области, для которой имеются наименее чувствительные приемники излучения.

Регистрация $O_2({}^1\Delta_g)$ проводилась самыми разными методами: тепловым зондом [211, 212], спектроскопией ЭПР [213, 214], фотоэлектронной спектроскопией [215], методами фотоионизации [215]. Следует отметить, что все указанные методы помимо малой чувствительности чрезвычайно сложны для использования при изучении гетерогенной дезактивации синглетного кислорода.

Наиболее прямым, хотя и не самым чувствительным методом регистрации синглетного кислорода, является фотометрия полосы (0, 0) электронного перехода ${}^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$. Именно этот метод использовался в нашей работе.

Как уже отмечалось, под синглетным кислородом понимается два метастабильных его состояния ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g^+$. Благодаря достаточно интенсивной (0, 0) системы ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ при 760 нм, это состояние синглетного кислорода достаточно легко регистрируется. Кроме того, существует, особенно при больших давлениях, небольшая вероятность столкновения двух молекул кислорода в состоянии ${}^1\Delta_g$, что приводит к излучению света в области 634 и 703 нм по реакции



Этот способ также используется для регистрации синглетного кислорода.

Обычно источником синглетного кислорода является микроволновый разряд, в продуктах которого содержится около 10% состояния $O_2({}^1\Delta_g)$ и около 0,1% ${}^1\Sigma_g^+$. Далее под термином синглетный кислород мы везде понимаем кислород в состоянии $O_2({}^1\Delta_g)$.

Измерения проводили на проточной установке, схематически представленной на рис. 3.16. Скорость потока варьировали от 1 до 5 м/с. Кислород повышенной чистоты при давлении 66—930 Па протекал через микроволновый разрядник 8, служивший источником $O_2({}^1\Delta_g)$. Микроволновый разряд генерирует также значительное количество атомов кислорода. Чтобы уменьшить концентрацию атомов кислорода в потоке без заметного уменьшения концентрации синглетного кислорода, подбирали катали-

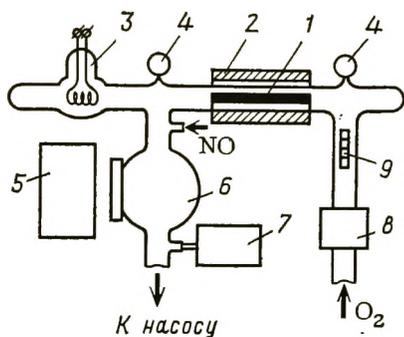


Рис. 3.16. Схема установки по изучению дезактивации синглетного кислорода:

1 — исследуемый образец; 2 — печь; 3 — устройство для напыления платиновой пленки; 4 — манометры; 5 — блок регистрации; 6 — кювета регистрации; 7 — масс-спектрометр; 8 — микровольтовый разрядник; 9 — трубка из молибденовой фольги

тические «вставки» *a*, представляющие собой цилиндрические трубки из различных металлов. Было обнаружено, что если за разрядником на пути к реактору поместить трубку из молибденовой фольги 9, то концентрация атомов снижается примерно на порядок, а концентрация синглетного кислорода остается практически неизменной. Концентрацию атомов определяли методом оптического титрования с помощью NO, который добавляли в кювету регистрации 6. Детектирование атомов кислорода проводили по появлению желто-зеленого свечения [216].

Реактор представлял собой стеклянную трубку диаметром 1,6 см, в которую с помощью магнита вдвигали образцы из исследуемых материалов. На выходе из реактора концентрацию синглетного кислорода определяли по регистрации свечения в области 1,27 мкм. Излучение собирали оптической системой, состоящей из стеклянного шара с диаметром 20 см, покрытого изнутри алюминиевым зеркалом для повышения интенсивности слабого свечения [209], светосильного дифракционного спектрометра, изготовленного в ИХФ АН СССР, и светофильтра, а затем регистрировали специальным фотодиодом. Измеряемая интенсивность свечения пропорциональна концентрации синглетного кислорода. Анализ стабильных продуктов разряда осуществляли с помощью монополярного масс-спектрометра АПДМ-1. Было обнаружено, что основной примесью, образующейся в разряде, был NO, концентрация которого составляла $\sim 1\%$.

Интервал измеряемых значений коэффициентов аккомодации составлял 10^{-6} — 10^{-1} . Нижняя его граница определялась нестабильностью давления в системе, а верхняя — диффузией возбужденных молекул к образцу. При исследованиях температурных зависимостей коэффициентов аккомодации и влияния на них адсорбированных газов, а также при изучении гетерогенной дезактивации синглетного кислорода в ходе каталитических реакций окисления установку снабжали изотермическим калориметром.

Коэффициенты аккомодации электронной энергии $O_2(^1\Delta_g)$ определяли методом, аналогичным методам для цилиндрических реакторов и реакторов типа коаксиальных цилиндров. Вставки-катализаторы имели форму плотно прилегающей к стенкам реактора трубки из фольги, а также стержня или ленты, расположенных по оси реактора. Исследуемые образцы очищали механически и обрабатывали потоком газа из разряда. Было установлено, что можно пренебречь как поперечной,

так и продольной диффузией молекул. Поэтому для определения коэффициента аккомодации использовали выражение, справедливое для кинетической области:

$$\varepsilon = 4Vk/\bar{v}S, \quad (3.45)$$

где V — объем реакционной трубки единичной длины; k — константа скорости дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$, экспериментально определяемая по зависимости интенсивности I свечения от времени контакта газа; \bar{v} — средняя тепловая скорость молекул; S — площадь вставки единичной длины.

Полученные результаты сведены в табл. 3.4.

Следует отметить, что константа скорости дезактивации синглетного кислорода на серебре и меди изменялась от опыта к опыту примерно на 50%, а на кремнии медленно возрастала со временем. Значение ε на стекле по порядку величины совпало с измеренными ранее [204—207, 211], а качественные результаты [210] также согласовались с нашими, за исключением железа, на котором в [210] отмечена очень слабая дезактивация.

Исследованный нами достаточно широкий круг объектов не позволяет считать, что, например, коэффициент аккомодации на наиболее активном серебре существенно превышает значение, полученное для наименее активного молибдена по следующим причинам: 1) измерения были выполнены только при комнатной температуре и 2) исследуемые поверхности в значительной мере были окислены остававшимися в потоке атомами кислорода и соответственно молекулами O_2 в различных состояниях.

Дезактивация $O_2(^1\Delta_g)$ на кварце и платине. Для выяснения механизма гетерогенной дезактивации синглетного кислорода необходимы сведения о температурных зависимостях коэффициентов аккомодации, которые в литературе вообще отсутствуют.

Выбор в качестве объекта детального исследования платины объясняется во-первых, высокой стабильностью этого материала по отношению к кислороду, что обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов, а во-вторых, активностью платины

ТАБЛИЦА 3.4. Коэффициенты аккомодации синглетного кислорода при 298 К на разных поверхностях

Материал поверхности	Коэффициент аккомодации	Материал поверхности	Коэффициент аккомодации
Стекло	$4,4 \cdot 10^{-5}$	Кремний	$7,3 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	$5,9 \cdot 10^{-5}$	Медь	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Титан	$6,5 \cdot 10^{-5}$	Никель	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Молибден	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Железо	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Ниобий	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Серебро	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Платина (проволока)	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Кварц	$7,4 \cdot 10^{-3}$
		Золото	$1,8 \cdot 10^{-3}$

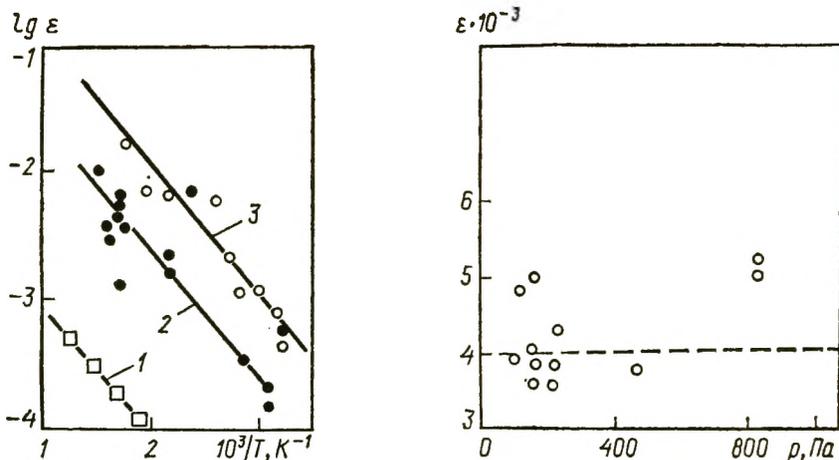


Рис. 3.17. Температурные зависимости коэффициента аккомодации ϵ синглетного кислорода ($^1\Delta_g$) на различных образцах:

1 — кварц; 2 — платиновая проволока; 3 — напыленная платиновая пленка

Рис. 3.18. Зависимость коэффициента аккомодации ϵ синглетного кислорода для Pt-проволоки от давления при 523 К, каждой точке соответствует отдельный опыт

как катализатора в большинстве окислительно-восстановительных реакций. Результаты исследования гетерогенной дезактивации синглетного кислорода на кварце интересны сами по себе и, кроме того, необходимы в связи с тем, что использованный нами реактор был выполнен из кварца. На рис. 3.17 приведена зависимость коэффициента аккомодации ϵ на кварце от температуры при давлении 66,5 Па. В интервале температур от 523 до 828 К эта зависимость описывается следующим выражением:

$$\epsilon_{\text{SiO}_2} = (7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \exp \left[- \frac{(18,5 \pm 1) \text{кДж/моль}}{RT} \right]. \quad (3.46)$$

Ниже 523 К коэффициент аккомодации был столь мал, что его не удалось измерить, однако тенденция к уменьшению ϵ с понижением температуры сохраняется и в этом интервале.

Для исследования дезактивации синглетного кислорода на платине использовали образцы двух типов: массивную платину и платиновую пленку. Массивная платина представляла собой спираль из проволоки диаметром 0,05 см с общей геометрической поверхностью 34 см².

Платину очищали прокаливанием на воздухе при 1273 К и при 873 К в реакторе сначала в вакууме 10^{-3} Па, а затем в потоке кислорода. Воспроизводимость результатов по коэффициентам аккомодации ϵ после указанной обработки платины иллюстрирует рис. 3.18. При 523 К значение ϵ от опыта к опыту изменялось примерно на 50%. Так как погрешность измерений коэффициента аккомодации составляет 10%, наблюдаемый раз-

брос значений ϵ связан с невоспроизводимостью свойств поверхности платины. Можно считать, что в диапазоне давлений кислорода от $0,6 \cdot 10^2$ до $9 \cdot 10^2$ Па отсутствует зависимость ϵ от давления.

Результаты измерения температурной зависимости коэффициента аккомодации ϵ синглетного кислорода на Pt-проволоке от температуры в интервале 293—583 К (см. рис. 3.17) описывается следующим выражением:

$$\epsilon_{\text{Pt (пров)}} = (0,25 \pm 0,2) \exp \left[- \frac{(17,6 \pm 2) \text{ кДж/моль}}{RT} \right]. \quad (3.47)$$

Коэффициент аккомодации ϵ при температуре сухого льда (196 К) оказался неизмеримо малым, но, как и для кварца, сохраняется тенденция к уменьшению ϵ с понижением температуры.

Была изучена также гетерогенная дезактивация $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ на Pt-пленке, напыленной на поверхности подвижного кварцевого стержня. Так как стержень был длиннее реактора, введение участка с напыленной платиной в центральную часть реактора не изменяло условия течения газа. Температурная зависимость ϵ в этом случае, измеренная при давлении $4 \cdot 10^2$ Па в интервале от 293 до 503 К, хорошо описывается выражением

$$\epsilon_{\text{Pt (пленка)}} = (1,65 \pm 0,2) \exp \left[- \frac{(21,0 \pm 2) \text{ кДж/моль}}{RT} \right]. \quad (3.48)$$

Сравнение результатов, полученных для дезактивации синглетного кислорода на Pt-проволоке и пленке, показывает, что энергии активации процесса практически одинаковы, а предэкспоненциальные множители отличаются в семь раз. Таким образом, оказывается, что пленка в несколько раз более активна в отношении дезактивации синглетного кислорода. Скорей всего, это связано с тем, что геометрическая поверхность платиновой пленки существенно меньше ее истинной поверхности. Видимо, этим обстоятельством и объясняется завышенное значение предэкспоненциального множителя, превышающее единицу.

Совершенно не ясно в настоящее время, почему E_a процесса дезактивации синглетного кислорода на двух материалах различной физико-химической природы — платине и кварце столь близки. Кроме того, трудно объяснить, с чем связано увеличение коэффициента аккомодации с ростом температуры. Теоретических и экспериментальных работ по изучению гетерогенной дезактивации электронно-возбужденных молекул ранее не проводилось. Можно предположить, что возбужденная молекула при ударе о поверхность переходит в физически адсорбированное состояние. Дезактивация происходит за время жизни τ молекулы в адсорбированном состоянии. Если вероятность процесса передачи энергии в единицу времени обозначить ω , то на-

блюдаемый коэффициент аккомодации пропорционален произведению $\omega\tau$, т. е. должен падать с ростом температуры. Так как для дезактивации синглетного кислорода наблюдается обратная температурная зависимость, по-видимому, этот механизм не объясняет наши данные.

Второй механизм предполагает существование на поверхности активных центров, способных прочно хемосорбировать возбужденные молекулы. Времена жизни хемосорбированных молекул в этом случае столь велики, что дезактивация происходит с вероятностью, близкой к единице. При низких температурах эти центры заняты хемосорбированными примесями, а с повышением температуры число незанятых активных центров возрастает вследствие десорбции и поэтому скорость гетерогенной дезактивации увеличивается. Однако, согласно этому механизму, число активных центров, а следовательно, и коэффициент аккомодации должны зависеть от давления, что противоречит нашим данным по синглетному кислороду. Можно было бы предположить, что почти все активные центры заняты, но низкая энергия активации (21 кДж/моль) исключает и эту возможность.

Оба рассмотренных механизма по существу чисто формально объясняют закономерности, наблюдавшиеся при гетерогенной дезактивации колебательно-возбужденных молекул и их применимость к процессам передачи электронной энергии твердому телу остается проблематичной.

Наблюдавшийся нами разброс значений коэффициента аккомодации на платине, возможно, связан с влиянием состава адсорбированного слоя на скорость гетерогенной дезактивации синглетного кислорода. Состав адсорбированного слоя может изменяться даже при постоянной температуре в зависимости от количества примесей в продуктах разряда, в частности, NO, CO, воды, которые удалось зарегистрировать масс-спектрометрически. Этот вывод подтверждается также результатами по влиянию водорода, CO и воды на скорость гетерогенной дезактивации синглетного кислорода на платине и золоте.

Дезактивация $O_2(^1\Delta_g)$ на золоте. В отсутствие какого-либо контроля за состоянием поверхности очень трудно разделить влияние на коэффициент аккомодации температуры и изменения адсорбированного слоя. Для отдельного изучения этих эффектов более удобным является использование поверхности золота — наименее активной в отношении хемосорбции. Подробных исследований дезактивации синглетного кислорода на поверхности золота ранее не проводилось. В работе Томаса и Траша [208] отмечалось возрастание коэффициента аккомодации $O_2(^1\Delta_g)$ на пленке золота при добавлении в поток кислорода хлороводорода, что связано, по-видимому, с адсорбцией HCl на золоте. Мы приведем данные по дезактивации синглетного кислорода на золоте и влиянии адсорбции воды на этот процесс [166].

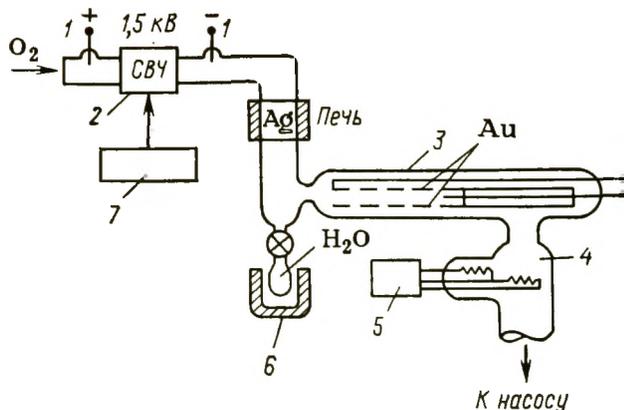


Рис. 3.19. Схема установки по изучению дезактивации синглетного кислорода на золоте:

1 — поджигающий разряд постоянного тока; 2 — СВЧ-разрядник; 3 — реактор; 4 — детектор; 5 — регистрирующее устройство; 6 — источник водяных паров; 7 — устройство генерации модулированного разряда

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3.19. Поток кислорода при давлении около 10^2 Па очищали от следов воды пропусканием через ловушку с жидким азотом. Синглетный кислород генерировали СВЧ-разрядом 2. Для измерения концентрации возбужденных молекул кислорода использовали специально сконструированный термометрический детектор 4, представляющий собой две спирали из тонкой вольфрамовой проволоки, одна из которых — измерительная — находилась в потоке, а вторая — компенсационная — защищалась от попадания на ее поверхность возбужденных молекул экраном из стеклоткани и находилась вне потока. Обе проволоки включали в мостовую схему и могли нагревать постоянным током до 673 К. СВЧ-разряд модулировали устройством 7 с частотой 1,6 Гц, а детектирование на этой частоте осуществляли методом синхронного детектирования. Благодаря модуляции улучшалось соотношение сигнал — шум и устранялось влияние нагревательных элементов установки на детектор, что, в свою очередь, сделало возможным изучение температурных зависимостей аккомодации. Для увеличения глубины модуляции мощность разряда модулировали на 80%, так что разряд периодически загорался и погасал. Для увеличения стабильности работы разряда в этом режиме использовали вспомогательный поджигающий разряд постоянного тока 1. Атомы кислорода, образующиеся в разряде, устраняли с помощью стеклянной трубки, на внутреннюю поверхность которой наносили тонкий слой серебра. Нагрев этой трубки до 623 К приводил к возрастанию сигнала детектора приблизительно в 10 раз, что, по нашему мнению, связано с образованием синглетного кислорода при гетерогенной рекомбинации атомов. Этот вывод был также подкреплен и прямым спектроскопическим детектированием синглетного кислорода.

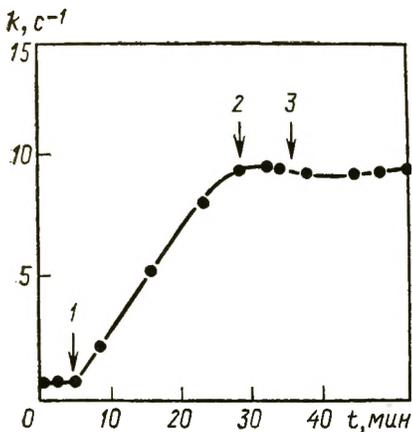


Рис. 3.20. Влияние нагревания и охлаждения золотой проволоки на константу скорости дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$:

1 — $t=5$ мин, нагревание до 353 К; 2 — 26 мин, охлаждение до 298 К; 3 — 35 мин, нагревание до 353 К

Вопрос об образовании кислорода в состоянии $O_2(^1\Delta_g)$ при гетерогенной рекомбинации атомов будет обсужден нами ниже.

Реактор представлял собой цилиндрическую стеклянную трубку внутренним диаметром 2,7 см, по оси которой была натянута золотая проволока длиной 11,3 см и диаметром 0,03 см. Давление кислорода во всех экспериментах составляло $2 \cdot 10^2$ Па, средняя по значению скорость потока — 0,6 м/с. Для измерения константы дезактивации синглетного кислорода золотую проволоку можно было закрывать тонкой стеклянной трубочкой, перемещаемой с помощью внешнего магнита. Закрывание золота приводило к росту сигнала синглетного кислорода на выходе из реактора от I_{min} при открытой проволоке до I_{max} при закрытой. Зная время контакта t газа с образцом, можно вычислить эффективную константу скорости дезактивации по формуле $k = t^{-1} \ln(I_{max}/I_{min})$. Эффективная константа скорости зависит от коэффициента аккомодации синглетного кислорода на золоте, от геометрических характеристик реактора и от скоростей процессов диффузии возбужденных молекул к поверхности.

Для определения ϵ по экспериментальным значениям эффективной константы скорости необходимо было решить уравнение диффузии в реакторе. Решение уравнения диффузии проводили численным интегрированием. При этом было построено семейство зависимостей $k = k(\epsilon)$ для различных температур внутреннего цилиндра, и таким образом найдены значения коэффициента аккомодации синглетного кислорода на золоте. Оказалось, что константа скорости дезактивации зависит от температуры и от предварительной обработки поверхности образца. На рис. 3.20 показано, как изменяется константа скорости при быстром нагревании образца от комнатной до более высоких температур. В момент времени $t=0$ константа скорости дезактивации равна $0,75 s^{-1}$, а соответствующее значение коэффициента аккомодации равно $1,8 \cdot 10^{-3}$. Через пять минут температуру повышают до 353 К, и константа скорости начинает возрастать. Этот процесс длится 10–15 мин и константа скорости достигает значения $9,5 s^{-1}$, а соответствующее значение ϵ равно $5 \cdot 10^{-2}$. Заметим, что так как время нагревания и охлаждения золотой проволоки составляет 30 с, то медленный процесс изменения константы скорости не связан с термическим прогревом проволоки.

При выключении нагрева в момент времени $t=26$ мин проволока охлаждается, но константа скорости не возвращается к исходному значению, т.е. наблюдается гистерезисное явление. Вторичное нагревание до 353 К ($t=35$ мин) не приводит к существенному изменению константы скорости.

Поскольку гистерезисное поведение константы скорости дезактивации могло быть связано с десорбцией загрязнений, имевшихся на поверхности золотой проволоки, она была прогрета при 1073 К в течение 30 мин в потоке кислорода. Указанная обработка привела к константе скорости дезактивации порядка 10 с^{-1} . С повышением температуры константа скорости незначительно возрастала (рис. 3.21). Известно [217—219], что прогрев золота в кислороде приводит как к удалению углерода с его поверхности, так и к образованию слоя прочно хемосорбированного кислорода. Это связано с сегрегацией кальция на его поверхности при прогреве. Или и Мур [220] не обнаружили хемосорбцию кислорода на поверхности золота, чистоту которой контролировали с помощью Оже-спектрометра. Мы имели дело с поверхностью золота, на которой кислород хемосорбируется, и поэтому значение константы скорости дезактивации $k=10 \text{ с}^{-1}$ ($\varepsilon \approx 0,1$) относится, видимо, к окисленной поверхности.

Были поставлены специальные эксперименты по изучению влияния добавок воды в поток кислорода (см. рис. 3.19) на гетерогенную дезактивацию синглетного кислорода. В исходном состоянии (рис. 3.22) в момент времени $t=0$ константа скорости дезактивации равна $9,5 \text{ с}^{-1}$. При добавлении в поток кислорода 5÷10% паров воды ($t=5$ мин) константа скорости начинает уменьшаться и через 20÷30 мин достигает $\sim 1 \text{ с}^{-1}$, при этом коэффициент аккомодации уменьшается от значения

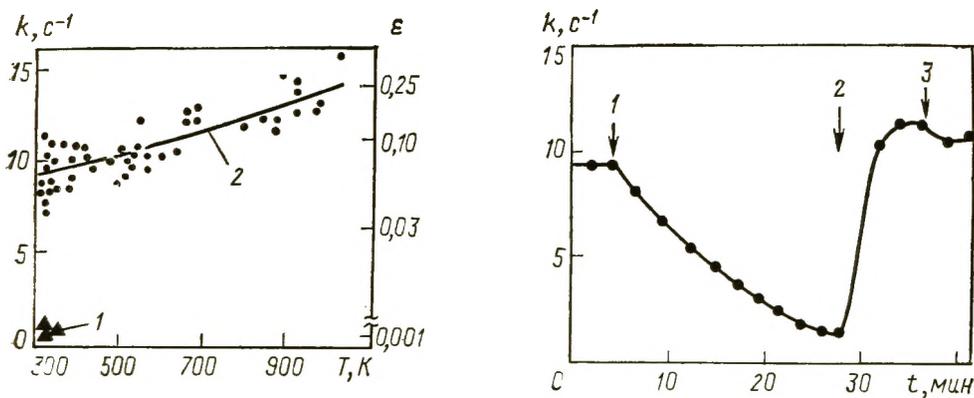


Рис. 3.21. Зависимость константы скорости дезактивации и коэффициента аккомодации синглетного кислорода на золоте от температуры:

1 — перед прогревом до 1073 К; 2 — после прогрева до 1073 К

Рис. 3.22 Влияние адсорбции и десорбции воды на константу скорости дезактивации $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ на золоте:

1 — $t=5$ мин, подмешивание 10% паров воды в поток O_2 ; 2 — 27,5 мин, прогревание Au в сухом O_2 до 773 К; 3 — 3,5 мин, охлаждение до 298 К

$4,3 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-3}$, т. е. в 20 раз. После прекращения подачи воды константа скорости дезактивации не изменяется. Последующее прогревание проволоки при 773 К в сухом кислороде ($t=27,5$ мин) возвращает константу скорости к значению 10 с^{-1} .

Данные о влиянии воды на скорость дезактивации синглетного кислорода свидетельствуют об образовании на поверхности золота прочно связанной воды, не десорбирующейся при комнатной температуре. Если предположить, что коэффициент аккомодации аддитивен, т. е.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \theta_{\text{H}_2\text{O}} - \varepsilon_{\text{AuO}} (1 - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.49)$$

(ε_{AuO} , $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициенты аккомодации синглетного кислорода на окисленном золоте и на адсорбированной воде соответственно; $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ — степень покрытия поверхности водой), то из факта 20-тикратного уменьшения ε при адсорбции воды следует, что при этом $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,95$.

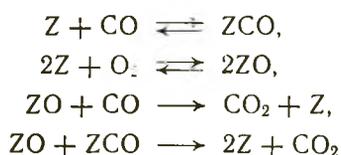
Слабая температурная зависимость коэффициента аккомодации синглетного кислорода на золоте, очевидно, не связана с десорбцией воды, а обусловлена либо изменением свойств поверхности золота с изменением температуры в результате взаимодействия с кислородом, либо отражает особенности элементарного акта взаимодействия синглетного кислорода с окисленной поверхностью золота.

Причина сильного изменения коэффициента аккомодации при адсорбции воды, видимо, связана со сменой механизма дезактивации синглетного кислорода. На чистом золоте энергия $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, вероятно, передается электронам проводимости при перекрывании их орбиталей с орбиталями синглетного кислорода. Адсорбированная вода препятствует этому перекрыванию, и энергия $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ передается колебаниям молекулы воды и адсорбента.

3.2.4. Дезактивация синглетного кислорода на платине в ходе каталитического окисления СО. Метод ПДСК

Как было показано, скорость поверхностной дезактивации синглетного кислорода зависит от температуры, состава адсорбированного слоя и физико-химических свойств поверхности. Возможным ингибитором дезактивации возбужденного кислорода является адсорбированный монооксид углерода. Для проверки этого предположения мы совместно с Рыскиным и Куреновой исследовали влияние адсорбированного на платине монооксида углерода на скорость дезактивации [221]. Кроме того, платина является прекрасным катализатором процесса окисления СО, а так как механизм этой реакции подробно был ранее исследован нами на платине, очищенной в сверхвысоком вакууме [222, 223], представило также интерес исследовать возможность реакционного канала дезактивации синглетного кислорода.

Вопросу окисления СО на платине посвящено очень большое число работ [224, 225]. Результаты практически всех работ позволили установить стадийный механизм этого процесса:



где Z — центр на поверхности; ZO и ZCO — хемосорбированный кислород и монооксид углерода соответственно.

Не углубляясь в детальный кинетический механизм процесса, отметим лишь некоторые характерные его черты. Реакция идет преимущественно по ударному механизму, при этом СО из газовой фазы реагирует с хемосорбированным кислородом практически без энергии активации. В последнее время этот механизм критикует Эртль [225], который с помощью методики молекулярных пучков установил, что чисто ударный механизм при окислении СО отсутствует. Он предполагает, что монооксид углерода реагирует с хемосорбированным кислородом из предсорбционного состояния. Отметим, что этот чрезвычайно существенный и рассматриваемый нами далее в разд. 6.1 вопрос для механизма катализа вообще, а не только для окисления СО, в нашем случае не играет существенной роли, так как кинетически эти механизмы неразличимы. Важно, что в избытке СО скорость процесса окисления определяется десорбцией СО с поверхности и, следовательно, задавая в газовой фазе различные соотношения СО и O_2 , можно контролируемым способом создавать на поверхности определенные покрытия монооксида углерода и кислорода.

Обнаруженные нами особенности дезактивации синглетного кислорода позволяли надеяться, что изучая гетерогенную дезактивацию $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ в ходе каталитической реакции можно будет непрерывно следить за составом адсорбированных на поверхности газов *in situ*. Метод наблюдения за изменением состояния поверхности катализатора в процессе реакции, основанный на изучении поверхностной дезактивации синглетного кислорода, назван нами ПДСК.

Давление в потоке кислорода варьировалось в интервале от 10 до 10^3 Па. Для устранения из потока продуктов разряда, таких как атомы кислорода, озон и кислород $^1\Sigma_g^+$, использовали серебряную проволоку, которую помещали в нагреваемой стеклянной трубке после микроволнового разряда. Реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 2 см с натянутой вдоль ее оси платиновой проволокой диаметром 0,05 см и длиной 10 см. Для устранения влияния изменения температуры платины в результате тепловыделения за счет реакции, использовали устройство для автоматической стабилизации температуры — изотермический калориметр. Концентрацию синглет-

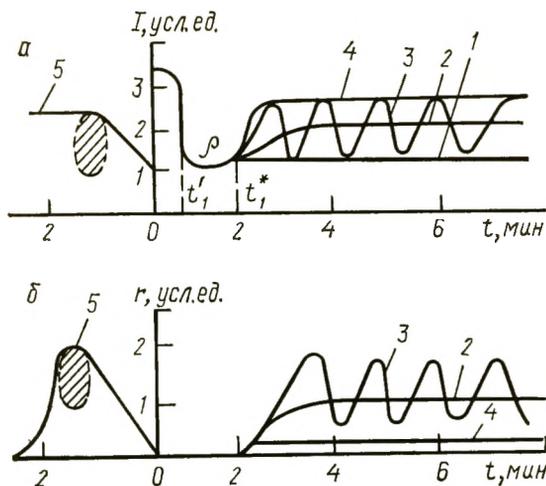


Рис. 3.23. Зависимость интенсивности сигнала $O_2(^1\Delta_g)$ (а) и скорости реакции r (б) от времени и концентрации CO в потоке кислорода при $p(O_2) = 173$ Па:

1 — [CO]=0%; 2 — 1%; 3 — 1,5%; 4 — 3%

ного кислорода определяли спектроскопически. На входе в реактор в поток кислорода можно было подмешивать монооксид углерода.

На рис. 3.23 показано влияние добавления

CO в поток кислорода на дезактивацию синглетного кислорода на поверхности Pt при 423 К. В момент времени $t=0$ катализатор находится при комнатной температуре и сигнал $O_2(^1\Delta_g)$ имеет максимальную интенсивность. Рост температуры до 423 К ($t=t_1'$) приводит к падению сигнала, т. е. к возрастанию скорости дезактивации синглетного кислорода (кривая 1). Последующее добавление в поток кислорода малых количеств монооксида углерода ($t=t_1^*$) приводит, во-первых, к появлению в газовой фазе CO_2 , регистрируемого масс-спектрометрически, и, во-вторых, к возрастанию как интенсивности сигнала $O_2(^1\Delta_g)$, так и скорости реакции r (кривые 2).

Серия кривых 1—4 в правой части рис. 3.23 иллюстрирует влияние концентрации CO в газовой фазе на функции $I(t)$ и $r(t)$. Зависимости сигнала $O_2(^1\Delta_g)$ и скорости реакции от концентрации CO в газовой фазе представлены кривыми 5. При увеличении концентрации CO до 1% интенсивность сигнала $O_2(^1\Delta_g)$ и скорость реакции являются однозначными возрастающими функциями (кривые 5). Заштрихованные области концентраций, в которых наблюдаются колебания сигнала $O_2(^1\Delta_g)$. В интервале концентраций CO от 1 до 2% наблюдаются колебания сигнала $O_2(^1\Delta_g)$ и скорости реакции (кривые 3). Период этих колебаний составляет примерно $10 \div 100$ с. Из сравнения кривых 3 рис. 3.26 видно, что интенсивность сигнала $O_2(^1\Delta_g)$ и скорость окисления осциллируют в противофазе: возрастанию скорости реакции соответствует уменьшение концентрации синглетного кислорода. Заштрихованные участки в левой части рис. 3.26 соответствуют области неустойчивости функций I и r . При дальнейшем увеличении концентрации CO свыше 2% скорость реакции становится очень малой, а интенсивность сигнала $O_2(^1\Delta_g)$, достигнув максимального значения при выходе реакции из нестационарного режима, в дальнейшем не изменяется при увеличении концентрации CO (кривые 4 и 5).

Вкладом процессов газозафазного тушения $O_2(^1\Delta_g)$ молекула-

ми СО или СО₂ в наших условиях можно пренебречь, так как впуск СО в поток кислорода в отсутствие реакции не приводит к заметному изменению сигнала синглетного кислорода. Следовательно, изменения его концентрации в проведенных экспериментах обусловлены изменением скорости поверхностной дезактивации. Кроме того, так как эксперименты по окислению СО выполнены в изотермических условиях, влияние изменений температуры катализатора на ПДСК исключается.

Мы видим, что вероятность дезактивации синглетного кислорода на адсорбированном кислороде выше, чем на адсорбированном СО. Именно этим обстоятельством объясняется изменение концентрации О₂(¹Δ_g) в процессе реакции. Таким образом, вероятность ПДСК зависит от степени заполнения поверхности платины реагентами. Увеличение концентрации СО в газовой фазе свыше 2% не изменяет вероятность ПДСК, так как в этом случае поверхность платины целиком покрыта адсорбированным монооксидом углерода, и поэтому скорость реакции очень мала. При изменении концентрации СО в интервале от 0 до 1% происходит частичное замещение адсорбированного кислорода на СО. Таким образом, вероятность ПДСК падает с ростом концентрации СО в газовой фазе. Исследование поверхностной дезактивации синглетного кислорода в области нестабильности скорости реакции позволяет сделать вывод о том, что указанные колебания скорости связаны с колебаниями концентраций адсорбированных частиц, т. е. фактически исключить механизмы колебаний, связанные с гетерогенно-гомогенными процессами.

Таким образом, показано, что дезактивация синглетного кислорода является поверхностно-чувствительным методом, позволяющим наблюдать за ходом каталитической реакции *in situ*. Вопрос о микроскопических механизмах гетерогенной дезактивации синглетного кислорода как на чистых металлах, так и на металлах, покрытых адсорбированными газами, остается открытым. В работе Кустарева и Рыскина обсуждается вопрос о возможности передачи электронной энергии возбужденной молекулы свободным электронам металла по обменному механизму [65]. В работе Эртля [224], посвященной изучению гетерогенной дезактивации метастабильных атомов инертных газов, также отмечается влияние на скорость этого процесса хемосорбированных частиц.

3.3. Кинетические механизмы гетерогенной дезактивации возбужденных частиц

Исследуя зависимость коэффициента аккомодации от концентрации возбужденных частиц, давления, температуры изучаемой поверхности и условий ее обработки, можно в принципе построить стадийную схему процесса дезактивации, проверить ее применимость и определить константы скоростей различных стадий и их температурные зависимости. Это — важная информа-

ция, так как она позволяет определить время жизни возбуждения на адсорбированной молекуле. Существенно, чтобы предлагаемая стадийная схема процесса была достаточно доказана и не носила гипотетический характер. При исследовании гетерогенной дезактивации возбужденных молекул в общем случае мыслимы лишь два принципиально отличных механизма, которые мы, пользуясь терминологией, принятой в гетерогенном катализе, назовем «ударным» и «адсорбционным». Первый предполагает, что возбужденная частица дезактивируется при неупругом рассеянии поверхностью, а второй идет через предварительную адсорбцию молекулы на исследуемой поверхности. Тогда вероятность дезактивации за одно соударение можно представить в виде:

$$\epsilon = (1 - s)\omega_{уд} + sn\omega_{ад}, \quad (3.50)$$

где s — коэффициент прилипания; $\omega_{уд}$, $\omega_{ад}$ — вероятности дезактивации по ударному и адсорбционному механизмам соответственно; n — число колебаний молекулы в адсорбционной яме за время ее жизни на поверхности.

Предполагая в первом приближении $\omega_{уд} \approx \omega_{ад}$, и учитывая, что даже при относительно высоких температурах $n \gg 1$, можно считать второй член в этом уравнении преобладающим. Таким образом, гетерогенная дезактивация возбужденных молекул, как правило, осуществляется по адсорбционному механизму. Кинетическое рассмотрение, даже если удалось строго доказать адсорбционный механизм, также сталкивается с рядом трудностей, например, при выяснении вопроса о том, чем определяется коэффициент аккомодации. Как мы видели, ϵ для колебательно-и электронно-возбужденных молекул составляет $10^{-1} \div 10^{-5}$. Эти значения могут обуславливаться либо малым числом центров адсорбции, либо малостью вероятности отдать квант энергии за один удар о поверхность. Выбор между этими возможностями является сложной физико-химической задачей, для решения которой необходима идентификация центров дезактивации. Такая работа проведена в лаборатории одного из авторов [65] при исследовании гетерогенной дезактивации синглетного кислорода на кварце.

Существенной трудностью является также установление числа колебаний молекулы в адсорбционной яме за время ее жизни на поверхности по двум причинам. Во-первых, априори не ясно, необходим ли удар возбужденной частицы о поверхность для ее дезактивации и, во-вторых, по крайней мере в случае электронно-возбужденных молекул, непонятно, как определить время их жизни на поверхности. Например, при изучении гетерогенной дезактивации $\text{Ag}(^3P_2)$ и $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ нами предложен [65, 186] так называемый эксимерный механизм дезактивации, учитывающий возможность образования при адсорбции возбужденной молекулы глубокой потенциальной «ямы». При этом время жизни возбужденной молекулы на поверхности определяется не глубиной ямы, а временем до дезактивации. В этом слу-

чае особенно трудно определить число ударов молекулы о стенку за время ее жизни на поверхности.

Тем не менее, рассмотрим кинетические механизмы гетерогенной дезактивации возбужденных молекул, отражающие различные исходные состояния поверхности.

Суммируя данные кинетических исследований гетерогенной дезактивации возбужденных молекул, можно себе представить три различных кинетических механизма дезактивации.

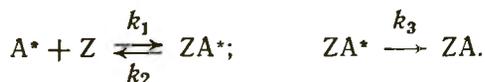
1. Физическая адсорбция или хемосорбция при достаточно высоких температурах, когда поверхность адсорбента практически свободна от адсорбированных молекул, как возбужденных, так и невозбужденных.

2. Физическая адсорбция на поверхности, практически полностью покрытой адсорбированными молекулами, с частотами колебаний, мало отличающимися от частот колебания свободной молекулы — обменный механизм.

3. Поверхность в значительной мере покрыта прочно хемосорбированными молекулами или атомами, частоты колебаний которых существенно отличаются от частот колебаний свободной молекулы.

При рассмотрении этих механизмов будем предполагать справедливость изотермы Ленгмюра, а также учитывать, что концентрация возбужденных молекул много меньше соответствующих невозбужденных.

В случае первого механизма можно представить себе следующую схему процесса:



Учитывая, что коэффициент аккомодации равен отношению скорости дезактивации к числу ударов возбужденных молекул о поверхность, получаем для ϵ с точностью до постоянного множителя выражение

$$\epsilon = (k_1 k_3 / k_2) / (1 + k_3 / k_2). \quad (3.51)$$

При $k_3 \gg k_2$, т. е. когда время дезактивации из адсорбированного состояния много меньше времени жизни, получаем $\epsilon = k_1$ — коэффициенту прилипания, который в случае физической адсорбции порядка единицы. При $k_3 \ll k_2$ $\epsilon = k_1 k_3 / k_2 = a k_3$, где a — адсорбционный коэффициент физически адсорбированной молекулы; $1/k_3$ — время жизни возбуждения. Обратим внимание на два обстоятельства. Во-первых, ϵ может падать с ростом температуры, во-вторых, он не зависит от давления.

Второй механизм может быть сведен к первому. Действительно, при больших заполнениях поверхности физически адсорбированным газом каждая новая молекула ударяется об уже адсорбированную и либо вследствие того, что происходит конденсация, либо вследствие уменьшения теплоты адсорбции для

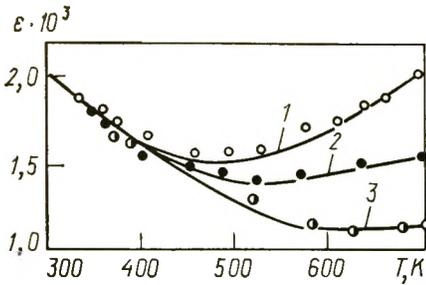


Рис. 3.24. Зависимость коэффициента аккомодации колебательно-возбужденного азота на молибденовом стекле от температуры:
 1 — $2,5 \cdot 10^2$; 2 — $5 \cdot 10^2$; 3 — $8,5 \cdot 10^2$ Па [94, 101]

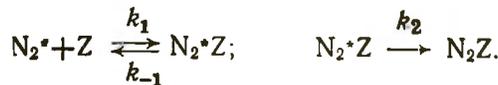
последующих слоев степень заполнения последнего слоя становится малой, и мы приходим к первому механизму. Отметим, что в этом случае поверхность вообще перестает играть роль, а вероятности дезактивации возбужденных молекул могут быть близки к аналогичным в газовой фазе.

Для третьего механизма существует два случая: 1) дезактивация проходит на свободной поверхности, и тогда коэффициент аккомодации обратно пропорционален давлению и растет с ростом температуры; 2) дезактивация проходит через физически адсорбированное состояние на хемосорбированных молекулах. При этом ϵ не зависит от давления и падает с ростом температуры. Именно эта ситуация наблюдалась при релаксации азота и дейтерия на поверхностях вольфрама и меди [87].

Хорошей иллюстрацией предлагаемой классификации макроскопических механизмов является работа [94, 101], в которой подробно исследована гетерогенная дезактивация колебательно-возбужденного азота на поверхности молибденового стекла. Достаточно подробное изложение результатов этой работы позволяет, кроме того, оценить информацию, получаемую при исследованиях кинетики релаксационных процессов. На рис. 3.24, приведена температурная зависимость коэффициента аккомодации [110]. При повышении температуры от комнатной до 400 К коэффициент аккомодации падает и практически не зависит от давления, а затем начинает расти и возрастающая ветвь зависит от давления. Эти результаты описываются эмпирическим уравнением

$$\epsilon(T, p) = 3,9 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1000}{RT}\right) + \frac{0,415}{p} \left(-\frac{6000}{RT}\right) \quad (3.52)$$

и объясняются авторами двумя механизмами. При низких температурах для объяснения отрицательной температурной зависимости и независимости коэффициента аккомодации от давления принимается адсорбционно-фононный механизм, который сводится к следующей кинетической схеме:



Автор [94] ввел довольно неудачную, на наш взгляд, терминологию, называя этот механизм дезактивации адсорбционно-

фононным. Следует все-таки различать кинетические механизмы дезактивации от микроскопических, в которых выясняется физическая ситуация передачи энергии от возбужденных частиц к твердому телу. Синтетический термин «адсорбционно-фононный механизм» может ввести в заблуждение читателя, но мы все же используем его, следуя цитируемой работе.

Предполагая стационарность концентрации адсорбированных колебательно-возбужденных молекул и малую степень заполнения ими поверхности, получаем для коэффициента аккомодации следующее выражение:

$$\varepsilon = sk_2/(k_{-1} + k_2), \quad (3.53)$$

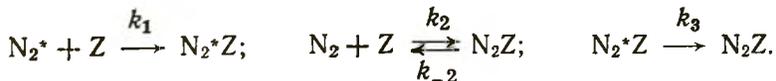
где s — коэффициент прилипания N_2^* .

Если время жизни молекулы на поверхности $\tau_{-1} = 1/k_{-1}$ много меньше времени релаксации локального колебания $\tau_2 = 1/k_2$, то

$$\varepsilon = s\tau_{-1}/\tau_2, \quad (3.54)$$

и зная $s\tau_{-1}$, можно определить τ_2 . В работе [113] $s\tau_{-1}$ измерено для невозбужденных молекул азота. Предполагая, что для возбужденных молекул это значение существенно не изменяется, авторы [101] оценили $\tau_2 = 3,4 \cdot 10^{-8}$ с при 300 К. К аналогичному механизму пришли авторы работы [108] по дезактивации азота на пирексе. По их оценке $\tau_2 \approx 10^{-4}$ с. Такое расхождение данных о времени жизни локального колебания можно объяснить тем, что в [113] приводятся данные для теплот физической адсорбции азота на пирексе от 8 до 25 кДж/моль, а авторы [108] использовали для расчета τ_2 верхнее значение, что, по-видимому, неправильно.

Возрастающая ветвь рис. 3.24 объяснена в [94] хемосорбционным механизмом. Согласно этому механизму, дезактивация осуществляется за счет хемосорбции молекул азота, а процесс лимитируется десорбцией с этих центров примесей. При низких температурах центры хемосорбции заняты и не вносят вклад в суммарный процесс. В этом случае дезактивация азота может быть описана следующей стадийной схемой:



Предполагая концентрацию адсорбированных колебательно-возбужденных молекул стационарной, получаем для ε

$$\varepsilon = \frac{4\sigma_0}{v} s_1 \frac{k_{-2}}{(\alpha s_1 + s_2) [N_2] + 4k_2\sigma_0/v}, \quad (3.55)$$

где σ_0 — поверхностная плотность центров хемосорбции, см^{-2} ; $\alpha = [N_2^*]/[N_2]$ — доля возбужденных молекул, не зависящая от давления; s_1 , s_2 — коэффициенты прилипания возбужденных и невозбужденных молекул соответственно.

Авторы [94, 101] оценили $\sigma_0 \approx 10^9 \text{ см}^{-2}$. Выражение (3.55) хорошо объясняет наблюдаемую температурную зависимость

коэффициента аккомодации от температуры и давления. К сожалению, интервал температур, в котором проводилось это исследование, недостаточно высок. Очевидно, что дальнейший рост температуры, при справедливости предложенной модели, должен приводить к падению коэффициента аккомодации вследствие уменьшения времени жизни возбужденной молекулы на поверхности.

Многие исследователи склонны считать, что дезактивация многоатомных молекул [93], а в некоторых случаях и двухатомных [100], протекает по обменному механизму, т.е. при соударении колебательно-возбужденной молекулы с адсорбированным резонансным партнером. Количественных расчетов процессов такого рода не проводилось. По аналогии с процессами дезактивации в газовой фазе можно предположить, что на скорость процесса существенное влияние оказывает наличие у сложных молекул большого числа внутренних степеней свободы. Для двухатомных молекул, частоты колебаний которых много выше дебаевской частоты твердого тела, коэффициент аккомодации обычно на 2—3 порядка меньше, чем у многоатомных молекул.

Рассмотрим некоторые микроскопические механизмы релаксации колебательно-возбужденных молекул в историческом плане.

Шефер и Грау [226] рассчитали коэффициент аккомодации молекул ϵ на поверхности платины. Предположив, что парциальные коэффициенты поступательной и вращательной энергий равны единице, коэффициент аккомодации i -й колебательной моды молекулы CS_2 определяли по формуле Эйкена [178], аналогичной [228]

$$\epsilon_i = \tau / (\tau + \tau_i), \quad (3.56)$$

где τ — время жизни молекулы на поверхности, определяемое по формуле Френкеля $\tau = \tau_0 e^{Q/RT}$; τ_i — время жизни i -й моды молекулы на поверхности.

Расчет вероятности дезактивации, определяемой как величины, обратной времени жизни возбуждения на поверхности, проводился в первом порядке теории возмущений. Возмущением являлось изменение энергии взаимодействия дипольного момента адсорбированной молекулы с атомом платины при колебательном возбуждении молекулы. При расчете учитывалось, что атом платины обладает элементарным зарядом e_0 . В этом случае энергия возмущения равна

$$\Delta E = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{x=0} x \frac{e_0}{d^2} \cos \eta, \quad (3.57)$$

где μ — дипольный момент молекулы; x — колебательная координата; d — расстояние между центром тяжести молекулы и атомом платины при адсорбции; η — угол между осью молекулы и прямой, соединяющей центры молекулы и атома платины.

Атом платины, на котором адсорбировалась молекула CS_2 , авторы считали пространственным осциллятором. Проведен чис-

ленный расчет вероятности дезактивации всех колебательных мод CS_2 и определены полные коэффициенты аккомодации, которые при всех изученных температурах совпали с экспериментально измеренными.

Отметим, что коэффициенты аккомодации обычно измеряют косвенными методами, которые не отличаются достаточной точностью. Тем не менее более поздние исследования, выполненные с помощью импульсной и струевой методик, дали значения коэффициента аккомодации, близкие к измеренным Шефером и Грау. Однако при этом была отмечена очень слабая зависимость коэффициента аккомодации от природы поверхности, а поэтому модель Шефера и Грау не слишком реалистична.

В работе [229] рассчитывали вероятности обмена колебательной энергии при столкновении двухатомной молекулы с атомом поверхности. Атом поверхности и налетающую молекулу считали гармоническими осцилляторами. Рассматривали квантовую одномерную задачу без учета вращения. Взаимодействие описывали экспоненциально отталкивательным потенциалом и принимали, что частота колебаний молекулы $\nu_g > \nu$ — частоты колебаний атомов поверхности. В первом порядке теории возмущений получено выражение для вероятности одноквантовых переходов, которыми эта теория ограничивается.

Согласно ей вероятность ударной дезактивации для молекул H_2 , D_2 , N_2 , т.е. молекул с большими колебательными квантами, на много порядков меньше экспериментально измеренных значений. Поэтому более реален процесс дезактивации через предварительную адсорбцию возбужденной молекулы. При этом лучшее объяснение получают температурные зависимости коэффициентов аккомодации [228].

В случае совпадения частот колебаний молекулы с частотами колебаний твердого тела, возможен очень быстрый обмен энергией. В [229] было показано, что время жизни такого возбуждения составляет $\sim 10^{-11}$ с, что близко к измеренным в растворах.

Интересная модель дезактивации колебательно-возбужденных молекул предложена Хантером [230]. Расчет по теории Ландау — Теллера вероятности ударной дезактивации CH_4 , CO_2 , N_2O на полированной поверхности $NaCl$ и N_2 на стекле дал значения существенно ниже измеренных в эксперименте. Поэтому Хантер предположил, что дезактивация осуществляется при поверхностной миграции адсорбированных молекул, а ее вероятность при перескоке молекулы с центра на центр рассчитывалась тем не менее по формуле Ландау — Теллера. Для оценки числа прыжков предполагалось, что энергия активации поверхностной миграции примерно вдвое меньше теплоты адсорбции. Тогда число прыжков можно оценить по формуле

$$m = \exp[(Q - E_m)/RT], \quad (3.59)$$

где Q — теплота адсорбции; E_m — энергия активации поверхностной миграции.

Так как параметры потенциала взаимодействия между адсорбированной молекулой и стенкой неизвестны, для совпадения расчетных и экспериментальных значений коэффициентов аккомодации значения этих параметров в разумных пределах варьировали. Тем не менее наблюдалось расхождение теоретических и измеренных значений. Например, расчет коэффициента аккомодации азота на стекле дал $\epsilon \approx 10^{-8}$, в то время как экспериментальное значение равно 10^{-3} . В случае многоатомных молекул N_2O и CO_2 рассчитанные значения вероятности дезактивации за один прыжок достаточно велики, поэтому, по мнению Хантера, значения коэффициента аккомодации практически совпадают со значениями коэффициентов прилипания. Эта точка зрения отличается от широко распространенного мнения о том, что дезактивация в этих случаях объясняется обменным механизмом.

Ряд микроскопических механизмов релаксации колебательной энергии рассмотрен в довольно полном обзоре Жданова и Замараева [231]. Мы лишь перечислим основные микроскопические механизмы релаксации колебательной энергии, рассмотренные в этой работе: 1) передача энергии в оптические и акустические фононы решетки твердого тела [232—237]; 2) в собственные поступательные степени свободы релаксирующей молекулы как целого [237]; 3) во вращение релаксирующей молекулы [237]; 4) в колебательные моды кристалла, в случае релаксации на молекулярных кристаллах [237]; 5) в адсорбированный слой, когда передача энергии в решетку менее вероятна [238]; 6) в электроны проводимости для металлов [114, 115]; 7) в электроны поверхностных состояний для полупроводников [119].

4. Взаимодействие молекулярных пучков с поверхностью

В предыдущем разделе мы рассмотрели результаты исследования дезактивации колебательно- и электронно-возбужденных молекул на поверхности струевыми методами. Строго говоря, струевые методы не являются прямыми методами измерения скорости передачи колебательной или электронной энергии возбуждения адсорбированных молекул к твердому телу. Измерив коэффициент колебательной аккомодации ϵ и время жизни молекулы на поверхности τ_s , время колебательной дезактивации находят по формуле $\tau = \tau_s (1/\epsilon - 1)$ [14].

Прямым методом изучения скорости передачи энергии от молекул к поверхности, как мы указали в разд. 2, является метод

молекулярных пучков. К моменту начала наших работ по исследованию дезактивации возбужденных молекул на поверхности в литературе имелись буквально единичные работы по применению метода молекулярных пучков. В последние годы число работ в этой области быстро нарастает. К изложению их мы переходим.

4.1. Динамика рассеяния молекулярных пучков и десорбированных молекул

Обмен энергией между молекулами пучка и поверхностью твердого тела изучают спектральными методами, детектируя частицы в отраженном газовом пучке в разном энергетическом состоянии. Кинетическую энергию (поступательную температуру рассеянных молекул T_t) измеряют с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Чаще, однако, информацию об энергетическом обмене при взаимодействии молекул с поверхностью получают из углового распределения молекул.

При упругом рассеянии молекулы практически не взаимодействуют с поверхностью и отражаются зеркально. При неупругом рассеянии молекулярных пучков можно непосредственно изучить механизм обмена энергией с поверхностью. При этом может наблюдаться обмен кинетической энергии с поверхностью ($T - V_S$ -обмен), обмен вращательной ($R - V_S$ -обмен) и колебательной ($V - V_S$ -обмен) энергии с поверхностью.

4.1.1. Моноэнергетические атомные пучки

Простейшие эксперименты по $T - V_S$ -энергообмену относятся к рассеянию моноэнергетических атомных пучков инертных газов He, Ar, Kr, Xe [239—248]; направленных при определенной поступательной температуре на нагретую поверхность.

Измерения кинетической энергии пучков атомов, рассеянных от нагретой поверхности, показывают, что температура рассеянных атомов T_t обычно значительно меньше температуры поверхности T_s (поступательное охлаждение атомов). При рассеянии от поверхности графита инертных газов $T_t \ll T_s$ [239]. С ростом T_s температура рассеянного пучка, естественно, растет, однако при высоких температурах этот рост, т.е. $T - V_S$ -обмен, сильно замедлен. При $T_s = 2500$ К для He $T_t = 550$ К, для Ar 700 К, Kr 800 К и Xe ~ 900 К, т.е. с ростом атомной массы энергообмен увеличивается. Соответственно угловое распределение рассеянного пучка для He более резкое и больше отклоняется от $\cos \varphi$ (см. рис. 2.4), чем для более тяжелых газов. Вероятность $T - V_S$ -обмена зависит также от свойств твердого тела. На более тяжелых металлах распределение частиц более резкое, а на более легких более диффузное [241]. В присутствии адсорбированных слоев, например CO на Pt—Ni, энергообмен инертных газов с поверхностью улучшается.

Многие из этих закономерностей объясняются адсорбцией частиц на твердом теле, в процессе которой энергообмен, естественно, возрастает. Общая закономерность экспериментов по взаимодействию атомных (и молекулярных) пучков с поверхностью сводится к тому, что при высоких энергиях частиц в пучке (высокой поступательной температуре T_t), больших температурах поверхности T_s и низких энергиях взаимодействия (низкой теплоте адсорбции Q) преобладает упругое взаимодействие (зеркальное отражение), при низких T_t , низких T_s и больших Q — неупругое взаимодействие по механизму «захват — десорбция». Термин «захват» (*trapping*) обычно применяется к физической адсорбции, а термин «прилипание» (*sticking*) — к хемосорбции. Согласно Вайнбергу [240], упругое (зеркальное) рассеяние происходит при $D/kT \leq 0,25$, где D — глубина адсорбционной потенциальной ямы, неупругое рассеяние при $0,25 \leq D/kT_t \leq 2,5$ и «захват — десорбция», при $D/kT_t \geq 2,5$. В работе [243] были обнаружены два рассеянных пучка на Pt (111): один зеркальный, не зависящий от T_s , а второй — с полной термической аккомодацией.

Вероятность многофононного возбуждения при рассеянии атомных пучков быстро увеличивается с ростом массы падающего атома, с ростом энергии и плотности низкочастотных колебаний в твердом теле — фононов [246]. Однофононный переход в рассеянии атомов He был доказан [247] с помощью времяпролетных масс-спектров с высоким разрешением по скоростям рассеянных атомов ($\Delta v/v \approx 0,8\%$). Фононный спектр поверхности металлов был определен из рассеяния пучков He от монослоев инертных газов на металлах [248].

Другой механизм неупругого взаимодействия атомных пучков с металлами и полупроводниками — это образование электрон-дырочных пар. Так, на примере атомных пучков Xe доказано возбуждение электрон-дырочных пар в полупроводнике. При рассеянии легких атомов, например He, эффект возбуждения электрон-дырочной пары мал ($< 10\%$). Вероятность возбуждения электрон-дырочной пары в металле возрастает при низких T_s при малых энергиях пучка.

4.1.2. Моноэнергетические молекулярные пучки. Изменение поступательной энергии ($T-V_s$ -обмен)

Новые возможности появляются при изучении взаимодействия молекулярных пучков с поверхностью благодаря наличию большого числа степеней свободы у взаимодействующих молекул. При их взаимодействии с поверхностью могут наблюдаться изменения не только поступательной, но и вращательной, колебательной, электронной энергии.

Уже для простейших молекул H_2 , HD и D_2 , наряду с $T-V_s$ -энергообменом, становится возможным $R-V_s$ - и $V-V_s$ -обмен. Рассмотрим сначала $T-V_s$ -обмен, который изучают глав-

ным образом по угловому распределению рассеянных молекулярных пучков.

В этом случае энергообмен очень сильно зависит от чистоты поверхности. Например, при рассеянии H_2 на Pt (111) наблюдалось чисто зеркальное отражение (см. рис. 2.4), а на той же поверхности, покрытой адсорбированным CO, неупругое [249]. По-видимому, молекулы H_2 эффективно обмениваются энергией с низкочастотными деформационными колебаниями адсорбированного CO.

Рассмотрим результаты изучения энергетического состояния потока десорбированных частиц, т.е. пучка, покидающего поверхность.

В ряде исследований изучали угловое распределение десорбированных молекул с монокристаллической поверхности. Как и при рассеянии молекулярных пучков, о равновесности или о неравновесности десорбированных молекул судят по справедливости или несправедливости закона Кнудсена (2.6). Впервые отклонение десорбированных молекул от равновесия отмечено в [250]. По результатам времяпролетной масс-спектрометрии молекулы H_2 , десорбированные с поликристаллического Ni, имеют максвелл-больцмановское распределение, но с $T_t \approx 0,45 T_s$.

Энергетическое распределение десорбированного водорода с грани Ni (111) и поликристаллического Ni зависит от загрязнения поверхности. Частичное покрытие серой значительно увеличивало направленность десорбированного пучка — до $\cos^4 \varphi$ [251]. Однако грань Ni (110) почти не чувствительна к примесям и при десорбции H_2 с нее наблюдается полное равновесие и справедливость закона $\cos \varphi$.

Главным результатом измерений углового распределения десорбированных молекул H_2 , HD и D_2 является более или менее сильная направленность десорбированного потока по нормали к поверхности в соответствии с законом $\cos^n \varphi$, где $1 \leq n \leq 9$. Согласно модели Гудмана [252], десорбированные молекулы в общем случае неравновесны ($T_t \neq T_s$), но должны иметь максвелл-больцмановское распределение с различной температурой в нормальном T_{\perp} и тангенциальном T_{\parallel} направлениях к поверхности. Эта формальная модель была проверена в [253], где распределение скоростей десорбированных с Ni молекул H_2 , HD и D_2 было измерено времяпролетным масс-спектрометром при всех углах десорбции. В соответствии с [252] оказалось, что энергия зависит от угла десорбции. В интервале температур T_s 949—1143 К средняя энергия была пропорциональна T_s , причем в нормальном направлении ($\varphi=0$) T_{\perp} была на 70% выше T_s , а в тангенциальном ($\varphi=90^\circ$) T_{\parallel} была примерно равна T_s .

Причины уноса избыточной потенциальной энергии десорбированными молекулами часто связывают с предсорбционным состоянием — прекурсором (см. разд. 6.1). Наиболее распространенной остается одна из первых моделей — Ван-Виллигена [254], согласно которой молекула переходит в состояние хемо-

сорбции через некоторое активированное состояние с энергией активации E_a . По принципу микрообратимости (детального равновесия) то же справедливо и для десорбции: молекулы десорбируются, проходя активированное состояние. Отсюда было выведено уравнение для углового рассеяния:

$$I = I_0 \frac{E + \cos^2 \varphi}{(E + 1)\cos \varphi} \exp(-E \operatorname{tg}^2 \varphi). \quad (4.1)$$

(где $E = E_a/RT_s$), из которого можно рассчитать энергию активации адсорбции.

Эту модель по-разному модифицировали, например, предполагая распределение центров с разной энергией активации адсорбции [255] или «дискретную неоднородность» — наличие наряду с центрами активированной адсорбции и центров прямой неактивированной [256]. Полученные уравнения, как и уравнение Ван-Виллигена (4.1), в ряде случаев лучше аппроксимируют угловое распределение рассеянных молекул, чем $\cos^n \varphi$.

В более поздних работах [257, 258] угловое распределение десорбированных молекул, так же как и распределение молекул по скоростям, рассчитывается на основании конкретных моделей поверхности потенциальной энергии. Например, в [257] показано, что H_2 и D_2 , десорбированные с Cu при низкой T_s , фокусированы в нормальном направлении с $E_t \approx 1$ эВ. Такое увеличение E_t связано с формой потенциальной поверхности на «входе» потенциального барьера (см. разд. 4.1.4), т. е. имеет ту же природу, что и уравнение Ван-Виллигена (4.1).

С ростом числа атомов в молекуле вероятность адсорбции возрастает. Возрастает и вероятность аккомодации, а угловое распределение рассеянного молекулярного пучка приближается к косинусу. Уэст и Соморджай [259] изучили рассеяние большого числа разных молекул от чистой кубической грани $Pt(100)$ со структурой (5×1) при $T_s = 450 \div 1200$ К и $T_t = 300$ К (термические пучки). Почти все изученные молекулы: CO , N_2 , O_2 , NO , H_2 , D_2 , CO_2 , N_2O , C_2H_6 , NO_2 рассеивались с максимумом около зеркального отражения, хотя ширина распределения по углу была разной, что указывало на неполную аккомодацию. Лишь аммиак показал распределение, близкое к $\cos \varphi$. То же самое наблюдалось при рассеянии от $Pt(100)$, покрытой слоем графита. С ростом T_s распределение становится более широким, т. е. начинается более интенсивный обмен энергии с поверхностью. Авторы [259] считают, что если термическая поступательная энергия молекул близка к колебательной энергии атомов поверхности, $T-V_s$ -обмен замедлен, и молекула отражается зеркально и не адсорбируется. Низкочастотные ($\sim 0,02$ эВ) поверхностные фононы на $Pt(111)$ и на $Pt+C$ не локализованы и полностью возбуждены при низкой температуре, и тогда вероятность $T-V_s$ -обмена минимальна.

Совершенно другая картина наблюдалась при рассеянии пучков CO на $Pt(100)$, покрытой адсорбированным слоем CO ,

и пучков C_2H_2 на Pt(100), покрытой адсорбированным слоем C_2H_2 . Здесь распределение соответствовало закону косинуса. В этом случае адсорбированные молекулы могут формировать низкочастотные поверхностные колебания, возбуждаемые при взаимодействии с падающими молекулами, что и обеспечивает эффективный энергообмен.

Ближние результаты были получены при исследовании рассеяния пучков O_2 от поверхности вольфрама при $T_s = 1000 \div 2800$ К [260]. И в этом случае рассеяние почти зеркальное на чистом вольфраме и становится диффузным, когда поверхность покрывается кислородом. Прямое измерение скорости молекул O_2 с помощью времяпролетного масс-спектрометра показало равенство скоростей молекул в падающем и отраженном от чистого вольфрама пучках при высокой T_s (>1500 К). Такого равенства не наблюдалось при рассеянии от W, покрытого слоем кислорода.

На другой грани Pt(111) в работах Эртля с сотр. [260] обнаружено почти зеркальное рассеяние пучков CO с низкой вероятностью адсорбции (коэффициент прилипания $s_0 = 0,06$ при 300 К и 0,025 при 600 К). В случае же CO на Pt(111) происходила полная термическая аккомодация с $s_0 = 0,84$ независимо от T_s и T_t с рассеянием по закону косинуса.

Обратим внимание на различные свойства граней (100) и (111) платины и других металлов той же структуры. Они проявляются не только при изучении аккомодации, но и в ряде адсорбционных и каталитических свойств. Вероятно, различие в поведении граней Pt(100) и (111) в отношении рассеяния пучков CO вызвано разной стабильностью структуры этих граней: на чистой грани Pt(100) устойчива структура (5×20) или hex, а на грани (100), покрытой адсорбатом, — структура (1×1) . На такую перестройку требуется время, а пока грань (100) не перестроена, она практически «не реагирует» с молекулами и не обменивается с ними энергией. На грани Pt(111) такой перестройки для взаимодействия с адсорбатом не требуется.

4.1.3. Изменение вращательной энергии ($R-V_s$ -обмен)

Энергия колебаний атомов поверхности может перейти в возбуждение вращений рассеянной или десорбированной молекулы, если энергия вращательных уровней близка к энергии фононов твердого тела. Вероятность передачи энергии зависит от ориентации молекулы по отношению к поверхности.

При рассеянии молекул H_2 , HD и O_2 от разных поверхностей измерялось не только угловое распределение молекул, но в ряде работ и вращательные уровни [22—25, 261, 262]. Согласно [261], наблюдается значительное отличие в картинах рассеяния пучков H_2 , D_2 и HD от поверхностей Pt(111) и Ni(111): зеркальное отражение для H_2 и более диффузное для

D_2 и HD. Вращательные уровни молекул HD и D_2 лежат значительно ниже, чем H_2 (~ 4 кДж/моль). Поэтому $R-V_S$ -обмен для молекулы H_2 не наблюдается, а для D_2 и HD он возможен с однофононным взаимодействием, который уширяет угловое распределение.

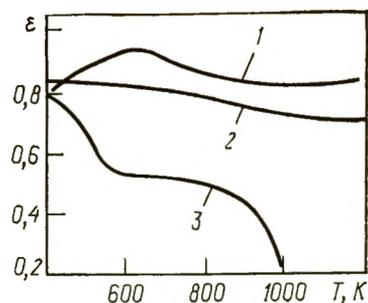
Вращательное возбуждение при рассеянии молекулярных пучков H_2 , D_2 и HD на LiF, Pt, Ag было специально изучено в [263—265]. Селективное возбуждение отдельных вращательных уровней при рассеянии молекулярных пучков HD от Pt(111) [264] и от Ag(111) [265] наблюдали при изучении интенсивности рассеянного пучка. Молекула HD является несимметричным ротором и при рассеянии ее под разными углами наблюдаются (в отличие от H_2 и D_2) резкие пики при определенных углах рассеяния, соответствующих вращательным переходам $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 2$ и т. д. Авторы считают, что подобные модуляции обусловлены связыванием части молекул в поверхностные физически адсорбированные состояния, где резонансно возбуждены вращательные кванты.

Изменение вращательного состояния молекул после взаимодействия с поверхностью наиболее подробно изучено на примере молекулярных пучков NO. Исследована энергия десорбированных молекул NO. Распределение молекул по вращательным уровням измеряли методом ЛИФ (см. разд. 2.2.1). В [266, 269] измерено также спин-орбитальное состояние молекул в пучке.

Поступательная температура T_t десорбированных молекул на Ru(001) была измерена с помощью эффекта доплеровского уширения линий в спектре ЛИФ [267]. При $j=6^{1/2}$ (где j — вращательный уровень) T_t хорошо совпадает с $T_S=460$ К. Но для высоких вращательных уровней линии в спектре были более узкими, что указывает на пониженную кинетическую энергию E_t таких молекул.

Наиболее характерное явление, открытое при изучении рассеянных и десорбированных молекул NO, — вращательное охлаждение. При исследовании NO на Pt(111) [268—270] в большинстве случаев рассеянные и десорбированные молекулы показали больцмановское распределение по энергии вращения, однако почти во всех случаях вращательная температура T_r была меньше температуры поверхности: $T_r < T_S$. Аккомодация вращательной энергии значительно хуже, чем колебательной, и уменьшается с ростом температуры. На рис. 4.1 изображена зависимость коэффициентов поступательной, колебательной и вращательной аккомодации энергии от температуры [270]. При 300 К ϵ_r близок к единице, а при 1000 К он падает до очень малого значения. На Pt(111) T_r составляла примерно 70% от T_S . Спин-орбитальная температура для низших вращательных уровней ($j=0,5 \div 10,5$) также была ниже T_S и лишь при $j=30,5$ сравнивалась с T_S . По мнению авторов [269], молекулы, возбужденные на низшие вращательные уровни, адсорбируются легче, чем на высшие уровни.

Рис. 4.1. Зависимость коэффициента аккомодации ϵ поступательной (1), колебательной (2) и вращательной (3) энергии при взаимодействии NO с Pt(111) [270]



Эффект вращательного охлаждения зависит от наличия на поверхности других газов. Например, при рассеянии NO на Pt (111) при низкой температуре ($T_s < 300$ К) наблюдается полная вращательная аккомодация $T_r = T_s$, что объясняется наличием на поверхности адсорбированного слоя молекул NO (или С или О). При высокой температуре ($T_s > 450$ К) поверхность Pt (111) свободна от адсорбированных газов и $T_r < T_s$ [268]. С ростом T_s вращательная аккомодация уменьшается при сохранении поступательной аккомодации. В ряде случаев наблюдается стремление T_r к некоторому пределу, слабо зависящему от типа поверхности. Для рассеяния NO на разных гранях Pt этот предел равен $T_r = 440 \pm 20$ К [268], для рассеяния NO на Ge = 400 ± 20 К [271].

Наиболее подробно изучено взаимодействие пучков NO с поверхностью Ag (111) [69, 272—274]. Обнаружено [69], что вращательная температура линейно связана с температурой поверхности и поступательной температурой пучка выражением

$$T_r = aT_t + bT_s, \quad (4.2)$$

где $a (< 1)$ и $b (< 1)$ — константы, независимые от T_r и T_s .

Для рассеяния NO на Ni(100) часть молекул NO имеют T_r , соответствующую формуле (4.2), а другая часть $T_r = T_s$ [275]. На Ru(001) вращательная температура десорбированных молекул NO также была ниже T_s [276]. На чистом Ru(001) $T_r = 0,5 T_s$ на окисленном Ru — $0,7 T_s$ [277]. На чистом Ru значительная часть NO адсорбирована диссоциативно, а на окисленном Ru — в молекулярной форме. Поступательная температура соответствовала вращательному уровню $9^{1/2}$ и также была ниже T_s . При рассеянии NO на С [278] было обнаружено, что вращательная температура T_r равна температуре поверхности при $T_s < 250$ К и меньше T_s при более высоких температурах. Вращательное охлаждение при $T_s > 400$ К сопровождается отклонением от больцмановского распределения.

При рассеянии молекул NO всегда наблюдается вращательное охлаждение, при термодесорбции же иногда имеют место и другие результаты. Например, при термодесорбции NO с Pt(111) было обнаружено равенство температур по всем состояниям десорбированной молекулы с $T_r = T_{\text{сп.орб}} = T_s$ при 175—375 К (где $T_{\text{сп.орб}}$ — температура спин-орбитальных уровней молекулы NO) [266].

При десорбции NO с Ir(111) было обнаружено вращатель-

ное нагревание: $T_r > T_s$ [266]. Причиной подобного эффекта может быть диссоциативная адсорбция NO. При десорбции за счет рекомбинации $N_{\text{адс}} + O_{\text{адс}} \rightarrow NO_{\text{газ}}$ избыточная энергия может, в частности, переходить во вращение. Возможно, что соотношение $T_r < T_s$ является критерием отсутствия «химического» механизма десорбции.

Теории вращательного охлаждения при рассеянии и десорбции сводятся к различным моделям перехода энергии вращения в поступательную энергию молекул и рассмотрению особенностей потенциала взаимодействия NO с поверхностью [274, 279—281]. Так, в [279] принято, что NO перед десорбцией вращается только параллельно поверхности как двумерный ротор. В предположении о слабом взаимодействии вращательных уровней с поверхностью и в соответствии с принципом равного распределения энергии по разным степеням свободы получено предельное значение $T_r = T_s/2$ в грубом соответствии с экспериментом [276]. Однако в других экспериментах такого простого соотношения не получается. В [281] в аналогичной модели было обнаружено больцмановское распределение молекул по E_r и вращательное охлаждение, причем T_r в первом приближении определяется только вращательной константой молекулы, а не глубиной потенциальной ямы у поверхности. Теория не объясняет предельного T_r .

В [282] предложена модель сильно заторможенного ротора. При десорбции молекулы NO перпендикулярно поверхности термически заселенное деформационное колебание переходит во вращение с моментом, направленным перпендикулярно поверхности («опрокидывающее движение»). При этом время десорбции меньше, чем период вращения молекулы. В результате обмена энергией между молекулой и поверхностью не происходит.

Отмечается [281], что при рассеянии NO на Ag(111) более вероятен механизм перехода энергии свободно вращающегося ротора в поступательную энергию, а при рассеянии NO на Pt(111) — механизм [282] сильно заторможенного ротора.

В [274] изучены две компоненты энергии вращения: параллельно поверхности $E_{r\parallel}$ и перпендикулярно поверхности $E_{r\perp}$. Обе компоненты характеризуются вращательным охлаждением: $E_{r\parallel} < 1/3 kT_s$, $E_{r\perp} < 2/3 kT_s$.

Экспериментально при анализе молекул NO методом ЛНФ с линейной поляризацией лазерного пучка, пущенного на 2 мм выше грани Pt(111), показано, что при вращательных числах $j > 12,5$ около 20% молекул NO десорбируются с Pt(111), вращаясь параллельно поверхности. Этот эксперимент подтверждает модель заторможенного ротора [283].

При сильно анизотропном потенциале молекула NO взаимодействует с поверхностью в определенной ориентации. При очень больших значениях вращательных квантовых чисел j (больших E_r) быстрое вращение падающей молекулы усредняет анизотропную компоненту взаимодействия молекула — поверх-

ность, т. е. уменьшает взаимодействие с поверхностью и уменьшает коэффициент прилипания s . Соответственно при рассеянии и десорбции по принципу детального равновесия вращательная температура $T_r = T_s \cdot s$ уменьшается с ростом j , так как s уменьшается с ростом j [284].

Вращательное охлаждение ($T_r < T_s$) наблюдалось также при рассеянии молекулярных пучков H_2 и D_2 на $Cu(110)$ и $Cu(111)$ [285], H_2 на поликристаллическом Pd [286], N_2 на $Pt(111)$ [287], CO и CO_2 на Pd -фольге [288], NH_3 и O_2 на $Pt(111)$ [289], HF на LiF [285], CO на LiF [270], I_2 на LiF [290]. В последнем случае поступательная и колебательная температуры рассеянного пучка I_2 соответствовали T_s при $T_s > 300$ К, а $T_r < T_s$. За время жизни (5 пс), определенное по модуляции молекулярного пучка, адсорбированная молекула I_2 не успевает выйти из потенциальной ямы и сравнять T_r и T_s .

4.1.4. Изменение колебательного возбуждения ($V-V_s$ -обмен)

Относительно немного работ посвящено колебательному возбуждению рассеянных молекулярных пучков. Предположения о таком возбуждении ($V-V_s$ -обмен) основаны на косвенных данных. Например, в [291] было изучено рассеяние пучков NO от $Pt(111)$. По данным об угловом распределении были вычислены скорости колебательного возбуждения и дезактивации. Возбуждение происходит по механизму захват—десорбция. Измерения методом многофотонной ионизации (МФИ) показали, что NO после хемосорбции на $Pt(111)$ имеют $T_r = T_s$.

Недавно было обнаружено прямыми методами колебательное возбуждение молекул NO , рассеянных от $Ag(111)$ [292]. Возбужденные молекулы детектировали методом МФИ. Вероятность возбуждения до $NO(v=1)$ слабо зависит от кинетической энергии падающих молекул, но сильно зависит от T_s с энергией активации 0,23 эВ. Это как раз соответствует энергии колебательного возбуждения $NO(v=1)/NO(v=0)$. Найдено также высоко немаксвелловское распределение скоростей рассеянных молекул NO и почти зеркальное отражение. Все это указывает на прямое неупругое взаимодействие, а не на взаимодействие типа захват—десорбция. Результаты были объяснены механизмом передачи возбуждения через электрон-дырочные пары в металле [293, 294].

В той же работе [292] было найдено, что при вращательном возбуждении рассеянных молекул NO наблюдается слабая зависимость от T_s . Наблюдалась антикорреляция между энергетическими потерями поступательной энергии при переходе в фононы и во вращение. Эта зависимость связана с ориентацией молекулы NO , приближающейся к поверхности: та ориентация, которая ведет к вращательному возбуждению, мало обменивается энергией с твердым телом.

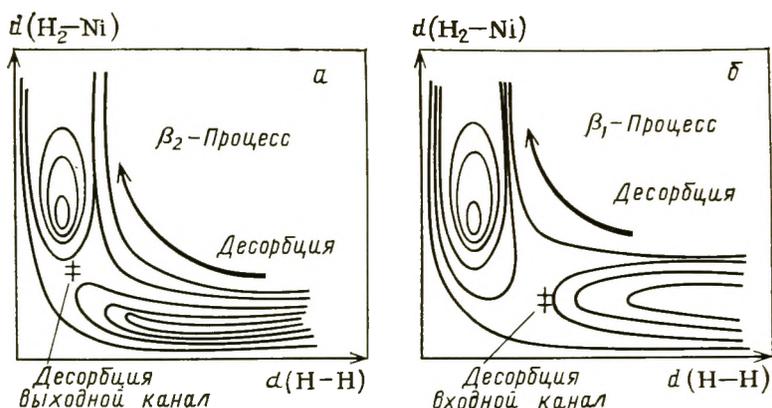


Рис. 4.2. Потенциальная поверхность десорбции H_2 с $Ni(111)$ из состояний β_2 (а) и β_1 (б) [295]

При изучении термодесорбции H_2 с поверхности $Ni(111)$ было показано [295], что в термодесорбционном пике, соответствующем T десорбции 290 К (форма β_1-H_2), наблюдается диффузное распределение десорбированных молекул по закону $\cos \varphi$, а в пике при 370 К (форма β_2-H_2) — распределение по закону $\cos^4 \varphi$. Авторы [296, 297] объяснили это различие особенностями механизма активации водорода при адсорбции и десорбции. С ростом степени заполнения θ теплота адсорбции возрастает, а энергия активации уменьшается. Состояниям β_1 - и β_2-H_2 соответствует различный вид поверхности потенциальной энергии. При степени заполнения $\theta < 0,5$ (форма β_2-H_2) процесс десорбции лимитируется прохождением через «выходной» потенциальный барьер (конец десорбции) (рис. 4.2, а), а при $\theta > 0,5$ (форма β_1-H_2) — прохождением через «входной» потенциальный барьер (начало десорбции) (рис. 4.2, б). Соответственно для формы β_2 при десорбции наблюдается поступательное возбуждение, а для формы β_1 , вероятно, возбуждение во внутренние степени свободы (колебательные или вращательные).

На входном канале при десорбции (состояние β_1-H_2) молекула H_2 десорбируется в колебательно-возбужденном растянутом состоянии. Молекула H_2 как бы еще не сформировалась и термализуется при дальнейших столкновениях с молекулами в газе. Для этого состояния наблюдается большое различие (изотопный эффект) в кинетике десорбции H_2 и D_2 .

К подобным же выводам пришли авторы [298] при рассмотрении механизма колебательного возбуждения H_2 и D_2 при их ассоциативной десорбции с Cu .

Заканчивая раздел по рассеянию моноэнергетических пучков, заметим, хотя описанные работы не имеют прямого отношения к катализу, они дали ряд результатов, важных для понимания элементарных процессов адсорбции и катализа: нали-

чие или отсутствие активационного барьера при адсорбции, ориентация молекулы при ударном взаимодействии и вероятность энергетического обмена при этом, возможность поступательного, вращательного и колебательного возбуждения при взаимодействии с поверхностью, корреляция вероятности взаимодействия с поверхностью со структурой и свойствами поверхности и, в частности, с перестройкой поверхности, зависимость характера возбуждения от потенциала взаимодействия молекулы с поверхностью.

4.2. Динамика взаимодействия молекулярных пучков разной энергии с поверхностью

Мы рассмотрели изменение энергии моноэнергетического молекулярного пучка после взаимодействия с поверхностью. Большое число работ, проведенных в последние годы, посвящено «обратной» задаче — изучению влияния энергии падающего молекулярного пучка на взаимодействие молекул с поверхностью. Было важно научиться получать молекулярные пучки разной энергии, измерять энергию молекул в этих пучках по всем степеням свободы, характеризовать поверхность по атомному составу (Оже-спектроскопия), структуре (дифракция медленных электронов, ДМЭ) и электронным уровням поверхностных атомов (рентгенофотоэлектронная спектроскопия, РФЭС).

4.2.1. Влияние поступательной энергии ($T-V_s$ -обмен)

При изучении зависимости начального коэффициента прилипания s_0 от кинетической энергии молекул обнаружены разного рода немонотонные зависимости. При исследовании зависимости s_0 от угла падения молекулярного пучка на поверхность φ_i оказалось, что коэффициент прилипания зависит от поступательной температуры падающего пучка T_i (пропорциональной квадрату скорости частиц v^2) и от $\cos^2 \varphi_i$. При этом только нормальная компонента скорости частицы пучка (нормальная компонента поступательной энергии E_{\perp}) участвует во взаимодействии с поверхностью. Вероятность адсорбции резко падает с уменьшением

$$s_0 = kE_{\perp} = kE_i \cos^2 \varphi_i, \quad (4.3)$$

где E_i — общая поступательная энергия частицы.

В большинстве случаев наблюдается сравнительно малое влияние T_s . В зависимости типа (4.2) первый член имеет явно большее значение, чем второй.

Справедливость зависимости (4.3) неоднократно подтверждалась на опыте. Например, вероятность адсорбции H_2 на грани Ni(111) практически не зависит от T_s , но растет с ростом E_i по закону (4.3): от $s_0=0,05$ при $0,04$ эВ до $s_0=0,4$ при

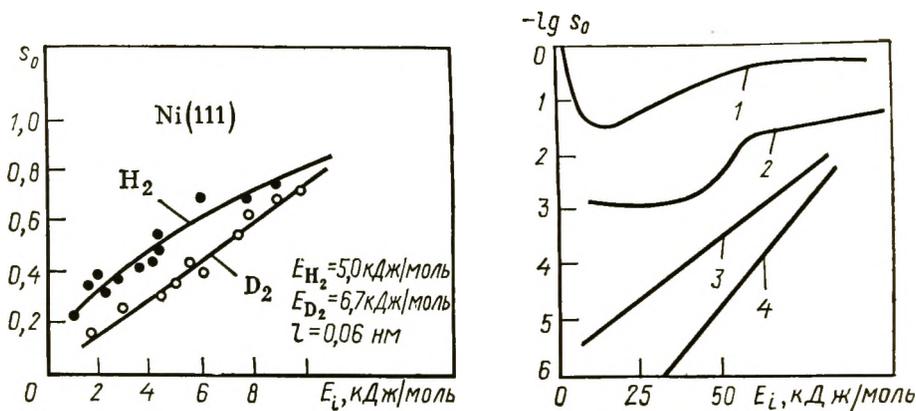


Рис. 4.3. Зависимость коэффициента прилипания s_0 для H_2 и D_2 на $Ni(111)$ от энергии молекулярного пучка [300]

Рис. 4.4. Зависимость коэффициента прилипания s_0 на $W(110)$ при 800 К для O_2 (1), N_2 (2), CH_4 (3) и CD_4 (4) [306]

0,12 эВ [262]. Согласно Пальмеру и др. [261, 299], s_0 водорода при 700 К на $Ni(111)$ зависит от T_i с кажущейся энергией активации ~ 8 кДж/моль. На грани $Ni(100)$ также не наблюдается зависимости s_0 от T_s , но s_0 растет от 0,2 до 0,8 при росте E_{\perp} от 0,7 до 7 кДж/моль [300]. Для D_2 соответствующие значения s_0 ниже и становятся сравнимыми с H_2 лишь при высоких энергиях (рис. 4.3). По мнению авторов [300], в диссоциативной адсорбции H_2 в отличие от D_2 играет роль квантово-механическое туннелирование.

Пальмер и Смит [25] наблюдали зависимость s_0 для H_2 на $Pt(111)$ от температуры пучка; зависимость соответствует энергии активации адсорбции около 8 кДж/моль. Значительная энергия активации была обнаружена и при изучении взаимодействия пучка H_2 и D_2 с гранями $Cu(100)$, (110) [255] и HD с $Cu(111)$ и $Ag(111)$ [301]. Эксперименты [255] были объяснены [302] с помощью модели «жесткого» неколеблющегося твердого тела и постулирования значительного активационного барьера — 12—25 кДж/моль для латеральной диффузии. Не объяснены наблюдаемые большие значения s_0 для D_2 по сравнению с H_2 .

Наряду с монотонным возрастанием s_0 с E_i по закону (4.3) наблюдались и резкие изменения s_0 при определенных значениях E_{\perp} . Обычно резкие изменения этой зависимости объясняют активационным барьером при адсорбции в соответствии с уравнением Ван-Виллигена (4.1), а плавные зависимости — неоднородностью поверхности, наличием распределения активационных барьеров разной энергии. Дифференцируя зависимость s_0 от E_{\perp} , можно получить это распределение.

Подробно изучено взаимодействие N_2 с $W(110)$ [303—306]. Вероятность s_0 диссоциативной адсорбции N_2 растет с ростом

E_i от 0 до 80 кДж/моль в 10 раз, а от 80 до 200 кДж/моль в 100 раз от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$. Резкий подъем при $E_i = 80$ кДж/моль (кривая 2 на рис. 4.4) в общем согласуется с моделью активационного барьера, но непрерывность подъема указывает, что модели одного барьера недостаточно. Еще одно характерное свойство системы $N_2/W(110)$: коэффициент прилипания s_0 зависит не от E_{\perp} по закону (4.3), а от полной энергии E_i . Авторы [306] объясняют эту новую закономерность возможным лимитированием взаимодействия через выходной потенциальный барьер (см. рис. 4.2, а). Если при зависимости типа (4.3) происходит «прямая» активированная адсорбция — при одном ударе о поверхность, то при зависимости s_0 от E_i наблюдается непрямая адсорбция, или «захват — десорбция». Эта вторая зависимость может указывать также на существование «горячего» или «динамического» прекурсора (см. разд. 6). Альтернативное объяснение [306] — шероховатость поверхности, присутствующая изначально или возникающая при взаимодействии частицы с поверхностью: частица многократно взаимодействует с поверхностью до прохождения через потенциальный барьер.

Заметим, что «прямое» взаимодействие соответствует «ударному» механизму, рассмотренному нами в разд. 3.3, а взаимодействие типа захват — десорбция — поверхностному или адсорбционно-фононному механизму.

Еще одну закономерность — неизменность или даже уменьшение s_0 с ростом E_{\perp} — обычно объясняют наличием долгоживущего подвижного прекурсора (см. разд. 6.1).

Для кислорода на $Pt(111)$ зависимость s_0 от E_{\perp} при 523—623 К соответствовала энергии активации адсорбции около 4 кДж/моль. Однако ниже этой температуры холодный и горячий пучки O_2 взаимодействовали с поверхностью одинаково [307]. Для пучков O_2 на $W(100)$ $s_0 \approx 0,1$ при $E_{\perp} = 0,1$ эВ и ~ 1 при $E_{\perp} = 0,4$ эВ. С ростом заполнения поверхности кислородом s уменьшается до $s = 0$ при $\theta = 0,5$ и $0,25$ эВ и до $s = 0,5$ при $\theta = 0,5$ и $1,3$ эВ. Из зависимости s от E_{\perp} была вычислена высота активационного барьера при адсорбции: $0,12$ эВ при $\theta = 0$ и $0,34$ эВ при $\theta = 0,5$. Однако при очень малых энергиях пучка O_2 ($< 0,03$ эВ) s растет, а не уменьшается с ростом заполнения, что указывает на сложные закономерности энергообмена (см. кривую 1 на рис. 4.4). Авторы [306] объясняют аномальную зависимость s от E_{\perp} при низких энергиях моделью подвижного прекурсора.

При взаимодействии CO с W было обнаружено увеличение s_0 с ростом T_s и T_i [308]. В работе [280] была найдена другая зависимость s_0 от E_{\perp} для взаимодействия CO с $Ni(111)$. При $E_{\perp} < 17$ кДж/моль $s = 0,85$ и не зависит от заполнения поверхности, что объясняется молекулярной адсорбцией с подвижным прекурсором. Последним, по мнению авторов [280], является молекула CO , подошедшая к центру адсорбции — атому Ni

«неправильным» концом — атомом О, вместо атома С, или параллельно поверхности; возможно, прекурсором является заторможенный ротор, о котором мы упоминали в разд. 4.1.3 при обсуждении вращательного охлаждения. По расплыванию пятна в Оже-спектре от действия молекулярного пучка была оценена скорость диффузии и время жизни прекурсора $10^{-5} < \tau < 10^{-1}$ с при 200 К. При больших E_i величина s_0 снижается до 0,43 и далее не изменяется. Авторы считают, что пониженное значение s_0 объясняется тем, что только молекулы, повернутые «правильным» концом, т. е. атомом С, прямо адсорбируются при ударе: преодолевают барьер в 17—30 кДж/моль и хемосорбируются сразу в диссоциативное состояние без прекурсора, что подтверждено Оже-спектром. При взаимодействии СО с Ni(100) [309] наблюдалось низкое значение $s_0 = 0,02$ независимо от энергии пучка в интервале 6,5—21 кДж/моль и $T_S = 500$ К. Видимо, происходила только молекулярная адсорбция.

Снижение s_0 с ростом энергии молекулярного пучка имело место при исследовании взаимодействия молекул СО и Аг с Iг(110) [310]. Величина s_0 СО на чистой поверхности Iг(110) уменьшается от 0,80 при энергии пучка 8 кДж/моль до 0,35 при 140 кДж/моль. При каждой энергии коэффициент прилипания не зависит от T_S в интервале 200—500 К. Эту закономерность авторы [310] объясняют переходом от взаимодействия захват — десорбция при низких E_{\perp} до неупругого рассеяния при высоких E_{\perp} . На чистой поверхности Iг(110), покрытой СО, зависимость s_0 от T_S для Аг и СО одинакова. Значение s_0 для аргона на поверхности Iг, покрытой СО, значительно больше, чем s_0 на чистой поверхности Iг. Вероятно, адсорбированный слой СО увеличивает эффективность переноса энергии от газа к поверхности.

Таким образом, на примере адсорбции СО на металлах можно наблюдать разные зависимости вероятности адсорбции от энергии молекулярного пучка. Рост s_0 с ростом E_{\perp} характерен для «прямой» активированной адсорбции. Падение s_0 с ростом E_{\perp} наблюдается для молекулярной неактивированной адсорбции или адсорбции с прекурсором.

Подводя некоторые итоги исследований зависимости s_0 от T_i и T_S с помощью молекулярных пучков, авторы [311] указывают, что для прямой неактивированной хемосорбции характерны зависимости $ds_0/dT_i = 0$ и $ds_0/dT_S = 0$, для активированной хемосорбции $ds_0/dT_i > 0$ и $ds_0/dT_S = 0$. Для хемосорбции, протекающей через прекурсор, величина ds/dT_i будет определяться механизмом диссипации кинетической энергии адсорбирующейся частицы по трем основным механизмам: возбуждение фононов в твердом теле, переход кинетической энергии во вращение молекул и образование электрон-дырочных пар. Все эти механизмы приводят к зависимости $ds_0/dT_i < 0$ при низких температурах. Прохождение зависимости s_0 от T_i через минимум (например, для O_2 на W — см. рис. 4.4) указывает на изменение меха-

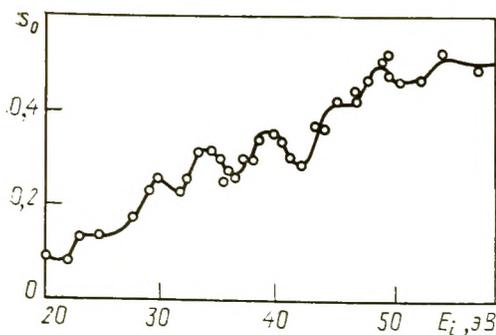


Рис. 4.5. Зависимость вероятности адсорбции N_2 на поликристаллическом Ni от энергии ионного пучка [47]

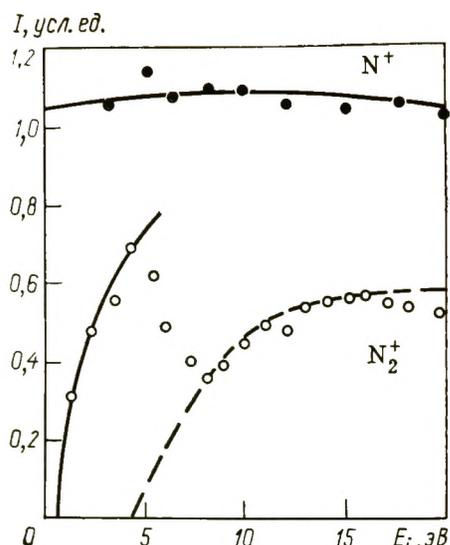


Рис. 4.6. Зависимость адсорбции азота (по данным Оже-спектра) поверхности Ni(111) от кинетической энергии ионного пучка [312]

низма хемосорбции с прекурсором при низких T_i на прямую активированную хемосорбцию при высоких T_i .

Как уже отмечалось в разд. 2.1.2, изучение взаимодействия ионных пучков разной энергии с поверхностью позволяет получить практически ту же информацию, что и исследование взаимодействия молекулярных пучков. В Институте химической физики Ковалевский и др. [47, 49] изучили взаимодействие ионных пучков N_2^+ с поверхностью поликристаллической Pt.

Вероятность адсорбции молекулярных ионов s_0 определяли из сравнения скорости падения давления в омегатронном датчике при резонансной частоте высокочастотного поля со скоростью падения давления в отсутствие резонансного поля. По разности тангенсов углов наклона этих прямых можно рассчитать s_0 , задавшись определенным значением σ_i — сечением ионизации молекул азота электронным ударом. При использованной в наших экспериментах энергии электронов $\sigma_i = 2,87 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ с учетом того, что сечение ионизации быстро падает с уменьшением энергии, вкладом вторичных электронов в ионизацию можно пренебречь. Полученная зависимость вероятности адсорбции ионов N_2^+ на Pt от энергии приведена на рис. 4.5. В рамках теории диссоциативной адсорбции двухатомных ионов каждому максимуму может соответствовать нейтрализация иона в следующее электронно-возбужденное состояние. Если такая модулированная кривая не вызвана «приборным эффектом», вид полученной зависимости свидетельствует о том, что наблюдается не только нейтрализация по Оже-процессу с образованием из иона невозбужденной молекулы N_2 , но и резонансная нейтрализация N_2^+ в несколько возбужденных состояний N_2^* .

В более поздней работе [312] изучена зависимость вероятности адсорбции ионов N^+ и N_2^+ на поверхностях $Ni(100)$ и $Ni(111)$ при более низких кинетических энергиях ионов (E_i от 0 до 20 эВ). Для N^+ наблюдалась независимость s_0 от E_i , а для N_2^+ — кривая с максимумом и минимумом (рис. 4.6). Результаты объясняются с помощью модели с разными механизмами нейтрализации ионов и механизмами адсорбции. При низких E_i электронно-возбужденные молекулы, полученные при резонансной нейтрализации ионов, диссоциативно адсорбируются с низкой энергией активации (~ 5 эВ). При более высоких E_i электронно-возбужденные молекулы адсорбируются на поверхности и диссоциируют далее с высокой энергией активации. С увеличением E_i ионы N_2^+ становятся ближе к поверхности и нейтрализуются по Оже-процессу с перекрыванием σ -орбитали дырки в N_2^+ с d -зоной Ni .

Взаимодействие ионных пучков CO^+ с энергией от 0 до 20 эВ с поверхностью $Ni(111)$ было изучено в [313]. При низких значениях E_i может происходить Оже-нейтрализация иона CO^+ с электронами $3d$ -зоны Ni , что приводит к образованию CO в одном из возбужденных состояний с увеличением внутренней энергии до $E_{внутр} = I(CO) - \phi [Ni(111)] = 8,7$ эВ (где I — потенциал ионизации CO ; ϕ — работа выхода Ni). При низких энергиях наиболее вероятно экзотермическая адсорбция CO без диссоциации ($\Delta H = -1,55$ эВ). Эта энергия может быть передана твердому телу или вызвать десорбцию CO , что следует из малого значения s_0 при $E_{CO^+} = 3$ эВ. С ростом энергии пучка начинают идти почти термoneйтральные реакции диссоциации $CO + Ni_s \rightarrow NiO_s + NiC_s$, которые, однако, требуют энергии активации. По данным Оже-спектров, O_s появляется на поверхности при $E_i = 2,7$ эВ и далее его поверхностная концентрация линейно растет с ростом E_i . Количество недиссоциативной формы на поверхности $NiCO_s$ уменьшается с ростом E_i до ~ 7 эВ и после этого остается приблизительно постоянным. Рассчитанная из данных эксперимента с ионными пучками энергия диссоциации CO равна $E_{внутр} + E_a$, где $E_a = E_i = 2,7$ эВ. Оцененная максимальная высота барьера 11,4 эВ довольно близка к энергии диссоциации связи $CO - 11,16$ эВ. Поэтому авторы [313] делают вывод, что диссоциация CO происходит при прямом соударении ионов CO^+ с энергией $> 2,7$ эВ, а не при каталитической диссоциации CO на поверхности Ni .

Взаимодействие $Ni(111)$ с ионными пучками C^+ и O^+ с энергией от 5 до 200 эВ приводило к образованию соответственно слоя карбида NiC или оксида NiO [314, 315]. Если направить ионный пучок C^+ на оксид NiO или пучок O^+ на карбид NiC образуется CO , причем в первом случае ($C^+ + NiO$) эффективность взаимодействия падает с ростом энергии пучка E_i , а во втором случае ($O^+ + NiC$) растет с ростом E_i . Реакция $O^+ + Ni \rightarrow CO$ приводит к десорбции CO и к образованию CO_2 .

4.2.2. Влияние вращательной энергии ($R-V_s$ -обмен)

В ряде работ изучалась вероятность взаимодействия с поверхностью молекулы, находящейся в том или ином вращательном и колебательно-возбужденном состоянии ($R-V_s$ - и $V-V_s$ -обмен). Для этого молекулы возбуждали в нагретом сверхзвуковом пучке или селективно под действием ИК-лазера. Детектирование рассеянных молекул осуществляли методом ЛИФ.

Учитывая отмеченное в разд 4.1.3 явление вращательного охлаждения после взаимодействия молекулярного пучка с поверхностью, естественно ожидать влияния вращательного возбуждения на величину s_0 . Для систем с достаточно глубокой потенциальной ямой (например, $Q=0,58$ эВ для адсорбции NO на Pt) величина s_0 не зависит от энергии вращения E_R возбужденной молекулы. При низких Q величина s_0 падает с ростом E_R . Это объясняется быстрым вращением возбужденной молекулы.

При низких энергиях вращения вероятность адсорбции зависит от ориентации молекулы в момент столкновения. В работе [274] была изучена эта вероятность на примере взаимодействия NO с Ag(111). Оказалось, что при энергии столкновения ~ 8 кДж/моль s_0 при первоначальном соударении со стороны атома N на 75% выше, чем при первоначальном соударении со стороны атома O. Для сложных молекул стерические эффекты еще более заметны.

4.2.3. Влияние колебательной энергии ($V-V_s$ -обмен)

Деактивация колебательно-возбужденных молекул CO из молекулярного пучка была изучена в [316]. Вероятность деактивации второго колебательного уровня CO при взаимодействии с поликристаллическим серебром уменьшается от 0,33 при 350 К до 0,20 при 440 К. При этом механизм взаимодействия состоит в электрон-дырочном обмене при захвате молекулы CO поверхностью с последующим переходом колебательной энергии во вращательную или в энергию поверхностных фононов. Попытка получить диссоциативную хемосорбцию CO на Ni(111) за счет поступательного (до 2 эВ) или колебательного (до 0,8 эВ) возбуждения [317] не удалось. Авторы [317] считают, что для диссоциативной хемосорбции CO на Ni(111) необходимо возбуждение не ниже чем на 4-й колебательный уровень CO (1,05 эВ). Мы уже упоминали в разд. 4.2.1, что диссоциативную хемосорбцию CO легко изучать, используя ионные пучки низкой энергии.

До 10% молекул NO ($v=1$) при ударе о поверхность Ag(111) и Ag(110) деактивируются [318]. Взаимодействие пучка колебательно-возбужденных молекул NO ($v=1$) с поверхностью графита исследовано в [319]. При температуре поверхности $T_s=600$ К почти все молекулы сохраняются в возбужденном состоянии после столкновения с поверхностью. При $T_s=200$ К те-

ряется 20% энергии возбуждения, вероятно, за счет передачи энергии в фононы решетки при задержке молекул на поверхности. Авторы [319] отмечают даже небольшое увеличение вращательной энергии NO после взаимодействия с поверхностью.

Вероятность диссоциативной адсорбции CO_2 ($\rightarrow \text{CO} + \text{O}$) на Ni(100) растет от $4 \cdot 10^{-4}$ до 0,15 при росте энергии молекулярного пучка от 8 до 40 кДж/моль, т. е. в 300 раз [320]. Дальнейший рост E_i до 100 кДж/моль мало изменяет s_0 . При $E_i \approx 8$ кДж/моль протекает, по-видимому, молекулярная адсорбция CO_2 через прекурсор, при $E > 40$ кДж/моль — диссоциативная адсорбция непосредственно при ударе CO_2 о поверхность Ni. Столь значительный рост вероятности диссоциативной адсорбции указывает, по-видимому, на то, что возбуждение деформационных колебательных уровней существенно увеличивает вероятность диссоциации CO_2 . Это подтверждается экспериментами с пучками CO_2 разной температуры. Повышение температуры в источнике сверхзвукового пучка от 300 до 1000 К увеличивает значение s_0 в 2—10 раз. По мнению авторов [320], в диссоциации $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ участвуют деформационно-изогнутые молекулы CO_2 . Известно, что в некоторых комплексах CO_2 с металлами угол O—C—O может достигать 133° . Возбуждение этого колебания облегчает изгиб и последующий разрыв связи O—C.

Значительная дезактивация колебательно-возбужденных молекул CO_2 на Pt при действии сверхзвукового пучка CO_2 была обнаружена в [269]. Аналогичные данные для CO_2 на Ag(101) получены в [321]. Объяснение этих результатов передачей колебательной энергии молекул в фононы решетки маловероятно, так как для этого требуется существенно многофононный процесс. В работе [322] рассмотрены результаты [321] и показано, что дезактивация CO_2 на поверхности металлов происходит за счет передачи энергии электрон-дырочной паре или переход во вращение молекулы как целого. Вероятность дезактивации колебательно-возбужденных молекул на поверхности дает типичные значения от 10^{-3} до 10^{-2} . Такие значения отвечают модели захвата и последующего переноса энергии в электрон-дырочную пару. Возможен также переход энергии в поверхностные плазмоны [323].

В работе [324] было показано, что с ростом кинетической энергии от 0,1 до 1,0 эВ вероятность диссоциативной адсорбции из пучка N_2 на Fe(111) s_0 растет от 10^{-1} до 10^{-2} . Для колебательного возбуждения молекулы нагревали в источнике до 2000 К. Оказалось, что влияние колебательного возбуждения на рост s_0 примерно вдвое ниже эффективности поступательной энергии.

Наибольшее число работ с дискуссией о возможности участия колебательно-возбужденных молекул в активированной хемосорбции посвящено хемосорбции метана. В работе Стюарта и Эрлиха [325] изучена динамика активированной хемосорбции метана на Rh. Пучок молекул CH_4 при 600—710 К направляли

на холодное (245 К) родиевое острие в электронном проекторе. О скорости реакции судили по изменению работы выхода Rh при нарастании на его поверхности углеродного слоя из CH₄. Энергия активации, оцененная из зависимости скорости реакции от T_i, составляет около 30 кДж/моль, при этом скорость адсорбции молекул CH₂D₂ в 3 раза, а молекул CD₄ в 10 раз меньше, чем молекул CH₄. Такие большие различия, по мнению авторов [325], показывают, что поступательная и вращательная энергии молекул метана не вносят вклад в преодоление активационного барьера, а существенно в реакции на поверхности (по-видимому, в переходе из состояния прекурсора в хемосорбированное состояние) колебательное возбуждение. Применяя динамическую модель Слэтера [326], авторы нашли отношение констант скоростей диссоциации CH₄ и CD₄:

$$\frac{k(\text{H})}{k(\text{D})} = \frac{\nu(\text{H})}{\nu(\text{D})} \frac{\exp[-q^2/2\sigma^2(\text{H})]}{\exp[-q^2/2\sigma^2(\text{D})]} \quad (4.4)$$

где σ^2 — средний квадрат амплитуды разрывающейся связи.

Приравнивая частоту ν частоте деформационного колебания ν_4 , можно получить отношение констант, соответствующее эксперименту.

Иэтс и другие [327] повторили работу [325], используя для селективного возбуждения колебательных частот метана ν_3 и ν_4 прямое возбуждение лазером, и не получили заметного эффекта. По их данным, на поверхности Rh (111) при 240 К хемосорбируется не более $5 \cdot 10^{-5}$ возбужденных молекул. Авторы [327] предполагают, что для хемосорбции метана необходимы более высоковозбужденные колебательные состояния CH₄ или некая комбинация поступательной и колебательной энергии.

Взаимодействие сверхзвукового пучка метана с поверхностью W (110) изучено Ретнером и др. [305]. Колебательную энергию изменяли за счет температуры источника пучка, а поступательное возбуждение «тушили» добавками посторонних газов H₂, He и Ag. Вероятность адсорбции CH₄ возрастает в 10⁵ раз с увеличением поступательной энергии от 0,1 до 1,1 эВ, изменение колебательной температуры от 340 до 770 К должно увеличить коэффициент прилипания лишь на один порядок. Авторы [305] считают, что поступательная энергия метана облегчает туннелирование атома водорода при хемосорбции в соответствии с полуэмпирической формулой для коэффициента прилипания $s_0 = \alpha \exp(\beta E_{\perp})$, где $\alpha = 2 \cdot 10^{-6}$ и $\beta = 12,5 \text{ эВ}^{-1}$, что соответствует потенциальному барьеру высотой 1,1 эВ и полушириной 0,025 нм. Именно при туннелировании появляется сильная зависимость вероятности адсорбции от массы туннелирующей частицы M и поступательной энергии E_{\perp} :

$$s_0(E_{\perp}) \sim \exp \left[-\frac{\pi \Delta H}{\hbar} \left(\frac{M}{V_0} \right)^{1/2} (V_0 - E_{\perp}) \right], \quad (4.5)$$

где ΔH — полуширина потенциального барьера; V_0 — его высота.

Результат Стюарта и Эрлиха [325], по мнению [305], объясняется не колебательным возбуждением, а поступательным с туннелированием.

Резкое отличие зависимости $s_0(E_{\perp})$ для молекул CH_4 и CD_4 от таковой для молекул N_2 и O_2 можно видеть на рис. 4.4, кривые 3 и 4. Для CD_4 зависимость $s_0(E_{\perp})$ еще более крутая, чем для CH_4 .

В последней своей работе Ло и Эрлих [328] изучили зависимость скорости хемосорбции метана от энергии молекулярного пучка на $\text{W}(211)$. Они получили лишь небольшую разницу в скоростях хемосорбции CH_4 и CD_4 — всего в 2,5 раза при 800 К; соответствующие энергии активации для CH_4 31 кДж/моль, для CD_4 39 кДж/моль. По расчетам [328], эти различия недостаточны для объяснения активации метана туннелированием атома Н из состояния горячих молекул. Поэтому авторы [328] возвращаются к своему старому [325] объяснению активации CH_4 путем колебательного возбуждения.

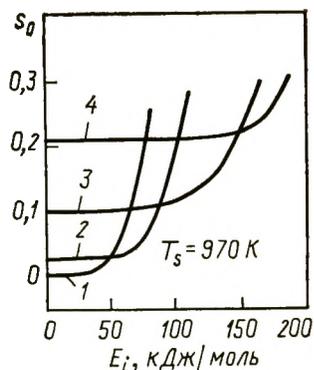
По данным [329] коэффициент прилипания s_0 метана на $\text{Ni}(111)$ линейно растет с ростом E_{\perp} . Однако ниже 45 кДж/моль адсорбции CH_4 не наблюдается. Это указывает на поступательную активацию метана. Расчет показал, что для деформации CH_4 и превращения его в треугольную пирамиду (атом С в центре треугольника из атомов Н, четвертый атом Н сверху) требуется 68 кДж/моль. Таким образом, увеличение s_0 с ростом E_{\perp} пропорционально степени деформации молекулы. Тем не менее большой изотопный эффект при замене CH_4 на CD_4 указывает, по мнению [329], на возможность колебательного возбуждения или туннелирования.

Отметим еще одну работу по активации метана [330]. Метан, молекулярно-адсорбированный на $\text{Ni}(111)$, диссоциирует при ударе пучка атомов аргона. Вероятность диссоциативной хемосорбции экспоненциально росла с ростом кинетической энергии атомов Аг в интервале 60—160 кДж/моль. Такой «механизм молотка» приводит к колебательному возбуждению и деформации молекулы — приближению атома С метана к атому Ni. По мнению авторов [330], такие процессы еще более вероятны при высоких давлениях и, возможно, именно этими процессами объясняется «*pressure gap*» — разрыв по давлениям в гетерогенном катализе — расхождение в скоростях и числах оборотов каталитических реакций в экспериментах при низком и высоком давлениях.

Дискуссия о возможном влиянии колебательного возбуждения в активации метана на металлах или поступательного возбуждения с туннелированием продолжается [331]. Не решен вопрос и о механизме активации более тяжелых алканов, хотя более распространены модели поступательного возбуждения. Рассмотрим эти результаты.

Для этана на $\text{Ir}(110)$ при энергии молекулярного пучка 60 кДж/моль коэффициент прилипания очень низкий — 0,03

Рис. 4.7. Зависимость коэффициента прилипания s_0 на Ir(110) от поступательной энергии молекулярного пучка метана (1), этана (2), пропана (3) и бутана (4) [336]



[332]. Изменение T_s от 300 до 1400 К не влияло на s_0 , (энергия активации меньше 400 Дж/моль), что говорит, скорее всего, против модели прекурсора. В интервале энергий 60—160 кДж/моль s_0 линейно растет с ростом E_i вплоть до 0,43 при 160 кДж/моль. В этом интервале энергий происходит активированная (с $E_a = 150 \div 160$ кДж/моль) диссоциативная хемосорбция C_2H_6 без прекурсора. Диссоциативная адсорбция больших молекул углеводородов C_nH_m ($n = 1 \div 8$) на Pt рассмотрена в [333]. При данной кинетической энергии скорость энергообмена (или дезактивации) тем больше, чем больше размер молекулы. Однако большие молекулы дольше живут на поверхности, труднее десорбируются и в конечном счете легче хемосорбируются.

Хамза и Мэдикс [334] изучили зависимость s_0 для различных парафинов $C_1—C_4$ на Ni(100) от энергии молекулярного пучка. Величина s_0 практически не зависела от температуры поверхности T_s . Для всех углеводородов при $E_{\perp} < 30$ кДж/моль адсорбция не наблюдается, далее s_0 линейно растет с ростом E_{\perp} . При этом s_0 для метана при одной и той же температуре больше, чем для этана, пропана, бутана. Авторы [334] подсчитали потери энергии при столкновении молекулы с атомами Ni поверхности по законам классической механики, учитывая массу молекул и массу атомов поверхности. Если предположить, что молекула алкана взаимодействует с пятью атомами Ni, зависимость s_0 от $E_{\perp} - E_{\text{потерь}}$ оказывается одинаковой для всех алканов. Порог взаимодействия 30 кДж/моль совпадает с активационным барьером, найденным Вайнбергом [335] для адсорбции алканов на Ir(110).

В другой работе [336] те же авторы получили зависимость $s_0(E_{\perp})$ для алканов на Ir(110). В этом случае (рис. 4.7) для метана $s_0 = 0$ при низких E_{\perp} (< 40 кДж/моль), после чего s_0 резко возрастает. Для этана величина s_0 была постоянной и равной 0,03 вплоть до $E_{\perp} = 60$ кДж/моль, для пропана 0,1 до 90 кДж/моль, для бутана 0,21 до 110 кДж/моль. При более высоких E_{\perp} наблюдался быстрый рост s_0 . Авторы делают вывод, что при низких E_{\perp} происходит (за исключением CH_4) молекулярная неактивированная адсорбция за счет прямой поступательной активации сталкивающейся молекулы. Дальнейшая зависимость s_0 от E_{\perp} может быть объяснена как распределением барьеров по поверхности, так и туннелированием атома H.

Полученные данные интересны для решения важнейшей проблемы химической науки — выяснения механизма активации

метана на поверхности. Они показывают, что вероятность его диссоциации при ударе не ниже вероятности активации других алканов.

Резюмируя результаты работ, рассмотренных в разд. 4.2, можно сказать, что опыты с пучками разной энергии неопровержимо доказывают роль поступательной энергии в активированной хемосорбции. Что касается влияния вращательного и колебательного возбуждения, то имеющиеся данные достаточно противоречивы, чтобы сделать окончательное заключение. Во многих случаях, по-видимому, колебательная активация менее эффективна, чем поступательная.

4.3. Возбуждение химической и каталитической реакции на поверхности

Мы привели ряд примеров зависимости коэффициента прилипания от энергии молекул в пучке. В большинстве случаев наблюдалось увеличение вероятности хемосорбции от кинетической энергии («поступательной температуры») пучка. Есть и прямые исследования передачи энергии между молекулами пучка и поверхностью, которые указывают на возможность ускорения при этом химической и каталитической реакций.

4.3.1. Передача энергии молекулярного пучка поверхности для возбуждения реакции

Цикл работ по возбуждению некаталитических мономолекулярных реакций при взаимодействии молекул с горячей поверхностью был выполнен Рабиновичем с сотр. [337—339]. Изучались реакции, которые протекают и обычным термическим путем, но при несколько более высокой температуре. В «одно-столкновительном» варианте пучок термически равновесных молекул встречается с поверхностью при более высокой T_s . Происходит V_s — V -перенос энергии от поверхности к молекуле, и последняя претерпевает превращение.

Подробно была изучена изомеризация циклобутана в бутадиев [339] и 1-метилциклопентана в изопрен [337] при температуре поверхности 500—800 К. Вероятность реакции составляла 10^{-4} — 10^{-6} . При этом, практически независимо от природы поверхности (Au, SiO₂), происходило возбуждение выше активационного порога мономолекулярной реакции ($E_a = 120 \div 290$ кДж/моль). Рассчитанный коэффициент колебательной аккомодации был $0,95 \div 0,96$. Вероятность реакции разложения нитрометана, изученной в тех же условиях, зависела от природы поверхности, т. е. наблюдался каталитический эффект.

Диссоциация молекул IBr, ICl, I₂ при ударе о инертную поверхность MgO изучена в [340]. Показано, что диссоциация I₂ на MgO(100) происходит в результате вращательного возбуждения на твердой несжимаемой поверхности, которое помогает

разорвать связь между атомами. Вероятность диссоциации I_2 растет почти линейно с ростом поступательной энергии E_{\perp} от 1 до 10 эВ. В распределении рассеянных атомов иода по энергиям наблюдаются два максимума: первый атом молекулы I_2 , столкнувшийся с поверхностью, приобретает большую энергию, чем второй.

Столкновение молекул бутилена с горячей Pt-нитью, находящейся при 1313 К, изучено в [341]. При передаче внутренним степеням свободы 12—15 кДж/моль молекула бутана распадается на радикалы, которые далее ионизировались и проявлялись в масс-спектре в виде ионов $C_4H_8^+$ и $C_3H_7^+$. Разложение хлорзамещенных углеводородов, карбониллов W и Mo, диоксана после возбуждения в сверхзвуковых молекулярных пучках изучено в [342].

Мак-Кэррол и Томсон [343] разработали молекулярно-пучковую методику для исследования реакции ассоциативного замещения адсорбированного ацетилен на платине этиленом, меченным ^{14}C

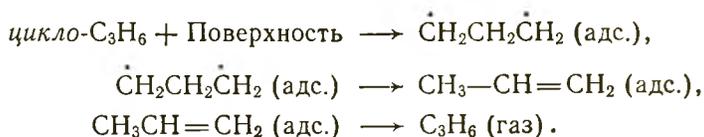


Температуру пучка изменяли от 288 до 573 К, а температуру поверхности от 273 до 313 К. Оказалось, что только T_s влияет на скорость реакции, а T_i не влияет. Таким образом, протекала поверхностная каталитическая реакция.

Развивая далее идею работы [343], Халлер, Фенн и их соавторы [344] разработали молекулярно-пучковый реактор с рециклом. В этом реакторе молекулы из сверхзвукового пучка соударялись с мишенью — катализатором, после каждого столкновения реактор откачивали, молекулы собирали и вновь направляли в источник. Интегрирование степени превращения по многим циклам (накопление молекул) позволило довести чувствительность (с использованием пламенно-ионизационного детектора) до 10^{-9} — 10^{-10} актов при одном столкновении. Добавляя в пространство между источником пучка и мишенью молекулы инертного газа, удалось «погасить» поступательно-возбужденные молекулы и изучить независимо влияние поступательной и колебательной энергии на процесс взаимодействия молекул с поверхностью. Таким путем можно изучить истинно неравновесный катализ (разные температуры поверхности и газа).

Используя разработанную методику, авторы [345—347] изучили изомеризацию циклопропана в пропилен на слюде. Оказалось, что поступательная энергия молекул C_3H_6 в пучке мало влияет на вероятность реакции, а колебательная энергия и температура поверхности влияют сильно. Скорость реакции зависит от колебательной энергии по закону Аррениуса с энергией активации 235 кДж/моль, а от температуры поверхности с энергией активации 88 кДж/моль. Было также найдено, что сумма $E_{\perp} + E_a \approx 105$ кДж/моль, где E_a — энергия активации самой реакции. Значение этих зависимостей не вполне ясно. Авторы счита-

ют, что реакция протекает через разрыв С—С-связи с образованием бирадикала и последующим его превращением в пропилен:



Для разрыва С—С-связи (первая стадия реакции) необходимо колебательное возбуждение (235 кДж/моль). Вероятность адсорбции бирадикала уменьшается с ростом поступательной энергии E_{\perp} . Влияние E_{\perp} , скорее всего, сказывается на следующих стадиях: активации С—Н-связи и десорбции, однако это до конца не выяснено. При изучении той же реакции на MoO_3 было найдено [348], что скорость реакции не зависит от T_s в интервале 679—973 К, но зависит от энергии пучка с E_a около 90 кДж/моль. Авторы предположили, что колебательное возбуждение необходимо для протекания реакции.

Заметим, однако, что изомеризация циклопропана протекает и в отсутствие катализатора с энергией активации около 260 кДж/моль [349]. Возможно, что и в работах [345—348] мы имеем дело с некаталитической реакцией. К тому же слюда вряд ли является хорошим катализатором.

При изучении тем же методом другой реакции — превращения бутена-1 на поверхности слюды при $T_s = 650\text{—}850$ К и различных энергиях пучка была обнаружена зависимость только от температуры поверхности с $E_a = 41,9$ кДж/моль для изомеризации в *цис*-бутен, 48,1 кДж/моль для изомеризации в *транс*-бутен и 48,2 кДж/моль для дегидрирования в бутadiен. Реакция не зависела от поступательной и колебательной энергии молекул в пучке. Авторы [345] пришли к выводу, что реакция в этом случае — истинно каталитическая, протекает на поверхности, а энергетический барьер для адсорбции отсутствует.

Молекулярные пучки применяли и для исследования истинно каталитических реакций.

В исследованиях $\text{H}_2\text{—D}_2$ -обмена [25, 350] изменяли угол падения пучка на поверхность, что позволило уточнить детали расположения активных центров, например, на ступенчатой поверхности монокристаллов Pt. Изменение поступательной температуры пучка H_2 и D_2 позволило показать [25, 351], что для диссоциативной адсорбции H_2 и D_2 на Pt (111) требуется энергия активации 4—12 кДж/моль, а на ступенчатой поверхности реакция протекает без энергии активации.

Еще в старой работе Шефер [97] обратил внимание на корреляцию между скоростью каталитической реакции и колебательной дезактивацией на примере разложения этана на платине. Им с Герштекером [98] экспериментально изучена связь между скоростью колебательной релаксации и скоростью разложения N_2O . Из полученных результатов видно, что энергии

активации разложения N_2O на Pd (~ 100 кДж/моль) и на Ag (~ 90 кДж/моль) довольно близки к E_a колебательной дезактивации N_2O на тех же металлах. Для платины наблюдалась практически полная аккомодация, а E_a разложения N_2O равнялась 135 кДж/моль. Рыскин [65] указывает на вероятное завышение точности результатов эксперимента в работе [98].

Разложение N_2O было изучено также методом молекулярных пучков. Показано, что на Pt, покрытой углеродом [352], и на W [353] для протекания реакции необходима адсорбция с небольшой энергией активации.

Бимолекулярная реакция на поверхности впервые изучена методом молекулярных пучков Смитом и Пальмером [354]. Это — окисление дейтерия на Pt (111). Вначале поверхность Pt покрывали кислородом, а затем на нее пускали модулированный пучок молекул D_2 разной энергии. Использование нагретых пучков D_2 позволило определить $E_a \approx 50$ кДж/моль. Молекулы D_2O десорбировались без энергии активации, что подтверждалось угловым распределением по закону косинуса.

Резюмируя приведенные выше данные о влиянии энергии молекулярных пучков на скорость каталитической реакции, отметим, что и в этом случае есть четкие данные о влиянии поступательного возбуждения на скорость реакции и менее убедительные о влиянии колебательного возбуждения. О степени влияния разных видов возбуждения можно, однако, сказать по данным обратного процесса — распределения энергии в продуктах реакции — см. об этом в разд. 4.4.

4.3.2. Селективное возбуждение

При катализе, в особенности при селективном, энергия должна сосредоточиться на одной из связей реагирующей молекулы, чтобы обеспечить ее разрыв.

С появлением лазеров возникла экспериментальная основа непосредственной проверки возможности селективного возбуждения одной из связей в молекуле лазером соответствующей частоты и осуществления таким образом воздействия на процессы адсорбции, десорбции и селективного катализа. О трудностях разделения термических и селективных (квантовых) эффектов при лазерном воздействии уже упоминалось в разд. 2.2.1. Тем не менее число работ в этой области весьма велико — см. обзоры в [356—358]. Обычно применяют лазеры относительно невысокой мощности — 1—30 Вт/см², чтобы исключить разогрев твердого тела. Применяют также лазерное воздействие на молекулы вблизи твердого тела — направляют лазерный луч параллельно поверхности, чтобы проверить термическое действие лазера. Далее в импульсном варианте изучают зависимость выхода продуктов от интенсивности. Более быстрый рост по сравнению с линейным часто указывает на вклад термического воздействия.

Как указано в [358], само по себе различие в выходах продукта реакции при термическом и при лазерном нагревании не является доказательством селективного эффекта при лазерном воздействии, так как термическое поле лазера отличается от простого нагрева. Для доказательства селективного эффекта желательны 1) продемонстрировать специфичность по изотопам, 2) показать, что только один компонент смеси подвергается активации, а другие вещества реагируют так же, как в термических условиях, 3) показать специфическое действие на примере двух реакций, протекающих по параллельным направлениям, из которых одна может поглощать нужный квант и ускоряться, 4) вывести лазером систему из равновесия в направлении, противоположном термическому воздействию, 5) показать лазерный эффект в малостолкновительном варианте, например, в молекулярных пучках, 6) для реакций, вызванных однофотонным поглощением, проверить высокую специфичность, которая должна быть разной для разных участков одной и той же полосы поглощения.

Одной из первых и поэтому часто цитируемой работой по селективному воздействию на гетерогенные процессы была статья Басова с сотр. [359]. В ней изучали скорость конденсации колебательно-возбужденных молекул CO_2 на поверхности уже конденсированной фазы CO_2 . Для этого смесь изотопных молекул $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ подвергали возбуждению действием электроразряда. Вследствие различия колебательных температур скорости конденсации изотопно-замещенных молекул неодинаковы. Отношение скоростей конденсации определяется величиной

$$\exp\left(\frac{E_a}{T} \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1}\right),$$

где ν_i — частота колебания i -й молекулы.

Молекулы $^{12}\text{CO}_2$ конденсировались легче. Поэтому, как считают авторы [359], им удалось разделить разные изотопно-замещенные молекулы.

Разделение изотопов при лазерном воздействии на процессы адсорбции, десорбции и катализа пытались проводить и другие исследователи. Лин и др. [360] изучили взаимодействие BCl_3 с водородом на титановом катализаторе. В отсутствие облучения лазером образуются продукты B_2H_6 , $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и BHCl_2 , при действии же CO_2 -лазера при $\nu = 10,55$ нм наблюдали в основном $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_2\text{Cl}_4$, и HCl . В непрореагировавшем остатке содержание изотопно-замещенной молекулы $^{11}\text{BCl}_3$ возрастало от начального 20 до 37%.

О разделении изотопно-замещенных молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ физически адсорбированных на нержавеющей стали, под действием CO_2 -лазера сообщается в работе Прохорова с сотр. [361]. В более поздней работе тех же авторов [362] было обнаружено

увеличение осаждения брома на кварцевое стекло при лазерном возбуждении. Это явление объяснено взаимодействием наведенного дипольного момента у резонансной молекулы с дипольным моментом адсорбированной молекулы.

В [363] описано селективное изменение диффузионного потока молекул Br_2 , SF_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ под действием лазера при протекании через пористое стекло. По-видимому, этот процесс и является основной причиной разделения изотопно-замещенных молекул.

При адсорбции на стекле Викор смеси H_2 , HD и D_2 и последующей десорбции под действием ИК-лазера было найдено [364] дейтерия в 2,5 раза больше, чем при адсорбции. Однако последующие работы [356—358] не подтвердили этот результат.

В гомогенной среде часто проводятся эксперименты по лазерному воздействию на молекулы SF_6 вследствие наличия удобных частот (942 см^{-1}) для действия ИК CO_2 -лазера. Аналогичные работы проводили и для гетерогенного варианта. Например, пары SF_6 над кремнием подвергали действию лазерного пучка параллельно поверхности Si [365]. При действии CO_2 -лазера происходила диссоциация молекулы SF_6 и под влиянием образовавшихся атомов фтора наблюдалось травление поверхности кремния. Аналогичный эффект наблюдался при действии паров XeF_2 [365]. Многофотонное ИК-возбуждение вызывало разложение SiF_4 с отложением кремния на кварце и стекле [366].

Большое число работ посвящено исследованию селективной десорбции за счет возбуждения лазером одной из колебательных частот в адсорбированной молекуле или частоты колебаний ее связи с поверхностью. Общая теория лазерного возбуждения колебаний адсорбированных частиц, ведущих к десорбции, рассмотрена в [367—369]. По-видимому, наиболее селективное действие лазера можно ожидать при быстром наносекундном воздействии. При таких временах энергия не успевает диссипировать и может быть использована для десорбции слабо связанных физически адсорбированных молекул [369].

В работе Хохлова с сотр. [370] CO_2 -лазер с плотностью излучения 10 Вт/см^2 и частотой 950 см^{-1} использовали для воздействия на SiO_2 , чтобы перекрыть полосу поглощения Si—OH -колебаний. Авторы считали, что при этом происходит десорбция воды, которую контролировали по уменьшению поглощения в полосе SiO—H -колебаний. В другой статье тех же авторов [371] излучение лазера воздействовало на SiO_2 в атмосфере аммиака. Скорость разложения NH_2 -группы на SiO_2 была на три порядка выше, чем без лазера. Заметим, что в обоих случаях вряд ли можно исключить чисто термическое действие излучения лазера. Действительно, в работе [372] показано, что дегидроксилирование SiO_2 , Al_2O_3 и ZnO происходит под действием лазера в результате термического нагрева.

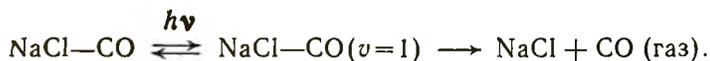
Десорбцию CH_3F и SF_6 путем облучения лазером в полосе ν_3 -колебаний молекулы наблюдали в [373]. Монослой CH_3F , физически адсорбированного на NaCl при 70 К, возбуждали CO_2 -лазером. Десорбция происходила при частоте облучения 970—990 см^{-1} . Наблюдаемая ширина фотодесорбционного спектра около 10—15 см^{-1} , т. е. значительно уже, чем соответствующая полоса ИК-спектра. Выход продуктов десорбции пропорционален $I^{2,8}$, где I — интенсивность излучения. Отсюда был сделан вывод, что в процессе десорбции участвует около трех фотонов. Десорбцию аммиака с поверхности $\text{Cu}(100)$ [374] и с $\text{W}(100)$ [375] наблюдали при облучении лазером с энергией, соответствующей валентным (3370 см^{-1}) и асимметричным деформационным (1065 см^{-1}) колебаниям молекулы NH_3 . Однако в [374] указано, что, скорее всего, эта десорбция вызвана термическим действием лазера. Под действием ИК-лазера наблюдали десорбцию пиридина и дейтеропиридина с KCl , Ni , Ag/SiO_2 и $\text{Ag}(110)$ [376], метанола с поверхности металлов [377], CCl_4 с поверхности германия [378]. Облучение ИК-лазером $\text{Pt}(111)$ с адсорбированной водой в полосе OH -колебаний не привело к десорбции воды [379].

Чуанг [376] отмечает ряд закономерностей десорбции аммиака и пиридина под действием CO_2 -лазера: 1) десорбция при лазерном облучении протекает и с диэлектриков и с металлов с квантовым выходом $\sim 10^{-3}$ и с сечением десорбции $\sim 10^{-22}$ см^2 ; 2) нет четкой зависимости селективности от частоты колебаний: изотопно-замещенные молекулы десорбируются с одинаковой эффективностью; выход десорбции определяется сечением поглощения ИК-излучения, а не частотой колебания; 3) десорбция может быть одно- и многофотонным процессом; 4) выход десорбции увеличивается с ростом толщины адсорбированного слоя, т.е. энергия поглощается адсорбированными молекулами; 5) для покрытия в 1—2 монослоя наибольший выход наблюдается в первых нескольких импульсах, а затем быстро падает; очевидно, десорбируются слабо связанные молекулы; 6) поступательная температура десорбированных молекул обычно низкая и близка к T_s .

Эти явления объяснены «непрямым», или «резонансным», нагревом [380, 381]. Начально термализованная молекула при десорбции последовательно «подкачивается» лазером на первый, второй и т. д. колебательные уровни вплоть до континуума, соответствующего разрыву десорбционной связи. С промежуточных уровней возбуждения происходит эмиссия фононов, приводящая к разогреванию образца. Теоретические расчеты [382] дали хорошее согласие с экспериментом, но все же завышенные температуры десорбции. В работе [383] рассчитано влияние $V-V$ -переноса между адсорбированными молекулами под действием ИК-лазера. Показано, что при степени заполнения $\theta > 0,1 \div 0,3$ $V-V$ -релаксация на микроскопическом уровне за счет диполь-дипольного обмена при ангармоничности колебаний

может существенно увеличить лазерное возбуждение верхних колебательных уровней и таким образом облегчить десорбцию. Макроскопический же $V-V$ -перенос мал, т. е. воздействие лазера в одном месте поверхности не вызовет десорбцию в другом.

Хайдберг и другие [384] наблюдали десорбцию ^{13}CO с NaCl при 20 К под действием селективного лазерного облучения в полосе фундаментального поглощения CO (2107 см^{-1} , ширина линии $11 \pm 3\text{ см}^{-1}$). Энергия колебания адсорбированной молекулы CO была значительно больше энергии адсорбции (16 кДж/моль). В этом случае резонансным процессом, индуцируемым лазером, согласно [384] является не нагрев, а размен одного поглощенного фотона на три адсорбированные молекулы, что приводит к «колебательной предесорбции»



Возможно, что при ИК-облучении (9—15 нм) светом слабой интенсивности при очень низкой температуре (1,5—4,2 К) с поверхности LiF (100) наблюдалась селективная десорбция физически адсорбированного HD [385]. Скорость десорбции пропорциональна интенсивности излучения, не зависит от T_s (ниже 4,2 К) и быстро увеличивается с ростом длины волны. Распределение скоростей десорбированных молекул соответствует температуре 21 К, т. е. наблюдается поступательное возбуждение. Термодесорбции в этих условиях не наблюдается. По мнению авторов [385], при таком облучении в LiF возбуждаются акустические фононы. Время их жизни (10^{-4} — 10^{-9} с) достаточно для того, чтобы они могли переместиться от точки их образования к месту десорбции HD .

Наряду с исследованиями лазерного воздействия в ИК-области делались попытки осуществить десорбцию через возбуждение твердого тела лазером в более коротковолновой области спектра. Теория индуцированного лазером переноса заряда к поверхности полупроводника рассмотрена в [386]. Чтобы возбудить поверхность кремния, надо облучить его лазером в собственной полосе поглощения Si около 1,2 эВ. Один поглощенный фотон возбуждает одно поверхностное состояние Si . Действительно, освещение Si энергией, соответствующей межзонному переходу, ускоряло окисление кремния [387]. Однако максимум на кривой зависимости выхода от энергии падающего кванта наблюдается нерезкий, возможно из-за уширения спектра Si в районе межзонного перехода за счет наличия поверхностных зон.

Десорбцию оксида углерода с ZnO при частоте лазера 360 нм, а также с поверхностями металлов Ni и W исследовали в [389, 390]. Моисеенко и др. [391] изучили действие излучения неодимового лазера на ZnO . Наблюдалась десорбция кислорода

в виде O_2 и O . Квантовый выход в области фундаментальной полосы поглощения, соответствующей запрещенной зоне ZnO ($\lambda=354$ нм), был на порядок выше, чем вне этой области ($\lambda=532$ и 1064 нм), что указывает на селективное действие лазера. Измеренная времяпролетным масс-спектрометром кинетическая энергия десорбированных частиц составляла $0,8$ эВ (температура ~ 7000 К).

Были сообщения о десорбции CO_2 и H_2O с оксидных полупроводников при облучении лазером в области запрещенной зоны [392] и по десорбции CH_3Br с поверхности LiF при облучении в зоне центров окрашивания 222 нм [393]. Десорбция хлора с поверхности металлов Cu , Ag , Au при облучении азотным лазером была объяснена [394] возбуждением плазмонов в твердом теле с последующей ионизацией поверхностных частиц и ренейтрализацией ионов. Десорбированные частицы Cl , $CuCl$, $CuCl_2$, Cu_3Cl_2 , $AgCl$ и другие имели высокую кинетическую энергию. Теория индуцированного лазером переноса электрона из объема металла к его поверхности рассмотрена в [388]. В металлическом Na возбуждение может производиться частотами от $0,7$ до $4,4$ эВ, причем фотон данной частоты может, в отличие от действия на полупроводник, возбудить много поверхностных состояний.

Взаимодействие излучения аргонового лазера (514 нм и вторая гармоника 257 нм) с моно- и полислоями карбонилы металлов, адсорбированных на $Si(111)$ (7×7), приводило к разложению карбонилы и десорбции CO . При этом для $Mo(CO)_6$ наблюдалось селективное разложение при энергии, соответствующей второй гармонике; облучение с λ основной полосы излучения 514 нм не приводит к разложению карбонила. Для карбонилы $W(CO)_6$ и $Fe(CO)_5$ обе длины волны вызывали разложение [395].

Резонансная десорбция NO с поверхности $Ni(100)$ при 170 К происходила под действием ультрафиолетового $Ar-F$ -лазера в энергетической полосе наиболее интенсивного поглощения — около $6,4$ эВ. Десорбированные молекулы, судя по спектрам ЛИФ и данным времяпролетной масс-спектроскопии, возбуждены колебательно до $v=1$ и $v=2$, вращательно и поступательно — до 2800 К, что свидетельствует об истинной фотодесорбции. Облучение при $5,0$ эВ дает более широкое распределение молекул, обусловленное термическим эффектом [396].

Применяя очень короткие наносекундные (5 нс) импульсы лазеров очень малой мощности ($0,1-1$ мВт/см²) при энергии $4,6-5,3$ эВ, авторы [397] наблюдали селективную десорбцию NO с поверхности $Ag(111)$ при низкой температуре ($25-50$ К). Десорбированные молекулы вращательно и колебательно возбуждены; отношение заселенностей колебательных уровней ($v=3$)/($v=2$)= $0,85$. По мнению авторов, такая десорбция, возможно, вызвана фотодиссоциацией димеров $(NO)_2$ на поверхности.

Десорбцию NO с Pt фольги под действием наносекундных импульсов лазера ($\nu=532$ нм) удалось наблюдать в [398]. Авторы считают, что лазер возбуждает электрон-дырочные пары в металле, время дезактивации которых больше продолжительности импульса (10^{-9} с). Это и приводит к десорбции.

При переходе к еще более коротким импульсам — в пикосекундный и фемтосекундный интервал вероятность селективного действия лазера еще более возрастает. В [399] показано, что при переходе в фемтосекундный интервал (импульсы в 300 фс или $3 \cdot 10^{-13}$ с) сильно возрастает селективность вылета ионов из слоев триптофансодержащих белков. Ионы десорбируются с высокой кинетической энергией (несколько десятых электрон-вольта), по-видимому, по механизму двухфотонной ионизации.

Наиболее интересно было бы возбудить каталитическую реакцию путем селективного воздействия лазера на одну из химических связей: экспериментов в этой области проведено много, в особенности с участием молекулы аммиака. Окисление NH_3 на платине под действием лазера исследовали в [400]. Авторы наблюдали максимальный выход продуктов $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ на лазерной частоте 933 см^{-1} , совпадающей с колебаниями N—H-связи в газообразном NH_3 . Беликов и др. [401] получили увеличение скорости разложения NH_3 на 10% при лазерном возбуждении NH_3 в газовой фазе и на 85% при воздействии лазера на Pt. Полученные данные были объяснены неравновесным фотовозбуждением полупроводниковой пленки оксида Pt.

Нами совместно с Рыскиным тщательно проверена и повторена эта работа. При этом оказалось, что ни сам экспериментальный факт, ни его теоретическая интерпретация не выдерживают критики. Довольно трудно объяснить причину обнаруженного авторами увеличения скорости разложения NH_3 без привлечения различных гипотез, например, нагрева лазерным излучением поверхности катализатора. Относительно теоретической интерпретации результатов можно сказать следующее: при изученных температурах примерно 5% молекул NH_3 находится на первом колебательном уровне, а использование даже очень эффективной лазерной накачки может довести это количество лишь до 50%. Таким образом, если колебательное возбуждение NH_3 способствует его разложению, то скорость реакции может возрасти лишь на порядок, а не на шесть порядков, как наблюдали авторы. Кроме того, напомним, что скорость разложения аммиака лимитируется скоростью десорбции азота и, следовательно, колебательное возбуждение NH_3 не может ускорить этот процесс.

Из других каталитических реакций, в которых отмечался селективный эффект лазерного воздействия, упомянем разложение HCOOH на Pt [402], взаимодействие C_2H_4 с NO_2 на Pt [403], разложение N_2O на Cu [404]. В первом случае излучение лазера (9,6 нм) увеличивало отношение CO_2/CO в продуктах разложения HCOOH . Во втором случае скорость образования CO_2 воз-

растала в 4 раза под действием аргонового ионного лазера. Считают, что этот лазер возбуждает молекулы NO_2 на первый электронно-возбужденный уровень, далее электронное возбуждение NO_2 приводит к колебательному возбуждению с последующей диссоциацией на свободные радикалы.

Имеется сообщение [405] об ускорении реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$ при УФ-облучении катализатора Pt-SrTiO_3 . Увеличение скорости фрагментации бензальдегида, пиридина и других ароматических аминов на серебре наблюдали [406] при действии излучения лазера частотой 350—410 нм, соответствующей эффекту SERS-гигантского комбинационного рассеяния на Ag.

Оценивая весь объем полученных данных по селективному действию лазерного излучения на десорбцию и гетерогенный катализ, следует признать, что результаты пока не убедительны, в особенности, по действию ИК-излучения. На многие опубликованные работы поступают опровержения. Многие результаты не подтверждаются другими исследователями или вызывают возражение. Более определенные положительные данные получены по электронному возбуждению твердого тела и адсорбированных молекул под действием лазерного излучения в видимом диапазоне.

Наиболее перспективно здесь применение коротких (время $< 10^{-8}$ с) импульсов лазеров малой мощности и изучение процесса при низкой температуре.

4.4. Распределение энергии в продуктах каталитической реакции

Если до настоящего времени имеется не очень много достоверных результатов о влиянии энергии исходных реагентов на протекание каталитической реакции, то по обратному процессу — распределению энергии в продуктах каталитической реакции — достоверных данных вполне достаточно. Наиболее естественно было изучать это распределение в продуктах экзотермической реакции, где выделяющаяся энергия может затрачиваться для возбуждения продуктов реакции.

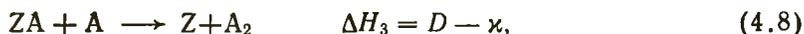
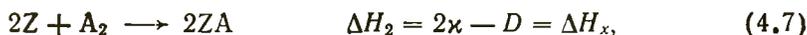
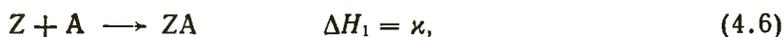
4.4.1. Каталитическая рекомбинация атомов

Простейшей высокоэкзотермической каталитической реакцией является рекомбинация атомов с образованием двухатомной молекулы: $A + A \rightarrow A_2$. Поэтому не случайно, что именно на примере этой реакции были впервые обнаружены неравновесные эффекты уноса энергии.

Первые работы относятся к исследованию перехода энергии при гетерогенной рекомбинации атомов. Результаты Вуда и Вайза [407] указывают на неполную термическую аккомодацию при рекомбинации атомов водорода на металлических нитях.

Мелин и Мэдикс [408] изучили перенос энергии к поверхности при рекомбинации атомов водорода или кислорода на поликристаллических проволочках Fe, Ni, Cu, Ag, Pt, W. Атомы получали в разряде и направляли их поток на катализатор. Значения коэффициента аккомодации определяли при использовании нити в качестве изотермического калориметра и катализатора одновременно. В обоих случаях (H+H и O+O) высокие коэффициенты аккомодации $\epsilon \approx 0,5$ были получены для металлов группы меди, для O на Ag даже 0,95, для H на Ag — 0,87. Для остальных металлов значения ϵ были значительно ниже (от 0,07 до 0,28), что указывало на значительный унос энергии продуктами реакции. Значения коэффициентов рекомбинации γ в общем коррелировали со значениями ϵ .

Возможность неполной аккомодации при рекомбинации была отмечена авторами [409], которые предсказали нижний предел для $\epsilon=0,5$. Каталитическая реакция $2A \rightarrow A_2$ на активном центре Z была представлена в виде схемы



где ΔH — тепловой эффект элементарной стадии; κ — теплота хемосорбции атомов; D — энергия связи в двухатомной молекуле; ΔH_x — теплота хемосорбции молекулы A_2 .

Если стадия (4.8) экзотермична, а величина $\kappa = (D + \Delta H_x)/2$, то

$$\Delta H_3 = \frac{D}{2} - \frac{\Delta H_x}{2} > 0.$$

Так как $\Delta H_x \rightarrow 0$ при степени заполнения $\theta \rightarrow 1$, с двухатомной молекулой может уходить максимальная энергия $D/2$. Соответственно предел $\epsilon=0,5$. Согласно [41, с. 29], значения $\epsilon < 0,5$ возможны: а) если теплота адсорбции атомов A не полностью воспринимается нитью; б) если центры Z быстро заполняются при диссоциативной хемосорбции; в) если атомы A адсорбируются эндотермично по отношению к молекуле A_2 , т. е. в состоянии подвижного прекурсора.

В работе М. Кислюка и др. [410] подтверждено низкое значение $\epsilon \approx 0,3$ при рекомбинации атомов H на Pt-нити, что указывает на значительный унос энергии.

В нашей работе с Ковалевским [41, с. 29] изучена рекомбинация атомов азота и дейтерия на ряде поверхностей. По предположению, на поверхности могут образовываться колебательно-возбужденные молекулы $(ZA_2)^*$:



На стадии (4.10) вероятно образование колебательно-возбужденных молекул с последующей релаксацией колебательной

ТАБЛИЦА 4.1. Значения коэффициентов аккомодации и рекомбинации для некоторых поверхностей

Газ	Поверхность	ε	γ	Газ	Поверхность	ε	γ
N ₂	Пирекс	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	H ₂	Пирекс	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	Кварц	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-1}$		Тефлон	10^{-5}	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	Тефлон	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	D ₂	Кварц	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	Медь	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$		Хлорид натрия	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	Серебро	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$				

энергии. Если это предположение справедливо, процесс в целом будет зависеть от скорости дезактивации, и поэтому должна наблюдаться корреляция между коэффициентами аккомодации колебательной энергии ε и соответствующими коэффициентами рекомбинации γ (табл. 4.1).

Изучение рекомбинации атомов методом молекулярных пучков в общем подтвердило закономерности, найденные Мелином и Медиксом [408]. Вылетающие с поверхности монокристалла Ni, Cu, Pt молекулы H₂ действительно более «нагреты», чем поверхность.

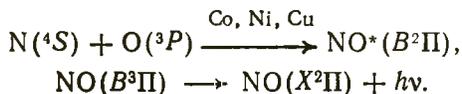
Температурная зависимость коэффициента рекомбинации γ атомов N на W была объяснена образованием горячих молекул N₂ [411]. Было предположено, что при рекомбинации по ударному механизму образуются возбужденные молекулы, а при механизме Ленгмюра — Хиншельвуда — молекулы в термическом равновесии. Из данных об энергопереносе авторы [411] делают вывод о колебательном возбуждении.

Во многих работах предполагалось электронное возбуждение молекул после рекомбинации атомов. Как мы уже отмечали в разд. 3.2, наиболее низкая энергия электронного возбуждения у молекул кислорода. Образование электронно-возбужденных молекул кислорода ${}^1\Delta_g$ на HgO [413] и Σ_u^+ на Ni [414] было обнаружено при протекании на них рекомбинации атомов O+O.

Образование электронно-возбужденных молекул при рекомбинации атомов N в присутствии кислорода на металлах наблюдали Хартек с сотр. [155, 156, 415]. При пропускании смеси потоков N₂ и O₂ из разряда при давлении около 100 Па над поверхностями Ni, Co, Ag наблюдалось красное свечение. Первоначально на поверхности при рекомбинации атомов N образуются электронно-возбужденные молекулы на высоких колебательных уровнях в метастабильном состоянии N₂(A³Σ_u⁺) (см. схему рис. 3.10). Покидая поверхность, эти молекулы диффундируют в газовую фазу и в результате столкновения с другими частицами переходят в состояние N₂(B³Π_g). Этот переход должен приводить к образованию N₂(B³Π_g) на шестом и восьмом колебательном уровнях, так как кривые потенциальных энергий термов N₂(B³Π_g) и N₂(A³Σ_u⁺) пересекаются вблизи $\nu' = 8$ и 6 (см. рис. 3.10). Образующиеся молекулы N₂(B³Π_g) $\nu' = 8$ и 6

немедленно излучают с λ первой положительной группы полос N_2 . Время жизни активных частиц $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, ответственных за красное свечение, составляет 10^{-3} с — это время, необходимое этим частицам для колебательной релаксации, т. е. для перехода на потенциальную кривую терма $N_2(B^3\Pi_g)$.

Голубое свечение, наблюдавшееся при пропускании атомов N с добавкой атомов O над поверхностями Co, Ni, Cu, объясняется образованием возбужденных молекул NO($B^2\Pi$) по схеме



В разд. 3.2 мы уже упоминали, что образование электронно-возбужденных молекул при рекомбинации атомов N протекает на чистых металлах, а именно на тех, где адсорбция азота возможна только в молекулярной форме. Покрытие их оксидной или нитридной пленкой дезактивирует катализатор. Металлы типа Ta и W, диссоциативно адсорбирующие азот, не приводят к образованию возбужденных молекул N_2^* , вылетающих в объем.

Образование электронно-возбужденных молекул азота $N_2(B^3\Pi)$ при прохождении потока из разрядной трубки в стеклянный реактор было объяснено [416] реакциями атомов N с CO на поверхности стекла.

Предположения о распределении энергии между различными уровнями образующейся молекулы N_2 выдвигали ряд авторов. В работе [412] на основе описания динамики взаимодействия атомов N с поверхностью W(100) с образованием молекулы N_2 были рассчитаны распределения колебательной и вращательной энергии в десорбированных молекулах N_2 , угловое распределение и распределение по скоростям. Общее количество энергии возбуждения молекулы N_2 , образующейся по ударному механизму, равно 2,26 эВ. Из этого количества 71,2% уносится в виде поступательной энергии, 18,4% идет на колебательное и 10,4% — на вращательное возбуждение.

В более поздних работах распределение энергии в молекулах A_2 после их каталитической рекомбинации изучалось экспериментально. Комша и др. [253, 417] обнаружили после диффузии атомов N сквозь Pd и десорбции с Pd(100) вылет поступательно горячих молекул N_2 . В [69] изучали методом ЛИФ распределение молекул N_2 по всем видам энергии после рекомбинации $N+N$ на Cu(100) и Cu(111). орто- и пара-Состояния молекулы N_2 оказались заселенными статистически. Вращательная температура составляла 0,8—0,9 T_s . При десорбции с грани Cu(110) заселенность первого колебательно-возбужденного уровня молекулы N_2 $p_{v=1}/p_{v=0}$ была примерно в 100 раз больше равновесного распределения по Больцману. На грани Cu(111) эта величина была в 10—100 раз меньше, чем на Cu(110). Напротив, загрязнение поверхности Cu серой увеличи-

вает это отношение в 10—100 раз. Авторы [69] предполагают механизм колебательного возбуждения H_2 через промежуточное образование иона H_2^- . Точка потенциальной поверхности, где электрон возвращается от иона H_2^- в твердое тело — в свободные уровни Cu , определяет степень колебательного возбуждения H_2 . Аналогичные результаты были получены для рекомбинационной десорбции H_2 с Pd [70].

Рекомбинацию атомов $H+D \rightarrow HD$ на ступенчатой грани $Pt(557)$ подробно изучили Лин и Соморджай [418]. Пучки атомов H и D ударялись о поверхность при $T_s=150\div 600$ К. Поступательная температура T_t образовавшихся молекул HD была во всех случаях выше T_s , а распределение — шире максвелл-большцмановского. Неожиданным явился рост T_t с уменьшением температуры поверхности T_s . Так, при $T_s=300$ К среднее значение T_t было около 500 К, а при $T_s=200$ К среднее $T_t=600$ К, (отдельные молекулы HD имели $T_t=1900$ К). Для объяснения своих результатов авторы [418] использовали следующую модель. При низкой температуре атом H соударяется с поверхностью вблизи хемосорбированного атома и успевает прореагировать с ним и десорбироваться без диссипации энергии. При высокой T_s степень заполнения поверхности θ атомами мала. Налетающие атомы H находятся в среднем далеко от хемосорбированных и успевают термализоваться в процессе поверхностной диффузии до вступления в реакцию с хемосорбированными атомами. При 150 К, когда $\theta \approx 1$, сигнал HD не наблюдается. Это свидетельствует о том, что прямой удар $H+Pt-D$ (механизм Или — Ридила) не эффективен и приводит к рассеянию пучка. Очевидно, в реакции участвует внутренний, а не внешний прекурсор (см. разд. 6.1).

По непонятным причинам не было обнаружено возбуждения молекул H_2 при рекомбинации $H+H$ на Pt , Ag и Ni в работе Зеленова и др. [419].

Образование поступательно- и колебательно-возбужденных молекул N_2^* наблюдали при изучении методом ЛИФ рекомбинации атомов N , диффундирующих сквозь железную мембрану [75, 420]. На чистом железе $T_v=T_s$, но на Fe , покрытом серой, $T_v>T_s$. Вращательная температура была низкая. Результаты объяснены колебательным возбуждением молекул N_2^* при переходе через потенциальный барьер во время десорбции. Электроотрицательная сера повышает этот барьер и величину колебательного возбуждения.

4.4.2. Каталитическое окисление

Высокоэкзотермическими являются также реакции каталитического окисления. Поэтому и для них в последнее время широко изучают возможность уноса части энергии реакции ее продуктами.

Первой была изучена реакция окисления СО на Pt в работах Пальмера и Смита [25, 355]. Молекулярный пучок СО направляли на поверхность Pt(111), покрытую атомами кислорода. Продукт реакции СО₂ десорбировался с резко выраженной направленностью по закону $\cos^6 \varphi$. Это позволило авторам предположить, что с поверхности десорбируются горячие молекулы СО₂. Обнаруженный ими эффект повышенной реакционной способности молекул СО по периметру молекулярного пучка на Pt, покрытой кислородом, указывает на высокую подвижность молекул СО на поверхности.

В изученных тем же методом реакциях окисления D₂ на Pt(111) [421] и C₂H₄ на Ag(111) [422] продукты распределяются по простому закону $\cos \varphi$. Кинетические измерения показали, что время жизни D₂O на поверхности перед десорбцией 67 мкс при 850 К и 1 мс при 600 К. Очевидно, это время достаточно для полной термализации. При окислении C₂H₂ и C₂H₄ на Pt(111) обнаружено [25, 421] распределение продуктов, более широкое чем $\cos \varphi$, что указывает, по мнению авторов, на охлаждение продуктов реакции.

Согласно Комше и Давиду [423], угловое распределение СО₂, образующегося при окислении СО на платине, соответствует формуле

$$I_{\text{CO}_2} = a \cos \varphi + (1 - a) \cos^7 \varphi,$$

где первый член относится к молекулам, десорбирующимся в термическом равновесии, а второй — к молекулам с избытком кинетической энергии. Параметр a зависит от T_s и степеней заполнения θ_o и θ_{CO} .

Подобная двухканальная модель была подтверждена в [424, 425]. В работе Бекера и др. [424] молекулярный пучок СО соударялся с Pt(111) в атмосфере O₂ ($\sim 10^{-4}$ Па). Наряду с угловым распределением СО₂ было изучено распределение молекул СО₂ по скоростям времяпролетным масс-спектрометром. Температура поверхности Pt была 880 К. Температура T_t молекул, десорбирующихся по нормали к поверхности, была 3560 К, а под углом 45° к поверхности — 2140 К. Такое значение T_t указывает на унос энергии реакции молекулами СО₂ — 10% энергии реакции или около 30 кДж/моль.

Эртль с сотр. [425] нашли, что доля термически аккомодированных молекул возрастает в присутствии ступенек на поверхности Pt и при образовании подповерхностного оксида после прогревания Pt в O₂ при 700 К и уменьшается с ростом θ_o , θ_{CO} и T_s .

Мацусима изучил угловое распределение молекул СО₂, образующихся в результате окисления СО в режиме температурно-программированного нагрева на Pd(111) [426, 427] и на Pt(111) [428]. В термодесорбционном спектре наблюдается несколько максимумов: β_1 , β_2 и т. д. Во всех случаях наблюдалось резко направленное распределение. Для реакции между адсорбированными частицами СО+O₂ на Pt(111) наблюдалось

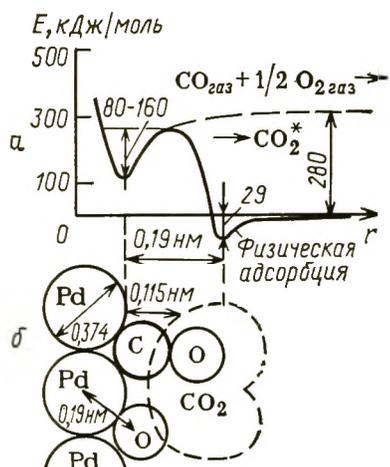


Рис. 4.8. Модель активированного комплекса реакции $\text{CO} + \text{O}_{\text{адс}} \rightarrow \text{CO}_{2,\text{газ}}$ на $\text{Pd}(111)$ [427]: энергетический профиль (а) и структура комплекса (б) (пунктир — положение физически адсорбированного CO_2)

распределение CO_2 по закону $\cos^{10}\varphi$, а для реакции $\text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$ на $\text{Pt}(111)$ по закону $\cos^9\varphi$. Десорбция из β_1 -состояния CO_2 на $\text{Pt}(111)$ показала угловую зависимость по закону $\cos^6\varphi$, из β_3 -состояния $\cos^{40}\varphi$ и из β_4 -состояния $\cos^{20}\varphi$. Расчет по уравнению Ван-Виллигена (4.1) привел автора [426]

к выводу, что молекулы CO_2 после десорбции несут избыточную поступательную энергию около 17 кДж/моль. На рис. 4.8 представлена модель активированного комплекса реакции $\text{CO} + \text{O}$ на $\text{Pd}(111)$, объясняющая узкое угловое распределение десорбирующихся молекул CO_2 . Угловое распределение обусловлено особенностями отрыва молекулы CO_2 от поверхности. В активированном комплексе частицы CO и O адсорбированы ближе к поверхности, чем молекула CO_2 , но дальше, чем частицы CO и O , адсорбированные по отдельности. Активированный комплекс ограничен в движении, параллельном поверхности. В состоянии β_1 - CO_2 это ограничение меньше, чем в β_3 - CO_2 и β_4 - CO_2 , что приводит к менее резкому угловому распределению.

В движении, перпендикулярном поверхности, таких ограничений нет. С вершины потенциального барьера срывается как бы не до конца образованная молекула CO_2 , обладающая избыточной поступательной и возможно колебательной энергией. Она не успевает после реакции $\text{CO} + \text{O}$ опуститься в потенциальную яму, т. е. в состояние равновесно адсорбированной молекулы CO_2 . Ее окончательная термализация происходит при последующих столкновениях с газовыми молекулами.

В дальнейшем влияние разных центров образования CO_2 , десорбирующегося с Pd , было изучено Мацусимой [427] на Pd , покрытом калием. Подавляющая часть CO_2 на $\text{Pd}(111) + \text{K}$ связывается с поверхностью в карбонатные хемосорбированные формы. Эти формы полностью термализованы перед десорбцией и подчиняются закону $\cos \varphi$. На чистом же Pd при низкой температуре CO_2 , образовавшийся при окислении CO , не успевает связаться в карбонат и десорбируется с большим избытком поступательной энергии по закону десорбции $\cos^n \varphi$, где n от 6 до 30.

В работе Мантела и других [429—431] было изучено распределение внутренней энергии в молекулах CO_2 после реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ на Pt и Pd . Методом ИК-спектроскопии с Фурье-анализом удалось обнаружить возбуждение колебательных и враща-

тельных уровней в CO_2 . Для колебательной и вращательной энергий наблюдалось больцмановское распределение, но с различной температурой. При высокой температуре поверхности T_s и соответственно низком значении θ_{CO} энергия симметричного валентного колебания CO_2 возрастает по сравнению с энергией других колебательных уровней, а поступательная температура T_t уменьшается. При низкой T_s и высоком θ_{CO} энергия валентного колебания CO_2 низкая, а T_t высокая (выше T_s). Авторам [430] удалось измерить и независимое влияние θ_{CO} и θ_{O} при постоянной T_s . Для этого на Pt и Pd направляли стационарный молекулярный пучок O_2 и импульсный пучок CO. В промежутках между импульсами θ_{CO} изменялась вследствие реакции CO с пучком O_2 . Оказалось, что на Pd изменение θ_{CO} не влияло на распределение внутренней энергии, а на Pt температура деформационного и асимметричного валентного колебаний CO_2 , а также и вращательная температура уменьшались при уменьшении θ_{O} . Активированный комплекс, по мнению авторов [430, 431], в соответствии с полученными результатами представляет комплекс CO_2 , перпендикулярный поверхности и слегка изогнутый (промежуточный угол между 90 и 180°).

По данным Броуна и Бернасека [432], окисление CO на Pt при $T_s = 650 \div 1100$ К приводит к возбуждению CO_2 на высокие колебательные уровни. При уменьшении θ_{O} степень колебательного возбуждения возрастает, особенно в асимметричной валентной моде. Колебательное возбуждение в этой моде обнаружено по ИК-люминесценции CO_2 ($\nu = 2349$ см⁻¹). Очевидно, что эти результаты противоречат данным [429—431]. Кори и Халперн [433] показали, что большая часть молекул CO_2 колебательно возбуждена при окислении CO на Pt с максимумом при $\nu_{\text{ср}} = 9$ и краем распределения при $\nu_{\text{макс}} = 16$. Они использовали для расчета распределения колебательной энергии в реакции $\text{R}-\text{B}+\text{A} \rightarrow \text{AB}+\text{R}$ ($\text{Pt}-\text{CO}+\text{O} \rightarrow \text{CO}_2+\text{Pt}$) формулу [434]

$$\nu_{\text{ср}} = \nu_{\text{макс}}(1 - \gamma/\lambda), \quad (4.13)$$

где $\gamma = s + 9/2$; s — число осцилляторов; λ — некий параметр отклонения от первоначального распределения ($\lambda = 15,2$).

При $\nu_{\text{ср}} = 9$, $\nu_{\text{макс}} = 16$ было получено очень малое значение s , указывающее на то, что молекула CO связана с одним атомом Pt.

Те же исследователи [435] изучили окисление углерода, полученного разложением метана, на Pt-фольге. По ИК-спектрам с Фурье-анализом молекулы CO, образующиеся при окислении, возбуждены до 7-го колебательного уровня, что значительно превышает равновесное распределение (рис. 4.9). Расчет по формуле (4.13) показал, что в активированном комплексе атом C связан с двумя — тремя атомами Pt. Первый колебательный уровень заселен несколько выше, чем по статистике, более высокие уровни — ниже, так как они эффективнее обмениваются энергией с электронами проводимости. Ширина зоны

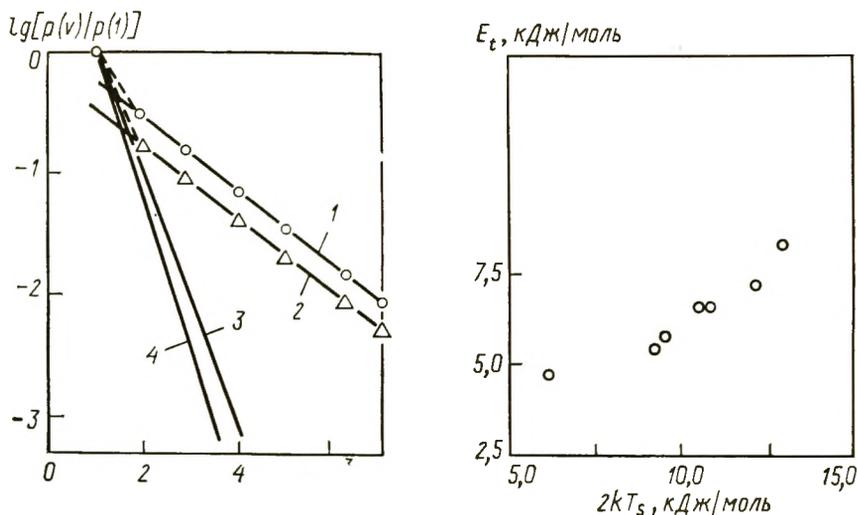


Рис. 4.9. Распределение молекул CO, наблюдающееся при окислении углерода на Pt-фольге при 1400 К (1) и 1000 К (2) и расчетное (при равновесном распределении) при 1400 К (3) и при 1000 К (4) [435] (по оси абсцисс — номер колебательного уровня, по оси ординат — логарифм отношения заселенностей n -го и 1-го уровней)

Рис. 4.10. Зависимость поступательной энергии молекул образующихся при окислении D_2 на Pt(111), от температуры поверхности Pt [437]

эффективного энергообмена составляет несколько нанометров от центра адсорбции.

Поступательное возбуждение молекул CO, образующихся при окислении углерода на Pt-фольге, было обнаружено в [436]. При взаимодействии углерода с кислородом, адсорбированным на Pt, наблюдалось угловое распределение десорбированных молекул CO $\cos^{1,6}\varphi$. Если не откачивать кислород из остаточных газов установки, наблюдается более узкое распределение по закону $\cos^{2,3}\varphi$. Если же изучить угловое распределение десорбированных молекул CO, которые до этого были специально адсорбированы на поверхности Pt, наблюдается равновесное распределение по закону $\cos\varphi$. Таким образом, и в этом случае молекула CO, десорбированная непосредственно во время реакции $C+O$, отличается по свойствам от молекулы CO, адсорбированной на поверхности и находящейся в потенциальной яме.

Неожиданный результат был получен в работе Соморджая с сотр. [437]. С помощью времяпролетной масс-спектропии было показано, что после реакции D_2+O_2 на Pt при высокой температуре ($T_s=664\div 913$ К) образуются поступательно холодные молекулы D_2O ($T_t=283\text{—}470$ К) (рис. 4.10). Угловое распределение D_2O было одинаково для реакций D_2+O_2 и $D+O_2$, что указывает на диссоциативную адсорбцию D_2 . Реакция протекает через промежуточное образование гидроксидов на поверхности: $O_{\text{адс}}+D \rightarrow OD_{\text{адс}}$ и $2OD_{\text{адс}} \rightarrow D_2O+O_{\text{адс}}$. Послед-

няя стадия экзотермична на 160 кДж/моль. С учетом энергии активации этой реакции (~ 70 кДж/моль) около 90 кДж/моль может распределяться в продуктах реакции. Однако молекула D_2O после образования, по-видимому, термализуется и остается длительное время на поверхности. Если предположить, что скорость десорбции больше скорости термического возбуждения D_2O на поверхности, процесс десорбции будет осуществляться за счет молекул с верхних колебательных уровней и нарушать равновесие. В результате наблюдается распределение молекул по скоростям, более медленным, чем это соответствует термическому равновесию с поверхностью.

Авторы [437] отмечают, что в газофазных реакциях неравновесные эффекты важны при $E_a/RT < 5 \div 10$. В данном случае $E_a/RT = 9 \div 17$, т. е. неравновесные эффекты находятся на пределе возможного. Другое объяснение неравновесно холодных молекул D_2O — концертный механизм образования связи Pt—OD—D и десорбции D_2O . В этом случае распределение молекул D_2O будет в значительной степени определяться распределением энергий связи Pt—OD. При больших временах реакции T_t будет соответствовать T_s . При малых временах эффективна малая доля колебательных уровней Pt—OD и наблюдаемая поступательная энергия D_2O будет ниже, чем в равновесии.

Окисление H_2 на Pt(111) и на поликристаллической платине при $T_s = 1227 \div 1479$ К приводит к вылету радикалов $\cdot OH$ [438]. Их колебательная температура $T_v = 1,48 T_s$, а вращательная температура $T_r = 0,85 T_s$ и практически не зависит от θ и от отношения θ_O/θ_H на поверхности, т. е. нечувствительна к прочности связи Pt—OH. Авторы приходят к выводу, что десорбция $\cdot OH$ происходит из свободно вращающегося долгоживущего прекурсора — радикала. Слабое вращательное охлаждение происходит вследствие динамических эффектов во время десорбции, по-видимому, при взаимодействии π -орбиталей кислорода с поверхностью.

Для десорбции NO, образованной при окислении NH_3 на Pt(111), наблюдалось соотношение $T_r = 0,45 T_s$ [268, 289, 438].

Образование синглетного кислорода $^1\Delta_g$ обнаружено в процессе окислительного дегидрирования бутена на Li—Sr—P-оксидном катализаторе [440]. Кислород $O_2(^1\Delta_g)$ детектировали по обесцвечиванию рубрена в результате селективного окисления последнего. Авторы предполагают, что синглетный кислород образуется через промежуточный пероксидный комплекс, связанный с атомом Li. Удаление Li из катализатора вызывает деактивацию последнего по отношению к генерации $O_2(^1\Delta_g)$. Большое число других изученных катализаторов, в том числе катализаторов глубокого (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) и мягкого (MoO_3 , V_2O_5) окисления, также не привело к генерации $O_2(^1\Delta_g)$.

Ряд сенсационных результатов об образовании синглетного кислорода и о влиянии колебательного возбуждения молекул на их адсорбцию сообщено в работах Мясникова и сотр. [441—

443]. Однако во всех случаях эти авторы применяли хотя и чувствительный ко многим газам, но малоселективный по отношению к конкретному газу детектор — полупроводниковые пленки на основе ZnO, поэтому их результаты вызывают серьезные возражения.

По нашему мнению, в каждой из этих работ допущены ошибки в интерпретации полученных результатов. Например, простой расчет показывает, что обнаруженное авторами образование синглетного кислорода при сегрегации аморфных пленок серебра дает до 1000 молекул синглетного кислорода на один атом серебра, а это энергетически невозможно, поскольку энергия молекулы $O_2(^1\Delta_g)$ равна 1 эВ. Постулированная авторами быстрая необратимая адсорбция колебательно-возбужденных молекул азота на полупроводниковых детекторах за счет нагрева «пальца» в использованной установке также не выдерживает критики, так как при изученных давлениях азота и комнатной температуре уже значительная доля молекул находится в возбужденном состоянии и простое повышение давления должно было бы ускорить процесс необратимой адсорбции возбужденных молекул, что не наблюдается в эксперименте. Имеются и другие возражения к цитированным работам.

4.4.3. Другие каталитические реакции

Отметим исследования разложения N_2O на чистой и покрытой углеродом Pt(100) [352] и на W[444]. В обоих случаях наблюдается направленное угловое распределение продуктов реакции N_2 и NO. Пальмер и Смит отмечают [25], что в обоих случаях масс-спектральные результаты неоднозначны, так как N_2O при ионизации в масс-спектрометре может превращаться как в N_2 , так и в NO.

В работе Савкина и др. [445] изучено разложение NO на поликристаллической платине, в основном выходящей на поверхность гранью Pt(100), методом термопрограммированной реакции. На рис. 4.11 представлен термодесорбционный спектр. Продукт разложения N_2 выделяется при несколько более высокой температуре, чем NO, а кислород — при значительно более высокой.

При изучении углового распределения оказалось,

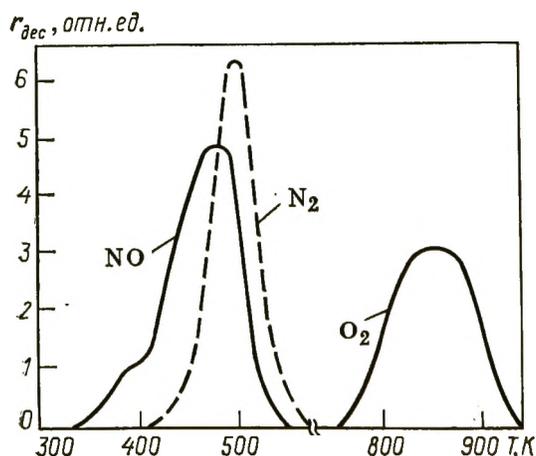


Рис. 4.11. Термодесорбционный спектр продуктов разложения NO на Pt(100) [445]

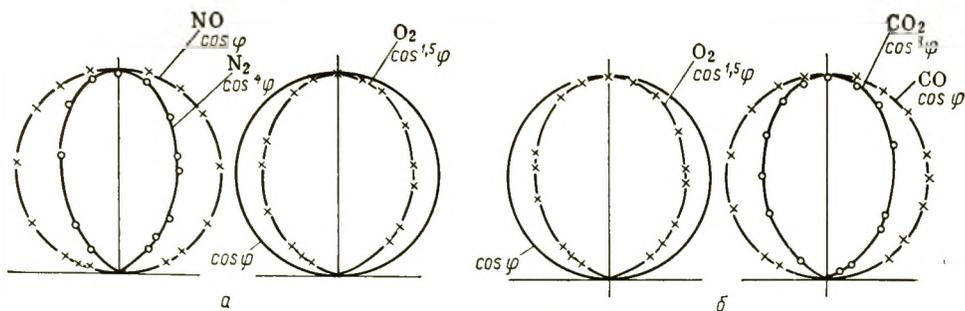


Рис. 4.12. Угловое распределение частиц, вылетающих с поверхности Pt при разложении NO (а) [445], и образующихся при взаимодействии N₂O с CO (б) [30].

что молекулы NO десорбируются по закону $\cos \varphi$, O₂ — по закону $\cos^{1.5} \varphi$, а N₂ по закону $\cos^4 \varphi$ (рис. 4.12, а) или, после пересчета с учетом шероховатости поверхности, по закону $\cos^{1.6} \varphi$. Расчет по уравнению (4.1) дал значение E адсорбции NO 13 ± 20 кДж/моль. Авторы [445] приводят схему разложения



(Z — активный центр) и соответствующую этой схеме и полученным экспериментальным данным потенциальную кривую. Однако стадия (4.16) вызывает сомнения, так как азот не адсорбируется на платине с заметной скоростью. Поэтому авторы [445] приводят более вероятные стадии выделения N₂



Молекула N₂ вылетает в поступательно-возбужденном состоянии, а молекула O₂ образуется лишь при высокой температуре и десорбируется при $T_t \approx T_s$.

В другой работе тех же авторов [30] методом термопрограммированной реакции с угловым разрешением была изучена реакция



на поликристаллической платине. Закономерности десорбции продукта реакции CO₂ одинаковы в случае взаимодействия N₂O с CO и O_{адс} с CO. Это указывает на следующий механизм реакции:



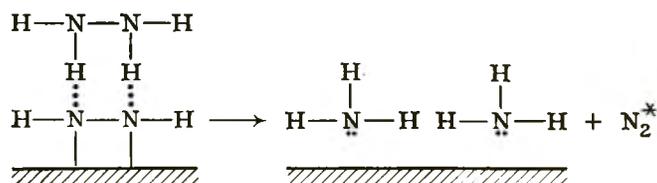
Угловое распределение десорбирующегося CO соответствует закону $\cos \varphi$, O₂ — закону $\cos^{1.5} \varphi$, а CO₂ — закону $\cos^3 \varphi$ (рис. 4.12, б). После учета шероховатости поверхности авторы [30] получили для углового распределения CO₂ закон $\cos^6 \varphi$. Показатели степени косинуса ниже, чем в упомянутых ранее

работах Мацусимы по окислению CO на Pt [426—428], но все же указывают на значительные отклонения от равновесности. Применяя формулу Ван-Виллигена (4.1), авторы [30] получили для обратного процесса — адсорбции CO₂ значение энергии активации $10,5 \pm 1,7$ кДж/моль.

Для молекулы NO, образующейся при восстановлении NO₂ на Ge, методом ЛИФ было найдено значительное отклонение заселенности вращательных уровней от равновесной. Однако избыточной поступательной и колебательной энергии в десорбированных молекулах в этом случае не обнаружено [446].

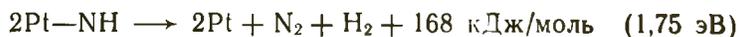
Молекула NO, по-видимому, из прочно связанного состояния переходит в слабо связанный прекурсор, в котором она может вращаться перпендикулярно поверхности. При десорбции наблюдается вращательное охлаждение за счет перехода энергии вращения в энергию поступательного движения. О вращательном охлаждении NO при десорбции мы упоминали в разд. 4.1.3.

Изучена также экзотермическая каталитическая реакция разложения гидразина. Сэвин и Меррилл [447] показали, что при разложении N₂H₄ на Ir(110) при 250 К наблюдается резко направленное угловое распределение продукта реакции азота: $\sim \cos^n \varphi$, где $n > 100$. Весь азот детектируется в пределах 7° от нормали к поверхности и является поступательно нагретым. При 600 К десорбированные молекулы (N₂+H₂), по-видимому, термически уравновешены. Для объяснения низкотемпературных результатов авторы используют механизм Вуда и Вайза [448], согласно которому молекула N₂H₄ из газовой фазы взаимодействует с диадсорбированным комплексом



из которого вылетает возбужденная молекула азота и на поверхности остаются две адсорбированные молекулы аммиака.

Разложение N₂H₄ на Pt, Ir, W при $T > 900$ К приводит к неравновесному распределению энергии образовавшихся молекул [449]. До 30—40% энергии экзотермической реакции уносится в виде поступательной энергии молекул. При $T_s = 1520$ К наступает термическое равновесие. Согласно [450], здесь возможно и колебательное возбуждение за счет теплоты реакции



так как для колебательного возбуждения молекулы N₂ достаточно 1,60 эВ. Еще более вероятна сильно экзотермическая реакция $2\text{Pt}-\text{NH} \longrightarrow 2\text{Pt}-\text{H} + \text{N}_2$.

В связи с результатами работ [447, 449] по образованию возбужденных молекул при распаде гидразина можно напомнить нашу работу [451], в которой каталитическое разложение N_2H_4 было изучено методом отдельного калориметрирования. Большой разогрев термпары в газовой фазе по отношению к разогреву на катализаторе — металлическом Fe был объяснен иницированием катализатором цепной реакции, проходящей далее в газовой фазе по цепному механизму. Вполне возможно, однако, что при этом образуются возбужденные частицы, которые и вызывают разогрев спая термпары в газовой фазе.

Как известно [452], метод отдельного калориметрирования часто рассматривается в качестве основного метода обнаружения цепного гомогенного продолжения гетерогенно-каталитической реакции. Выше мы показали, что при катализе, особенно в экзотермических каталитических реакциях, весьма распространены случаи вылета с поверхности не свободных радикалов, а возбужденных молекул. Эти молекулы могут далее дезактивироваться с выделением тепла в объеме газа. Поэтому следует пересмотреть все данные по отдельному калориметрированию, в качестве доказательства протекания радикально-цепных реакций над катализатором, если только при этом не производилось одновременное измерение концентраций свободных радикалов.

Температура (поступательная и колебательная) вылетевших с поверхности при катализе частиц столь велика (больше 1000 К), что весьма вероятны их дальнейшие реакции в приповерхностном слое газа у катализатора. Нам неизвестны работы, где бы явление гетерогенного катализа рассматривалось с этой точки зрения.

Было исследовано [453] распределение колебательной и вращательной энергии в продуктах реакции



на поверхности поликристаллического CF_4 при 20 К. Эта реакция сильно экзотермическая и широко изучена в газовой фазе; на ее основе созданы химические лазеры. Для реакции на поверхности было найдено отношение констант скоростей образования колебательно-возбужденного HF^* на втором и первом колебательном уровне $k(v=2)/k(v=1) = 0,5$. Это значение много меньше соответствующего значения в газе. Средняя энергия колебательного возбуждения HF^* для газофазной реакции составляет 70 кДж/моль, а на поверхности — 34 кДж/моль. Очевидно, перед десорбцией HF^* теряет часть своей энергии.

Чрезвычайно интересны результаты по образованию возбужденных частиц в эндотермической реакции — каталитическом разложении аммиака на Pt. Фонер и Хадсон [450] изучили распределение молекул N_2^* , образовавшихся в этой реакции при 1233 К. Большинство молекул N_2 имеют энергию возбуждения $< 1,3$ эВ, но некоторые — энергию 2,4 эВ, т. е. возбуждены на 9-ый колебательный уровень. Для объяснения этого результата

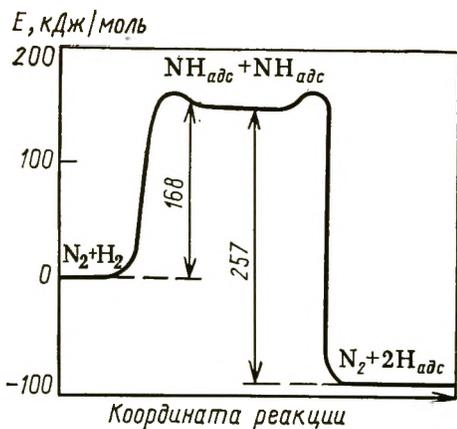
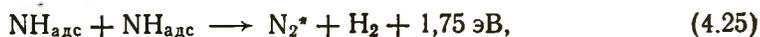


Рис. 4.13. Энергетический профиль реакции разложения NH_3 на Pt [450]

к известным стадиям разложения аммиака



авторы добавляют еще две



Видно, что только реакция (4.26) может объяснить колебательное возбуждение молекулы N_2 на 9-ый уровень. Схема уровней потенциальной энергии разложения NH_3 на Pt согласно [450] приведена на рис. 4.13.

Вайнберг и сотр. [454] предлагают другое объяснение этих результатов. По их мнению, наблюдавшееся колебательное возбуждение N_2 можно приписать рекомбинации атомов азота, если диссоциативная адсорбция N_2 протекает с энергией активации не менее 85 кДж/моль.

Наблюдение значительных отклонений от равновесного распределения энергии в молекулах — продуктах каталитической реакции указывает на неравновесность не только последней стадии процесса — десорбции из слабо связанного состояния, но и предыдущих стадий. По принципу микрообратимости колебательное, поступательное и вращательное возбуждение исходных реагентов также должно оказывать существенное влияние на катализ.

Обсужденные выше работы, в том числе все исследования методом молекулярных пучков, проводились при низком давлении. При высоком давлении возбужденные молекулы обычно быстро дезактивируются в газовой фазе, и поэтому в большинстве случаев, по-видимому, мало влияют на стационарную скорость каталитической реакции. Однако систематических исследований в этом направлении не было. Такие долгоживущие молекулы, как синглетный кислород $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, могут существенным образом влиять на каталитические превращения.

5. Время жизни возбужденных молекул на поверхности

Для протекания каталитической реакции важное значение имеет время жизни возбужденной молекулы на поверхности. Если это время превышает период между соударением молекул с одним атомом поверхности 10^{-5} с при 1000 Па, естественно ожидать значительного влияния возбужденных молекул. Можно показать, что такое влияние будет заметно и при меньших временах жизни. К сожалению, экспериментальных работ по определению времени жизни возбужденных молекул на поверхности насчитываются буквально единицы. В теоретической работе нами совместно с Кожушнером рассчитано время жизни молекул в колебательно-возбужденном состоянии.

5.1. Вероятность образования и время жизни молекул в колебательно-возбужденном состоянии

Мы уже перечисляли ряд работ, в которых отмечается образование молекул в колебательно-возбужденном состоянии при экзотермических каталитических процессах. Экзотермическим процессом является также обязательная стадия любого каталитического превращения — хемосорбция. Вероятность образования возбужденных молекул при экзотермических стадиях каталитических процессов существенно зависит от механизма релаксации колебательной или электронной энергии. Очевидно, что в тех случаях, когда процесс дезактивации сильно затруднен, выход возбужденных молекул может быть значительно выше. Так как колебательный квант возбужденных молекул существенно превышает энергию фононов твердого тела, процесс дезактивации становится многофононным и, следовательно, маловероятным [15, с. 79; 456, 457].

Рассмотрим вероятность образования молекул в колебательно-возбужденном состоянии при переходе энергии, выделяющейся в результате адсорбции, в колебательные степени свободы системы [227].

Для того чтобы энергия поступательного движения молекулы как целого перешла в энергию ее внутренних колебаний, энергия адсорбции D_a должна быть больше $\hbar\omega_0$: $D_a > \hbar\omega_0$, где ω_0 — частота внутренних колебаний молекулы. Если $D_a < \hbar\omega_0$, то для того, чтобы возбуждение внутреннего колебания было возможным, на ближайшем к адсорбированной молекуле атома (или молекуле) адсорбента должна накопиться ко-

лебательная энергия $\hbar\omega_0 \gg kT$ (мы рассмотрим случай умеренных температур, в то время как $\hbar\omega_0$ для большинства двухатомных молекул составляет несколько тысяч градусов). Такая флуктуация крайне маловероятна. Кроме того, при флуктуации энергии $D_a < \hbar\omega_0$ произойдет десорбция невозбужденной молекулы. Поэтому в данном случае по порядку величины вероятность десорбции ω_d будет значительно выше вероятности колебательного возбуждения ω_e :

$$\omega_d/\omega_e \approx \exp\left(\frac{\hbar\omega_0 - D_a}{kT}\right) \gg 1, \quad (5.1)$$

т. е. десорбция происходит гораздо быстрее, чем возбуждение. Поэтому имеет смысл говорить об образовании колебательно-возбужденных молекул лишь при достаточно большой энергии адсорбции.

Рассмотрим возможные механизмы колебательного возбуждения адсорбирующейся молекулы. Можно предположить два пути возбуждения. 1. Молекула при ударе о поверхность колебательно возбуждается и переходит на достаточно глубокий уровень в адсорбционной потенциальной яме. В дальнейшем адсорбированные молекулы заселяют низшие уровни в потенциальной яме в соответствии с температурой адсорбента. 2. Молекула при ударе о поверхность переходит на один из высоких уровней в потенциальной яме, а затем во время дезактивации при постепенном переходе с уровня на уровень в потенциальной яме может возбудиться внутримолекулярное колебание.

Поскольку вероятность адсорбции на высокий энергетический уровень в потенциальной яме (т. е. потере только кинетической энергии налетающей молекулы порядка $\sim kT$) значительно больше, чем вероятность адсорбции на глубокий уровень, то экспериментально измеряемая вероятность адсорбции ω_a примерно равна вероятности адсорбции на высокий уровень. При расчете вероятностей колебательного возбуждения ω_e и релаксационного перехода ω_R для нас основным будет следующее соображение. Наибольший вклад в матричный элемент перехода вносит область наиболее сильного изменения потенциала, т. е. область, где преобладают силы отталкивания.

Вероятность перехода молекулы на более глубокий адсорбционный уровень с одновременным возбуждением внутримолекулярного колебания может быть рассчитана как вероятность колебательного возбуждения при ударе молекулы о стенку. При этом полная вероятность перехода молекулы с какого-либо адсорбционного уровня пропорциональна времени пребывания молекулы на этом уровне.

Время пребывания на адсорбционном уровне определяется скоростью тепловой дезактивации, т. е. скоростью перехода между близкими адсорбционными уровнями с передачей энергии фононам решетки твердого тела.

Интересующая нас полная вероятность ω внутримолекулярного возбуждения при адсорбции выражается в виде

$$\omega = \sum_{D_a + \hbar\omega_0 < E < 0} \int_0^{\infty} \omega_e(E) N(E, t) dt. \quad (5.2)$$

Суммирование проводится по всем энергетическим уровням, с которых возможен переход с колебательным возбуждением молекулы. Здесь $\omega_e(E)$ — вероятность перехода с адсорбционного уровня энергии E на уровень с энергией $E - \hbar\omega_0$ с одновременным возбуждением колебания в молекуле $\hbar\omega_0$. Точное равенство $n\hbar\omega = \hbar\omega_0$, где ω — частота колебаний адсорбированной молекулы; n — целое число, не всегда возможно. Но так как адсорбционные уровни уширены из-за взаимодействия с фонами и существуют неучтенные нами степени свободы самой молекулы (движение вдоль поверхности и повороты молекулы), то можно считать, что резонанс всегда достигается. Вероятность перехода слабо зависит от энергии, передаваемой на указанные дополнительные степени свободы. Величина $N(E, t)$ обозначает заселенность уровня с энергией E в момент времени t . Время отсчитывается от момента захвата молекулы на один из верхних адсорбционных уровней; $N(E, t) \leq 1$, так как расчет относится к одной молекуле.

Заселенности $N(E, t)$ подчиняются кинетическому уравнению в энергетическом пространстве:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(E, t)}{\partial t} = \bar{n}(T) (\hbar\bar{\omega})^2 \frac{\partial}{\partial E} \left[\omega_R(E) \frac{\partial N(E, t)}{\partial E} \right] - \\ - (\hbar\bar{\omega}) \frac{\partial}{\partial E} [\omega_R(E) N(E, t)], \end{aligned} \quad (5.3)$$

где $\omega_R(E)$ — вероятность перехода между двумя близкими адсорбционными уровнями с энергией E и $E - \hbar\bar{\omega}$; $\hbar\bar{\omega}$ — характерная энергия фона, испускаемая при таком переходе (если кристаллическая решетка простая, то $\bar{\omega} \approx \omega_D$; ω_D — дебаевская частота; если же главную роль в таких переходах играют оптические фононы с частотой $\omega_{\text{опт}}$, то $\bar{\omega} \approx \omega_{\text{опт}}$); $\bar{n}(T)$ — функция распределения фононов в зависимости от температуры решетки T

$$\bar{n}(T) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \quad (5.4)$$

Уравнение (5.3) получено при следующих предположениях: 1) разница в энергиях двух соседних адсорбционных уровней много меньше энергии адсорбции D_a :

$$\hbar\omega \ll D_a \quad (5.5)$$

[так как $D_a > \hbar\omega_0 \gg \hbar\bar{\omega}$, то (5.5) выполняется всегда]; 2) дезактивация при переходе между близкими уровнями происходит с испусканием или поглощением одного фона.

Заметим, что для расчета ω по формуле (5.2) не надо знать $N(E, t)$, а лишь $\int_0^{\infty} N(E, t) dt$, тогда после преобразования

Лапласа по времени

$$N(E, \omega) \equiv \int_0^{\infty} N(E, t) \exp(-\omega t) dt. \quad (5.6)$$

необходимо узнать $\bar{N}(E, 0)$, Поэтому в уравнении (5.3) надо провести преобразование Лапласа. Следует отметить, что для самых верхних уровней ($|E| < \hbar\bar{\omega}$) уравнение (5.3) несправедливо, так как надо учесть для этих молекул вероятность десорбции из-за отсутствия более высоко лежащих энергетических уровней. Считая, что в этом небольшом энергетическом интервале все коэффициенты мало изменяются и равны их значениям при $E=0$, имеем

$$\frac{\partial N(0, t)}{\partial t} = -\bar{w}(0)\bar{n}N(0, t) - \omega_R(0)N(0, t) + \omega_R(0)\bar{n}(\hbar\omega) \times \\ \times \left[\frac{\partial N(E, t)}{\partial E} \right]_{E=0}, \quad (5.7)$$

$$N(0, 0) = 1, \quad (5.8)$$

где $\bar{w}(0)$ — вероятность отрыва адсорбированной молекулы, который возможен только при $E=0$ и при $T \neq 0$; (5.8) — начальное условие.

Проведя над уравнениями (5.3), (5.7) и (5.8) преобразование Лапласа, получаем

$$\omega \bar{N}(E, \omega) = \bar{n}(T)(\hbar\omega)^2 \frac{\partial}{\partial E} \left[\omega_R(E) \frac{\partial \bar{N}(E, \omega)}{\partial E} \right] - (\hbar\omega) \frac{\partial}{\partial E} \times \\ \times [\omega_R(E)\bar{N}(E, \omega)], \quad (5.9)$$

$$\omega \bar{N}(0, \omega) = 1 - \bar{w}(0)\bar{n}(T)\bar{N}(0, \omega) - \omega_R(0)\bar{N} + \omega_R(0)\bar{n}(\hbar\omega) \times \\ \times \left[\frac{\partial \bar{N}(E, \omega)}{\partial E} \right]_{E=0}$$

Наиболее просто и точно решается (5.9) при $T=0$, когда $\bar{n}(T)=0$. Тогда искомое

$$\bar{N}(E, 0) = 1/\omega_e(E) \quad (5.10)$$

и, заменяя в (5.2) суммирование по E интегрированием, получаем

$$\omega = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{-D_a + \hbar\omega_0}^0 \frac{\omega_c(E)}{\omega_R(E)} dE. \quad (5.11)$$

Решение (5.9) при $T \neq 0$ нельзя провести аналитически. Так как нам нужны приближенные выражения, то будем решать (5.9) в предположении о постоянстве $\omega_R(E)$, т. е. заменим $\omega_R(E) \rightarrow \bar{\omega}_R$. Поскольку при дезактивации изменение энергии $\hbar\omega \ll D_a$, то, как видно из формулы для вероятности перехода в экспоненциальном потенциале [458], зависимость $\omega_R(E)$ не очень резкая, $\omega_R(E) \sim |D_a - E|$. Кроме того, согласно (5.2),

необходимо знание заселенностей лишь в интервале $-D_a + \hbar\omega_0 < E < 0$. С учетом сказанного выше легко получить

$$N(E, 0) \approx 1/[\bar{w}(0)\bar{n}(T) + \bar{w}_R]. \quad (5.12)$$

Чтобы сохранить предельный переход к случаю $T=0$ с той же степенью точности, можно записать

$$N(E, 0) \approx 1/[\bar{w}(0)n(T) + w_R(E)]. \quad (5.13)$$

Окончательно для w при произвольных температурах получаем

$$w = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{-D_a + \hbar\omega_0}^0 \frac{w_e(E)}{\bar{w}(0)n(T) + w_R(E)} \cdot \quad (5.14)$$

Рассчитаем вероятность перехода молекул в колебательно-возбужденное состояние. Будем рассматривать эту задачу как одномерную, т. е. будем учитывать главным образом движение молекулы в перпендикулярном к поверхности направлении. Запишем гамильтониан системы в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_\phi + T + V(R, r, x) + \mathcal{H}_m, \quad (5.15)$$

где \mathcal{H}_ϕ — гамильтониан колебаний кристалла (фононов); \mathcal{H}_m — гамильтониан внутримолекулярных колебаний; T — оператор кинетической энергии движения молекулы как целого; $V(R, r, x)$ — потенциальная энергия взаимодействия молекулы с атомом поверхности, зависящая от R — расстояния между центром тяжести молекулы и положением равновесия атома; r — отклонения атома от его положения равновесия; x — колебательной координаты молекулы (x — отклонение атомов в молекуле от их равновесного положения).

Будем считать, что характерное расстояние l , на котором происходит существенное изменение V , много больше амплитуды нулевых колебаний как атома поверхности, так и атомов молекулы, т. е.

$$x/l, \quad r/l \ll 1. \quad (5.16)$$

Неравенство (5.16) позволяет нам применить теорию возмущений к исследуемым переходам. Тогда с точностью до первой степени малых параметров x/l , r/l выражение (5.15) можно записать следующим образом:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_i, \quad (5.17)$$

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_\phi + \mathcal{H}_m + T + V(R, 0, 0), \quad (5.18)$$

$$V_i = r \left. \frac{\partial V(R, r, x)}{\partial r} \right|_{x=0} + x \left. \frac{\partial V(R, r, x)}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (5.19)$$

Собственные функции гамильтониана \mathcal{H}_0 , в котором переменные R , r и x разделяются, известны: $\Psi = \Psi_R(r) \Psi_m(x) \Psi(R)$. Если энергия $E_{\text{пост}}$ молекулы как целого меньше нуля, то движение по координате R финитно. Молекула движется в потенциальной яме $V(R)$, которую для определенности выберем в ви-

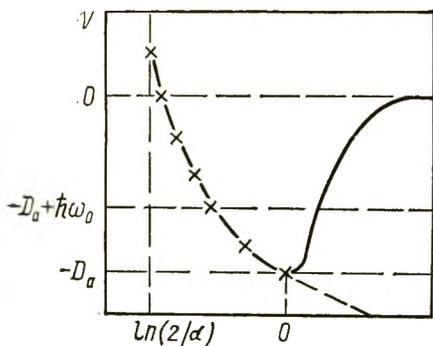


Рис. 5.1. Схема аппроксимации отталкивательной ветви потенциала Морзе экспонентой

де потенциала Морзе:

$$V(R) = D_a [\exp(-2\alpha R) - 2 \exp(-\alpha R)], \quad (5.20)$$

где $R=0$ — положение равновесия молекулы; α — константа для данной молекулы.

Для высоких уровней энергии в этой яме движение молекулы квазиклассично, переходы в основном происходят в области сильного отталкивания. С хорошей точностью можно заменить здесь истинный потенциал (5.20) на чисто экспоненциальный (рис. 5.1). Так как вероятности переходов в таком потенциале хорошо известны [517], можно найти нужное нам отношение $\omega_e(E)/\omega_R(E)$.

Итак, запишем

$$V_1(R) = U_1 \exp(-\beta R) - U_2, \quad (5.21)$$

причем потребуем, чтобы выполнялись следующие условия:

$$V_1(R) = V(R), \quad dV_1/dR = dV/dR, \quad V_1 R' = V(R'), \quad R = -\ln(2/\alpha),$$

где R' — классическая точка поворота при $E_{\text{пост}} = -D_a + \hbar\omega_0$.

Можно видеть, что при достаточно широком интервале изменения $\hbar\omega_0/D_a$ (от 0,2 до 0,7) хорошее приближение $V_1(R)$ получается при $\beta \approx 3,5\alpha$, $U_2 \approx D_a$, $U_1 \approx 2^{-3,5} D_a$. Потенциал возмущения (5.19), определяющий вероятность энергетических переходов, при замене $V(R)$ на $V_1(R)$ будет выглядеть следующим образом:

$$V_i \approx AV_1(R)\beta r + BV_1(R)\beta x, \quad (5.22)$$

где A, B — коэффициенты порядка единицы, зависящие от угла поворота молекулы по отношению к поверхности и от соотношения масс.

Тогда получаем

$$\omega_R(E) = \frac{2\pi}{h} |\langle \Psi_{\Phi_1(r)} A \beta r | \Psi_{\Phi_0(r)} \rangle|^2 |\langle \varphi_{E-\hbar\omega_0}(R) | \times \\ \times V_1(R) | \varphi_E(R) \rangle|^2 \rho(E), \quad (5.23)$$

где $\Psi_{\Phi_0(r)}$, $\Psi_{\Phi_1(r)}$ — волновые функции колебаний поверхностного атома, соответствующие нулевому и первому возбужденному уровню кристаллического осциллятора; $\varphi_E(R)$ — волновые функции финитного поступательного движения молекулы, отличающиеся от волновых функций инфинитного движения лишь нормировочным множителем, зависящим от ω — частоты колебаний молекулы как целого; $\rho(E)$ — плотность состояний, включающая как фононную плотность состояний, так и плотность состояний по степеням свободы молекулы.

Точно так же может быть записана $\omega_e(E)$, но только вместо $\Psi_0(r)$ следует подставить $\varphi_m(x)$. Вообще говоря, $\rho(E)$ будет

меняться, однако мы в дальнейшем этим пренебрежем. Теперь воспользуемся формулой для вероятности релаксационного перехода:

$$\omega_a \sim \langle r \rangle^2 \left| \frac{1/4\pi^2(q_i^2 - q_f^2)}{\operatorname{ch} \pi q_i - \operatorname{ch} \pi q_f} \right|^2 \operatorname{sh} \pi q_i \operatorname{sh} \pi q_f, \quad (5.24)$$

где $q = \sqrt{8m/(D_a - E)}/\hbar\beta$; m — масса молекулы, индекса i и f относятся к начальной и конечной энергии молекулы; $\langle r \rangle$ — амплитуда нулевых колебаний атома или внутримолекулярного колебания.

Если теперь учесть, что $\hbar\bar{\omega} \ll (D_a - E)$ и $\pi\sqrt{8m(D_a - \hbar\omega_0)}/\hbar\beta \gg 1$, а также, что $\hbar\omega_0/D_a \ll 2$, то для отношения ω_e/ω_R получим

$$\frac{\omega_e}{\omega_R} = \frac{\langle x_0 \rangle^2}{\langle r_0 \rangle^2} x^2 e^{-x}, \quad (5.25)$$

$$x = \frac{\pi\sqrt{2m\hbar\omega_0}}{\hbar\beta} \left(\frac{\hbar\omega_0}{D_a} \right)^{1/2} \quad (5.26)$$

Подставляя (5.25) в (5.13) и учитывая, что $\tilde{\omega} \approx \omega_R$, получаем для вероятности возбуждения молекулы при адсорбции

$$\omega \approx \frac{\langle x_0 \rangle^2}{\langle r_0 \rangle^2} \frac{D_a}{\hbar\bar{\omega}} x^2 e^{-x} \frac{1}{1 + \bar{n}(T)} = \frac{m_A}{\mu} \frac{D_a}{\hbar\omega_0} x^2 e^{-x} \frac{1}{1 + \bar{n}(T)}, \quad (5.27)$$

где m_A — масса атома кристалла; μ — приведенная масса для адсорбированной молекулы.

Обратим внимание на весьма интересный изотопический эффект, который должен наблюдаться, как следует из анализа выражения (5.27). От массы молекулы, согласно (5.26), зависит главным образом x . Но величина $m\hbar\omega_0$, входящая в (5.26), инвариантна по отношению к изотопической замене обоих атомов в молекуле: $x(\text{H}_2) = x(\text{D}_2)$. Однако $x(\text{HD}) = 1,06 x(\text{H}_2)$. Поэтому $\omega(\text{HD}) < \omega(\text{H}_2) = \omega(\text{D}_2)$. Для вращательного возбуждения наблюдается обратное соотношение.

Оценка вероятности образования колебательно-возбужденной молекулы СО на поверхности платины, рассчитанная по нашим данным [223], имеет минимальное значение 10^{-5} . Время жизни такой молекулы, оцененное из тех же параметров адсорбции, составляет не менее 10^{-5} с. Следует отметить, что эти минимальные оценки ω и τ в очень сильной степени зависят от параметра α . Для более строгих расчетов необходимо использовать результаты экспериментов по рассеянию молекулярных пучков на поверхностях, что позволит восстановить реальный потенциал взаимодействия газов с поверхностями.

Вопросу о времени жизни колебательно-возбужденных состояний молекул примесей в твердых телах в последнее время посвящено немало работ. В работах Джортнера с сотр. [459—461] модель потенциальной ямы для молекулы выбрана в виде потенциала Морзе. Если опустить формальные усложнения, то фактически в этих работах рассматривается вероятность релак-

сационного перехода в первом порядке теории возмущений по n -му ангармоническому члену (если $\omega_0 = n\bar{\omega}$, где $\bar{\omega}$ — характерная фононная частота).

Однако такой многофононный переход может осуществляться за счет ангармонизма низшего порядка (кубического или четвертой степени), но в более высоком порядке теории возмущений. Вопрос о том, что вносит главный вклад в n -фононный переход — n -ый ангармонический член в первом порядке теории возмущений или низшие ангармонические члены в более высоком порядке, довольно сложен и определяется в существенной степени характером связи примесной молекулы с кристаллом. Чем сильнее связь, тем более вероятен второй случай. Однако только в случае сильной связи многофононные переходы из-за ангармонизма могут вносить основной вклад в колебательную дезактивацию примесной молекулы. Поэтому применимость формул, полученных в [459—461], представляется нам весьма спорной.

Для адсорбированной молекулы такой механизм будет существен только в случае хемосорбции с большой энергией связи, сравнимой с энергией связи атомов в твердом теле. Но даже и в этом случае, если молекула заметно легче атомов кристалла, внутримолекулярное колебание будет связано главным образом с локальным колебанием молекулы как целого. Внутримолекулярный колебательный квант будет переходить в колебание всей молекулы как целого, причем, как мы уже показали раньше, основной областью перехода является область, в которой преобладают силы отталкивания [462].

Вероятность дезактивации в единицу времени ω'_R может быть представлена как вероятность перехода, рассчитанная на одно столкновение, $\omega_{1 \rightarrow 0}$, умноженная на число столкновений в секунду, т. е. на частоту колебания молекулы в адсорбированной потенциальной яме ν_0 . При этом мы считаем, что энергетическая плотность состояний поступательного движения молекулы на высоких уровнях такая же, как и в квазисплошном спектре:

$$\omega'_R = \nu_0 \omega_{1 \rightarrow 0}, \quad (5.28)$$

$$\omega_{1 \rightarrow 0} \approx \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{m^2}{\mu(\alpha')^2} \hbar \omega_0 \exp\left(-\pi \frac{2\sqrt{2m\hbar\omega_0}}{\alpha'\hbar}\right), \quad (5.29)$$

где m — масса молекулы; α' — коэффициент в экспоненциальном потенциале $U' \approx U_1 \exp(-\alpha'r)$.

Когда мы обсуждали вероятность образования молекулы в колебательно-возбужденном состоянии, речь шла о переходах с энергиями, близкими к энергии диссоциации молекулы, здесь же рассматриваются переходы, происходящие вблизи дна адсорбционной ямы и поэтому $\alpha' \approx 2\alpha$. При записи (5.29) мы также считали, что масса молекулы заметно меньше массы атомов кристалла и что $\hbar\omega_0 \gg 2\pi\hbar\nu_0$. В связи с этим в (5.29) не вошла начальная энергия молекулы на одном из нижних адсорбцион-

ных уровней. Если выразить ν_0 через характеристики адсорбционного потенциала, имеем

$$\omega'_R = \pi \sqrt{D_a} \frac{1}{\alpha} \frac{m^{3/2} \omega_0}{\mu \hbar} \exp\left(\frac{-\pi \sqrt{2m\hbar\omega_0}}{\alpha \hbar}\right). \quad (5.30)$$

Видно, что показатель экспоненты обнаруживает слабую изотопическую зависимость:

$$\sqrt{\omega_0 m} = \left[\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} (m_1 + m_2) \right]^{1/2} = \frac{(m_1 + m_2)^{3/4}}{(m_1 m_2)^{1/4}}. \quad (5.31)$$

Подчеркнем, что большие вероятности образования и времени жизни молекул в колебательно-возбужденном состоянии, полученные нами по оценкам, связаны в основном с учетом других нефононных механизмов дезактивации. Например, показано [120], что дезактивация на металлах осуществляется по электронному механизму и, следовательно, там вероятность образования молекул в колебательно-возбужденном состоянии должна быть существенно ниже.

В работе [236] критикуется наш подход за неучет в расчете вероятности притягательной части потенциала. Следует сказать, что как наше, так и рассмотрение, проведенное в [236], основано на использовании модельного потенциала Морзе, что уже является приближением. Неучет же притяжения, как хорошо известно [463], не может привести к существенному изменению результата, поэтому критика в [236] несостоятельна.

5.2. Экспериментальные времена жизни колебательно-возбужденных молекул на поверхности

Мы уже упоминали в разд. 2.2.2 о трудностях определения времен жизни колебательно-возбужденных молекул и колебательных возбуждений поверхности по ширине линии в спектрах ИК или РЭНЭ (рассеяние электронов низкой энергии). Тем не менее в работах по колебательной спектроскопии поверхностей вместе с экспериментальными работами проводили попытки теоретически учесть все возможные влияния на ширину спектральной линии.

Подробный анализ ширины колебательных линий адсорбированных молекул $\Delta\nu$ провел Тобин [464]. Как уже указывалось, радиационный распад колебательного возбуждения имеет очень малую вероятность: $\Delta\nu_{\text{рад}} \ll \Delta\nu_{\text{набл}}$. Фононная релаксация обычно также вносит незначительный вклад в наблюдаемую ширину линий. Персон [465] показал, что фононная релаксация и дефазировка колебаний* могут дать ширину ИК-линии $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$, довольно близкую к эксперименту. Например для СО на Ni(100) и Ni(111) экспериментально найдено $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$,

* Дефазировка колебаний — упругое рассеяние колебательного кванта колеблющейся молекулы при взаимодействии с фононом, который прерывает фазу колебаний без изменения энергии.

что совпадает с теорией двухфононного распада. Для больших частот колебаний ν время жизни $\Delta\tau$ экспоненциально растет с ростом числа фононов. На металлах и полупроводниках значительный вклад в $\Delta\nu$ и τ вносит передача энергии на возбуждение электронно-дырочной пары. На металлах большое значение имеет диполь-дипольный механизм уширения, возникающий за счет изменения положений атомов при колебательном возбуждении. В некоторых работах оценивалась «теоретическая» ширина линии и время жизни колебательного возбуждения.

Новые возможности для определения времени жизни колебательного возбуждения на поверхности по ширине линии поглощения колебательных спектров адсорбированных частиц появились в связи с развитием работ по спектроскопии ПЭВ (см. разд. 2.2.2.). В нашей работе [466] было обращено внимание на тот факт, что при исследовании поглощения ПЭВ с применением разных источников излучения получают различные результаты. Так, при использовании глобара в качестве источника излучения для полосы 944 см^{-1} , соответствующей колебанию Al—OH в пленке Al_2O_3 , получили $\Delta\nu=100\text{ см}^{-1}$, для лазера мощностью $0,1\text{ Вт}$ $\Delta\nu=50\text{ см}^{-1}$, а для источника мощностью 3 Вт $\Delta\nu=20\text{ см}^{-1}$. Специально проведенное исследование [466] показало, что в центре полосы (944 см^{-1}) зависимость от интенсивности линейна, а по краям полосы при 948 и 960 см^{-1} существенно нелинейна, причем отклонение от линейности исчезает при меньшей мощности источника излучения. Аналогичные результаты получены и в экспериментах по лазерной отражательно-абсорбционной спектроскопии. Как показали измерения, при больших мощностях ширина полосы обратно пропорциональна мощности источника. Поскольку обнаруженная нелинейность не укладывается в рамки представления о насыщении переходов, имели смысл опыты по «выжиганию провалов» в исследованной полосе. Было показано, что в центре полосы провал не выжигается, а на частотах 948 см^{-1} и 940 см^{-1} зафиксировано нерегулярное изменение пропускания. Вблизи частоты излучения мощного лазера, использованного для выжигания провалов, поглощение излучения слабого лазера уменьшалось, однако при отстройках по направлению к центру полосы обнаружено увеличение поглощения.

Предложена модель, объясняющая все наблюдаемые эффекты. Она основана на нелинейном поглощении света большими коллективами адсорбированных молекул. Полученные уравнения позволяют по ширине и глубине выжигаемых провалов определять T_1 и T_2 , т. е. времена колебательной и фазовой релаксации соответственно.

Сейчас появились первые работы по прямым измерениям времен жизни колебательных возбуждений на поверхности с помощью пикосекундной релаксационной техники. Пока эксперименты ограничены высокими колебательными частотами, большими поверхностями и прозрачными адсорбатами.

В работах Хейлвейла и др. были изучены времена жизни колебательных возбуждений ОН-группы на SiO_2 [468, 469], на слюде [470] и на цеолите [471]. Колебательный переход в ОН-группе возбуждался ИК-импульсом неодимового лазера. Детектирование осуществляли методом ЛИФ (см. разд. 2.2.1). При этом около 10% гидроксидов переводится в возбужденное состояние $\nu=1$. Время жизни возбужденной изолированной ОН-группы ($\nu \sim 3660 \text{ см}^{-1}$) на SiO_2 $\tau=204$ пс при 293 К. В растворе CCl_4 это значение составило 159 пс, в растворе бензола 87 пс. В объеме плавленного кварца значение τ для ОН-группы равно 109 пс, а на цеолите ZSM-5 — 140 пс. Для физически адсорбированной воды ($\nu=3400 \text{ см}^{-1}$) (5 молекул H_2O на 1 нм^2) значение τ равнялось 56 пс. Если из времени τ рассчитать ширину ОН-полосы в ИК-спектре, получится значение $0,03 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая ширина линии ОН-группы около 60 см^{-1} , т. е. в 2000 раз больше, что объясняется неоднородностью поверхности и явлениями дефазировки.

Для возбужденных состояний ОН-групп на слюде были получены близкие значения: 80—250 пс. Группы ОН с большей частотой колебания имеют большие времена жизни. Наиболее правдоподобным механизмом релаксации является размен кванта $\nu=1$ валентного О—Н-колебания ($\sim 3600 \text{ см}^{-1}$) на колебания соседних тетраэдров SiO_4 и создание нескольких (3—5) квантов валентных колебаний Si—ОН ($800\text{—}1060 \text{ см}^{-1}$) или деформационных колебаний Si—О—Si-связи (400 см^{-1}) [470].

Аналогичные результаты были получены для колебаний С—О-группы на поверхности [472]. Переход в полосе валентного колебания (2096 см^{-1}) возбуждался пикосекундным лазером. Найденное время жизни возбужденного состояния С—О-группы в комплексе $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, нанесенном на SiO_2 , составило 180 пс, что соответствует размену энергии на 4—5 колебательных кванта внутри самого комплекса или уходу энергии в носитель, например, на Si—О-колебания. На металлических частицах Rh, Pt или Pd, нанесенных на SiO_2 , время жизни колебания возбужденной С—О-группы при адсорбции СО было в 6—8 раз меньше. По-видимому, там наблюдается другой механизм дезактивации — переход энергии в электронное возбуждение металла.

Авторы [469] отмечают, что на основании измеренных времен жизни колебательного возбуждения на поверхности ($>10^{-10} \text{ с}$) можно предположить участие возбужденных частиц в каталитических процессах.

5.3. Экспериментальные времена жизни электронно-возбужденных молекул на поверхности

Как и для колебательно-возбужденных молекул, экспериментальных данных о временах жизни электронно-возбужденных молекул на поверхности еще очень мало. Исследования такого рода только начинаются.

Определению времен жизни электронного возбуждения на поверхности посвящены работы Авуриса и Персона (обзор см. в [467]). Изучали в основном физически адсорбированные молекулы. Например, в [473] молекула азота, физически адсорбированная на Al(111), возбуждалась энергией 15 эВ. При этом образуется электронно-возбужденный азот $N_2(C^3P_g)$ с временем жизни, определенным по ширине линии спектров РЭНЭ $5 \cdot 10^{-15}$ с. Происходит быстрый обмен с образованием электрон-дырочной пары в металле. Измеренное время жизни τ примерно в 10^6 раз меньше соответствующего значения в газобразном $N_2(C^3P_g)$.

Такое же короткое время жизни было зарегистрировано для электронно-возбужденного состояния красителя пиразина на Ag(111). В первом адсорбированном слое значение τ равно $5 \cdot 10^{-15}$ с, во втором слое $3 \cdot 10^{-4}$ с. Возбуждение пиразина обусловлено межзонным переходом e^- при 4 эВ из $5p$ -зоны Ag на нижнюю вакантную π^* -орбиталь пиразина.

В работе [474] был применен изящный экспериментальный метод определения зависимости выхода электронно-возбужденных молекул от расстояния d до металла. На Ni адсорбировались жирные кислоты, а поверх них в третий слой адсорбировался пиразин. При $d \rightarrow \infty$ время жизни $\tau(d)$ стремилось к τ_0 — времени жизни свободной возбужденной молекулы пиразина. При средних d наблюдались осцилляции в τ , обусловленные взаимодействием между молекулами и радиацией, отраженной от поверхности металла. При малых d происходит прямой обмен энергией с электронным газом металла, что приводит к очень малым значениям τ .

Кампион и др. [475] усовершенствовали метод, предложенный в [474] и применили трехслойную композицию: Ni — физически адсорбированный слой Ag разной толщины — флуоресцирующий краситель (пиразин). В интервале расстояний d от поверхности от 0,8 до 10 нм интенсивность излучения (время жизни электронно-возбужденного состояния) возрастала пропорционально d^3 . В работе [476] молекулы красителя были отделены от серебра слоем SiO_2 .

Времена жизни различных электронно-возбужденных ароматических молекул, физически адсорбированных на металлах, составляют $\sim 10^{-15}$ с [477]. Основным определяющим фактором в их дезактивации является переход электрона из возбужденного адсорбата в вакантную часть зоны проводимости [473—476, 478]. Перенос электрона между адсорбированными ароматическими молекулами на расстоянии до 50 нм рассмотрен в [479, 480].

В приведенных примерах времена жизни электронно-возбужденных молекул на поверхности очень малы, что исключает их участие в катализе. На поверхности диэлектриков, например, на стекле, времена жизни больше, как показано экспериментами по пикосекундной флуоресценции. В дисперсных CdS, TiO_2 ,

Cd_3P_2 , ZnS и Fe_2O_3 возбуждение в запрещенной зоне образует электронно-дырочную пару, которая быстро мигрирует к поверхности ($\tau \ll 10^{-9}$ с). Рекомбинация этой пары на поверхности приводит к люминесценции. Электронно-возбужденный пирен, адсорбированный на Al_2O_3 , теряет возбуждение через два характерных времени: 100 нс и значительно меньшее. Возбужденный аминопирен, адсорбированный на изолированных ОН-группах SiO_2 , имеет время жизни ~ 100 нс при $\lambda \approx 420$ нм, а адсорбированный на геминальных (парных) ОН-группах — 100 нс при $\lambda = 370 \div 400$ нм [481].

Дальнейший прогресс в измерении времен жизни электронно-возбужденных молекул связан с разработкой новых методов исследования. Недавно появился новый замечательный метод изучения поверхности — спектроскопия генерации второй гармоники лазерного излучения [306, с. 54; 482]. Метод имеет уникальное временное разрешение — 100 фемтосекунд (10^{-13} с), т. е. время порядка времени жизни одного колебания. Оказалось, например, что при действии лазера на поверхность $\text{Si}(111)$ структура (7×7) исчезает за времена меньше 150 фемтосекунд. За такие времена не может произойти испарения атомов: легко подсчитать, что атом Si , вылетающий с тепловой скоростью, пролетит за это время всего 0,1 нм. Автор [306, с. 54] правдоподобно считает, что за такие короткие времена происходит электронное возбуждение в запрещенной зоне Si и атомы Si несколько отходят от упорядоченных позиций.

Известны, однако, и значительно более долгоживущие электронно-возбужденные молекулы. Например, в реакции $\text{NO} + \text{O}$ на Ni время жизни возбужденной молекулы NO_2^* было 79 мкс, что близко к излучательному времени жизни. Еще большим временем жизни, по-видимому, обладает адсорбированный синглетный кислород. На поверхности $\text{Pt}(321)$ в O_2 с помощью ионного источника масс-спектрометра наблюдали [483, 484] спектр рассеяния медленных электронов, приписанный образованию O_2 ($^1\Delta_g$) или ($^1\Sigma_g^+$) за счет возбуждения O_2 электронной бомбардировкой. Долгоживущие комплексы синглетного кислорода в комплексах Cr^{5+} на поверхности были предположены при исследовании методом ЭПР в работе Казанского с сотр. [485].

6. Прекурсор и неравновесная диффузия

В предыдущих разделах книги мы показали, что существует два основных механизма дезактивации возбужденных частиц при адсорбции и катализе: 1) неупругое рассеяние, прямая адсорбция; им соответствует ударный механизм, или механизм Ридила — Или в катализе и 2) взаимодействие типа захват —

десорбция, непрямая адсорбция, которым соответствует поверхностное взаимодействие, или механизм Ленгмюра — Хиншельвуда. В процессах второго рода большинство исследователей постулирует существование на поверхности некоего промежуточного предсорбционного состояния, или прекурсора. Это состояние может мигрировать по поверхности. Отсюда возникают вопросы о роли поверхностной диффузии в адсорбции и катализе.

6.1. Понятие прекурсора в адсорбции и катализе

Представление о прекуроре и его роли в хемосорбции восходит к пионерским работам Ленгмюра, а о его роли в катализе — к работам Рогинского и Зельдовича (см. разд. 1). Однако до последнего времени есть лишь несколько работ, в которых существование прекурсора доказывается прямыми методами. Последняя конференция на эту тему имела подзаголовок: «Прекурсор — миф или реальность?» [306, с. 94—124].

Рассмотрим более детально вопрос о предсорбционном состоянии. Основными экспериментальными данными, доказывающими существование прекурсора, длительное время были данные о зависимости коэффициента прилипания s при адсорбции от степени заполнения θ . Если бы адсорбция протекала по закону Ленгмюра с последовательным статистическим заполнением адсорбционных центров, наблюдалась бы линейная зависимость s от $(1-\theta)$. В действительности, как это видно из рис. 6.1 и табл. 6.1, на значительном участке многих кривых наблюдается практически независимость s от θ [486]. Очевидно, образуется прекурсор — предсорбционное состояние адсорбируемой молекулы, когда она может свободно двигаться по всей поверхности, в том числе над хемосорбированными моле-

ТАБЛИЦА 6.1. Начальные коэффициенты прилипания газов на поверхности металлов [486]

Адсорбат	Адсорбент	s_0	Зависимость от заполнения	Адсорбат	Адсорбент	s_0	Зависимость от заполнения
H ₂	W(100)	0,18	ПС*	CO	W(100)	0,49	ПС
	W(110)	0,07	1- θ		W(110)	0,55	ПС
	W(110)	0,24	ПС	O ₂	W(100)	1,0	~1- θ
	Mo(110)	0,10	1- θ		W(110)	0,34	ПС
N ₂	W(100)	0,25	ПС	W(211)	0,8	ПС	
	W(110)	0,7	1- θ	Pt(111)	0,1	exp(- $m\theta$)	
	W(100)	0,41	ПС	CO ₂	W(100)	0,05	ПС
	W(110)	0,04	1- θ				
	Mo(110)	0,09	1- θ				

* Предсорбционное состояние.

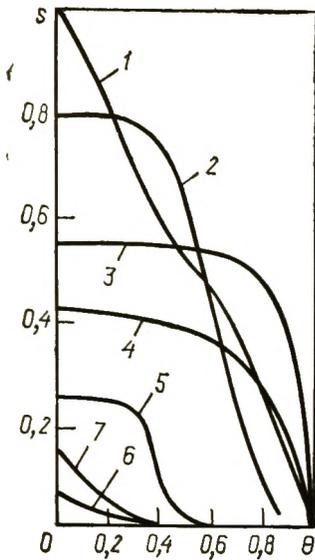


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента прилипания s от степени заполнения поверхности θ для разных газов на металлах [486]:

1 — O_2 на $W(100)$; 2 — O_2 на $W(211)$; 3 — CO на $W(110)$; 4 — N_2 на $W(100)$; 5 — O_2 на $W(110)$; 6 — N_2 на $W(110)$; 7 — O_2 на $Pt(111)$

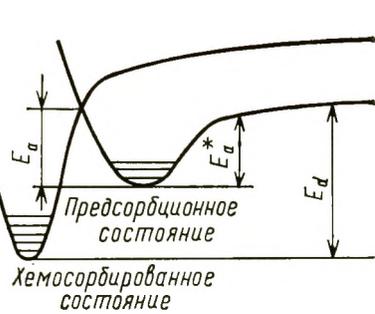


Рис. 6.2. Потенциальные кривые образования предсорбционного состояния при хемосорбции

кулами, вплоть до прочной хемосорбции или каталитической реакции. В дальнейшем такой прекурсор, который может существовать над хемосорбированными молекулами назвали внешним (extrinsic) прекурсором. Если же прекурсор — предшественник хемосорбции, существует лишь на свободных центрах адсорбента, он называется внутренним (intrinsic) прекурсором.

Заметим, что независимость s от θ характерна для прекурсора лишь в случае быстрой хемосорбции. При медленной активированной адсорбции, как отмечают Чамберс и Эрлих [487], наблюдается независимость s от θ и для хемосорбции с прекурсором и без него.

На рис. 6.2 приведена энергетическая схема адсорбции с прекурсором. Из состояния с прекурсором молекула может перейти в прочно хемосорбированное состояние с энергией активации E_a . Существует два основных объяснения природы прекурсора: а) прекурсор есть физически адсорбированная молекула и б) прекурсор есть неравновесное, вероятно, колебательно-возбужденное состояние.

Многие авторы объясняют образование предсорбционного состояния физической адсорбцией. Появились и прямые экспериментальные доказательства прекурсора как физически адсорбированной молекулы. При низких температурах его можно измерить с помощью контактной разности потенциалов или по РФЭС. Так, например, Нортон и др. [488] реально наблюдали по РФЭС физически адсорбированный CO на Cu при 20К. При 30К до 40% CO десорбировалось, а 60% превращалось в моле-

кулярно-хемосорбированное состояние, которое было стабильно выше 100 К.

В работе [489] наблюдали аналогичное превращение физически адсорбированного O_2 на $Al(111)$ в оксидный слой по фотоэлектронным спектрам, а в [490] — существование физически адсорбированного прекурсора для хемосорбции N_2 на $Ni(100)$, $Ru(001)$, $W(100)$. В этих случаях физическая адсорбция есть прекурсор, энергия активации хемосорбции из которого ниже, чем E_a хемосорбции из газовой фазы.

Однако есть и работы, указывающие на неравновесную природу прекурсора. Например, если рассчитать времена жизни физически адсорбированных молекул H_2 , N_2 и т. д. по формуле Френкеля $\tau = \tau_0 \exp(Q/RT)$, окажется, что при температурах измерения (300—500К) значение τ приближается к τ_0 . Между тем время жизни предсорбционного состояния больше: эксперимент показывает, что захваченная поверхностью молекула может совершить десятки и сотни элементарных скачков до прочной хемосорбции. Кроме того, как видно из табл. 6.1, на различных гранях одного и того же монокристалла наблюдаются разные зависимости $s(\theta)$, что маловероятно при физической адсорбции.

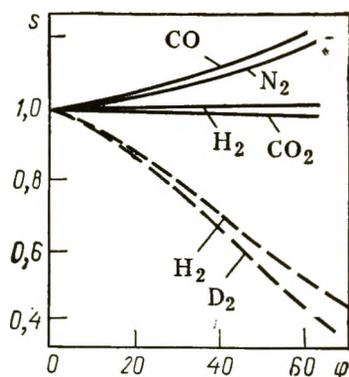
Некоторые эксперименты заставляют предположить, что молекулы в предсорбционном состоянии могут быть колебательно или электронно-возбужденными. Согласно Гомеру [491], N_2 при адсорбции на W находится в возбужденном состоянии, которое затем последовательно теряет свою энергию при скачках по поверхности с последующей хемосорбцией. По принципу микроскопической обратимости следует ожидать образование прекурсора и при десорбции. Как показывают эксперименты по адсорбции на металлах [486], отношение констант скоростей прочной хемосорбции k_a и десорбции из предсорбционного состояния k_d^* может быть охарактеризовано выражением

$$K = \frac{k_a}{k_d^*} = \frac{k_a^{(0)}}{k_d^{*(0)}} \exp(E_d^* - E_a)/RT, \quad (6.1)$$

где K растет с температурой, т. е. $E_d^* > E_a$. Иначе говоря, энергетический барьер между предсорбционным и хемосорбированным состояниями меньше, чем теплота адсорбции в предсорбционном состоянии (см. рис. 6.2). Это приводит к отсутствию активированной адсорбции простых газов на металлах. По-видимому, теплоты адсорбции в предсорбционном состоянии в ряде случаев выше теплот физической адсорбции.

Согласно Тулли [492], при адсорбции ксенона на $Pt(111)$ при 779 К образуется не физически адсорбированный, а молекулярно-хемосорбированный прекурсор с коротким временем жизни. Все атомы Xe с начальной температурой $T_i = 1960$ К аккомодируют к температуре поверхности T_s (для движения, перпендикулярного поверхности) за 20 пс (приблизительно 10 прыжков на поверхности). Для движения, параллельного

Рис. 6.3. Зависимость коэффициента прилипания s (нормированные значения) от угла падения φ_i , молекулярных пучков различных газов на $W(110)$ (сплошная линия) и $W(100)$ (пунктир) [486]

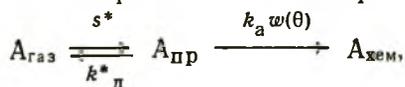


поверхности, это происходит примерно за 100 пс.

На роль прекурсора в адсорбции указывают эксперименты с молекулярными пучками (рис. 6.3). Во всех случаях s слабо зависит от угла падения φ и слегка возрастает. Молекула адсорбируется, если после столкновения нормальная компонента скорости молекулы v_n будет меньше, чем скорость, необходимая для преодоления потенциального барьера $v_n < (2E_d^*/m)^{1/2}$, где m — масса молекулы, E_d^* — энергия активации десорбции из состояния прекурсора (см. рис. 6.2). Теория, развитая в [493] и учитывающая необходимость колебательного возбуждения твердого тела, предсказала зависимость s от угла падения молекулярного пучка φ , совпадающую с экспериментом [486]; наблюдается увеличение s с ростом φ в соответствии с уменьшением нормальной компоненты скорости. Уменьшение s с ростом φ для H_2 и D_2 на $W(110)$ на рис. 6.3 было объяснено необходимостью активационного барьера для хемосорбции $E_a > E_d^*$ (см. рис. 6.2).

Другое доказательство существования прекурсора, вытекающее из экспериментов с молекулярными пучками, — уменьшение s с ростом E_i — поступательной энергии молекул в пучке. Мы упоминали об этом в гл. 4 (см. например, рис. 4.4 — данные для адсорбции O_2). Для прямой адсорбции характерна сильная зависимость s от T_i , для адсорбции с прекурсором — зависимость s от T_s . Отмечается также, что для кинетики адсорбции с прекурсором характерны низкие начальные коэффициенты прилипания $s_0 < 1$.

Теории прекурсора и его роли в адсорбции и катализе в последнее время посвящено большое число работ [494—502]. В работах Эрлиха [494] предложена формальная модель для адсорбции молекулы A через состояние прекурсора $A_{пр}$



где $A_{хем.}$ — хемосорбированное состояние; $k_a \omega(\theta)$ — константа скорости перехода из прекурсора в хемосорбированное состояние, пропорциональная вероятности $\omega(\theta)$ найти вакантное место в хемосорбционном слое.

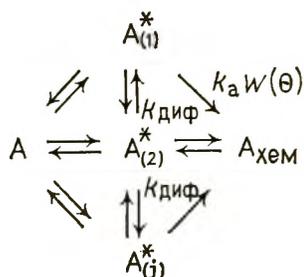
В квазистационарном приближении

$$s = k_a \omega(\theta) n^* = s_0 (1 + K) / [1 + K/\omega(\theta)], \quad (6.2)$$

где

$$K = k_d^*/k_a \quad \text{и} \quad s_0 = s^*/(1 + K).$$

П. Кислюк [495] предложил похожую модель, но ввел диффузию молекул над поверхностью с константой скорости $k_{\text{диф}}$ перехода от одного центра к другому. Зависимость s от θ по его схеме



(где $A_{(1)}^*$, $A_{(2)}^*$, ..., $A_{(j)}^*$ — прекурсоры, адсорбированные на разных центрах; $k_{\text{диф}}$ — константы скорости диффузии) в предположении, что концентрация прекурсора пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией хемосорбированных и незанятых центров, дается выражением

$$s = \sum_{i=1}^{\infty} \omega_{a_i} = s_0 / [1 + k'(\theta) / w(\theta)], \quad (6.3)$$

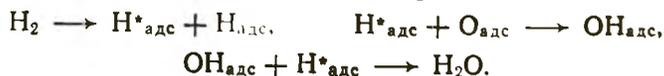
где k' — отношение вероятностей превращения прекурсора и десорбции.

Уравнения (6.2) и (6.3) приводят к идентичным выражениям, если $w(\theta) = 1 - \theta$. В ряде работ о кинетике адсорбции и десорбции с прекурсором показано, что учет существования прекурсора ведет к заниженным значениям k_0 при десорбции и так называемому компенсационному эффекту [496, 502].

В некоторых работах по катализу на чистых металлах обнаружены аномально высокие скорости реакции, превышающие число ударов молекул одного вида с хемосорбированными частицами другого вида. Например, в работе Монро и Меррилла [503] показано, что сечение взаимодействия водорода с адсорбированным кислородом на Pt(111) имеет значение ~ 4 нм², т. е. каждая молекула H₂, попавшая на этот участок, реагирует с адсорбированным атомом кислорода. Для CO соответствующее значение составляет 0,8 нм². Эти явления были объяснены диффузией подвижного прекурсора H₂ или CO.

В работе Глэнда и Корчака [504] показано, что окисление NH₃ протекает на реберных атомах ступенчатой поверхности Pt. Однако скорость окисления NH₃ на этих атомах примерно на порядок больше числа ударов молекул об эти реберные атомы. Был сделан вывод, что кислород находится в виде подвижного прекурсора на плоскости Pt и затем диффундирует к реберным атомам.

По схеме Харриса и др. [497] окисление водорода на Pt протекает через возбужденный прекурсор H*:



Этот вывод вытекает из анализа кинетических данных. Экспериментально доказать существование прекурсора в этой реакции могли бы следующие эксперименты: 1) по обнаружению горячих продуктов реакции (с энергией до 1 эВ для H_2O по расчету); 2) по отсутствию периода задержки между ударом молекулы H_2 и десорбцией H_2O ($\tau \leq 10^{-9}$ с); 3) по наличию изотопного эффекта H_2/D_2 ; 4) по обнаружению частиц OH на поверхности; 5) по отсутствию (особенно при низкой температуре) температурной зависимости реакции.

Заканчивая рассмотрение вопроса о прекурсоре, ответим на вопрос «Прекурсор — миф или реальность?». Однозначно: прекурсор — это реальность. Относительно природы прекурсора, очевидно, могут быть два мнения: в некоторых случаях он может быть физически адсорбированной молекулой, в других — короткоживущим возбужденным состоянием.

6.2. Миграция адсорбированных частиц

Роль энергетической активации и релаксации адсорбированных атомов наиболее ярко проявляется при рассмотрении механизма поверхностной миграции и ее учета в кинетике поверхностных процессов. Действительно, адсорбированный атом находится в потенциальной яме и для перемещения по поверхности ему необходимо сообщить энергию активации. Получив достаточную для миграции энергию за счет фононов решетки твердого тела, адсорбированный атом может переместиться в зависимости от времени релаксации на различное расстояние вдоль поверхности, а от этого, как будет показано ниже, существенно зависит кинетика, например, процесса их рекомбинации. Прежде всего остановимся на вопросе о том, чем вызвана постановка этой проблемы.

В 20-е годы, в основном благодаря трудам Ленгмюра, кинетика гетерогенных процессов начала очень быстро развиваться. Была сформулирована и обоснована модель адсорбции Ленгмюра, приводящая к изотерме, носящей его имя. Появился и стал активно применяться в кинетике гетерогенных каталитических реакций двумерный аналог закона действующих масс — закон действующих поверхностей.

Развитие формальной кинетики каталитических процессов шло в общем параллельно развитию аналогичного подхода в газовой и жидкой фазах. Однако если в последних случаях все шло нормально, а именно, наблюдались реакции первого, второго, третьего порядков, то уже в работах Ленгмюра отмечалось, что, во-первых, его изотерма если и работала, то в исключительных случаях, а обычно наблюдались сложные дробные порядки реакции по компонентам. Эти факты привели к развитию, в основном в трудах отечественных ученых Рогинского, Темкина, Зельдовича и др. [505], кинетики каталитических процессов в так называемых неидеальных адсорбиро-

ванных слоях. Другими словами, предполагалось существование биографической или индуцированной неоднородности и вводилась либо функция распределения центров по теплотам адсорбции, либо закон взаимодействия адсорбированных частиц. Эти представления, безусловно справедливые для поликристаллических реальных катализаторов, привели к большим успехам в объяснении кинетики каталитических реакций, позволили теоретически обосновать изотерму Фрейндлиха, вывести изотерму Темкина, обосновать уравнение Рогинского — Зельдовича и, в частности, дробные порядки реакций. Но эти несомненные успехи таили определенные опасности, связанные с неоднозначностью полученных результатов, поскольку выбирая определенную функцию распределения центров по теплотам адсорбции или задаваясь определенным типом взаимодействия адсорбированных частиц, можно объяснить все что угодно. Ситуация еще больше осложнилась после того, когда благодаря существенному развитию физических методов исследования поверхности удалось установить дискретную неоднородность поверхности и неподчинение кинетики адсорбции и реакции даже на идеальных атомно-чистых монокристаллических поверхностях [506] простым ленгмюровским представлениям.

Проведен анализ на микроскопическом уровне кинетики простейшей каталитической реакции на идеальной монокристаллической поверхности при малых степенях покрытия. Такое рассмотрение резко упрощает все расчеты, поскольку в этом случае можно считать поверхность однородной, а адсорбированные частицы невзаимодействующими [507—509].

Любая простейшая поверхностная реакция состоит по крайней мере из двух стадий. Стадии доставки реагентов друг к другу и стадии их взаимодействия. Под доставкой мы здесь понимаем не доставку одного реагента к поверхности, а его перемещение по поверхности, либо ко второму реагенту, либо к центру, на котором происходит его превращение, т. е. стадию поверхностной миграции.

Остановимся еще на одном вопросе, важном для кинетики реакций на поверхности, а именно, на применимости закона действующих поверхностей. Хорошо известно, что в него входят локальные концентрации, которые обычно заменяют на средние, т. е. общее количество адсорбированного газа относится к общему числу центров и таким образом рассчитывают среднюю концентрацию адсорбированных частиц. В газовой и жидкой фазах вследствие хаотического движения молекул любые кинетические характеристики являются усредненными, если рассматривать ситуацию, когда роль флуктуаций мала, т. е. когда характерные размеры, на которых меняются макроскопические параметры, приводящие к отклонению от статистического равновесия, велики, во всяком случае, по сравнению со средним расстоянием между молекулами. В этом случае

локальные концентрации могут быть заменены на средние. Справедливость такого предположения для поверхностных процессов должна быть доказана, поскольку хорошо известно, что процесс поверхностной миграции, как правило, существенно активирован и частицы на поверхности далеко не свободны в своих перемещениях [507—509].

Следует отметить, что большинство изотерм адсорбции не учитывает поверхностную миграцию. Даже изотерма Ленгмюра «позволяет» частицам перемещаться по поверхности, но через газовую фазу, т. е. вследствие адсорбционного равновесия [112]. Однако, опыт показывает, что энергия активации процесса поверхностной миграции существенно меньше энергии активации десорбции, поэтому рассмотрим диффузию по поверхности не через стадии адсорбции — десорбции, а непосредственно.

6.2.1. Экспериментальные коэффициенты поверхностной диффузии

Важность процесса поверхностной диффузии была понята давно, и в настоящее время имеется обширный экспериментальный материал по исследованию данного явления [510]. Систематическое изучение диффузии хемосорбированных атомов начато исследованиями поверхностной диффузии атомов цезия на вольфраме в работах Ленгмюра и Тейлора еще в 1932 г. [511]. Авторы обнаружили, что при степени покрытия $\theta=0,03$ предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии равен $0,2 \text{ см}^2/\text{с}$, а энергия активации миграции $E_m=60 \text{ кДж/моль}$, что составляет примерно $1/5$ от энергии активации десорбции. Именно после этой работы на основании существенной разницы энергий активации диффузии и десорбции был сделан вывод о том, что адатомы могут блуждать по поверхности, оставаясь при этом адсорбированными.

Существенный экспериментальный прогресс в этой области был достигнут при использовании электронного проектора для исследований процесса поверхностной диффузии [512]. С помощью этого метода Гомер с сотр. [513—516] исследовали множество систем адсорбент — адсорбат, в частности, диффузию химически активных атомов H, O, N (табл. 6.2). Значения E_d/E_m близки к обнаруженным Ленгмюром и Тейлором.

ТАБЛИЦА 6.2. Энергии активации диффузии хемосорбированных атомов [517]

Система	E_m , кДж/моль	E_d/E_m	Система	E_m , кДж/моль	E_d/E_m
O/W	126 ± 6	4,3	H/Ni	29 ± 4	9,2
N/W	147	4,4	H/Pt	19	13,4
H/W	67 ± 13	4,3	O/Pt	143	2,5

Недавно Гомер предложил методику измерения коэффициента диффузии с использованием электронного проектора [518]. Она основана на связи флуктуаций электронного тока, т. е. шумов проектора, с флуктуациями плотности адсорбированного на поверхности эмиттера слоя исследуемого вещества. Флуктуации плотности в равновесном слое в свою очередь связываются с коэффициентом диффузии [519, 520]. Этим методом Чен и Гомер определили коэффициенты диффузии атомов кислорода [521] и молекул CO [522] на W (110) в зависимости от степени покрытия. В случае атомов кислорода они обнаружили, что при $\theta \approx 0,25$ происходит резкое изменение энергии активации от 60 до 92 кДж/моль, что связывается с латеральным взаимодействием в слое адсорбата и возможным образованием сверхструктуры P (2×1). Предэкспонент коэффициента диффузии в этой точке также резко падает при уменьшении степени заполнения от 10^{-4} при $\theta = 0,3$ до 10^{-6} см²/с при $\theta = 0,2$. При дальнейшем понижении степени покрытия он, в отличие от энергии активации, продолжает резко падать и в пределе нулевых заполнений имеет чрезвычайно малое значение порядка $10^{-10} \div 10^{-11}$ см²/с. Этот факт до сих пор не нашел объяснения. Для диффузии CO подобных эффектов в поведении коэффициента диффузии с изменением концентрации не наблюдалось.

В работе [523] этим же методом исследована диффузия атомов водорода и дейтерия на грани (110) вольфрама. Авторы обнаружили, что при температурах ниже 150 К коэффициенты диффузии перестают зависеть от температуры. Это объяснили переходом от активированной диффузии к туннелированию. Гончар и др. [524] в тех же условиях такого перехода не наблюдали. Браун и Пашицкий [525] предложили альтернативное объяснение данного эффекта. Они считают, что при низких температурах диффузия также активирована, однако адатом в активированное состояние возбуждается не фононами решетки, а электронами тока проектора, что и приводит к отсутствию температурной зависимости.

Эрлих и Худда [526] в 1966 г. впервые использовали для исследования самодиффузии вольфрама на различных ориентированных плоскостях ионный проектор. К сожалению, выбор подложек и диффундирующих адатомов в этом методе невелик и диктуется возможностью получения изображения в ионном проекторе. Коэффициент диффузии рассчитывали по среднеквадратичному смещению исследуемого атома. В некоторых современных установках предусмотрена возможность идентификации мигрирующей частицы с помощью ее испарения полем и последующей масс-спектрометрической регистрации. В табл. 6.3 приведена сводка экспериментальных результатов исследования диффузии атомов различных металлов на ориентированных плоскостях металлов.

ТАБЛИЦА 6.3. Энергия активации E_m (кДж/моль) и предэкспонентные множители D_0 (см²/с) миграции атомов различных металлов на ориентированных плоскостях вольфрама

Атом/Величина	(110)	(211)	(321)	Атом/Величина	(110)	(211)	(321)
W E_m	87,4±6,7	82±8	79,8	Ir E_m	68	51,2±5	
D_0	6,2× ×10 ^{-3±1,1}	2·10 ⁻²	10 ⁻⁴				
Ta E_m	75,6	46,2	63	Pt E_m	66		
D_0	4·10 ⁻²	0,9·10 ⁻⁷	—				
Mo E_m	—	55,4	52,5	Si E_m	67,6±6,7		
D_0	—	9·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁷				
Re E_m	100,8	84		Pd(Ni) E_m	49		
D_0	1,5·10 ⁻²	2,2× ×10 ^{-3±0,4}					

В Институте химической физики Кислюк, Третьяков и Нартиков [527] разработали макроскопический метод определения коэффициентов диффузии с помощью термодесорбции путем быстрого нагрева участка катализатора. После прекращения нагрева и выравнивания температуры систему выдерживали определенное время в стационарном состоянии, после чего проводили повторную термодесорбцию с того же участка. Таким методом была изучена поверхностная диффузия O₂ на поликристаллической платине.

Основной вывод из приведенных данных заключается в том, что поверхностная диффузия может быть описана коэффициентом диффузии в обычной аррениусовской форме

$$D = D_0 \exp(-E_m/kT). \quad (6.4)$$

Энергия активации поверхностной миграции лежит в пределах от 1/3 до 1/10 от энергии активации десорбции, что составляет обычно от 20 до 60 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель изменяется от 10⁻² до 10⁻⁴ см²/с.

Простейшая размерная оценка предэкспоненциального множителя $D_0 \approx vl$ (где v — характерная скорость движения; l — средняя длина скачка) при $v \approx 10^4 \div 10^5$ см/с, $l = 10^{-8} \div \approx 10^{-7}$ см составляет $D_0 \approx 10^{-4} \div 10^{-2}$ см²/с. Как видно из табл. 6.3, опытные данные, как правило, лежат в этом интервале. Иногда наблюдаются значительные отклонения в сторону гораздо меньших D_0 , но проверка результатов, как отмечает в своем обзоре Бассетт [528], обычно приводит к «нормальным» значениям D_0 .

6.2.2. Теория миграции адсорбированных атомов

Как правило, авторы экспериментальных работ не сообщают точность своих опытов, однако согласно Цонгу [528] в современных экспериментальных работах погрешность при определе-

нии энергии активации составляет 10%, что приводит к погрешности в предэкспоненте в 1—2 порядка. Последнее обстоятельство чрезвычайно затрудняет создание адекватной теории: при столь низкой точности определения преэкспоненциального множителя совпадение рассчитанного и измеренного коэффициента диффузии еще не может служить доказательством справедливости принятых теоретических предпосылок.

По этой причине при обработке экспериментальных данных и при различных эмпирических оценках коэффициента диффузии обычно используют интуитивно хорошо понятную для системы хемосорбированный атом — твердое тело модель скачков в ближайший соседний узел [506]. Согласно этой модели миграция происходит путем последовательных перескоков адсорбционной частицы с первоначального узла на один из смежных. Коэффициент диффузии записывается в виде произведения квадрата длины скачка, т. е. периода решетки, на частоту перескоков, которую можно рассчитать, например, по теории переходного состояния. Простейшие оценки коэффициента диффузии по этой модели дают разумные значения, которые попадают в экспериментально наблюдаемую область изменения этой величины.

Альтернативной может служить ситуация, когда адсорбированная частица «перелетает» на произвольное расстояние вдоль определенного направления. В этом случае коэффициент диффузии будет определяться средней длиной скачка, которая может значительно превышать период решетки. И только строгий квантово-химический расчет, чрезвычайно сложный из-за трудностей, присущих любой системе с прочной химической связью, мог бы доказать истинность одного из этих утверждений. Таким образом, дело не в выборе модели миграции, а в выяснении вопроса о том, как на самом деле адсорбированные частицы перемещаются на поверхности.

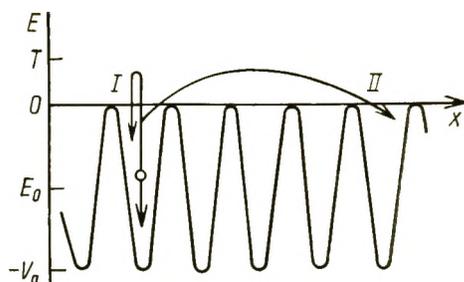
Отметим, что широко используемая теория переходного состояния заведомо не может доказать справедливость той или иной концепции, поскольку в ней не рассматривается движение продуктов реакции после распада активированного комплекса [510], т. е. фактически вопрос о том, куда после прохождения потенциального барьера попадает частица: в ближайший или какой-либо далеко отстоящий узел решетки, не может быть решен с помощью теории переходного состояния.

Имеющиеся в литературе немногочисленные [529—532] теоретические расчеты коэффициентов диффузии содержат большое число подгоночных параметров, которые сами должны определяться из опыта, в результате чего никаких конкретных выводов о механизме миграции получить нельзя.

В ряде работ [533, 534] для описания поверхностной диффузии использовалась известная модель Крамерса [535] для химических реакций, согласно которой движение частиц вдоль координаты реакции происходит под действием случайной си-

Рис. 6.4. Движение адатома в периодическом поле поверхности:

I — быстрая релаксация $\lambda \ll 1$; II — медленная релаксация $\lambda \gg 1$



лы, эффективно моделирующей взаимодействие с тепловым резервуаром. Отметим, что теория Крамерса, так же как и теория переходного состояния, дает лишь величину потока через седловую точку вдоль координаты реакции. Для химических реакций, когда имеются только две рядом расположенные потенциальные ямы, этого достаточно, однако для поверхностной миграции в периодическом потенциале, когда число ям за данной перевальной точкой, вообще говоря, неограниченно, вопрос, в какую именно потенциальную яму попадает частица, требует специального рассмотрения. В цитированных работах такого анализа проведено не было, а считалось, что адатом перескакивает только в один из соседних узлов.

Наряду с аналитическим изучением поверхностной диффузии адсорбированных частиц в последние годы стало интенсивно развиваться исследование данной проблемы путем численного решения уравнений молекулярной динамики [536—539].

В [507—509] подробно исследована модель поверхностной миграции, причем для описания энергетической релаксации, как и в теории Крамерса, использовано уравнение Фоккера — Планка, но в явном виде учтена периодичность поверхностного потенциала в конвекционном члене кинетического уравнения, что позволило вычислить вероятность перескока не только в ближайший соседний узел, но и в более далекие. Большое внимание уделено также вычислению коэффициента энергетической диффузии, поскольку он связан с коэффициентом трения в задаче Крамерса, причем для важного случая, когда скорость движения частицы в состояниях выше энергии активации миграции намного меньше скорости звука в твердом теле, получено аналитическое выражение, которое содержит только надежно определяемые параметры.

Качественно картину миграции адсорбированной частицы представим следующим образом. Предположим, что частица в начальный момент времени находилась внутри некоторой потенциальной ямы периодического поверхностного потенциала (рис. 6.4). В таком состоянии с энергией $E_0 < 0$ тяжелый адатом перемещаться вдоль поверхности не может, поскольку вероятность туннелирования для него чрезвычайно мала (туннелированием можно пренебречь даже для атома водорода, если температура не слишком мала и, следовательно, преобладает активированная диффузия). Взаимодействие с фононами твердого тела приводит к установлению равновесного распределения по энергиям в данной яме, поэтому частица имеет конеч-

ную вероятность попасть в состояние с положительной энергией, в котором она может, оставаясь связанной с поверхностью, перемещаться вдоль нее. Средняя скорость движения v_a в этом состоянии определяется глубиной ямы V_a , описывается выражением типа $v_a = (2V_a/m_a)^{1/2}$ (где m_a — масса адатома), и заметно превышает характерную тепловую скорость, соответствующую данной температуре; практически не зависит от нее.

В состоянии миграции также должно установиться больцмановское распределение, что можно представить как возбуждение до энергии $\sim T$ (в системе единиц с $k = \hbar = 1$) с последующей дезактивацией в более вероятные низкоэнергетические состояния. Следовательно, адатом имеет определенное время жизни в миграционном состоянии, которое по порядку величины совпадает со временем энергетической релаксации τ_r при $E > 0$. В зависимости от соотношения τ_r и времени пролета отдельной ямы $\tau_t = a/v_a$ (a — период потенциала в решетке), параметра мобильности $\lambda = \tau_r/\tau_t$, траектория частицы (см. рис. 6.4) будет иметь качественно различный вид. При $\lambda \ll 1$ с наибольшей вероятностью адатом вернется в первоначальный узел и с гораздо меньшей вероятностью попадет в одну из соседних ям. Следовательно, при $\lambda \ll 1$ реализуется модель скачков в ближайший узел. При большой мобильности $\lambda \geq 1$ становятся вполне вероятными и далекие прыжки, причем средняя длина скачка порядка $l \approx \lambda a$. Поэтому ясно, что для определения диффузионных характеристик необходимо вычислить не только время жизни частицы в потенциальной яме $\tau_l \approx \tau_r \exp(V_a/T)$, но и параметр мобильности λ .

При $\lambda \ll 1$, когда размер области, в которой движется частица, порядка a , процесс перескока целиком должен описываться квантово-механически. В то же время при большой мобильности $\lambda \gg 1$ имеются два сильно различающихся времени τ_t и τ_r , что приводит к существенному упрощению задачи.

Микроскопические процессы, характеризующиеся временем τ_t (порядка периода колебаний частицы в потенциальной яме), по-прежнему следует описывать квантово-механически, а существенно более медленные процессы с τ_r можно описать некоторым кинетическим уравнением, учитывающим перемещение адатома вдоль поверхности и энергетическую релаксацию одновременно. Таким образом, при $\lambda \gg 1$ задачу можно разделить на два этапа: на первом этапе изучить квантово-механическое движение в периодическом поверхностном потенциале и рассчитать вероятности переходов частицы с передачей энергии в фононы решетки, а на втором этапе вывести и исследовать кинетическое уравнение, с помощью которого с использованием вычисленных вероятностей переходов получить необходимые миграционные характеристики.

Эта программа была реализована, и для коэффициента поверхностной диффузии было получено следующее теоретическое

выражение:

$$D = (av_0/2) [1 + (\lambda/2)] \exp(-E_m/kT) \quad (6.5)$$

В этом выражении отсутствуют подгоночные параметры за исключением экспериментально определенной энергии E_m , которая, кстати, находится из опыта со значительной точностью. Для параметра λ в случае достаточно тяжелых частиц можно записать

$$\lambda \sim \sqrt{m_a T} V_a^{-5/2} \quad (6.6)$$

Как видно, длина пробега меньше для более легких атомов и довольно быстро увеличивается с уменьшением энергии активации.

Полученные теоретические выражения были использованы для расчета диффузии атомов W по W: для $V_a = 1$ эВ, $m_a = 3 \times 10^{-22}$ г, $E = kT$, $T = 300$ К, $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $v_a = 0,5 \cdot 10^5$ см/с, $\tau = 6 \cdot 10^{-13}$ с имеем $\lambda = 3 \div 5$, следовательно, длина пробега существенно превышает период решетки. Предэкспонент $D_0 \approx 5,8 \cdot 10^{-3}$ см²/с. При уменьшении энергии активации миграции λ резко растет и может достигать нескольких десятков.

Отметим еще одну существенную особенность развитой теории. Соотношение Эйнштейна для диффузии $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ выполняется, естественно, вне зависимости от механизма миграции. По среднеквадратичному смещению $\langle x^2 \rangle$ можно определить коэффициент диффузии, D , но нельзя выделить такие важные характеристики миграции, как средняя длина скачка и частота перескоков. Однако, если экспериментальные данные позволяют вычислить также и $\langle x^2 \rangle$, то можно определить и параметр мобильности λ , а следовательно, выяснить механизм поверхностной миграции. Заметим, однако, что для надежного определения $\langle x^4 \rangle$ требуется значительное увеличение статистических данных по сравнению с применяемыми в настоящее время. Требование увеличить время наблюдения нереально, так как последнее ограничивается десорбцией адатома.

Разработанные представления находятся в хорошем согласии по коэффициентам диффузии с существующими экспериментами, но особенно важным является совпадение наших результатов с результатами, полученными наиболее достоверным образом, а именно расчетами молекулярной динамики миграции, проделанными Тулли [536]. В этих работах также подтверждается возможность миграции адатомов на большие расстояния за один скачок.

6.2.3. Роль миграции в кинетике реакций на поверхности

Как уже отмечалось, любая простейшая поверхностная реакция состоит из двух стадий: стадии миграции адсорбированных частиц и стадии собственно взаимодействия.

Теоретическое изучение диффузионно-контролируемых реакций в одно- и двумерном случаях, имеющее непосредственное

значение для поверхностных реакций, показало, что в отличие от трехмерного случая, здесь, вообще говоря, нельзя ввести определенную константу скорости, т. е. воспользоваться формально-кинетическими уравнениями. Этот вывод следует из работ Овчинникова [540, 541], Тимашова [542, 543], Слинько [544], Бурштейна [545] и др. В этих работах использовался традиционный подход, апробированный в трехмерном случае. Транспорт частиц описывался уравнением диффузии, а химическая реакция — некоторым граничным условием.

Главная причина существенного качественного различия кинетики объемных и поверхностных диффузионно-контролируемых реакций заключается в особенностях диффузии. Если в трехмерном случае вероятность столкновения партнеров мала и равна отношению характерного размера частиц к расстоянию между ними, то в одно- и двухмерных случаях эта вероятность всегда равна единице, сколь малым ни было бы заполнение поверхности.

Именно по этой причине, как было показано нами, характер кинетики протекания поверхностной реакции определяется взаимоотношением между скоростью диффузии и эффективностью акта столкновения, т. е. между диффузионной и кинетической константами. Временной ход процесса будет совпадать с зависимостью, которая следует из уравнений формальной кинетики только в кинетическом режиме, когда лимитирующей стадией является собственно взаимодействие. На основании этого становится важным корректное описание кинетики столкновения частиц.

Подчеркнем еще раз, что для возможности формально-кинетического описания поверхностной реакции необходимыми условиями является либо высокая подвижность частиц, случай $\lambda \gg 1$, либо очень малая вероятность реакции. И то и другое условие фактически позволяют локальную концентрацию, входящую в закон действующих поверхностей, заменить на среднюю концентрацию.

Рассмотрим [546] более подробно реакцию между адсорбированными частицами А и В типа $A + B \rightarrow C$ при малой степени заполнения, когда $\theta_A \ll \theta_B \ll 1$. Из-за довольно большого времени жизни адсорбированной частицы на отдельном центре реагенты оказываются весьма малоподвижными, причем подвижности партнеров по реакции, если они не идентичны, в общем случае сильно различаются. Тогда активным компонентом, ответственным за сближение на необходимое для реакции расстояние, оказывается один из них. Примем, что это реагент А. Его партнер — частица В за характерное время реакции практически не смещается и занимает некоторый фиксированный поверхностный центр.

Примем, что эти центры расположены на поверхности хаотически, и для различных конкретных конфигураций время жизни активной частицы на поверхности, вообще говоря, будет

различным. Наиболее быстро реакция будет происходить в областях густого расположения частиц В, затем свой вклад в выход продуктов реакции будут вносить области с некоторой средней плотностью частиц, наконец, последними будут «выгорать» самые разреженные конфигурации. И если даже в каждой конфигурации реакцию можно описать некоторой определенной константой скорости, то в результате статистического усреднения вследствие зависимости k от локальной плотности, суммарный выход продуктов будет иметь весьма сложную зависимость от времени.

Для акта реакции принималась следующая модель. Поскольку сильно связанная с решеткой молекула В представляет значительное возмущение гладкого поверхностного потенциала для движения частицы А, в результате столкновения активный атом А может легко отдать энергию порядка $\sim kT$ либо путем многофононных процессов, либо с помощью возбуждения высокочастотных локальных колебаний. В результате столкновения частица А с высокой вероятностью займет соседний с В узел. Будем считать, что столкновение частиц А и В с вероятностью ω приводит к реакции, а с вероятностью $(1-\omega)$ активный атом А занимает соседний с В узел.

Анализ этой модели показал, что при двумерной миграции активных частиц во всем диапазоне покрытий поверхности молекулами В, поверхностная химическая реакция может быть описана кинетическим уравнением

$$\dot{\theta}_A = -\tau^{-1}_{\text{хим}}\theta_A, \quad (6.7)$$

однако константа скорости $\tau^{-1}_{\text{хим}}$ нелинейно зависит от плотности частиц В. На рис. 6.5 представлена качественная зависимость $\tau^{-1}_{\text{хим}}$ от θ_B . Видно, что при $\theta_B \approx \lambda^{-1}$ происходит смена порядка реакции от второго при $\lambda\theta_B \ll 1$ до первого при $\lambda\theta_B \gg 1$. Выражение для константы скорости при $\theta_B \ll \lambda^{-1}$ имеет вид

$$k = \frac{4\omega v_a a}{1 + (1 + \omega)/\sqrt{2}} \exp(-E_m/kT). \quad (6.8)$$

Согласно (6.8) k не зависит от параметра мобильности λ , однако уже в модели была заложена высокая подвижность А. Оценка предэкспоненциального множителя по (6.7) при $\omega = 1$ дала значение $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

Подчеркнем еще раз отличие изложенного подхода от традиционного в работах упомянутых выше авторов Овчинникова и др., который не дает возможность описать процесс формально кинетически, т. е. приводит к зависящей от времени константе скорости. В первую очередь надо отметить, что только миграция по механизму прыжков, существенно превышающих постоянную решетки, позволяет описать процесс формально-кинетически, т. е. на языке констант скоростей. С другой стороны, на формально-кинетическом языке реакция $A + B \rightarrow C$ обычно

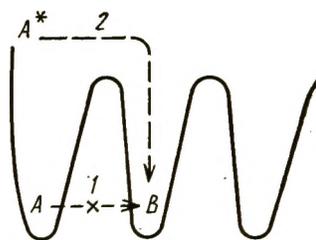
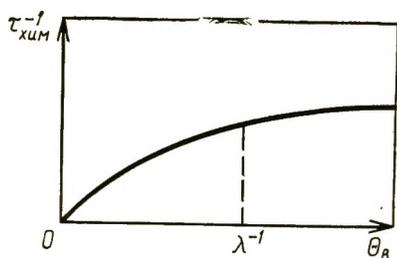


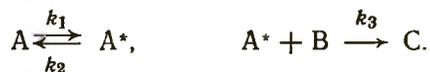
Рис. 6.5. Зависимость скорости реакции от плотности частиц В

Рис. 6.6. Модель рекомбинации атомов:

1 — рекомбинация невозможна; 2 — путь рекомбинации

записывалась в виде $\dot{\theta}_A = -k_{эфф}\theta_A$ при постоянном θ_B ($k_{эфф}$ — линейная функция θ_B). Нами показано, что $k_{эфф}$ не является линейной функцией θ_B : при малых θ_B $k_{эфф}$ пропорционален θ_B , а при больших вообще от нее не зависит, т. е. реакция происходит сначала по суммарному второму порядку, а потом по первому.

Приведем грубую модель (рис. 6.6), которая могла бы формально описать указанные выше результаты. Предположим, что в соседних адсорбционных ямах сидят частицы А и В. Их взаимодействие возможно лишь в том случае, если частица А попадает в миграционное состояние A^* . Тогда схема процесса может быть формально представлена в следующем виде:



Принимая $[A^*]$ квазистационарной для $\dot{\theta}_A$, получаем выражение

$$\dot{\theta}_A = k_1 k_3 \theta_A \theta_B / (k_2 + k_3 \theta_B). \quad (6.9)$$

Тогда при малых θ_B суммарный порядок реакции будет второй, а при больших — первый. Сходство этого результата с нашим несколько формальное: входящие в это уравнение константы скорости не имеют физического смысла и не связаны с микроскопическими параметрами системы.

В самое последнее время в работе [547] изучена кинетика поверхностной рекомбинации мобильных атомов. Простейшим примером такого процесса является ассоциативная десорбция. Формально такую реакцию можно записать в виде $A + A \rightarrow 0$, имея в виду, что образующаяся молекула быстро десорбируется и в дальнейшем никакого влияния на течение процесса не оказывает. Для этого случая точно решена задача с учетом прыжковой миграции в ближайший сложный узел и единичной вероятностью реакции. Проведен анализ асимптотических пределов течения реакции.

7. Хемознергетическое стимулирование

В предыдущих разделах мы рассмотрели неравновесность в катализе, возникающую на микроуровне за счет наличия у молекулы, реагирующей с катализатором, разных степеней поступательного, вращательного, колебательного и электронного возбуждений. В элементарных актах взаимодействия молекул с поверхностью заселенность уровней может изменяться, что может приводить к нарушению максвелловского распределения молекул по скоростям и больцмановского распределения по энергиям. При взаимодействии газов с поверхностями за счет энергии, выделяющейся в экзотермических реакциях на поверхности, возможно образование горячих молекул, имеющих высокую поступательную, вращательную, колебательную энергию. Это в свою очередь может приводить к изменению скоростей адсорбции, десорбции и каталитической реакции.

Условия реализации сверхравновесного распределения имеют общее значение для химической кинетики, сводящиеся не только к кинетике гетерогенных реакций. В последние годы усилился интерес к возможности использования этого явления для нетеплового стимулирования других химических реакций, особенно в связи с экспериментальным обнаружением энергетического ускорения в некоторых разветвленных цепных реакциях [9, с. 125].

В [548] была предпринята попытка теоретического выяснения возможности использования энергии, выделяющейся в одной реакции, для прямого ускорения другой. При этом среди условий, необходимых для эффективного использования этой энергии, содержатся следующие: а) вторая реакция должна быть неравновесной (под неравновесностью в данном случае подразумевается обеднение возбужденного состояния в ходе реакции, когда вероятность превращения из возбужденных состояний намного превосходит вероятность релаксации; б) энергия, выделяющаяся в первой реакции, должна превышать энергию активации второй реакции. В заключение в [548] сделан вывод о малой вероятности использования энергии, выделяющейся в одной реакции на поверхности твердого тела, для заметного ускорения другой реакции.

По нашему мнению, в работе [548] допущены ошибки при постановке задачи и анализе результатов, что привело к необоснованности выводов. Мы совместно с М. О. Розовским проанализировали [227] некоторые простейшие кинетические модели нетеплового стимулирования химической реакции и определили условия, при которых эффективность стимулирования достаточно велика.

7.1. Условия реализации хемоэнергетического стимулирования

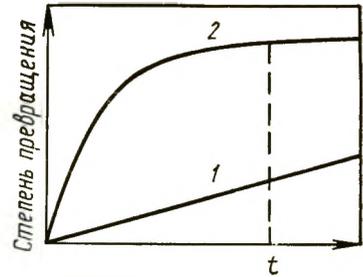
7.1.1. Основные определения и механизмы стимулирования

Стимулирование химической реакции путем нетеплового использования сверхравновесной энергии продуктов другой реакции будем называть хемоэнергетическим стимулированием (ХЭС). В этом названии содержится указание на главные черты эффекта: нетепловой (энергетический) характер стимулирования и химическую природу стимулирующей неравновесности.

Термин «стимулирование химической реакции» требует, на наш взгляд, некоторых пояснений. Под стимулированием обычно подразумевается изменение каких-либо параметров химической реакции для достижения желаемого результата. Поэтому выбор количественной меры эффективности того или иного стимулирующего фактора, вообще говоря, зависит от цели, которую стараются достичь. Говоря о стимулировании, мы будем иметь в виду естественную цель химического превращения — получение возможно большего выхода продуктов реакции за один и тот же промежуток времени t с начала ее проведения. В связи с этим под эффективностью стимулирования будем понимать относительное увеличение количества продуктов реакции, образовавшихся за один и тот же промежуток времени t . Следует отметить, что использование дифференциальных характеристик реакции, таких, как скорость или эффективная константа скорости, может привести к качественно неверным выводам об эффективности стимулирования. Например, можно представить себе ситуацию (рис. 7.1), при которой к некоторому моменту времени t под действием стимулирующего фактора достигнута большая степень превращения. Поскольку при этом произошло значительное уменьшение концентрации реагентов, то скорость реакции r_2 в этот момент времени t может быть меньше, чем скорость r_1 в момент времени t в отсутствие стимулятора. Ясно, однако, что выход продукта к этому моменту времени в первом случае больше, чем во втором, т. е. с точки зрения естественного результата превращения — выхода продукта — имеет смысл говорить о стимулировании реакции. Аналогичным образом обстоит дело с применением эффективной константы скорости.

Исследование влияния стимулирующего воздействия на реакцию должно проводиться при прочих равных условиях. Для ХЭС это означает, что сравнивать выход продукта следует при одинаковых термодинамических условиях (объем, давление, температура и т. д.) и при одной и той же кинетике поступления в реакционный объем полных количеств каждого из реагентов.

Рис. 7.1. Схема превращения реагентов в отсутствие стимулятора (1) и в присутствии стимулятора (2) (в момент времени t скорость реакции $r_1 > r_2$)



В соответствии с приведенными соображениями задача о ХЭС может быть сформулирована следующим образом. Пусть исходные вещества некоторой химической реакции поступают в реактор по определенному закону $N(t)$ в отсутствие стимулятора. При этом кинетика выхода продукта описывается функцией $n(t)$. В другом случае при тех же термодинамических условиях подача реагентов осуществляется по тому же закону, но в присутствии некоторого хеомоэнергетического фактора α . Тогда кинетика выхода продуктов будет $n_\alpha(t)$. Эффективность хеомоэнергетического стимулирования будет определяться коэффициентом ХЭС

$$\eta = n_\alpha(t)/n(t). \quad (7.1)$$

Механизмы ХЭС, в соответствии с [548], сводятся к двум основным случаям.

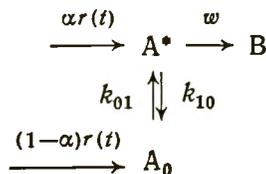
1. Энергетически неравновесные продукты одной реакции являются исходными или промежуточными веществами другой реакции. Поскольку при этом первая (стимулирующая) реакция представляет собой генератор реагентов второй (основной) реакции, естественно называть эту ситуацию генерационным стимулированием.

2. Неравновесные продукты стимулирующей реакции могут обмениваться энергией с исходными или промежуточными веществами основной реакции. В этом случае можно говорить об обменном стимулировании.

Здесь мы ограничимся анализом эффективности генерационного ХЭС.

7.1.2. Генерационное стимулирование

Условия реализации генерационного ХЭС рассмотрим на простейшем примере двухуровневой модели основной реакции. Примем следующую кинетическую схему процесса:



где A_0 и A^* — исходные вещества стимулирующей реакции в основном и возбужденном состояниях соответственно; B — продукт основной реакции;

k_{01} и k_{10} — константы межуровневых переходов, связанные условием детального равновесия; ω — вероятность превращения из возбужденного состояния; $r(t)$ — скорость генерации полного количества реагента А; α — доля частиц, генерируемых стимулирующей реакцией в возбужденном состоянии.

Кинетика такого процесса описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} dn_0/dt &= -k_{01}n_0 + k_{10}n_1 + (1-\alpha)r(t), \\ dn_1/dt &= k_{01}n_0 - k_{10}n_1 - rn_1 + \alpha r(t), \end{aligned} \quad (7.2)$$

где n_0 и n_1 — концентрации исходного вещества в соответствующих энергетических состояниях.

Кинетика образования продукта основной реакции определяется формулой

$$n_\alpha(t) = \int_0^t \omega n_1(t) dt. \quad (7.3)$$

Для вычисления коэффициента ХЭС, в соответствии с определением (7.1), следует сравнить $n_\alpha(t)$ с кинетической зависимостью образования продукта в условиях равновесной генерации, т. е. при

$$\alpha = \alpha_p = k_{01}/(k_{01} + k_{10}). \quad (7.4)$$

Система уравнений (7.2) может быть проинтегрирована в квадратурах при произвольной скорости генерации $r(t)$. Поскольку в настоящей работе мы хотим продемонстрировать принципиальную возможность высокой эффективности ХЭС, для упрощения анализа с самого начала будем ориентироваться на два предельных случая генерации: 1) импульсную генерацию, при которой некоторое количество исходных веществ стимулирующей реакции очень быстро (за времена, много меньшие характерных времен основной реакции) превращается в исходные вещества основной реакции; 2) стационарную генерацию, при которой стимулирующая реакция является постоянным во времени источником реагентов основной реакции.

Импульсная генерация. При импульсной генерации скорость образования А моделируется δ -функцией

$$r(t) = N\delta(t), \quad (7.5)$$

где N — полное количество вещества А, получившееся в результате стимулирующей реакции.

Для возбужденного состояния решение системы (7.2) с функцией источника (7.5) имеет вид

$$\frac{n_1(t)}{N} = \frac{\alpha\lambda_1 - k_{01}}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_1 t) - \frac{\alpha\lambda_2 - k_{01}}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_2 t), \quad (7.6)$$

где характерные временные постоянные определяются формулой

$$\lambda_{1,2} = \frac{k_{01} + k_{10} + \omega \pm \sqrt{(k_{01} + k_{10} + \omega)^2 - 4k_{01}\omega}}{2}. \quad (7.7)$$

Подставляя выражение (7.6) в интеграл (7.3), находим кинетику образования продукта

$$\frac{n_{\alpha}(t)}{N} = 1 - \frac{\alpha\omega - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_1 t) + \frac{\alpha\omega - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_2 t). \quad (7.8)$$

Кинетика изменения основного состояния может быть определена, например, из условия материального баланса

$$n_0(t) + n_1(t) + n_{\alpha}(t) = N. \quad (7.9)$$

Если постоянные времена λ_1 и λ_2 достаточно отличаются друг от друга, в кинетике реакции могут быть выделены характерные стадии, а величинам $\lambda_{1,2}$ можно приписать наглядный физический смысл. Так, если энергия возбужденного состояния достаточно велика по сравнению с тепловой, константа межуровневого равновесия

$$K_p = \frac{k_{01}}{k_{10}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \ll 1, \quad (7.10)$$

где $\Delta E = E_1 - E_0$ — энергия возбуждения.

В случае (7.10) выражения (7.7) примут вид

$$\lambda_1 = k_{10} + \omega, \quad \lambda_2 = \frac{k_{01}\omega}{k_{10} + \omega}, \quad \lambda_1 \gg \lambda_2. \quad (7.11)$$

Тогда λ_1 имеет смысл константы релаксации в условиях реакции, а λ_2 играет роль эффективной константы скорости реакции стадии, когда релаксация уже закончилась ($\lambda_1 t \gg 1$).

Кинетика образования продукта в отсутствие стимулятора определяется выражением (7.8) при условии (7.4), а коэффициент импульсного стимулирования находят путем подстановки соответствующих кинетических зависимостей в (7.1).

Из формулы (7.1) следует, что эффективность импульсного стимулирования η определяется четырьмя независимыми безразмерными параметрами: 1) степенью неравновесности, создаваемой стимулятором, $\beta = \alpha/\alpha_p$; 2) константой межуровневого равновесия K_p ; 3) приведенной реакционной способностью из возбужденного состояния $\rho = \omega/k_{10}$; 4) временем, прошедшим с начала реакции и выраженным через $\tau = k_{10}t$.

Анализ формулы (7.1) показывает, что существуют три характерные стадии реакции, на которых выражение для η упрощается, а результаты поддаются наглядному истолкованию.

На начальной стадии реакции ($\lambda_1 t \ll 1$), когда возбужденное состояние еще не успело отрелаксировать, имеем очевидный результат: $\eta = \beta$, т. е. эффективность стимулирования равна эффективности генератора неравновесности.

Промежуточную стадию реакции ($\lambda_1^{-1} \ll t \ll \lambda_2^{-1}$) можно выделить, когда λ_1 и λ_2 достаточно отличаются друг от друга, например, при выполнении условия (7.10). На этой стадии коэффициент ХЭС падает с увеличением времени по закону

$$\eta = (\beta + \tau)/(1 + \tau) \quad (7.12)$$

и пока $\tau < \beta$ эффективность стимулирования может быть достаточно высока. Смысл стимулирования на этой стадии заключается в следующем. К началу промежуточной стадии релаксация уже закончилась, и накопление продукта в стимулированном случае происходит даже с меньшей скоростью (за счет выгорания реагента на стадии релаксации), чем в отсутствие стимулирующей реакции. Однако полное количество продукта, за счет вклада стадии релаксации, в стимулированном случае будет больше, чем без стимулятора. Вклад релаксационной стадии в накопление продукта перестанет сказываться только при временах, через которые при самопроизвольном протекании реакции образуется приблизительно столько же продукта, сколько его накопилось за время релаксации при наличии стимулятора. В качестве характерного времени спада эффективности ХЭС можно принять время, через которое коэффициент ХЭС снизится до значения $\eta = 2$. Из формулы (7.12) следует, что этот промежуток составляет $\tau_2 = \beta$, т. е. при достаточно большой эффективности генератора неравновесности эффективность ХЭС высока при временах, превышающих время релаксации.

Наконец, на заключительной стадии реакции ($\lambda_2 t \gg 1$), когда даже при самопроизвольном режиме достигаются большие степени превращения, коэффициент ХЭС стремится к единице, т.е. реакция «забывает» о неравновесности начальных условий.

Стационарная генерация. Модель стационарной генерации реагентов полезна для оценки эффективности стимулятора, действующего в течение всего времени основной реакции.

При стационарной генерации стимулирующая реакция является постоянным во времени источником реагентов основной реакции, т. е. скорость генерации

$$r(t) = r = \text{const} \quad (7.13)$$

Кинетика реакции в возбужденном состоянии, найденная из системы уравнений (7.2) с функцией источника (7.13), имеет вид

$$n_1(t) = \frac{r}{\omega} \left[1 - \frac{\alpha\omega - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_1 t) + \frac{\alpha\omega - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_2 t) \right]. \quad (7.14)$$

Постоянные времена $\lambda_{1,2}$, как и в импульсном случае, определяются соотношениями (7.7), поскольку стационарный источник не вносит дополнительных характерных времен в протекание реакции.

Подставляя функцию (7.14) в (7.3), находим уравнение образования продукта

$$\begin{aligned} \frac{n_a(t)}{r} = t + \frac{\alpha}{k_{01}} - \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} + \frac{\alpha\omega - \lambda_2}{\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_1 t) - \\ - \frac{\alpha\omega - \lambda_1}{\lambda_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_2 t). \end{aligned} \quad (7.15)$$

Кинетика изменения основного состояния может быть найдена из условия материального баланса, которое при стационарной генерации реагентов, записывается в виде

$$n_0(t) + n_1(t) + n_\alpha(t) = rt \quad (7.16)$$

Кинетика образования продукта при равновесной стационарной подаче реагентов определяется формулой (7.15) при $\alpha = \alpha_p$. После этого коэффициент ХЭС находят подстановкой соответствующих выражений в (7.1). Из соотношений (7.7) и (7.15) следует, что при стационарной генерации величина η зависит от тех же самых безразмерных параметров, что и в импульсном случае, и, как следовало ожидать, не зависит от скорости генерации полного количества реагентов.

Особенностью кинетики реакции при стационарной генерации является установление режима стационарных концентраций реагентов. Характерное время установления порядка λ_2^{-1} , а соответствующие стационарные концентрации можно определить, например, приравнивая к нулю правые части уравнений (7.2):

$$n^{(0)}_1 = \frac{r}{\omega}, \quad \frac{n^{(0)}_1}{n^{(0)}_0} = \frac{k_{01}}{k_{10} + (1 - \alpha)\omega}. \quad (7.17)$$

При этом устанавливается режим накопления продукта с постоянной скоростью r .

Разбиение реакции на стадии при стационарной генерации имеет несколько иной смысл, чем в импульсной ситуации. Правда, величину λ_1 также можно трактовать как константу скорости релаксации, поскольку через время порядка λ_1^{-1} доля частиц в возбужденном состоянии резко падает по сравнению с величиной α , навязываемой стимулятором. Однако величина λ_2 уже не играет роль эффективной константы скорости процесса, а лишь характеризует время установления режима стационарных концентраций.

Поведение коэффициента ХЭС на различных стадиях реакции описывается следующими закономерностями.

На начальной стадии реакции ($\lambda_1 t \ll 1$), как и в импульсном случае, $\eta = \beta$.

На промежуточной стадии ($\lambda_1^{-1} \ll t \ll \lambda_2^{-1}$) коэффициент ХЭС падает с ростом времени по закону

$$\eta = (2\beta + \tau)/(2 + \tau). \quad (7.18)$$

Зависимость (7.18) отличается от соответствующего выражения для импульсной генерации (7.12) лишь наличием множителя 2, которым и определяется весь эффект непрерывного действия стимулятора. Стимулирование на этой стадии также является следствием вклада релаксационной стадии в накопление продукта, а время, через которое коэффициент ХЭС уменьшается до $\eta = 2$, составляет $\tau_2 = 2\beta$, т. е. лишь вдвое превышает аналогичное время при импульсном стимулировании.

На заключительной стадии ($\lambda_2 t \gg 1$), когда установился стационарный режим основной реакции, коэффициент ХЭС стре-

мится к единице, т. е., несмотря на непрерывное действие стимулятора, его присутствие полностью перестает сказываться на выходе продукта. Этот факт легко объясним, если учесть, что в стационарном режиме реакции скорость накопления продукта равна скорости генерации полного количества реагентов, независимо от их распределения по энергетическим состояниям. По достижении стационарного режима степень превращения, как это следует из выражения (7.15), мало отличается от 100% как в стимулированном, так и в самопроизвольном случае.

7.1.3. Численные оценки эффекта стимулирования

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы об особенностях и условиях реализации ХЭС.

1) Эффективность ХЭС слабо зависит от того, каков характер стимулирующего воздействия — импульсный или стационарный.

2) Наибольшая эффективность ХЭС, как и следовало ожидать, достигается на релаксационной стадии реакции, причем максимальный коэффициент ХЭС совпадает со степенью неравновесности продуктов стимулирующей реакции β . Единственное необходимое и достаточное условие высокой эффективности ХЭС имеет очевидный смысл:

$$\beta = \alpha \exp(\Delta E/RT) \gg 1 \quad (7.19)$$

3) После того, как релаксация закончилась, стимулирование отражает влияние стадии релаксации в полное накопление продукта, и эффективность ХЭС с ростом времени снижается. Этот эффект может быть охарактеризован периодом эффективного ХЭС — временем, через которое коэффициент ХЭС падает до $\eta = 2$. Период эффективного ХЭС, выраженный через время релаксации, $\tau_2 \sim \beta$ и при выполнении условия (7.19) значительно превышает время релаксации. При временах $\tau > \tau_2$ даже при стационарном действии высокоэффективного стимулятора коэффициент ХЭС стремится к единице, т. е. накопление продукта основной реакции перестает «чувствовать» наличие стимулирующей реакции.

Эти выводы проиллюстрированы приведенными ниже данными:

α , %	$\Delta E/RT$	α_p	β	η_{\max}	τ_2
10	6,9	10^{-3}	10^3	10^3	10^3
10	9,2	10^{-4}	10^3	10^3	10^3
10	11,5	10^{-5}	10^4	10^4	10^4
10	13,8	10^{-6}	10^5	10^5	10^5
10	16,1	10^{-7}	10^6	10^6	10^6
10	18,4	10^{-8}	10^7	10^7	10^7

Так, если стимулирующая реакция генерирует 10% реагентов в возбужденном состоянии, реакцию проводят при $T = 300 \text{ K}$

и энергия возбуждения составляет 35 кДж/моль, то максимальный коэффициент ХЭС $\eta_{\text{макс}} = 10^5$, а период эффективного ХЭС составляет 10^5 времени релаксации. Если при тех же условиях энергия возбуждения возрастает до 45 кДж/моль, то $\eta_{\text{макс}}$ повышается до 10^7 , а период эффективного ХЭС растягивается до 10^7 времен релаксации.

Таким образом, при высокой эффективности генератора неравновесности может быть достигнута значительная эффективность ХЭС, независимо от того, является основная реакция неравновесной или нет, проводится генерация в надбарьерное или подбарьерное возбужденное состояние. Этот вывод прямо противоположен утверждениям, сделанным в [548]. Ошибочность рассуждений в [548], на наш взгляд, объясняется следующим.

Во-первых, в [548] под мерой эффективности стимулирования понимается не накопление продукта к некоторому моменту времени, а эффективная константа скорости реакции k . Однако величина k сама по себе не определяет даже скорости образования продукта. Для этого должна быть известна еще и кинетика расходования реагентов. Только при одинаковых зависимостях концентрации реагентов от времени накопление продукта можно сравнивать по величине k . Стимулирующее воздействие «навязывает» принудительную кинетику, которая отличается от самопроизвольной [см. формулы (7.6), (7.14)]. Поэтому анализ эффективности стимулирования по константе скорости, вообще говоря, неправилен. Так, в [548] было получено, что на заключительной стадии реакции при стационарной генерации $k_1/k_0 = 1 + \omega/k_{10}$, где k_0 и k_1 — эффективные константы скорости при генерации в основное и возбужденное состояния соответственно, откуда и был сделан вывод о зависимости эффективности ХЭС от отношения ω/k_{10} . Однако в случае, рассмотренном в [548], скорость накопления продукта равна скорости генерации реагентов, независимо от того, в каком энергетическом состоянии они образуются. В [548] упущено из виду, что отношение концентраций реагентов, навязываемое стимулятором, как раз обратно пропорционально отношению констант, что и приводит к отсутствию стимулирования этой реакции при любом отношении ω/k_{10} .

Во-вторых, в работе [548] отсутствует анализ стимулирования на начальной и промежуточной стадиях реакции, хотя именно эти стадии и обуславливают эффект ХЭС.

Вернемся к приведенным выше расчетным данным. Если время релаксации колебательного возбуждения 10^{-5} с, то при $\Delta E/RT = 18,4$ время эффективного хемознергетического стимулирования будет 100 с. Если же в тех же условиях $\tau \approx 10^{-2}$ с, то та же величина τ_2 составит 10^5 с или более суток.

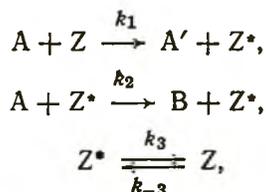
Этот расчет имеет общий характер и может быть применен, например, к возбуждению активных центров в самом катализаторе. Здесь времена перестройки активного центра очень велики — значительно больше, чем время жизни колебательно-

возбужденной молекулы. А следовательно, τ_2 в гетерогенном катализе очень велико и эффект хемоэнергетического стимулирования будет наблюдаться практически везде. Именно по этой причине кинетика гетерогенного катализа имеет сходные черты с кинетикой цепных реакций.

7.2. Цепные механизмы в катализе и хемоэнергетическое стимулирование

Характерным свойством цепной реакции является возможность частичного использования энергии, выделяющейся при образовании конечного продукта, на ускорение процесса. За счет этого образуются сверхравновесные концентрации промежуточных активных продуктов [9, с. 214].

В гетерогенном катализе возможно образование активных частиц: свободных атомов или радикалов, вылетающих с поверхности в газовую фазу, квазисвободных частиц, ведущих цепную реакцию в двумерном адсорбционном слое, а также возбужденных молекул. Наиболее распространенным случаем, однако, является образование неравновесных концентраций активных центров самого катализатора, аналогичных активным частицам цепной реакции в газовой фазе. Рассмотрим простейшие двухцентровые схемы для реакции $A \rightarrow B$:



где Z — активный центр; k_1 — константа скорости активации катализатора реагентом A ; k_2 — константа скорости катализа; k_3 — константа скорости дезактивации активного центра; k_{-3} — константа скорости термического возбуждения активного центра.

Первая из этих стадий аналогична стадии иницирования в цепной реакции, вторая аналогична стадии продолжения цепи и третья — стадии линейного обрыва цепи. Эффект активации существен, если $k_1[A] \gg k_{-3}$, т. е. когда термическая активация центра менее вероятна, чем активация при химической реакции.

Если n — концентрация вещества A , то кинетика его расходования

$$dn/dt = -k_2n[Z^*], \quad (7.20)$$

а кинетика изменения числа активных центров

$$d[Z^*]/dt = k_1n[Z] - k_3[Z^*]. \quad (7.21)$$

Учитывая, что общее число активных центров постоянно:

$$[Z] + [Z^*] = N_0, \quad (7.22)$$

и исключая $[Z]$, получаем:

$$d[Z^*]/dt = k_1N_0n - (k_1n + k_3)[Z^*]. \quad (7.23)$$

Уравнение (7.23) описывает установление квазистационарности по $[Z^*]$. Характерное время установления квазистационарности

$$\tau_1 \approx 1/(k_1 n + k_3). \quad (7.24)$$

Квазистационарная концентрация $[Z^*]$ значительно больше равновесной* концентрации

$$[Z^*]_{\text{равн}} = [Z] k_3/k_{-3}, \quad (7.25)$$

$$[Z^*]_{\text{стац}} = k_1 N_0 n / (k_1 n + k_3) \gg [Z^*]_{\text{равн}}.$$

Скорость реакции в квазистационарных условиях

$$r_{\text{стац}} = k_1 k_2 n^2 N_0 / (k_1 n + k_3). \quad (7.26)$$

Уравнение (7.26) внешне аналогично уравнениям ленгмюровской кинетики, хотя природа констант скоростей здесь другая. При $k_1 n \ll k_3$

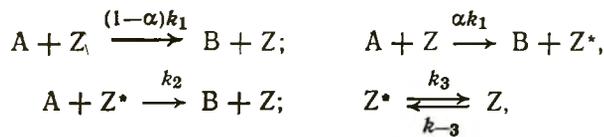
$$r_{\text{стац}} = (k_1 k_2 / k_3) N_0 n^2, \quad (7.27)$$

а энергия активации

$$E = E_1 + E_2 - E_3, \quad (7.28)$$

как в кинетике простой (неразветвленной) цепной реакции с линейным обрывом цепи. В этой схеме активация (первая стадия) является процессом, протекающим независимо от катализа при пуске реагентов на поверхность.

По-видимому, более распространены в катализе механизмы, когда процесс протекает на центрах разной активности и наблюдается активация в ходе самого процесса. Рассмотрим кинетические особенности каталитической реакции, протекающей на центрах Z и Z^* , где центры Z^* возникают в ходе катализа. На центрах Z^* реакция протекает быстро, а на центрах Z — медленно:



где α — вероятность возбуждения активного центра в медленной реакции $Z \rightarrow Z^*$.

Переход с медленного режима на быстрый возможен, если $k_2 \gg k_1$, $\alpha k_1 n \gg k_3$. Рассмотрение, аналогичное приведенным уравнениям (7.20) — (7.28), позволяет получить кинетические уравнения:

$$dn/dt = k_1 N_0 n - k_2 n [Z^*], \quad (7.29)$$

$$d[Z^*]/dt = \alpha k_1 N_0 n - (\alpha k_1 n + k_3) [Z^*]. \quad (7.30)$$

* Здесь и далее под равновесной концентрацией активных центров или промежуточных частиц понимается концентрация при термическом равновесии в отсутствие катализа.

Для характерного времени установления квазистационарности получаем

$$t_1 \sim 1/(\alpha k_1 n + k_3), \quad (7.31)$$

а для стационарной концентрации активных центров

$$[Z^*]_{\text{стац}} = \frac{\alpha k_1 N_0 n}{\alpha k_1 n + k_3} \gg [Z^*]_{\text{равн.}} \quad (7.32)$$

Рассмотрим некоторые предельные случаи.

Если $k_2/k_1 \gg k_3/k_{-3}$, уже начальной концентрации возбужденных центров хватает, чтобы практически исключить медленную реакцию. Тогда при $t \ll t_1$

$$dn/dt = -\frac{k_2 k_{-3}}{k_3} N_0 n = -k_0 n. \quad (7.33)$$

При этом в случае быстрой дезактивации активного центра в условиях каталитической реакции ($\alpha k_1 n \ll k_3$) получаем

$$[Z^*]_{\text{стац}} = (\alpha k_1 n / k_3) N_0 \ll N_0 \quad (7.34)$$

и

$$dn/dt = -\frac{\alpha k_1 k_2 N_0}{k_3} n^2 = -k_{\text{стац}} n^2. \quad (7.35)$$

В этом случае происходит изменение порядка реакции с первого на второй, причем квазимономолекулярная константа скорости $k_{\text{стац}} n > k_0$. В противоположном случае — медленная дезактивация и быстрая активация $\alpha k_1 n \gg k_3$ — имеем

$$[Z^*]_{\text{стац}} \approx N_0, \quad (7.36)$$

$$dn/dt = -k_2 N_0 n = -k_{\text{стац}} n. \quad (7.37)$$

Происходит переход с режима, характеризующегося константой скорости k_0 в режим $k_{\text{стац}}$, причем $k_{\text{стац}}/k_0 = k_3/k_{-3} \gg 1$.

Рассмотрим другой случай: $k_2/k_1 \ll k_3/k_{-3}$, т. е. начальной реакции возбужденных центров не хватает, чтобы исключить медленную реакцию. Тогда при $t \ll t_1$

$$dn/dt = -k_1 N_0 n = -k_0 n. \quad (7.38)$$

В предельном случае, если $\alpha k_1 n \ll k_3$

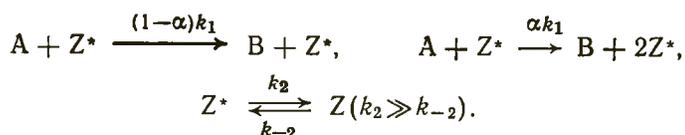
$$[Z^*]_{\text{стац}} = (\alpha k_1 n / k_3) N_0 \ll N_0, \quad (7.39)$$

$$dn/dt = -k_1 N_0 n - (\alpha k_1 k_2 / k_3) N_0 n^2. \quad (7.40)$$

Отсюда может быть получен смешанный кинетический порядок: первый порядок по n с константой скорости $k_3 \gg k_1$, когда даже при $k_2 \gg k_1$, стационарная концентрация возбужденных центров слишком мала, чтобы исключить медленную реакцию, и второй порядок при $\alpha k_2 n \gg k_3$ и $k_1 n \gg K_0$.

Рассмотренная схема предполагает некоторую вероятность использования энергии каталитической стадии для ускорения каталитического процесса в целом. В то же время предполагается наличие некоторой концентрации менее активных центров $[Z]$.

Можно рассмотреть другую модель, когда реакция вначале идет только на возбужденных центрах Z^* , но в ходе реакции существует вероятность возбудить еще один центр Z^* с вероятностью α :



Эта схема аналогична цепному разветвлению с линейным обрывом цепи:

$$dn/dt = -k_1[Z^*]n \quad (7.41)$$

$$d[Z^*]/dt = \alpha k_1 n [Z^*] - k_2 [Z^*] + k_{-2} [Z] = (\alpha k_1 n - k_2) [Z^*] + k_{-2} N_0, \quad (7.42)$$

$$[Z] + [Z^*] = N_0. \quad (7.43)$$

Если $\alpha k_1 n > k_2$, то возможно цепное воспламенение с постоянной времени

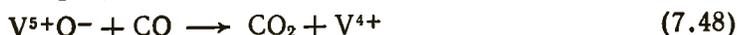
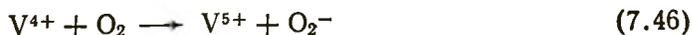
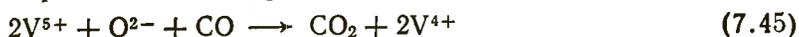
$$\tau = (\alpha k_1 n - k_2)^{-1} \quad (7.44)$$

Существует нижний предел по давлению $\alpha k_1 n = k_2$. В отличие от газофазного процесса верхний предел определяется не квадратичной гибелью, а ограниченностью количества активных центров ($[Z^*]_{\text{макс}} = N_0$). Впрочем, если активные центры расположены не только на поверхности, а и в объеме катализатора, этот предел может быть большим.

Часто говорят (см. например, [9, с. 214]), что отличие катализа от цепных реакций заключается в том, что в катализе активные центры существуют до начала реакции, а в цепных реакциях образуются после инициирования реакции. Однако в рассмотренных выше схемах катализа до реакции существуют малоактивные центры Z , а в процессе катализа образуются другие более активные центры Z^* (нерелаксированные, или возбужденные, центры), на которых и протекает каталитическая реакция. Различие между катализом и цепной реакцией в этом случае становится менее существенным.

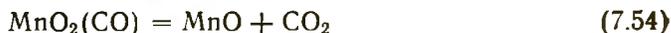
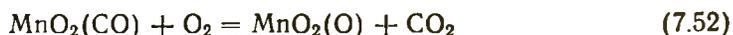
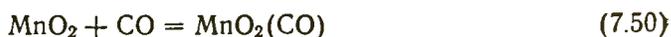
В литературе существует много предположений о протекании гетерогенного катализа по цепному механизму. В разных схемах роль активных частиц — переносчиков цепи приписывалась поверхностным свободным радикалам и атомам, ионам, возбужденным частицам, активным центрам на поверхности катализатора. Однако доказанных цепных механизмов пока немного.

В работе [10] было показано, что окисление CO на нанесенном катализаторе V_2O_5/SiO_2 протекает по схеме:



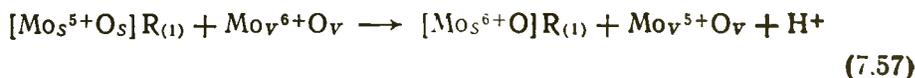
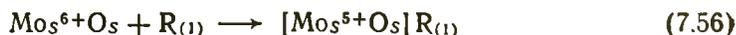
Здесь стадия (7.45) аналогична иницированию цепи, она приводит к образованию активных центров V^{5+} , стадии (7.46)—(7.48) — развитию цепи, в которых роль активных промежуточных частиц играют как центры V^{4+} , так и радикалы кислорода O^- и O_2^- (или $V^{5+}O^-$ и $V^{5+}O_2^-$), а стадия (7.49) — регенерация исходной поверхности играет роль обрыва цепи. Стационарная концентрация адсорбированных радикалов кислорода существенно выше равновесной. Окисление CO осуществляется за счет сопряжения с реакцией восстановления поверхности катализатора. Длина цепи, равная отношению скоростей стадий (7.48) и (7.49), составляет несколько сот звеньев.

В приведенном примере катализатор был достаточно разбавленным — около 1% V_2O_5 на SiO_2 . Возникает вопрос о роли диффузии электронов или кислорода между центрами в осуществлении цепного механизма. Рогинский [13] еще в 30-х годах предложил цепной механизм для окисления CO на MnO_2



По его мнению, механизм появления активных поверхностных комплексов $MnO_2(CO)$ близок по физическому смыслу к цепному, если каталитические центры, содержащие активный кислород, рассматривать как иницирующие центры. Это возможно для препаратов MnO_2 с малым числом активных центров, но невозможно для высокоактивных катализаторов. Реакции (7.50), (7.54), (7.55) здесь приводят к простому окислительно-восстановительному механизму без возникновения цепей. Заметим, что в то время еще невозможно было следить за активными центрами в условиях катализа.

В нашей работе со Спиридоновым и Гати [41, с. 149] был изучен механизм изомеризации олефинов ($R_{(1)}H \rightarrow R_{(2)}H$) на MoO_3 . Изучение спектров ЭПР катализатора в ходе реакции привело к выводу об образовании активных центров по окислительно-восстановительному механизму:



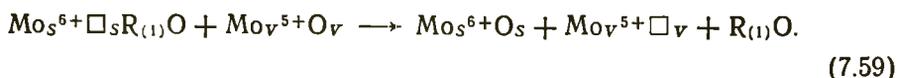
где S — индекс поверхности; V — индекс объема катализатора.

Реакция восстановления поверхности

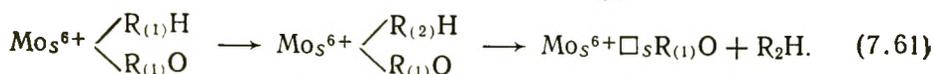
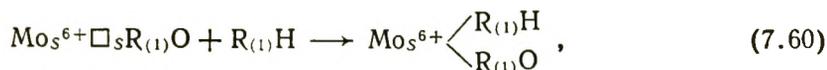


приводит к образованию вакансии \square_S , которая затем медленно диффундирует в объеме, стабилизируясь около Mo^{5+} . Этот про-

цесс эквивалентен диффузионному движению кислорода к поверхности:



Непосредственно изомеризация олефинов — стадии (7.60), (7.61) протекает, по-видимому, по кислотному (типа Льюиса) механизму, на центре $\text{Mo}_5^{6+} \square_s$ во время существования на нем вакансии \square_s :

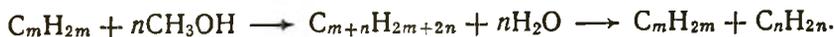


Стадии (7.60), (7.61) и образуют собственно цепь. Стадии (7.56)—(7.58) формируют исходный активный центр или иницируют цепную (каталитическую) реакцию. Активация является процессом, протекающим независимо от катализа при пуске реагентов на поверхность. Прекращение реакции (обрыв цепи) происходит в стадии (7.61) за счет заполнения вакансии.

На один акт окисления олефина ($\text{R}_{(1)}\text{H} \rightarrow \text{R}_{(1)}\text{O}$) и восстановления поверхности ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$) приходится несколько сот актов каталитической изомеризации. При таком проведении процесс нестационарен. Для осуществления стационарного процесса к олефину необходимо добавить небольшое количество кислорода.

Поверхностные цепи наблюдаются в многочисленных реакциях полимеризации. Наиболее подробно они изучены на примере синтеза углеводородов по Фишеру — Тропшу на железных и кобальтовых катализаторах [17, 550—552]. На примере этой же реакции в работах А. Я. Розовского [552] было изучено другое явление, сближающее катализ и цепные реакции, — явление кинетического сопряжения. Было показано, что стационарный состав железного катализатора в условиях катализа значительно отличается от равновесного, причем эти отклонения определяются протеканием каталитической реакции.

Цепные механизмы принимаются и для описания синтеза углеводородов из метанола на цеолитах (Мобил-процесс [553]). В одной из работ [554] для этого процесса предложен механизм разветвленной цепной реакции, причем в качестве разветвляющей стадии предлагается распад углеводорода



Однако прямые доказательства такого механизма отсутствуют.

Объяснение реакций окисления с позиций разветвленно-цепного процесса было предложено в [555, 556]. По мнению этих авторов, увеличение скорости реакции приводит к увеличению центров адсорбции, занятых реагентом в состоянии слабой ад-

сорбции. Это в свою очередь приводит к увеличению скорости реакции, т. е. реакция самоактивирует катализатор. Поверхностная концентрация реагента в состоянии слабой связи существенно выше равновесной (т. е. выше концентрации на поверхности в отсутствие катализа).

В работах Барелко и др. [11, 557, 41, с. 182] при изучении окисления NH_3 на платине были обнаружены нестационарные явления: скачкообразное возрастание скорости реакции по достижении определенной температуры или концентрации, явление погасания, эффект «памяти» и др. Для их объяснения была предложена гипотеза разветвленно-цепного протекания реакций: реакционный акт, протекающий на одном активном центре катализатора, сопровождается образованием еще по крайней мере одного активного центра. В качестве такого центра предложили [557; 41, с. 182] адсорбированные атомы самого металла, находящиеся в виде двумерного квазигаса в равновесии с собственной решеткой. Если поверхностная реакция сопровождается увеличением концентрации таких атомов Pt сверх равновесной, это должно вызвать перестройку катализатора в условиях катализа. В подтверждение приводятся данные по каталитической коррозии, детально изученные в работах Рогинского, Третьякова и Шехтер [558].

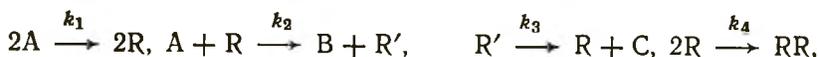
Косвенным доводом в пользу цепных механизмов в катализе может служить также явление гетерогенно-гомогенного катализа, в котором активные частицы, как правило, свободные радикалы, десорбируются с поверхности в объем и ведут в объеме цепную реакцию.

Таким образом, вопреки распространенному мнению, в катализе активные центры, как правило, образуются во время реакции, а не существуют до реакции. Это обстоятельство позволяет получить формально-кинетические уравнения катализа, в ряде случаев напоминающие закономерности цепных реакций. Некоторые из приведенных схем подтверждены экспериментом. Разумеется, в формальной кинетике каталитической реакции закономерности, характерные для цепных реакций, могут и не проявиться. Это будет, например, в том случае, когда скорости образования и дезактивации активного центра в условиях катализа велики.

Как в цепных реакциях, так и во время катализа при определенных соотношениях скоростей стадий могут возникать неравновесные концентрации промежуточных частиц, и создается возможность кинетического сопряжения, когда термодинамически затрудненные стадии становятся возможными. Наблюдается кажущийся сдвиг равновесия отдельных стадий. Мы обсудим эти вопросы в разд. 8.

Проверкой возможности цепного механизма может быть изучение скоростей прямой и обратной каталитической реакции вблизи равновесия. В обычных (нецепных) химических реакциях константа равновесия равна $K = k_1/k_{-1}$, где k_1 и k_{-1} — кон-

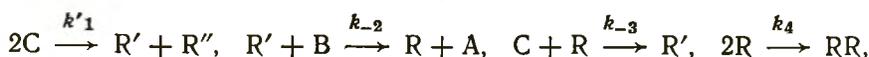
станты скоростей прямой и обратной реакции, в соответствии с принципом детального равновесия [559]. Для цепных реакций (даже для неразветвленной цепной реакции в стационарных условиях) это не так — отношение констант скорости прямой и обратной реакции не равно константе равновесия. Возьмем, например, обратимую реакцию $A \rightleftharpoons B + C$, протекающую по цепному механизму через образование промежуточных активных частиц R и R' . В прямом направлении реакция имеет первый порядок, в обратном — второй. Для реакции в прямом направлении можно записать



где первая стадия — инициирование, вторая и третья стадии — распространение цепи, четвертая — обрыв. Скорость прямой реакции равна

$$-d[A]/dt = k_3(k_1/k_4)^{1/2}[A] \quad (7.62)$$

Для реакции в обратном направлении



и скорость обратной реакции

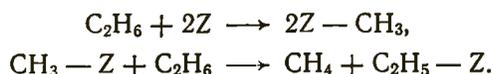
$$-d[B]/dt = k_{-2}(k'_1 k_4)^{1/2}[B][C]. \quad (7.63)$$

Отношение $(k_3/k_{-2})(k_1/k_4)^{1/2}$ не равно константе равновесия K .

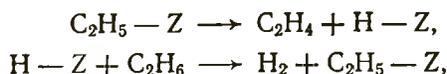
Во введении мы упоминали о возможности протекания каталитического гидрирования этилена по цепному механизму. Можно представить, что реакция начинается с диспропорционирования этилена на поверхности



после чего продукты реакции образуются в реакции распространения цепи (см. разд. 1). В обратной реакции — дегидрировании этана, наиболее вероятными стадиями инициирования являются следующие:



Стадии распространения цепи в этом случае противоположны по направлениям стадиям распространения цепи для прямой реакции:



но стадии инициирования и обрыва цепи совершенно разные, а следовательно, $K \neq k_1/k_{-1}$.

Возникает вопрос, всегда ли можно говорить об отсутствии цепных механизмов, если $K = k_1/k_{-1}$. Например, для элементарной реакции $O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M$ на металлах это соотношение

было проверено в интервале изменения скорости, включающем 40 порядков [560], и оказалось правильным. По-видимому, очень распространены случаи, когда в условиях катализа, в особенности гетерогенного, скорость инициирования (скорость образования активного центра) велика, а скорость обрыва цепи (разрушения активного центра) мала. Тогда в стационарном приближении можно не учитывать скорость инициирования. Время релаксации активной структуры катализатора (деактивации катализатора, «обрыва цепи») очень велико и катализатор работает в неравновесном и квазистационарном (по отношению к реакции) состоянии. Естественно, что в этом случае для каталитической реакции соотношение между константой равновесия и константами скорости будет соблюдаться.

Заключая этот раздел, перечислим признаки, характерные для цепной реакции и наблюдающиеся часто в катализе: а) чередование образования и гибели активных центров (заполнение центров на поверхности и их освобождение); б) образование сверхравновесных концентраций промежуточных веществ, способствующее преодолению эндотермичности невыгодных стадий; в) достижение максимальной скорости через некоторое время после начала реакции.

8. Термодинамика необратимых процессов и диссипативные структуры в катализе

Возникновение неравновесного распределения частиц по различным видам энергии в гетерогенных процессах было рассмотрено нами в разд. 3 на примере процессов релаксации (деактивации) возбуждения молекул, в разд. 4 на примере экспериментов с молекулярными пучками. Отсюда были сделаны различные экстраполяции на процессы адсорбции, десорбции, катализа. Однако как релаксационные, так и молекулярно-пучковые эксперименты по самой их постановке проводятся в неравновесных условиях. Всего в нескольких случаях была обнаружена энергетическая неравновесность — образование возбужденных частиц в условиях непосредственно каталитической реакции. В предыдущем разделе мы показали, что и на макроскопическом уровне следует ожидать отклонения катализа от равновесных условий. Это приводит к сходству каталитических и цепных реакций.

Менцель рассмотрел различные причины возникновения неравновесных эффектов при десорбции. К ним относятся, наряду с микроскопической неравновесностью, названной им неравнораспределением энергии по степеням свободы, следующие эффекты: необратимость экспериментальной ситуации (на-

пример, адсорбция измеряется в одних условиях, десорбция — в других); отклонение от равновесия внутри адсорбированного слоя; кинетические причины, приводящие к нескольким альтернативным путям реакции.

Рассмотрим более широко, на макроскопическом уровне, неравновесные процессы в катализе, учитывая взаимодействие реакционной среды с катализатором. Такие процессы рассматриваются термодинамикой необратимых процессов [18, 561, 562] и синергетикой [19].

8.1. Термодинамика необратимых процессов

8.1.1. Основные понятия и определения

В термодинамике принято разбивать множество материальных объектов условно на две составные части: «систему», подлежащую изучению, и «окружающую среду», поставляющую в систему энергию и вещество. Система называется изолированной (закрытой), если она не взаимодействует с окружающей средой. Открытые системы взаимодействуют с окружающей средой.

Системы могут находиться в равновесном и неравновесном состоянии. Системы в равновесном состоянии не изменяют своих свойств без взаимодействия с окружающей средой. Неравновесные состояния, напротив, способны изменяться и после исключения влияния окружающей среды.

Описание равновесных (обратимых) процессов дается количественно в классической термодинамике. В отличие от нее термодинамика неравновесных (необратимых) процессов устанавливает лишь неравенства, с помощью которых указывается возможное направление процесса.

Системы могут находиться также в стационарном и нестационарном состоянии. В стационарном состоянии свойства системы не изменяются во времени. В изолированной системе стационарные состояния всегда являются равновесными, а нестационарные — неравновесными. В открытой же системе при наличии неизменного обмена с окружающей средой система в конце концов придет в стационарное состояние. Это состояние может быть равновесным, если система после ее изоляции не изменяет своих свойств, и неравновесным стационарным, если система после изоляции изменяется.

В случае гетерогенного катализа стационарные состояния осуществляются при подаче (например, в проточном реакторе) извне на катализатор реагентов с постоянной скоростью, постоянным соотношением компонентов и с постоянной температурой. Система (в данном случае катализатор + реагенты в каталитическом реакторе) после достижения стационарного состояния может быть равновесной и неравновесной. Часто говорят, что катализатор находится в равновесии с окружающей средой, если после прекращения подачи реагентов состав ката-

лизатора не изменяется. Естественно, при этом следует учитывать состав реагентов над катализатором.

В основе термодинамики необратимых процессов лежат линейные соотношения между потоками J_i и термодинамическими силами X_j при малых отклонениях от равновесия, так называемые феноменологические соотношения

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (8.1)$$

где L_{ij} — кинетические (феноменологические) коэффициенты, известные из эксперимента*.

В простейших случаях прямых процессов законы $J_i = L_{ij} X_j$ давно известны из опыта: например, градиент температуры вызывает поток тепла (теплопроводность — закон Фурье), градиент концентраций — поток вещества (диффузия — закон Фика), градиент потенциала — электрический ток (закон Ома). В общем случае потоки взаимосвязаны, и термодинамические силы X_j могут вызвать потоки J_i и при $i \neq j$; например, градиент температуры вызывает поток вещества в многокомпонентной системе (термодиффузия), а градиент концентраций приводит к потоку энергии (эффект Дюфура). Для таких перекрестных процессов термодинамика необратимых процессов принимает в качестве постулата соотношение взаимности Онзагера

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (8.2)$$

выведенное с использованием принципа микроскопической обратимости. Оно строго применимо лишь при малых отклонениях от равновесия, когда флуктуации (отклонения от равновесия) линейно связаны с действующими силами.

Важной величиной в термодинамике необратимых процессов является производство энтропии, т. е. количество энтропии, производимой в единицу времени $\sigma = dS/dt$. Величина σ связана с силами X_j и потоками J_i соотношением

$$\sigma = dS/dt = \sum_j J_j X_j = \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j \geq 0. \quad (8.3)$$

В равновесных системах $\sigma = 0$ (это — формулировка второго закона термодинамики), соответственно исчезают все потоки J_i и силы X_i ; в неравновесных системах $\sigma > 0$.

В открытой системе в стационарных условиях система, описываемая n независимыми термодинамическими силами $X_1, X_2, \dots, X_m, \dots, X_n$ взаимодействует с окружающей средой. Если m сил из них поддерживаются постоянными (например, подводя тепло к границам системы, поддерживают постоянный гра-

* Поток есть количество переносимой величины (вещества, энергии, импульса) в единицу времени через единицу поверхности; термодинамической силой является градиент концентрации, температуры, потенциала и т. д., приводящий к возникновению необратимых потоков; диффузии, теплопроводности, электрического тока и т. д.

диент температуры), тогда можно найти состояние, в котором σ минимально ($d\sigma/dX_i=0$) при $i=m+1, \dots, n$. Дифференцируя (8.3) по X_i , получаем

$$\sum_j (L_{ij} + L_{ji})X_j = 0 \quad (\text{при } i = m+1, \dots, n). \quad (8.4)$$

Учитывая соотношение взаимности Онзагера (8.2), приходим к выражению

$$2 \sum_{j=1}^n L_{ij}X_j = 0 \quad (\text{при } i = m+1, \dots, n). \quad (8.5)$$

Теорема минимума производства энтропии в стационарных условиях с ее следствием (8.5) называется теоремой Пригожина. Она показывает, что в состоянии с минимальным производством энтропии все потоки с $i=m+1, \dots, n$ исчезают.

Если на стационарную систему с постоянным производством энергии σ подействовать возмущением δX_j , получим выражение

$$\sigma = \sigma_0 + \delta\sigma + \frac{1}{2}\delta^2\sigma. \quad (8.6)$$

Подставляя в (8.6) выражение для производства энтропии (8.3) и учитывая (8.5), нетрудно показать, что устойчивость системы определяется членом второго порядка $\delta^2\sigma$. Эта величина

$$\delta^2\sigma = L_{ji}(\delta X_{ji})^2 > 0, \quad (8.7)$$

а следовательно,

$$J_i\delta X_i > 0. \quad (8.8)$$

Таким образом, при воздействии на систему возмущения δX_i в ней возникает поток J_i того же знака, и система возвращается в состояние с неизменным производством энтропии.

8.1.2. Применение к химическим реакциям

Соотношения (8.1)—(8.8) термодинамики необратимых процессов справедливы для систем, не очень далеко отстоящих от равновесия, в том числе и к химическим реакциям вблизи равновесия. Применение термодинамики необратимых процессов позволило в ряде случаев связать термодинамические и кинетические величины, в частности, определить скорости неравновесных процессов в зависимости от внешних условий.

Если химическая реакция в системе является единственным процессом, изменение энтропии в ней связано с изменением числа молей компонентов

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i = -\frac{1}{T} \sum v_i \mu_i d\xi > 0, \quad (8.9)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента; dn_i — изменение числа мо-

лей; v_i — стехиометрические коэффициенты реакции; $\xi = n_i/v_i$ — степень протекания реакции*.

Величина

$$A_i = - \sum_i v_i \mu_i \quad (8.10)$$

была введена Де Донде и названа им сродством реакции (не смешивать с химическим сродством в классической термодинамике).

Легко убедиться, что сродство реакции равно производной энергии Гиббса по степени ξ , взятой с обратным знаком,

$$A_i = - dG/d\xi, \quad (8.11)$$

и может рассматриваться в качестве термодинамической силы X_i . Соответственно скорость реакции является потоком J_i .

Производство энтропии в химической системе можно выразить через сродства реакции A_i и скорости реакции r_i :

$$\sigma = dS/dt = (A_i/T)r_i. \quad (8.12)$$

Учитывая неравенство (8.3), получим

$$A_i r_i > 0. \quad (8.13)$$

Отсюда следует, что сродство A_i и скорость r_i имеют одинаковые знаки

$$\begin{array}{ll} A_i > 0 & r_i > 0 \\ \text{или} & \\ A_i < 0 & r_i < 0, \end{array} \quad (8.14)$$

т. е. для протекания реакции в прямом направлении ($r_i > 0$) необходимо положительное сродство ($A_i > 0$), а в обратном направлении ($r_i < 0$) — отрицательное сродство ($A_i < 0$). В многостадийных процессах условием самопроизвольного протекания реакции является совокупность неравенств

$$\sum_i A_i r_i > 0, \quad (8.15)$$

в которой для каждой стадии справедливо соотношение (8.13), т. е. каждая стадия управляется своим сродством.

Связь между сродством и константой равновесия системы K при произвольном составе определяется соотношением

$$A_i = RT \ln [K / \prod_i (a_i / [a_i]^{v_i})] \quad (8.16)$$

где a_i — активность данного компонента; $[a_i]$ — единицы измерения активности (в идеальных газах соответственно C_i и $[c_i]$).

Можно также получить связь скоростей прямой и обратной реакции с величиной сродства. Учитывая отношение $K_i =$

* Степень протекания реакции равна числу превратившихся эквивалентов данного вещества; $\xi = 1$, если превратился один эквивалент.

$= k_i/k_{-i}$ (где k_i — константа скорости прямой, а k_{-i} — константа скорости обратной реакции), получим уравнение Де Донде

$$r_i/r_{-i} = \exp(A_i/RT) \quad (8.17)$$

где r_i и r_{-i} — скорости прямой и обратной реакции.

Уравнение (8.17) выражает кинетическую необратимость с позиций термодинамической движущей силы. В такой форме оно применимо только для элементарных реакций.

8.1.3. Понятие сродства в кинетике и катализе

Понятие сродства использовалось для объяснения механизма каталитических и некаталитических процессов [560; 563; 564].

Суммарное сродство реакции равно сумме сродства стадий

$$A_i = \sum_k s_{ik} A_{ik} \quad (8.18)$$

где s_{ik} — стехиометрическое число стадии k в реакции i .

Темкин [565] ввел понятие среднего стехиометрического числа

$$\bar{s} = \frac{\sum_k s_{ik} A_{ik}}{\sum_i A_{ik}} = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \quad (8.19)$$

Тогда, используя (8.17), получаем обобщенное уравнение Де Донде

$$r_i/r_{-i} = \exp(A/\bar{s}RT). \quad (8.20)$$

Вблизи от равновесия

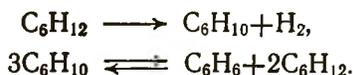
$$A/\bar{s}RT \ll 1 \quad \text{и} \quad r = r_i(A/\bar{s}RT). \quad (8.21)$$

При $A/\bar{s}RT \rightarrow 0$ скорость r_i стремится к $r_{\text{равн}}$ — скорости в равновесии. Линейная связь между скоростью синтеза аммиака и сродством была установлена вблизи равновесия [560, 565]. Оказалось, что стехиометрическое число реакции $\bar{s} = s_{\text{прям}} = 2$.

В работе [566] была доказана линейная связь между скоростью и сродством для реакции дегидрирования циклогексана и гидрирования бензола



по обе стороны от равновесия. Будар [560] исследовал малые систематические отклонения этой системы от линейности и показал, что $\bar{s} = 3$. Это соответствует механизму реакции

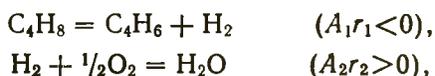


Вдали от равновесия соотношение (8.21) в общем случае не выполняется.

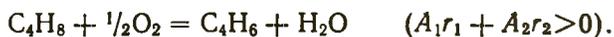
В работе Лавренко [127] термодинамика неравновесных процессов была применена к исследованию тепловых потоков между газом и катализатором — молибденем, на котором осуществлялась рекомбинация атомов в двухатомную молекулу. Для открытой системы, представляющей собой атомно-молекулярную смесь двухатомного газа, поступающего стационарно из разрядной трубки на твердое тело — катализатор, автор получил соотношения между термодинамическими силами и потоками типа (8.1). Феноменологическими коэффициентами в этом случае являются константы скорости каталитической реакции и коэффициенты теплопередачи между газом и катализатором. Изучая далее зависимость феноменологических коэффициентов от свойств твердого тела, автор [127] получил, например, что микроискажения в металле (Mo) не являются движущими силами катализа, а лишь способствуют некоторому ускорению каталитической реакции.

Более интересно в плане целей нашей книги применение понятия сродства для рассмотрения направления превращения в системе сложных последовательных реакций. Рассмотрим этот вопрос применительно к катализу и цепным реакциям, следуя Будару [564].

В соответствии с соотношениями (8.13)—(8.15), (8.18) $A_i > 0$ и $s_i A_i r_i > 0$ для всех стадий, т. е. сродство всех стадий в цепи последовательных реакций положительно, а их сумма равна суммарному сродству $\sum s_i A_i = A$. Таким образом, термодинамическое сопряжение (протекание термодинамически невыгодной реакции за счет другой, выгодной) невозможно среди последовательных стадий в стационарном состоянии. Невозможно, например, протекание некаталитического окислительного дегидрирования C_4H_8 по механизму



хотя в суммарной реакции сродство положительно



Если есть хотя бы одна стадия с отрицательным сродством ($A_i < 0$), реакция останавливается.

Однако возможно так называемое кинетическое сопряжение в цепных или каталитических реакциях в том случае, когда концентрация промежуточных веществ выше «равновесной», если они реагенты (в левой части химического уравнения стадии), или ниже «равновесной», если они продукты реакции (в правой части). Кинетическое сопряжение возможно при некотором соотношении скоростей стадий. Рассмотрим, согласно [564], стадию сложной реакции



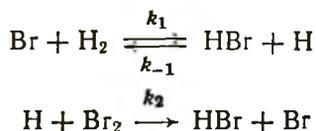
где $X_{(1)}$ и $X_{(2)}$ — промежуточные частицы; $M_{(1)}$ и $M_{(2)}$ — молекулы.

Если A_i стадии отрицательно, надо сделать концентрацию $X_{(1)}$ выше равновесной или концентрацию $X_{(2)}$ ниже равновесной, чтобы реакция пошла вправо. Предположим, для простоты, что $[M_{(1)}] = [M_{(2)}]$, а стационарная концентрация $X_{(1)}$ равна равновесной $[X_{(1)}]_{\text{стац}} = [X_{(1)}]_{\text{равн}}$. Тогда, если даже стандартное сродство стадии $A_i^\circ < 0$, ее сродство может быть положительным, как видно из уравнения

$$\begin{aligned} A_i &= A_i^\circ + RT \ln \{ [X_{(1)}]_{\text{равн}} / [X_2]_{\text{стац}} \} = \\ &= RT \ln \{ [X_{(2)}]_{\text{равн}} / [X_2]_{\text{стац}} \}. \end{aligned} \quad (8.22)$$

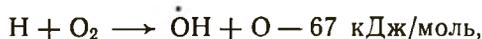
Видно, что величина A_i положительна, если $[X_{(2)}]_{\text{стац}} < [X_{(2)}]_{\text{равн}}$. В уравнении (8.22) величина $[X_{(2)}]_{\text{равн}}$ есть фиктивная равновесная концентрация, которая получается в результате реакции. Аналогичным образом, если $[X_{(2)}]_{\text{стац}} = [X_{(2)}]_{\text{равн}}$, величина сродства стадии A будет положительной, если $[X_{(1)}]_{\text{стац}} > [X_{(1)}]_{\text{равн}}$ [560, 564].

В соответствии с уравнением Де Донде (8.17) реакцию можно сдвинуть вправо, если скорость прямой реакции сделать намного больше скорости обратной реакции $r_i > r_{-i}$. Например, в цепной реакции брома с водородом



эндотермическая первая стадия сдвигается вправо за счет постоянного увода атомов водорода во второй реакции. Легко получить, что условием протекания цепной реакции в этом случае будет $r_1 > r_{-1}$ и $k_1 > k_{-1}$. Эти неравенства создают кинетическое сопряжение, снимающее термодинамические затруднения для протекания эндотермической реакции взаимодействия атома Br с H_2 .

Заметим, что в разветвленных цепных реакциях использование энергии экзотермических стадий позволяет получить огромные концентрации промежуточных активных частиц $X_{(i)}$. Например, в разветвленной цепной реакции окисления водорода концентрация активных частиц — атомов водорода в 10^6 раз превышает равновесную. В результате становится возможной эндотермическая реакция

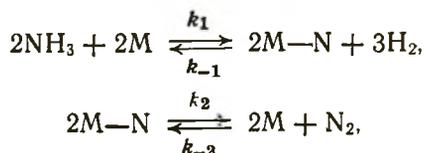


которая вызывает разветвление. Как указывает Воеводский [9, с. 214], цепные реакции следует рассматривать как реакции, катализируемые промежуточными активными продуктами.

Соотношения типа (8.22) справедливы и для условий стационарного катализа. Например, согласно Будару [564] при разложении аммиака $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ на пленках W и Mo при 1000 K и давлении 10^{-4} Па было найдено по Оже-спектрам, что

стационарное покрытие поверхности атомами азота в условиях катализа значительно превосходит равновесную концентрацию (т. е. в отсутствие катализа).

Механизм этой реакции следующий:



где M — атом металла на поверхности.

В стационарном состоянии для скоростей второй стадии реакции в прямом и обратном направлении можно записать

$$r_2 = k_2 a_{(\text{M}-\text{N})\text{стац}}, \quad (8.23)$$

$$r_{-2} = k_{-2} a_{(\text{M})\text{стац}} [\text{N}_2]_{\text{стац}},$$

где $a_{(i)\text{стац}}$ — термодинамическая активность поверхностных соединений в стационарном состоянии.

Если бы скорости r_2 и r_{-2} в (8.23) были равны («виртуальное равновесие»), тогда виртуальное давление* азота, требуемое для такого равновесия, будет $[\text{N}_2]_{\text{равн}} = (k_2/k_{-2}) (a_{(\text{M}-\text{N})\text{стац}}/a_{(\text{M})\text{стац}})$. Отсюда

$$\frac{r_2}{r_{-2}} = \frac{k_2 a_{(\text{M}-\text{N})\text{стац}}}{k_{-2} a_{(\text{M})\text{стац}} [\text{N}_2]_{\text{стац}}} = \frac{[\text{N}_2]_{\text{равн}}}{[\text{N}_2]_{\text{стац}}}. \quad (8.24)$$

Применяя (8.20) и учитывая, что вторая стадия реакции (десорбция) лимитирующая, т. е. средство стадии равно средству реакции $A_{(i)} = A$, получаем для десорбции

$$\frac{r_2}{r_{-2}} = \frac{[\text{N}_2]_{\text{равн}}}{[\text{N}_2]_{\text{стац}}} = \exp(A/RT) =$$

$$= K [\text{NH}_3]_{\text{стац}}^2 / [\text{N}_2]_{\text{стац}} [\text{H}_2]_{\text{стац}}^3. \quad (8.25)$$

При стационарном состоянии отношение скоростей $r_2/r_{-2} = 6400$, т. е. необратимость реакции очень велика. Стационарное значение концентрации атомов азота на поверхности значительно больше концентрации, которая должна быть в равновесии с $[\text{N}_2]_{\text{газ}}$. Десорбция азота хотя и эндотермична, но существенно необратима. Кроме того, катализатор не отравляется адсорбцией азота, что было бы в случае равновесной системы. Здесь кинетическое сопряжение осуществляется вследствие получения сверхравновесных концентраций азота на поверхности в стадиях, предшествующих конечной термодинамически неблагоприятной стадии, т. е. за счет взаимодействия с аммиаком. Концентрация N_2 не появляется в уравнении скорости реакции.

* Термин «виртуальное давление» предложен Кемболом [567]. Оно соответствует фиктивной концентрации $[\text{X}_2]_{\text{равн}}$ в уравнении (8.22).

Аналогичным образом, по мнению Будара, протекает дегидрирование метилциклогексана в толуол на Pt [568]. Здесь также толуол не входит в уравнение для скорости реакции, что можно объяснить сверхравновесной концентрацией толуола на поверхности в стационарном состоянии. Это доказывается и тем, что если добавить бензол (Б) к смеси, он почти не тормозит реакцию образования толуола (Т). Очевидно, равновесная концентрация бензола на поверхности много меньше стационарной концентрации толуола:

$$[\text{Б}]_{\text{равн}} \approx [\text{Т}]_{\text{равн}} \ll [\text{Т}]_{\text{стац.}}$$

Таким образом, кинетическое сопряжение смещает равновесие термодинамически неблагоприятных стадий как в катализе, так и в цепных реакциях.

Для рассмотрения образования неравновесных структур при катализе целесообразно использовать теорию диссипативных структур.

8.2. Диссипативные структуры в катализе

8.2.1. Устойчивость структур, удаленных от равновесия

До сих пор мы рассматривали термодинамику неравновесных процессов, применимую к системам с малыми отклонениями от равновесия, когда между потоками и термодинамическими силами действуют линейные соотношения (8.1). Совершенно другая ситуация возникает при больших отклонениях от равновесия, когда нельзя не учитывать отклонения от линейности. Возникают новые стационарные состояния, стабилизирующиеся в результате обмена энергией с окружающей средой и организованные в пространстве, времени или одновременно как в пространстве, так и во времени. Пригожин назвал их диссипативными структурами [17, 562, 569].

Формирование диссипативных структур связано с резкими переходами от системы с одними параметрами к системе с другими. По аналогии с термодинамическими фазовыми переходами такие скачкообразные переходы называют кинетическими фазовыми переходами.

Согласно [569] наблюдается четыре типа диссипативных структур: 1) пространственно-неоднородные структуры; 2) периодические во времени структуры (автоколебания); 3) пространственно-временные периодические структуры (автоволны); 4) бистабильные структуры (типа «триггера»). Как мы увидим далее, в гетерогенном катализе наблюдаются все 4 типа диссипативных структур.

Диссипативные структуры наблюдаются во всех тех случаях, когда выполняются следующие условия: 1) система является термодинамически открытой, т. е. может обмениваться веществом и (или) энергией со средой; 2) динамические уравнения си-

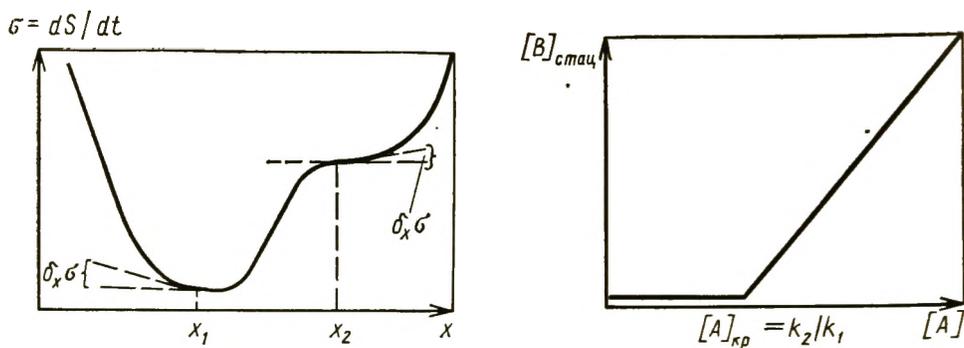


Рис. 8.1. Зависимость производства энтропии от координаты движения (стационарные состояния нелинейной системы; x_1 — текущее равновесие; x_2 — неустойчивое стационарное состояние)

Рис. 8.2. Зависимость стационарной концентрации продукта [B] от концентрации реагента [A] при докритических и сверхкритических значениях концентрации

стемы нелинейны; 3) отклонения от равновесия превышают критическое значение; 4) микроскопические процессы протекают кооперативно (согласованно).

В разд. 8.1.1 мы привели общие условия устойчивости системы (8.7) и (8.8). Как показано в [570], в нелинейной области устойчивость системы связана не с полным производством энтропии, как в (8.7), а с производством энтропии, вызванным возмущением δX_i . В выражении для производства энтропии

$$\delta_x \sigma = 1/\rho \sum_i \delta J_i \delta X_i \geq 0 \quad (8.26)$$

(где ρ — плотность окружающей среды) правая часть может быть как больше нуля, так и меньше нуля. На рис. 8.1 показано, что, если в точке x_2 $\delta_x \sigma < 0$, начавшееся движение будет вызывать еще большее отклонение от стационарного состояния и только при $\delta_x \sigma > 0$ стационарное состояние устойчиво. Общее условие устойчивости Глэнсдорфа и Пригожина следующее:

$$\delta_x \sigma = (1/\rho) \sum_i \delta J_i \delta X_i > 0. \quad (8.27)$$

Как отмечает Пригожин [562] в области, далекой от равновесия, ситуация изменяется и в общем случае термодинамический подход и соотношения типа (8.27) также не работают. В этой области существенную роль играет характер химической кинетики: заторможенность тех или иных стадий вследствие наличия потенциального барьера.

Тем не менее применение условия (8.27) позволило в ряде случаев привести анализ устойчивости химических систем. Если простые химические реакции типа $A + B \rightleftharpoons C + D$ имеют стационарные решения в открытых системах (в закрытых системах стационарное решение соответствует равновесию), то в систе-

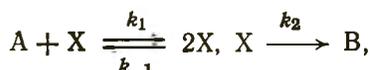
мах с автокатализом это не так. Для простой автокаталитической реакции $X + Y \rightarrow 2X$ с помощью условий (8.13) и (8.27) получаем

$$\delta r \delta A = [Y] \delta [X] \left(-\frac{\delta [X]}{[X]} \right) = -\frac{[Y]}{[X]} (\delta [X])^2 < 0, \quad (8.28)$$

где r — скорость реакции; A — ее сродство.

Согласно (8.28) реакция неустойчива — при автокаталитическом превращении в открытой системе наблюдается непрерывный рост концентрации X .

Для реакции $A \rightarrow B$, проходящей через автокаталитическое размножение активных центров



существование и устойчивость стационарного состояния зависят от концентрации исходного вещества A . В закрытой системе

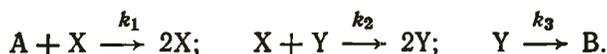
$$[B] = 0 \quad \text{при} \quad [A] < k_2/k_1,$$

и

$$[B]' = (k_1[A] - k_2)/k_{-1} \quad \text{при} \quad [A] > k_2/k_1. \quad (8.29)$$

Если концентрация превышает пороговое значение $[A] = k_2/k_1$, стационарное состояние в закрытой системе неустойчиво, а в открытой системе определяется подачей вещества A . При малых превышениях концентрации $[A]$ выше критической концентрация продукта быстро достигает предельной $[B]'$. В качественной теории дифференциальных уравнений величина $[A]_{кр}$, при которой решение уравнений меняется, называется точкой разветвления или бифуркацией. На рис. 8.2 показана зависимость стационарной концентрации продукта $[B]$ от концентрации исходного реагента $[A]$. Здесь бифуркация — это точка $[A] = k_2/k_1$.

При наличии двух промежуточных веществ X и Y многообразие явлений возрастает. Например, для автокаталитической системы Лотки — Вольтера



можно получить единственное ненулевое стационарное решение

$$[X]_0 = k_3/k_2, \quad [Y]_0 = k_1/k_2[A] \quad (8.30)$$

и периодические решения

$$\begin{aligned} [X]_t &= [X]_0 + [X] \exp(\omega t), \\ [Y]_t &= [Y]_0 + [Y] \exp(\omega t). \end{aligned} \quad (8.31)$$

Концентрации X и Y осциллируют вокруг стационарных состояний (8.30) с частотой $\omega = \sqrt{[A]}$. Наблюдаются диссипативные структуры нового типа, организованные во времени — автоколебания.

В еще более сложных системах, учитывающих обмен частиц с окружающей средой через поверхность раздела в результате диффузии, образуются пространственные диссипативные структуры, в том числе пространственные периодические структуры (волны).

Как указывает Пригожин [562], если между двумя точками бифуркации выполняются обычные детерминистские законы, т. е. в интересующих нас случаях законы химической кинетики, то в окрестностях бифуркации существенную роль играют флуктуации. Именно флуктуации «запускают» кинетический фазовый переход и выбирают направление (ветвь решения дифференциального уравнения), по которому будет следовать система.

В сложных многокомпонентных системах обмен веществом и энергией между системой и ее окружением возрастает [570]. При этом растет и масштаб флуктуации, приводящей к бифуркации. Поэтому достаточно сложные системы почти всегда находятся в метастабильном состоянии.

8.2.2. Возможная роль диссипативных структур в катализе

Рассмотрим теперь примеры диссипативных структур в гетерогенном катализе.

Первый тип диссипативных структур — упорядоченные пространственные структуры — в последнее время широко изучается методами дифракции рентгеновских лучей и электронов. Замечательным открытием явилось обнаружение упорядоченных адсорбционных слоев — образование двумерных поверхностных фаз в адсорбции и катализе. Это открытие привело к постепенному отходу от статистической трактовки адсорбции. Если до достижения монослойного покрытия адсорбция проходит через серию последовательных двумерных фазовых превращений, это должно сказываться и на кинетических закономерностях адсорбции. Фазовые превращения являются наиболее вероятными реакциями образования или гибели активных центров на поверхности катализаторов. Учет кинетики этих процессов приводит к качественным изменениям кинетических уравнений.

Литература по двумерным фазовым превращениям на поверхности огромна. Обзоры см. в [571, 572]. Мы вернемся к этим вопросам в разд. 9.

Автоколебания — второй тип диссипативных структур. Первые автоколебания в гетерогенном катализе были обнаружены, по-видимому, еще Писаржевским в 1923 г. [573] на примере окисления H_2 на Pt. В 1970—80-х гг. работы по автоколебаниям в гетерогенном катализе развивались лавинообразно, главным образом, на примере каталитического окисления.

В нашей работе совместно с Альтшулер и Цитовской [574] изучены автоколебания окисления циклогексана на цеолите NaY (рис. 8.3). Основными продуктами реакции являются CO_2 ,

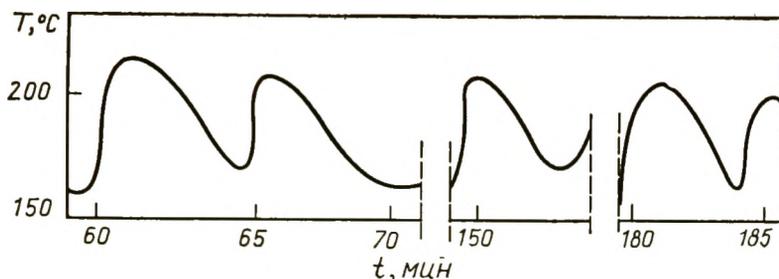
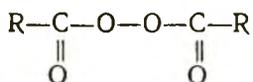


Рис. 8.3. Автоколебания при окислении циклогексана на цеолите NaY — зависимость температуры катализатора от времени [концентрация циклогексана 3,6% (об.), масса NaY 300 мг, скорость газовой смеси 100 см³/мин] [574]

СО, Н₂О, в небольших количествах образуется также Н₂. В [575] было показано, что промежуточным соединением процесса является пероксид:



который при разложении и доокислении образует свободные радикалы, вылетающие в газовую фазу и инициирующие цепной гетерогенно-гомогенный процесс. Быстрое выгорание в газовой фазе сменяется медленным накоплением вещества на поверхности цеолита, в результате чего процесс повторяется циклически.

Для изучения причин автоколебания в гетерогенном катализе необходимо одновременно с измерениями скорости каталитической реакции измерять скорости образования и распада поверхностных соединений. На рис. 8.4 показано изменение ИК-спектров поверхностных соединений в ходе автоколебаний скорости окисления циклогексана на цеолите КУ [576 пр. 77]. Автоколебания скорости реакции (концентрации СО₂ на выходе из реактора) при 510—530 К сопровождаются (с тем же периодом) колебаниями ИК-полос поверхностных соединений 1455 см⁻¹ и 1720 см⁻¹. Первая из них относится к деформационным колебаниям СН₂-групп в молекуле адсорбированного циклогексана, вторая — к карбонильным группам. Отсюда можно сделать вывод, что реакция протекает через образование и распад поверхностных карбонильных соединений.

Экспериментальные данные по автоколебаниям в гетерогенном катализе и соответствующие математические модели описаны в ряде обзорных и обобщающих работ [576—578]. Среди предлагаемых объяснений автоколебаний и обратной связи, осуществляющейся в реакции: изменение энергии активации реакции при заполнении поверхности (например, в результате ее заряжения); термокинетический механизм — разогрев и охлаждение (если теплоемкость системы велика); гетерогенно-гомогенный механизм, существование двух и более поверхностных

[CO₂], % (об.)

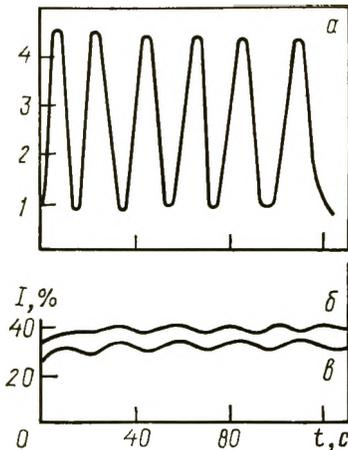


Рис. 8.4. Изменение концентрации CO₂ (а) и интенсивности полос 1455 см⁻¹ — карбоксильные группы (б) и 1720 см⁻¹ — карбонильные группы (в) при автоколебательном окислении циклогексана (концентрация циклогексана — 2% (об.), скорость потока 60 см³/мин) [575]

форм; существование двух разных фаз (например, окисленной и восстановленной).

В последнее время появился ряд работ, подтверждающих двухцентровые и двухфазные модели автоколебаний в гетерогенном катализе. Например, Иванова и Фурман [579] показали,

что автоколебания окисления H₂ на разных катализаторах легко объясняются существованием на поверхности активных центров Z и Z* разной активности и переносом адсорбированных частиц на поверхности от одних центров к другим. Эртль с сотр. [580, 581] протекание автоколебательного окисления CO на Pt из-за наличия двух типов активных центров доказали путем прямых измерений структуры поверхности методом Video-LEED (прямое наблюдение структуры по дифракции медленных электронов). Метод позволяет регистрировать сигналы одновременно от нескольких поверхностных структур. Простая кубическая грань Pt (100) со структурой (1×1) является неравновесной, в равновесных же условиях существует гексагональная структура (100)-hex, часто обозначаемая также (5×20). При адсорбции CO до степеней заполнения $\theta_{CO} < 0,5$ устойчива структура (5×20), а при больших степенях заполнения — структура (1×1). С ростом θ_{CO} происходит фазовый переход (5×20) → (1×1). Но вероятность ударного взаимодействия O₂ с CO на фазе (5×20) будет маленькой 10⁻³—10⁻⁴, а на фазе (1×1) большой — 10⁻¹—1. Большие скорости взаимодействия кислорода с CO, адсорбированным на фазе (1×1), вызывают понижение θ_{CO} , и снова происходит фазовый переход (1×1) → (5×20), и колебательный цикл повторяется. Фазовый переход идет по механизму образования и роста зародышей.

С помощью туннельной электронной микроскопии удалось изучить механизм образования этих зародышей. Он заключается в диффузии частиц CO в сверхслой над островками [582]. Во время автоколебаний на поверхности последовательно сменяется несколько фаз: Pt—CO (1×1), затем Pt—O (1×1) + Pt (1×4) — чистая, затем Pt—CO hex и вновь Pt—CO (1×1). Граница между фазами не очень четкая. Формирующиеся фазы образуют островки размером, значительно превышающим атомные, но меньше размера грани монокристалла — 90 мкм²

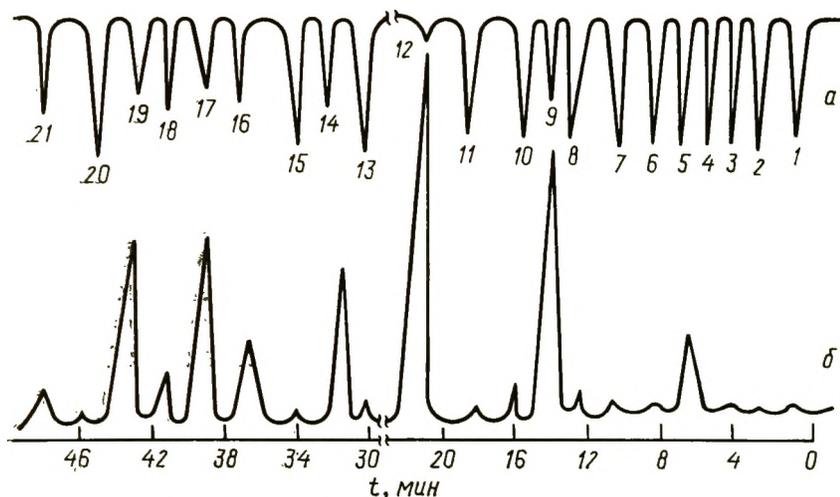


Рис. 8.5. Автоколебания при окислении пропилена на $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ [0,1% (масс.) CaO]: хроматограмма выходящих импульсов кислорода (а) и продукта реакции CO_2 (б) при 298 К (поверхность катализатора была насыщена адсорбированным пропиленом)

[583]. Автоколебания при окислении CO были обнаружены и на других гранях: $\text{Pt}(110)$ [584] и $\text{Pt}(210)$ [585].

Дискретно-колебательные явления наблюдались нами [576, препринт 102] при окислении пропилена, адсорбированного на катализаторе $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ [содержание CoO от 0,1 до 5% (масс.)] при комнатной температуре. После насыщения поверхности адсорбированным пропиленом на нее последовательно была пущена серия кислородных импульсов. Анализ непрореагировавшего кислорода и продуктов окисления пропилена проводился на выходе с помощью катарометра и пламенно-ионизационного детектора. Верхняя кривая на рис. 8.5 представляет хроматограмму последовательных импульсов кислорода, нижняя кривая соответствует продуктам окисления. Видно, что сначала окисление не наблюдается, величина кислородного импульса почти не изменяется после реактора и продуктов реакции нет. После нескольких импульсов начинается потребление кислорода и появляются продукты реакции. Затем реакции вновь прекращаются и выходят снова неизменные импульсы кислорода. Период «колебания» охватывает несколько импульсов, что исключает возможные предположения о термической природе автоколебаний.

Можно предположить, что на поверхности аккумулируется некая фаза, например, могут образоваться зоны более обогащенные ионами кобальта, чем в объеме $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Такие кластеры были открыты при рентгенографическом исследовании твердых растворов CoO в MgO [587]. Выделение продуктов реакции в газовую фазу начинается только после завершения образования кластеров, содержащих связи $\text{Co}^{3+}-\text{O}$ в момент перестройки или при иницировании радикалом O_2^- .

Образование и распад двумерной фазы может быть причиной автоколебаний, наблюдавшихся при окислении CO и H₂ на металлах (см. обзор в [577]). Здесь существенна конкуренция двух процессов на поверхности, протекающих с различными энергиями активации.

При высоких температурах скорость образования и распада двумерной поверхностной фазы (или кластера) растет, периоды колебания сокращаются и в пределе реакция переходит в стационарный непериодический режим. Появление колебательного режима при низкой температуре может, таким образом, указывать на возможность протекания каталитической реакции через фазовые перестройки на поверхности.

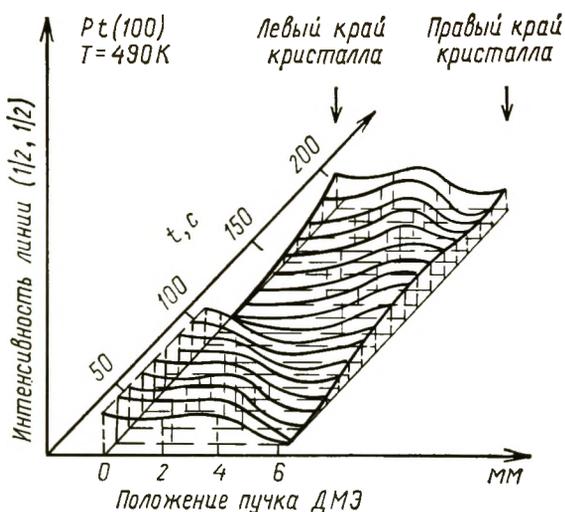
До сих пор отсутствуют убедительные объяснения причин когерентности автоколебаний в гетерогенном катализе. Между тем не только на монокристаллах, но и на порошкообразных катализаторах, содержащих большое число зерен и микрокристалликов, часто наблюдаются строго периодические автоколебания. В [588] сделана попытка объяснить синхронизацию автоколебаний при окислении CO на Pd-содержащем цеолите фазовыми переходами при окислении Pd в сочетании с термическими эффектами. Сильно эндотермическая реакция $O_{адс} + CO_{адс} \rightarrow CO_2$ на поверхности частиц Pd приводит к диффузии кислорода в Pd и далее к фазовому переходу $Pd \rightarrow PdO$. Фаза PdO — неактивна в катализе, активность катализатора падает, после чего протекает медленное восстановление $PdO + CO \rightarrow Pd + CO_2$, а затем новый цикл реакции. Как показано в [588], при малых размерах кристалликов Pd все колебания усредняются и реакция протекает в стационарном режиме. Увеличение же размеров кристаллов облегчает диффузию O₂ между ними, увеличивает теплопроводность, что и приводит к синхронизации автоколебаний. Например, при размере микрокристаллика Pd 10 нм изменение концентрации CO₂ при колебаниях составляет 95%, а при размере кристаллика 2 нм — только 10%.

Взаимодействие через газовую фазу [589, 590] — другая возможная причина синхронизации автоколебаний на разных частицах.

Третий тип диссипативных структур — пространственно-временные периодические структуры, или автоволны, — наблюдается на гладких поверхностях катализаторов в тех же случаях, и автоколебания.

В работах Барелко и др. [11, 557, 41 с. 182, 591] обнаружены бегущие волны при окислении NH₃ на платиновой нити. При кратковременном нагреве небольшого участка нити — катализатора и перевода реакции на этом участке из исходного кинетического режима (из состояния низкой активности катализатора) в диффузионный (в высокоактивное состояние) можно получить бегущую волну, в которой участки высокой активности чередуются с участками низкой активности. Аналогично

Рис. 8.6. Изменение интенсивности линий дифракции медленных электронов (ДМЭ) для структуры CO с (2×2) на Pt(100) при автоколебаниях скорости окисления CO [592]



можно охладить участок нити, перевести его из диффузионного режима в кинетический и также получить бегущую волну. Скорость движения волны зависит от концентрации NH_3 в потоке и от температуры нити. Например, при 50% (об.)

NH_3 в потоке скорость распространения волны растет от 0,2 до 1,3 см/с с ростом T нити от начальной 273 до 573 К.

Эртль с сотр. [592] изучили автоколебания скорости окисления CO на грани Pt(100) методом Video-LEED со сканированием по поверхности. Метод был усовершенствован и позволял сканировать пространственную структуру электронным пучком диаметром 0,7 нм с временным разрешением 0,1 с при непрерывном потоке газов на платину с давлениями $p_{\text{CO}} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па и $p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па.

На рис. 8.6 показаны интенсивности дифракционных линий структуры CO (2×2) на грани Pt(100) со структурой (1×1) , измеренные на линейном участке в 0,6 см в разные моменты времени. Видно, что одновременно с автоколебаниями образуются автоволны, распространяющиеся по поверхности. На другой структуре hex, или (5×20) , также наблюдались автоволны, распространяющиеся в противофазе к структуре CO $(2 \times 2) = (1 \times 1)$. Полученные данные объясняются описанными выше фазовыми превращениями $(1 \times 1) \rightleftharpoons \text{hex}$ с диффузией CO между фазами.

Авторы [593] считают, что при окислении CO на Pt(100) автоволны — это основной механизм распространения автоколебаний между разными частицами Pt. На Pt(110), по их данным, автоколебания также вызваны наличием двух фаз: одной, более реакционноспособной к адсорбции O_2 , и другой, менее реакционноспособной. Однако различия между этими фазами не столь велики, как для Pt(100). Поэтому синхронизация автоколебаний на грани Pt(110), по мнению [593], происходит через газовую фазу.

Фазовыми изменениями при окислении Pt были объяснены автоколебания скорости окисления этилена на Pt [594, 595]. В работе [595], используя электрохимическую методику, авторы непосредственно измеряли активность кислорода a в про-

цессе автоколебаний и показали, что колебания возникают вблизи критического значения a^* , которое определяется из эмпирического уравнения

$$\ln a^* = 52,2 - 50000/T.$$

Это критическое значение соответствует точке бифуркации при переходе от колебаний к устойчивому стационарному состоянию. Предположив, что данное уравнение выражает термодинамическое условие устойчивости поверхностного оксида платины PtO, авторы [593] определили изменение энтальпии и энтропии образования оксида платины: $\Delta H = 195$ кДж/моль и $\Delta S = 190$ кДж/моль·К.

Существование поверхностного оксида платины Pt₃O₄ в условиях катализа показано нами в [596]. В [597] с помощью электрохимической методики измерена активность кислорода a^* в процессе автоколебаний, а также изучена устойчивость оксида и кинетика его образования при 723—873 К. Условие устойчивости оксида Pt имеет вид

$$\ln p_{O_2} = 51,7 - 44400/T.$$

На рис. 8.7 сопоставлены условия устойчивости оксида и границы возникновения колебаний [598]. Как видно, они вполне соответствуют друг другу. Приведенные данные делают достаточно обоснованной гипотезу о том, что автоколебания при окислении этилена связаны с периодическим образованием и разложением оксида платины.

Четвертый тип диссипативных структур — существование двух стационарных режимов, соответствующих одним и тем же параметрам, со скачкообразным переходом между ними — давно известен в гетерогенном катализе. В работах Дэвиса [599] были исследованы критические явления в реакциях окисления H₂, CO и углеводородов на платине. Франк-Каменецкий [600]

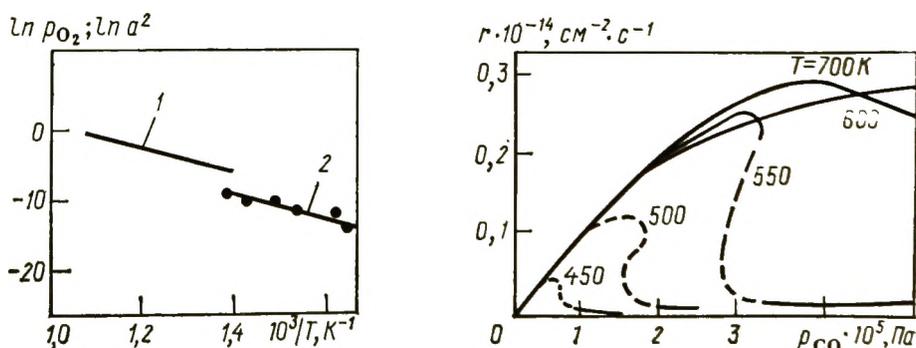


Рис. 8.7. Граница устойчивости оксида платины (1) (по данным измерений электропроводности) и условия появления автоколебаний активности кислорода при окислении этилена (2) [597]

Рис. 8.8. Зависимость стационарной скорости процесса окисления CO на Pt от парциального давления CO при разных температурах (пунктир — неустойчивое состояние) [41, с. 154]

объяснил эти критические явления скачкообразным повышением скорости реакции по достижении определенной температуры, т. е. авторазогревом поверхности Pt и переходом реакции в диффузионную область. С тех пор в течение длительного времени объяснение критических явлений тепловым механизмом было преобладающим.

Дальнейшие исследования показали, однако, нетепловую причину наблюдаемых явлений. Были обнаружены [601] резкие изменения стационарной скорости окисления H_2 на Pt, Pd и Ni при очень небольших изменениях концентрации реагентов. В [602] эти изменения были объяснены зависимостью энергии активации реакции от заполнения. Позднее для объяснения аналогичных явлений при окислении CO на Pt были предложены [41, с. 154, 603] модели, учитывающие конкуренцию адсорбционного и ударного механизмов. На рис. 8.8 показаны в соответствии с этими моделями зависимость стационарной скорости процесса от давления CO при различных температурах. Двум стационарным состояниям соответствуют преимущественное заполнение поверхности кислородом при низких p_{CO} и преимущественное заполнение CO при высоких p_{CO} . С ростом p_{CO} происходит скачкообразный переход от первого — более активного режима, ко второму — менее активному.

Явление «каталитического взрыва» наблюдалось Мэддиксом и др. при разложении $HCOOH$ на Ni(110) [604]. Авторы объяснили автоускорение этой поверхностной реакции образованием двумерных зародышей чистой никелевой поверхности, ранее покрытой слоем формиата Ni. Ими были поставлены также специальные опыты [605] по проверке возможности объяснения наблюдавшегося «автокаталитического взрыва» протеканием разветвленной цепной реакции. На поверхность Ni вводили возможные промежуточные активные частицы при разложении $HCOOH$: атомы водорода, CO и др. Все опыты дали отрицательный результат: разветвленной цепной реакции не обнаружено.

Барелко и Володин наблюдали критические явления при изучении окисления аммиака на тонких Pt-нитех [11, 41, с. 182]. Разработанный ими термографический метод исследования позволял компенсировать тепловыделение при реакции за 10^{-4} с. Такая методика дала возможность показать, что быстрый переход с низкотемпературного на высокотемпературный стационарный режим (рис. 8.9) вызван кинетическими причинами, а не «тепловым взрывом». В некоторых условиях может быть получен также третий нестационарный режим — пунктирная линия на рис. 8.9. Окисление NH_3 на Pt при низкой температуре имеет длительный индукционный период с последующим быстрым увеличением скорости («энергия активации», соответствующая области роста скорости, превышает 400 кДж/моль). Наблюдался «эффект памяти»: если Pt-нить охладить от любой точки в период индукции до низкой температуры и затем снова

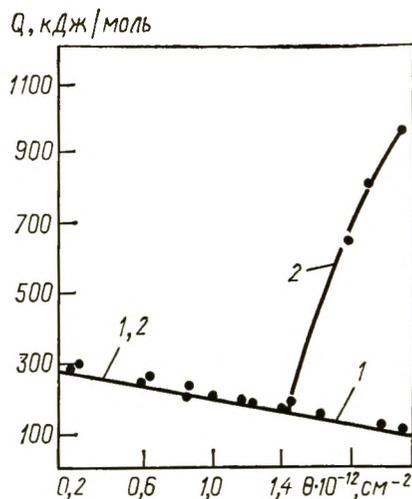
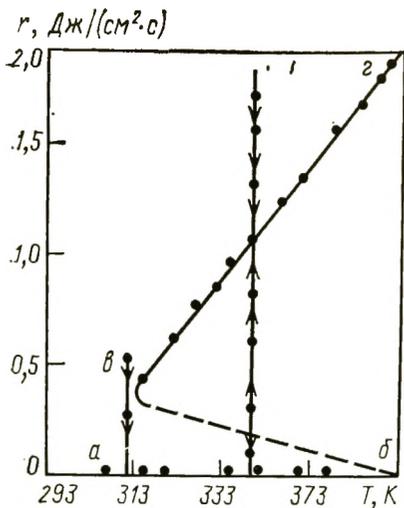


Рис. 8.9. Зависимость стационарной скорости окисления NH_3 на Pt-нити от температуры [41, с. 182] [стрелками обозначены направления изменения скорости реакции; ветви ab и bc — устойчивые стационарные состояния, bc — неустойчивые; $[\text{NH}_3] = 1\%$ (об.); скорость потока $1,5 \text{ см/с}$]

Рис. 8.10. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции O_2 (1) и $\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$ (2) на катализаторе $3\% \text{ MoO}_3/\text{MgO}$ — при 473 К [576, препринт 90] от степени заполнения поверхности кислородом

нагреть, процесс будет развиваться с той же точки, как если бы никакого охлаждения не было. Авторы [11, 41 с. 182] объяснили наблюдавшиеся ими явления разветвленной цепной реакцией образования активных центров на поверхности Pt.

Критические явления были обнаружены и нами совместно с Аптекарем при калориметрическом исследовании окисления пропилена на нанесенном катализаторе MoO_3/MgO [576, препринт 90].

Рис. 8.10 показывает зависимость теплоты адсорбции кислорода от степени заполнения поверхности катализатора $3\% \text{ MoO}_3/\text{MgO}$ при 473 К (кривая 1). Катализатор был оттренирован в вакууме и водороде, т. е. частично восстановлен. С увеличением степени заполнения теплота адсорбции снижалась от 300 до 85 кДж/моль , причем последние порции O_2 адсорбировались с заметной энергией активации. Как было показано методом ЭПР, при теплотах адсорбции $80\text{--}100 \text{ кДж/моль}$ появляется ион-радикал O_2^-

При совместной адсорбции $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ первые порции пропилен не адсорбируются и не реагируют с кислородом. Теплоты адсорбции такие же, как при адсорбции одного кислорода и в любой точке пропилен может быть выморожен из смеси. Так продолжается, пока теплота адсорбции кислорода не снизится до $\sim 150 \text{ кДж/моль}$. В этой точке пропилен начинает реагировать с кислородом, теплота реакции резко возрастает (кривая 2) и кислород потребляется в значительно больших количествах, чем при индивидуальной адсорбции O_2 .

Таким образом, окисление пропилена начинается только если на поверхности появляется слабо связанный молекулярный кислород (O_2^- , возможно также O_2^{2-}). Не вполне еще ясно, инициирует ли этот кислород последующее окисление пропилена или является индикатором завершения перестройки поверхности и образования более активной поверхностной фазы. Тот факт, что для адсорбции кислорода в форме O_2^- требуется энергия активации около 45 кДж/моль, скорее, говорит в пользу второго предположения (энергия активации требуется для перестройки поверхности).

Дальнейшее окисление C_3H_6 происходит с участием прочно связанного кислорода. Например, если при окислении C_3H_6 образуется CO , последняя начинает немедленно реагировать с более прочно связанным, по-видимому, атомным кислородом (теплоты адсорбции 250—300 кДж/моль):



где X — промежуточное вещество.

Образование «диссипативных структур» в катализе, автоколебания и автоволны, множественность стационарных состояний — это проявление неравновесности в катализе на макроуровне. Число наблюдений подобных состояний возрастает с каждым годом и указывает на общность подобных явлений.

9. Фазовые превращения в катализе

Двумерные и трехмерные фазы, образующиеся при адсорбции, например, оксидные пленки при окислении металлов, могут играть существенную роль в гетерогенном катализе. Как показано в предыдущей главе, резкие скачки активности, автоколебания и автоволны в катализе могут быть обусловлены фазовыми превращениями на поверхности или в объеме катализатора.

Вопрос о роли фазовых превращений в гетерогенном катализе дискутируется в течение длительного времени. Различие во мнениях связано в значительной степени с вопросом о том, находится ли катализатор в условиях стационарного катализа в равновесном или в неравновесном состоянии. В особенности важным является этот вопрос применительно к окислительному катализу, протекающему часто по механизму окисления — восстановления катализатора K



где R — окисляемая молекула.

9.1. О возможности фазовых превращений при стационарном катализе

Кинетические и термодинамические аспекты образования и разложения твердых фаз



были рассмотрены Ленгмюром еще в 1916 г. на примере разложения карбоната кальция



При равенстве скоростей прямой и обратной реакции получается уравнение

$$k\theta_1 = p_B\theta_2,$$

где p — парциальное давление B ; k — константа; θ_1 и θ_2 — степени заполнения поверхности соответствующих твердых фаз.

Но в соответствии с правилом фаз в равновесии должна остаться только одна твердая фаза. При термодинамическом равновесии парциальное давление B не зависит от соотношения количеств AB и A , а определяется только температурой. Этот результат должен вытекать и из равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии. Это условие выполняется, если предположить, что реакция идет на границе раздела фаз.

С физической точки зрения образование A в виде отдельной фазы обусловлено тем, что отрыв молекулы B ослабляет связи соседних молекул B с поверхностью исходной фазы. Поэтому образуется зародыш, который может расти. Если ослабления связей не происходит (или связи упрочняются), то отрываются молекулы B , удаленные от первоначально образованного дефекта. При этом образуется не отдельная фаза, а твердый раствор A и AB .

Вагнет и Хауффе [606] рассмотрели с кинетической точки зрения вопрос о возможности сосуществования двух фаз в стационарно работающем металлоксидном катализаторе на примере окисления CO . Если процесс идет по окислительно-восстановительной схеме, можно представить, что кислород окисляет восстановленную фазу (металл) со скоростью $k_1 p_{O_2}$, а CO восстанавливает оксид со скоростью $k_2 p_{CO}$. Но когда $k_2 p_{CO} > k_1 p_{O_2}$, реакция будет протекать на поверхности металла. Если же $k_2 p_{CO} < k_1 p_{O_2}$, реакция будет протекать на поверхности оксида. Если бы скорости случайно оказались и равны, то уже в результате того изменения концентраций, к которому приводит само протекание реакции, равенство $k_2 p_{CO} = k_1 p_{O_2}$ должно нарушиться. Но в случае неравенства скоростей образования одной и другой фаз граница раздела фаз должна перемещаться в ту или в другую сторону. Перемещение этой границы не

меняет соотношения между скоростями промежуточных реакций и должно продолжаться до полного исчезновения одной из фаз. Таким образом, стационарно работающий катализатор будет состоять из одной фазы*

Этот вывод был в дальнейшем развит в работах Борескова [607] и Брунса [608]. Например, в [608] показано, что в одной области температур

$$r_1 = k_0' \exp(-E_1/RT) p_{O_2} > k_0'' \exp(-E_2/RT) p_{CO} = r_2, \quad (9.1)$$

а в другой области температур $r_2 > r_1$. Температура, при которой $r_1 = r_2$, определится значением

$$T = (E_1 - E_2)/R \ln(k_0' p_{O_2}/k_0'' p_{CO}),$$

т. е. переход из окисленной в восстановленную фазу при стационарном катализе произойдет при одной температуре. Промежуточные соединения, по мнению [607, 608], не могут существовать в виде самостоятельных фаз. Более приемлемым является предположение, что промежуточные реакции приводят к образованию поверхностных соединений или к изменению состава однородной твердой фазы, например к образованию дефектов в той же структуре.

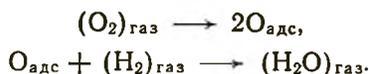
Кинетические соображения о невозможности существования двух фаз катализатора при стационарном окислительно-восстановительном катализе авторы [606—608] подкрепляют термодинамическими рассуждениями. Применяя правило фаз, легко показать, что две кристаллические фазы в равновесии с газовой фазой в этом случае неустойчивы и по достижении равновесия должны заместиться одной фазой. В последующих работах [609] применение правила фаз к двумерным поверхностным фазам привело к аналогичным выводам.

Развитие работ по катализу показало, что вывод Ленгмюра о протекании в двухфазной системе взаимодействия с газами на границе раздела фаз или вблизи от нее правилен. Последующие же работы [606—608] о необходимости существования однофазной системы в условиях окисления и восстановления катализатора, являются неверными, ибо исходят из представления о равновесном состоянии катализатора в условиях катализа. В действительности же во время катализа катализатор находится в неравновесном состоянии. После окисления или восстановления катализатора в условиях катализа обычно сосуществует несколько фаз.

Интересно, что к такому выводу пришел один из авторов работы [606] Вагнер. В более поздней работе [610] он рассмотрел окислительно-восстановительную реакцию, протекающую

* Заметим, что еще Ленгмюр указывал, что конкретные условия протекания реакции с образованием и разложением фаз, вообще говоря, невозможно предсказать на основании правила фаз.

на металлическом или оксидном катализаторе, например, реакцию окисления водорода



Стационарный фазовый состав катализатора можно характеризовать поверхностной стационарной активностью кислорода $a_{\text{стац}}$, пропорциональной корню квадратному из парциального давления кислорода в воображаемой газовой фазе, находящейся в равновесии с поверхностью [610]. Если через достаточно долгое время в объеме катализатора установится такая же активность кислорода как на поверхности, то $a_{\text{стац}}$ можно определить объемными методами (например, по измерению электропроводности). Был предложен электрохимический метод непосредственного измерения активности кислорода в ходе реакции [611].

Обозначим: I — металлическая фаза, II — фаза оксида. Тогда фаза I устойчива в стационарном состоянии, если

$$a(\text{стац I}) < a(\text{I, II}), \quad (9.2)$$

где $a(\text{I, II})$ — активность кислорода, при которой происходит равновесный переход из I в II.

Аналогичное условие устойчивости оксида можно записать в виде

$$a(\text{стац II}) > a(\text{I, II}). \quad (9.3)$$

Значение стационарной активности кислорода может быть выражено через парциальные давления компонентов реагирующей смеси. Для реакции окисления водорода эти условия (устойчивости металла и оксида соответственно) имеют вид [612]

$$\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2 K_p < p^*_{\text{O}_2} \quad (9.4)$$

$$p_{\text{O}_2} > p^*_{\text{O}_2} \quad (9.5)$$

где $p^*_{\text{O}_2}$ — равновесное давление кислорода при диссоциации оксида; K_p — константа равновесия диссоциации воды.

При термодинамическом равновесии

$$p_{\text{O}_2} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2 K_p \quad (9.6)$$

(для стехиометрической смеси) и уравнения (9.4) и (9.5) равноценны и выражают устойчивость одной из фаз. Однако в стационарном состоянии равенство (9.6) и неравенства (9.4) и (9.5) нужно рассматривать отдельно. При 500 К $K_p = 3,3 \cdot 10^{-54}$ Па и давления диссоциации оксидов $p^*_{\text{O}_2}(\text{NiO}) = 3,3 \cdot 10^{-14}$, $p^*_{\text{O}_2}(\text{PdO}) = 10^{-8}$ и $p^*_{\text{O}_2}(\text{PtO}) = 9 \cdot 10^{-2}$ Па. При этих значениях констант равновесия имеется область парциальных давлений, в которой оба неравенства выполнены.

Рис. 9.1. Зависимость стационарной активности кислорода в фазах I и II реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ от парциального давления водорода p_{H_2} при $p_{\text{O}_2} = \text{const}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$:

$a - a(\text{стац. I}) < a(\text{стац. II})$; $b - a(\text{стац. I}) > a(\text{стац. II})$ [610] (пунктир — неустойчивое состояние)

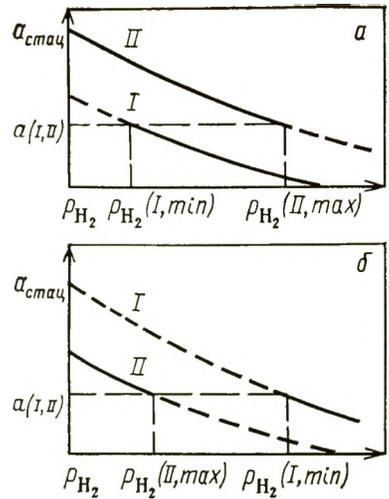
На рис. 9.1 представлены зависимости стационарной активности кислорода в фазах I и II от парциального давления водорода при постоянных парциальных давлениях кислорода и воды. Рис. 9.1, *a* соответствует случаю $a(\text{стац. I}) < a(\text{стац. II})$, а рис. 9.1, *b* — обратному неравенству $a(\text{стац. I}) > a(\text{стац. II})$.

В соответствии с неравенством (9.2) фаза I стабильна, если активность кислорода меньше, чем $a(I, II)$. Фаза II стабильна, если активность кислорода в фазе (II) больше, чем $a(I, II)$. На рис. 9.1 области устойчивости фаз показаны сплошными линиями, а области, где фазы неустойчивы — штриховыми линиями. Давление водорода, при котором стационарная активность кислорода в фазе I достигает верхнего значения $a(I, II)$, обозначено $p_{\text{H}_2}(I, \text{min})$. Давление H_2 , при котором стационарная активность кислорода в фазе II достигает нижнего критического значения, обозначено $p_{\text{H}_2}(II, \text{max})$. В этих обозначениях фаза I устойчива при $p_{\text{H}_2} < p_{\text{H}_2}(I, \text{min})$.

На рис. 9.1 показан случай 1, когда в промежуточной области $p_{\text{H}_2}(I, \text{min}) < p_{\text{H}_2} < p_{\text{H}_2}(II, \text{max})$, каждая из фаз I и II устойчива. При этом можно ожидать явлений гистерезиса. Если сначала парциальное давление водорода меньше $p_{\text{H}_2}(I, \text{min})$, то устойчива фаза II и активность катализатора соответствует этой фазе. Если увеличивать давление водорода, то фаза II остается неустойчивой до тех пор, пока $p_{\text{H}_2} < p_{\text{H}_2}(II, \text{max})$. При дальнейшем увеличении фаза II делается нестабильной, образуются зародыши фазы I и происходит фазовый переход II → I. Если этот переход успевает произойти за время наблюдения, то при дальнейшем уменьшении p_{H_2} фаза I останется стабильной, пока p_{H_2} не достигнет $p_{\text{H}_2}(I, \text{min})$. При давлении $p_{\text{H}_2} < p_{\text{H}_2}(I, \text{min})$ следует переход фазы I в фазу II.

На рис. 9.2, *b* показан случай 2, когда в области парциальных давлений $p_{\text{H}_2}(II, \text{min}) < p_{\text{H}_2} < p_{\text{H}_2}(I, \text{min})$, обе фазы неустойчивы. Рассмотрим следующие возможности:

а) зародыши фазы II образуются при $a(\text{стац. I}) > a(I, II)$, зародыши фазы I — при $a(\text{стац. II}) < a(I, II)$, фазовые превращения возможны в процессе приготовления или разработки катализатора;



б) фазы I и II сосуществуют при наличии транспортных процессов, при этом может образовываться мозаика фаз [610]. В окисленных фазах (CoO , FeO , Fe_3O_4) происходит диффузия ионов металла и электронов от мест с высокой к местам с низкой активностью кислорода. Кроме того, возможна диффузия кислорода по кислородным вакансиям в оксидах. Диффузионные потоки могут изменяться вдоль границы раздела фаз в соответствии с местными концентрационными градиентами. При небольших размерах областей существования фаз I и II в мозаике a (стац, I) везде будет лишь немного больше, чем a (I, II) и a (стац, II) — лишь немного меньше, чем a (I, II). При этом скорость образования ядер при небольших пересыщениях будет очень мала, так что практически прекратится дальнейшее образование ядер другой фазы в отдельных областях мозаики, несмотря на местные нестабильности фаз I и II. При этом катализатор будет двухфазным при a (стац, I) $\approx a$ (стац, II) $\approx a$ (I, II) в области между p_{H_2} (II, max) и p_{H_2} (I, min).

В случае транспортных процессов между поверхностями различных фаз также имеется принципиальная возможность существования двух фаз в бинарной системе металл — кислород в конечной области парциальных давлений p_{H_2} (II, max) $< p_{\text{H}_2} < p_{\text{H}_2}$ (I, min) [610]. Это противоречит результатам работ [606—608], в которых не учитываются транспортные процессы между поверхностями различных фаз. При этом рассмотрении мы принимали [598], что стационарные значения активности кислорода полностью определяются природой твердой фазы. Вообще говоря, ситуация оказывается более сложной. На разных гранях стационарные значения активности кислорода различны. Наблюдается также транспорт кислорода между этими поверхностями, осуществляющийся по различным механизмам. Поэтому стационарное значение активности кислорода в объеме является средним для локально различных значений на поверхности.

9.2. Двумерные фазовые превращения и их роль в катализе

Широкое распространение метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) привело к открытию двумерных фазовых превращений (обзоры см. в [571, 572]). В литературе в настоящее время нет строгого определения понятия двумерной фазы и соответствующих фазовых переходов. Мы будем понимать под поверхностным фазовым переходом перестройку поверхности катализатора, в результате которой изменяется структура упорядоченных слоев хемосорбированных атомов. В некоторых случаях мы будем называть фазой локализованную форму адсорбции вне зависимости от того, обладают ли кластеры, образовавшиеся на поверхности, трехмерной кристаллической решеткой или нет.

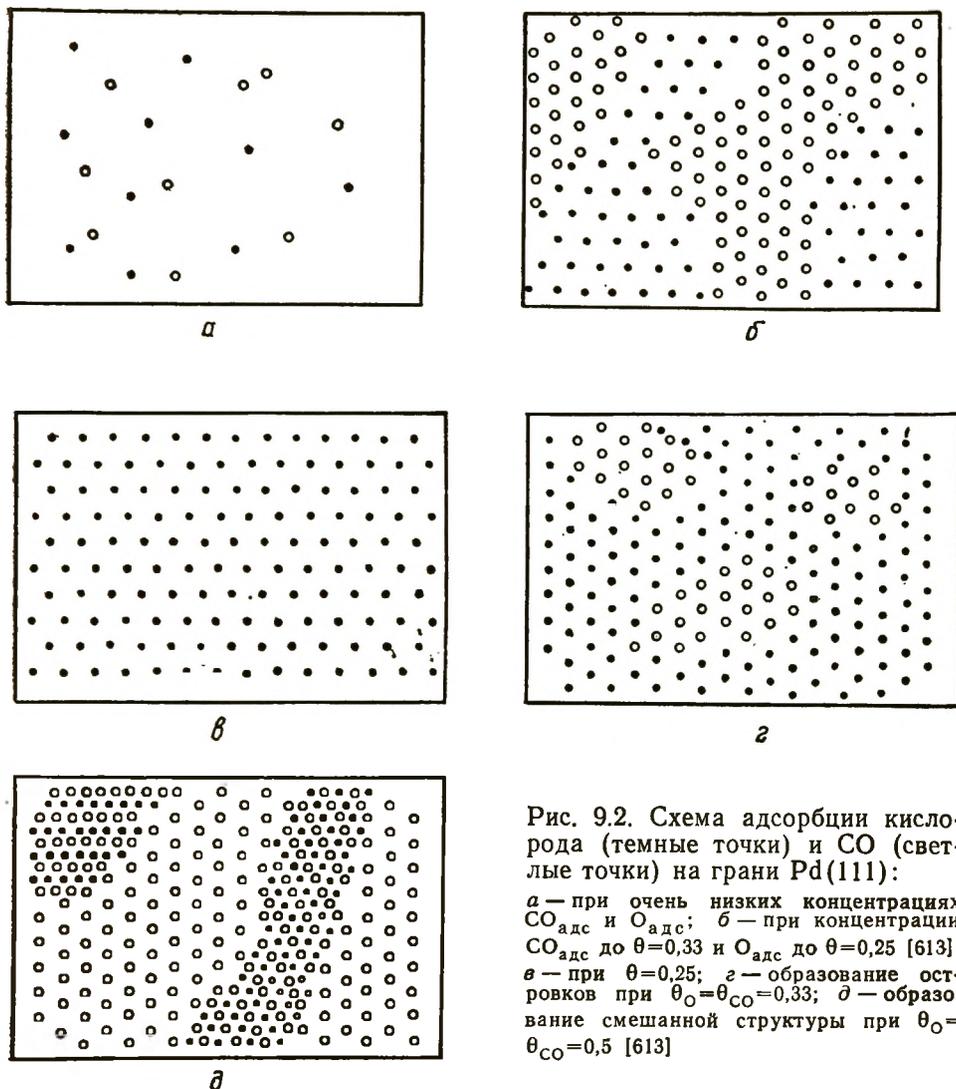
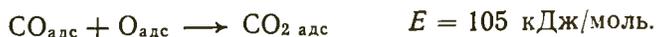


Рис. 9.2. Схема адсорбции кислорода (темные точки) и СО (светлые точки) на грани Pd(111):

a — при очень низких концентрациях $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$; *б* — при концентрации $\text{CO}_{\text{адс}}$ до $\theta=0,33$ и $\text{O}_{\text{адс}}$ до $\theta=0,25$ [613];
в — при $\theta=0,25$; *г* — образование островков при $\theta_{\text{O}}=\theta_{\text{CO}}=0,33$; *д* — образование смешанной структуры при $\theta_{\text{O}}=\theta_{\text{CO}}=0,5$ [613]

Из большого числа работ по двумерным фазам при адсорбции и катализе отметим образование фаз кислорода и СО при адсорбции и каталитическом окислении СО на металлах. Эта система уже рассматривалась нами в разд. 8.4.2. В работе Конрада, Эртля и Купперса [613] эта реакция была изучена на грани Pd(111) методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), УФ-спектроскопии, термодесорбции и изотермической кинетики. По-видимому, это одна из первых работ, где метод ДМЭ был применен непосредственно для исследования механизма катализа. На рис. 9.2 приведены по данным ДМЭ схемы двумерных структурных превращений при адсорбции СО и O_2 на грани Pd(111), которые позволяют объяснить наблюдаемую кинетику окисления СО. Как указывают авторы [613], особенности структуры двумерных слоев и кинетика окисления СО характерны и для других металлов.

При очень низких поверхностных концентрациях $O_{адс}$ и $CO_{адс}$ (заполнение $\theta < 10\%$ монослоя) упорядоченные слои не образуются (рис. 9.2, а). При нагревании (первоначальная адсорбция осуществлялась при температуре ниже комнатной) происходит реакция второго порядка

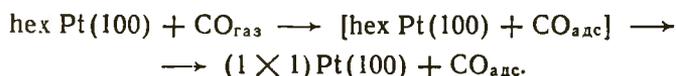


Если поверхность покрыта СО с $\theta < 1/3$, а затем насыщена кислородом, образуются двумерные островки $CO_{адс}$ структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ (θ_{CO} до $1/3$) и островки $O_{адс}$ структуры (2×2) ($\theta_O = 0,25$). То же наблюдается, если адсорбировать сначала кислород ($\theta_O = 0,25$); после пуска на эту структуру СО образуются более четко сформированные участки $O_{адс}$ структуры (2×2) (рис. 9.2, б). Реакция протекает в этом случае на границе островков и не описывается простой кинетикой второго порядка, $E = 105$ кДж/моль.

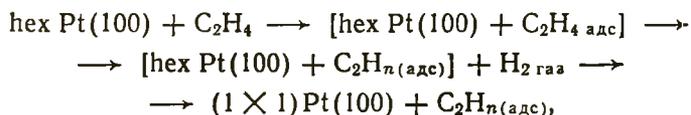
Если адсорбировать кислород до насыщения, образуется структура (2×2) с $\theta_O = 0,25$ (рис. 9.2, в). Но если затем добавить небольшие количества H_2 и СО, можно адсорбировать дополнительные количества O_2 вплоть до $\theta = 1/3$ с образованием сжатой структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$. Последующая адсорбция СО вызывает появление такой же структуры СО (рис. 9.2, г). При образовании CO_2 за счет взаимодействия $CO_{адс}$ и $O_{адс}$ часть центров на границе двумерных фаз освобождается, и сжатая структура $O_{адс}$ релаксирует в первоначальную (2×2) . Данные ДМЭ указывают на протекание реакции $CO \rightarrow CO_{адс}$, $CO_{адс} + O_{адс} \rightarrow CO_2$. Наблюдается реакция первого порядка по p_{CO} с $E = 75$ кДж/моль. Формально такую кинетику ранее объясняли ударным механизмом, хотя в действительности реакция не протекает за счет столкновения молекулы СО из газовой фазы с адсорбированным кислородом. В этом случае СО (или H_2) перестраивает двумерную фазу адсорбированного кислорода таким образом, что она становится реакционноспособной для катализа.

При насыщении поверхности кислородом и последующей адсорбции СО до насыщения наблюдается кооперативная адсорбция с образованием смешанной структуры (2×1) (рис. 9.2, д) и заполнениями $\theta_O = \theta_{CO} = 0,5$. Фотоэлектронные спектры указывают на изменение электронной структуры $O_{адс}$ и $CO_{адс}$ при различных покрытиях. Образование CO_2 внутри островков происходит со значительно меньшей энергией активации. Применение сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) позволило выяснить механизм фазообразования при окислении СО на Pt(100) [614]. Оказалось, что адсорбция газов на грани Pt(100) идет по механизму образования и роста зародышей двумерной фазы. После экспозиции исходной гексагональной фазы на грани Pt(100) в газах СО (и NO), по данным СТМ, образуются островки фазы (1×1) размерами от 0,2 (300 К) до 7 нм (460 К)

и высотой 0,2 нм над плоскостью. Далее наблюдался рост островка со скоростью 300 нм/с. Зародышеобразование проходило по флуктуационному механизму через образование промежуточного соединения $[\text{hex Pt}(100) + \text{CO}_{\text{адс}}]$, которое превращалось в конечную двумерную фазу по достижении критической концентрации $\theta_{\text{CO}} = 0,07$:



Адсорбция C_2H_4 на $\text{Pt}(100)$ осуществлялась несколько по другому механизму. В изученных условиях (510 К, $5 \cdot 10^{-7}$ Па) зародышеобразование начинается на дефекте — ступеньке и далее продолжается по верхней и нижней террасам. Получается совокупность параллельных лент — выступов и желобов. При росте фазы (1×1) ширина выступов растет. В этом случае процесс протекает через два метастабильных состояния ($n = 2$ или 3)



где $n < 4$.

В работах [41, с. 102; 615] модель образования и роста зародышей была использована для описания кинетики двумерных фазовых превращений. Эта модель позволила объяснить ряд аномальных явлений в кинетике гетерогенных каталитических реакций.

Будем рассматривать адсорбцию одного из реагентов как процесс образования новой двумерной фазы на поверхности катализатора. Следуя Дельмону [616], описавшему кинетику трехмерных фазовых превращений, для кинетики двумерного процесса воспользуемся моделью образования и роста зародышей. На первом этапе образования новой фазы на поверхности катализатора образуются зародыши — кластеры из нескольких атомов новой фазы. Для описания кинетики этого процесса воспользуемся представлениями о гомогенном (флуктуационном) зародышеобразовании, основанными на концепции критического размера зародыша. Термодинамическое определение критического размера зародыша дается уравнениями [41, с. 102; 616]:

$$\frac{\partial F}{\partial N} = 0; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} < 0, \quad (9.7)$$

где F — энергия Гельмгольца системы; N — число частиц, входящих в зародыш.

Если рассматривать образование зародыша как кинетический процесс, в котором число частиц N изменяется во времени, и записать, что

$$dN/dt = f(N) \quad (9.8)$$

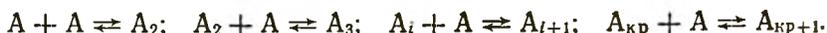
(где $F(N)$ — некоторая функция), то кинетическое определение критического размера зародыша можно выразить в виде

$$\begin{aligned} dN/dt = 0 & \text{ при } N = N_{кр}, \\ dN/dt > 0 & \text{ при } N < N_{кр}, \quad dN/dt < 0 \text{ при } N > N_{кр} \end{aligned} \quad (9.9)$$

где $N_{кр}$ — число частиц в критическом зародыше.

Можно показать, что оба определения (9.7) и (9.9) эквивалентны.

Кинетику образования зародышей можно рассматривать как систему обратимых последовательных реакций:



Иногда в систему вводят реакции слияния зародышей [617] типа



В простейшем случае, если пренебречь реакциями слияния зародышей, можно получить, что в стационарном состоянии скорость образования зародышей

$$r = k'c^m, \quad (9.10)$$

где k' и m — некоторые константы; c — концентрация зародышеобразующего вещества.

Эксперименты указывают на справедливость уравнения (9.10) [617]. Значение показателя степени сильно зависит от конкретной системы. Для конденсации воды $m=37$. В других случаях m значительно меньше. Данные по образованию критических зародышей при окислении металлов весьма ограничены. Показано [618], что при окислении свинца лимитирующей стадией является реакция



с константой скорости $2 \cdot 10^{-3}$ см⁶/с (где M — третья частица). В этом случае $m=2$.

Предположим, что скорость зародышеобразования определяется соотношением

$$d\gamma/dt = h\theta^n, \quad (9.11)$$

где $d\gamma/dt$ — число зародышей, появившихся в единицу времени на единице площади поверхности; θ — заполнение поверхности адсорбированными частицами; n — число частиц, необходимое для образования зародыша; h — константа.

Будем считать, что скорость роста двумерного зародыша вдоль каждой из осей координат пропорциональна концентрации адсорбированных частиц:

$$r_x = k_x\theta, \quad r_y = k_y\theta. \quad (9.12)$$

Тогда к моменту времени t площадь зародыша, появившегося в момент τ , равна

$$S(t, \tau) = k_x k_y \left[\int_{\tau}^t \theta dt \right]^2. \quad (9.13)$$

Сумма площадей всех зародышей к моменту t составит

$$S(t) = h k_x k_y \int_0^{\tau} \theta^n(\tau) \left(\int_{\tau}^t \theta dt \right)^2 d\tau. \quad (9.14)$$

Для скорости реакции из (9.14) легко получаем

$$dS(t)/dt = 2h k_x k_y \theta \int_0^t \theta^n(\tau) \left(\int_{\tau}^t \theta dt \right) d\tau. \quad (9.15)$$

Выражения (9.14) и (9.15) не учитывают уменьшения скорости реакции из-за возможного перекрывания зародышей. Если учесть этот эффект введением в расчет фиктивной степени превращения [616], то вместо (9.14) и (9.15) можно записать:

$$\theta_{н.ф} = 1 - \exp \left[-k \int_0^t \theta^n(\tau) \left(\int_{\tau}^t \theta dt \right)^2 d\tau \right], \quad (9.16)$$

$$d\theta_{н.ф}/dt = k(1 - \theta_{н.ф}) \theta \int_0^t \theta^n(\tau) \left(\int_{\tau}^t \theta dt \right) d\tau. \quad (9.17)$$

где k — константа скорости; $\theta_{н.ф}$ — степень покрытия поверхности новой фазой.

Если предположить, что заполнение поверхности адсорбированными частицами постоянно в ходе всего процесса, то (9.17), по существу, сводится к известному уравнению для случая зародышеобразования по степенному закону [616];

$$d\theta_{н.ф}/dt = k(1 - \theta_{н.ф}) \theta^{n+2} t^2 / 2. \quad (9.18)$$

Уравнения (9.17) или (9.18) описывают кинетику образования двумерной фазы на поверхности катализатора. Если предположить, что в процессе поверхностного фазового перехода создаются или уничтожаются активные центры, то уравнение типа (9.17) или (9.18) будет описывать нестационарный период разработки или дезактивации катализатора. Кривые изменения каталитической активности во времени в этом случае будут иметь периоды индукции и участки автоускорения.

Рассмотрим теперь более сложный случай обратимых фазовых переходов. Пусть при адсорбции одного из реагентов на поверхности катализатора возникают зародыши. В процессе их роста на поверхности образуется новая фаза. При адсорбции второго реагента новая фаза разрушается по тому же механизму (образуются и растут зародыши старой фазы). Таким образом можно трактовать, например, процесс окисления и восстановления катализатора. В зависимости от того, на какой фазе

происходит адсорбция реагентов, возможны несколько случаев.

I. Предположим, что реагенты А и В адсорбируются на обеих фазах, причем с равными константами скорости адсорбции и десорбции. В этом случае процесс можно описать следующей системой кинетических уравнений:

$$d\theta_A/dt = k^{(A)}_{\text{адс}}(1 - \theta_A - \theta_B)p_A - k^{(A)}_{\text{дес}}\theta_A - r_A, \quad (9.19)$$

$$d\theta_B/dt = k^{(B)}_{\text{адс}}(1 - \theta_A - \theta_B)p_B - k^{(B)}_{\text{дес}}\theta_B - r_B, \quad (9.20)$$

$$d\theta_{\text{н.ф}}/dt = k_1(1 - \theta_{\text{н.ф}})\theta_A \int_0^t \theta_A^{n_A}(\tau) \left(\int_{\tau}^t \theta_A dt \right) d\tau - \quad (9.21)$$

$$- k_2\theta_{\text{н.ф}}\theta_B \int_0^t \theta_B^{n_B}(\tau) \left(\int_{\tau}^t \theta_B dt \right) d\tau,$$

где θ_A , θ_B и $\theta_{\text{н.ф}}$ — доли покрытия поверхности компонентами А и В и новой фазой; $k_{\text{адс}}$ и $k_{\text{дес}}$ — константы скорости адсорбции и десорбции; k_1 и k_2 — эффективные константы скоростей образования и распада новой фазы; r_A и r_B — скорости расходования веществ А и В; n_A и n_B — числа молекул веществ А и В, необходимые для образования зародыша; p_A , p_B — парциальные давления компонентов А и В.

Уравнения (9.19) и (9.20) — это обычное описание кинетики на однородной поверхности, а (9.21) — формальное уравнение, описывающее фазовые превращения на поверхности.

Рассмотрим реакцию первого порядка по А, если катализатором является новая фаза, т. е.

$$r_A = k\theta_{\text{н.ф}}\theta_A, \quad r_B = 0. \quad (9.22)$$

В этом случае в стационарном состоянии

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{[1 + (k/k^{(A)}_{\text{дес}})\theta_{\text{н.ф}}]\{1 + a_B p_B + [a_A p_A / (1 + k\theta_{\text{н.ф}}/k^{(A)}_{\text{дес}})]\}}, \quad (9.23)$$

$$\theta_B = \frac{a_B p_B}{1 + a_B p_B + a_A p_A / (1 + k\theta_{\text{н.ф}})k^{(A)}_{\text{дес}}}, \quad (9.24)$$

где a — адсорбционный коэффициент.

При $k\theta_{\text{н.ф}} < k^{(A)}_{\text{дес}}$ (9.23) и (9.24) не отличаются от обычных выражений для однородной поверхности. Предположим, для простоты, что это условие выполнено. Найдем теперь стационарные решения уравнения (9.21), приравняв $d\theta_{\text{н.ф}}/dt$ нулю. Тогда в стационарном состоянии должно выполняться условие

$$k(1 - \theta_{\text{н.ф}})\theta_A^{n_A+2} = k_2\theta_{\text{н.ф}}\theta_B^{n_B+2}. \quad (9.25)$$

Из (9.25) видно, что в этом случае стационарное состояние в системе единственно. Стационарная доля поверхности, занятая новой фазой, равна

$$\theta_{\text{н.ф}} = k_1\theta_A^{n_A+2} / (k_1\theta_A^{n_A+2} + k_2\theta_B^{n_B+2}). \quad (9.26)$$

Простейший вид кинетического уравнения получается при

$$n_A = n_B = n \quad \text{и} \quad k\theta_{н.ф} < k^{(A)}_{дес}$$

$$r = \frac{k_1 a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B} \frac{\alpha (p_A/p_B)^{n+2}}{1 + \alpha (p_A/p_B)^{n+2}}, \quad (9.27)$$

где

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} (a_A/a_B)^{n+2}. \quad (9.28)$$

Зависимость r от p_A при $p_B = \text{const}$ можно себе представить в виде кривой с начальным участком первого порядка и затем с участками резкого роста и насыщения (рис. 9.3). Для реакции первого порядка по веществу В аналогично имеем

$$r = \frac{k a_B p_B}{1 + a_A p_A + a_B p_B} \frac{1}{1 + \alpha (p_B/p_A)^{n+2}} \quad (9.29)$$

Из (9.29) видно, что скорость реакции экстремально зависит от p_B . При малых p_B скорость растет пропорционально p_B , а затем резко уменьшается практически до нуля. Это происходит потому, что при постоянном числе активных центров скорость реакции увеличивается с ростом p_B , но затем адсорбция В приводит к разрушению активной поверхности катализатора.

Из уравнения (9.27) и (9.29) видно, что в простейших случаях кинетики гетерогенных реакций с учетом фазовых превращений на поверхности катализатора скорость реакции в стационарном состоянии можно записать в следующем виде:

$$r = r_1 r_2, \quad (9.30)$$

где r_1 — скорость изменения фазового состава; r_2 — скорость реакции на неизменной поверхности катализатора.

Характерной особенностью такой кинетики является наличие реакции аномально высоких порядков $n \geq 3$. Уравнения типа (9.30) могут объяснить экспериментальные кривые с периодами индукции, участками автоускорения и резкого торможения реакции.

В открытых системах с такой кинетикой возможны области множественных стационарных состояний и предельные циклы.

II. Рассмотрим теперь ситуацию, когда компоненты А и В преимущественно адсорбируются на каталитически активной фазе, образовавшейся в процессе реакции. В этом случае при увеличении доли покрытия поверхности, заня-

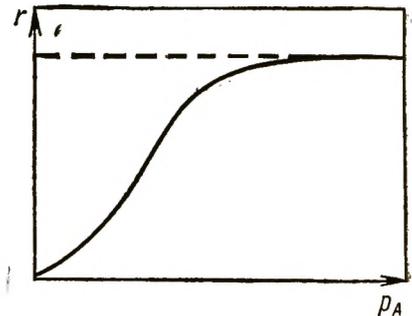


Рис. 9.3. Схема зависимости заполнения поверхности двумерной фазой от давления исходного продукта, приводящей к зависимости (9.27) скорости реакции от давления

той новой фазой, каталитическая активность растет, одновременно ускоряются процессы возникновения и гибели новых центров. Конкуренция этих процессов обуславливает сложное поведение системы. Здесь кинетику адсорбции также можно описать уравнениями (9.19) — (9.21), считая, что θ_A и θ_B — доли покрытия новой фазы молекулами А или В. Для кинетики фазовых превращений справедливо уравнение

$$\frac{d\theta_{н.ф.}}{dt} = k_1(1 - \theta_{н.ф.})\theta_{н.ф.}\theta_A \int_0^t (\theta_{н.ф.}\theta_A)^{n_A} \left(\int_{\tau}^t \theta_{н.ф.}\theta_A dt \right) d\tau - k_2\theta_{н.ф.}^2 \int_0^t (\theta_{н.ф.}\theta_B)^{n_B} \left(\int_{\tau}^t (\theta_B\theta_{н.ф.}) dt \right) d\tau. \quad (9.31)$$

Аналогично предыдущему в стационарном состоянии выполняется условие

$$k_1(1 - \theta_{н.ф.})\theta_{н.ф.}^{n_A+2}\theta_A^{n_A+2} = k_2\theta_{н.ф.}^{n_B+2}\theta_B^{n_B+2}. \quad (9.32)$$

Обозначим через $n_1 = n_A - n_B$, тогда

$$\Psi_1 = (1 - \theta_{н.ф.})\theta_{н.ф.}^{n_1}\theta_A^{n_1} = k_2/k_1(\theta_B/\theta_A)^{n_B+2}\theta_{н.ф.} = \Psi_2. \quad (9.33)$$

Стационарные состояния соответствуют решениям (9.33) относительно $\theta_{н.ф.}$. Из (9.33) следует, что в зависимости от значения n_1 в системе может быть до трех стационарных состояний. Схема графического решения уравнения (9.33) показана на рис. 9.4, а. Нижнее (1) и верхнее (3) стационарные состояния устойчивы, а среднее (2) — неустойчиво.

III. Предположим, что компонент А адсорбируется на новой фазе, а компонент В — на старой. Каталитически активной бу-

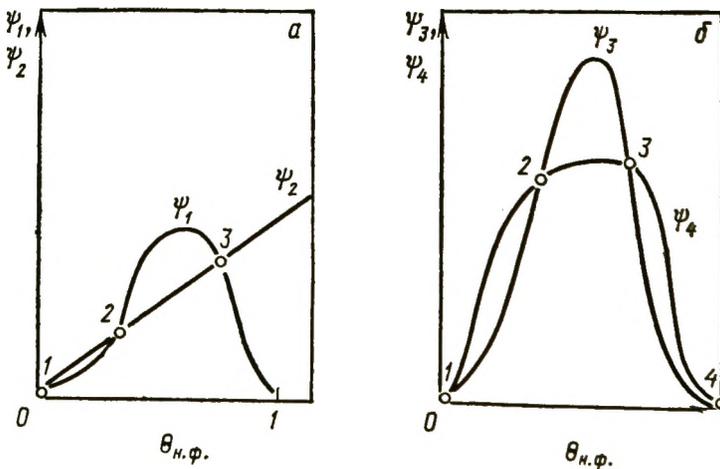


Рис. 9.4. Графическое решение уравнений (9.33) и (9.34) (цифрами обозначены стационарные решения [41, с. 102])

дем считать новую фазу. В стационарном состоянии $\theta_{н.ф}$ определяется из условий

$$\Psi_3 = k_1(1 - \theta_{н.ф})\theta_{н.ф} n_A^{+2} \theta_A n_A^{+2} = k_2\theta_{н.ф}(1 - \theta_{н.ф}) n_B^{+2} \theta_B n_B^{+2} = \Psi_4. \quad (9.34)$$

Схема графического решения (9.34) показана на рис. 9.4, б. Видно, что в системе возможны четыре стационарных состояния.

Проведенное рассмотрение указывает на возможную связь между двумерными фазовыми превращениями и нестационарными явлениями в гетерогенном катализе. Высокие кинетические порядки, появляющиеся в уравнениях скорости каталитической реакции, могут быть связаны с процессами образования зародышей новой поверхностной или объемной фазы.

В работе Жданова [619] были сделаны критические замечания по поводу наших работ [41, с. 102; 615]. Он указывает, что уравнение (9.21) содержит члены, полученные во взаимоисключающих предположениях: первый член описывает образование и рост новой фазы лишь под воздействием молекул А, второй же член описывает образование и рост старой фазы лишь под воздействием молекул В.

Рассуждения Жданова [619], однако, справедливы только в том случае, когда механизм фазового перехода сводится к перемещению однородной границы раздела фаз. На самом же деле реальный фазовый переход в рассматриваемом случае протекает намного сложнее [620]. Существенны процессы, происходящие на границах раздела металл — оксид, металл — газ, оксид — газ. Кроме того, следует учитывать возможные различия в структуре границы между зародышами фазы А в матрице В и границы зародышей В в матрице А, которые возникают из-за различий в межфазной энергии [621, 622]. На рис. 9.5 схематически изображено прорастание фазы А в фазу В и фазы В в фазу А, согласно [622]. Из-за разной энергии зародышеобразования процесс $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ протекает по-разному. Вследствие этого на кривых зависимости степени фазового превраще-

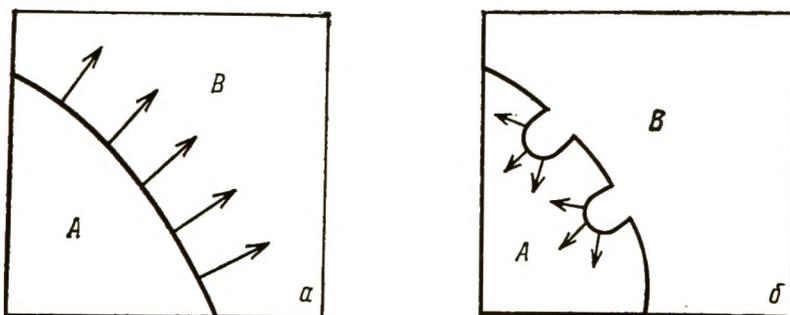


Рис. 9.5. Схема зародышеобразования фазы А в фазе В (а) и фазы В в фазе А (б) [622]

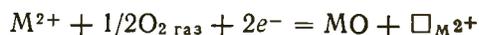
ния от температуры наблюдается гистерезис. В петле гистерезиса система двухфазная.

Таким образом, наша модель [41, с. 102; 615] не содержит никаких внутренних противоречий. Отметим лишь, что полученное кинетическое уравнение (9.21) приближенно описывает процесс в целом и его нельзя трактовать как математическое описание кинетики перемещения единственной межфазной границы.

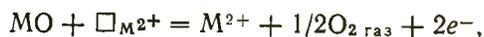
Кроме того, предложенная в [41, с. 102; 615] схема конкурентного роста зародышей на поверхности может быть применена не только к образованию поверхностных оксидов, но и к образованию двумерных структур упорядоченных атомов при адсорбции смеси (например, при совместной адсорбции оксида углерода и водорода или СО и кислорода на Pt [613]). В этих случаях очевидно, что границы «пятен» различных компонентов нельзя представить в виде единой однородной границы раздела фаз. В общем случае можно сказать, что два члена в уравнениях типа (9.21) в [41, с. 102; 615] относятся к перемещениям различных участков межфазной границы.

В [579] показано, что для скоростей реакций на границе раздела фаз, связанных с разными скоростями зародышеобразования, характерны зависимости от заполнения как типа θ^n или $(1-\theta)^n$ [41, с. 102], так и типа $\exp(-\alpha\theta)$. Решение кинетических уравнений в стационарном приближении приводит к выводу о возможности множественных стационарных состояний.

Концентрации компонентов на границе фаз могут изменяться из-за разности коэффициентов диффузии или сильного изменения каталитической активности при фазовом переходе. Сама граница раздела фаз может быть не только неоднородна, но и неустойчива. Согласно [623], если на границе раздела фаз добавляются новые молекулы, например, при взаимодействии восстановленной фазы с кислородом



(где $\square_{M^{2+}}$ — катионная вакансия), межфазная граница морфологически стабильна. В противоположном процессе



когда образуются «структуры вычитания», граница морфологически нестабильна. Морфологические нестабильности ведут к образованию (в трехмерном случае) глубоких пор и к разрыхлению поверхности.

В работах Наумовца с сотр. [624] показано экспериментально, что при наличии неравновесных «замороженных» дефектов двухфазная система распадается на островки отдельных фаз (диспергируется). Длина межфазной границы при этом увеличивается, однако энергия системы уменьшается за счет выигрыша энергии взаимодействия с неоднородно расположенными атомами. Методом ДМЭ наблюдали эволюцию первоначально

резкой прямолинейной границы между сосуществующими двумерными фазами $c(2 \times 2)$ — при $\theta = 0,25$ и $c(1 \times 3)$ — при $\theta = 0,5$ для фазы Li/W(110). С течением времени образуются островки первой фазы внутри второй и второй фазы внутри первой.

В работах Устинова [625, 626] кинетика адсорбции и десорбции простых газов изучена методами ДМЭ, по работе выхода электрона, термодесорбции. По его представлениям, в большинстве случаев хемосорбция простых газов на металлах протекает в три стадии: 1) предсорбционное состояние — первоначальная слабая адсорбция типа физической; 2) поверхностная диффузия молекул к активным центрам двумерной кристаллизации (ребра на ступеньках, дислокации и т. д.) с образованием двумерного зародыша; 3) рост островков двумерной хемосорбированной фазы. Предсорбционное состояние является обратимо адсорбированным двумерным газом, который находится в динамическом равновесии с островками упорядоченной двумерной хемосорбированной фазы. Оно существует при более высоких давлениях и более низких температурах, чем газ на чистой поверхности, и пересыщение является движущей силой конденсации в островках.

На большинстве металлов при адсорбции обнаружены три упорядоченных фазы: а) фаза β_1 — адсорбция через один атом, например, структура $c(2 \times 2)$ на грани (100); б) фаза β_2 , где каждый атом металла несет на себе адсорбированную частицу; в) слабо связанная фаза α , расположенная над монослоем частиц в состоянии β . Состояния β_2 и β_1 заполняются последовательно, а освобождаются при термодесорбции в обратном порядке.

На рис. 9.6 схематически показано образование островков в фазе β_2 при адсорбции, по Устинову [625], и образование островков в фазе β_1 при десорбции. Конденсация адсорбата из газа на чистой поверхности металла требует пересыщения газовой фазы, при котором химический потенциал адсорбата в газе больше химического потенциала хемосорбированной частицы, $\mu_r(p, T_r) > \mu_A(\theta, T_A)$ (рис. 9.6, а). При прочной связи адсорбата

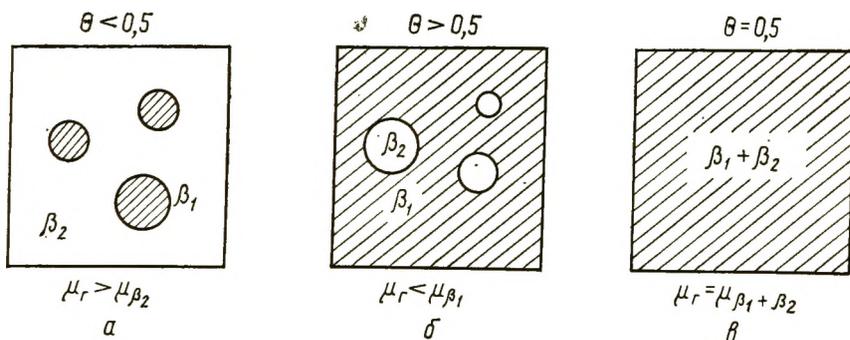


Рис. 9.6. Схемы влияния пересыщения на образование зародышей двумерной поверхностной фазы на металлах [625].

с металлом зародышеобразование, соответствующее пересыщению, происходит уже при низких давлениях газа. Радиус стационарного двумерного островка (как и в теории гомогенного зародышеобразования) обратно пропорционален пересыщению $\Delta\mu = \mu_T - \mu_A$. С возрастанием T подложки (уменьшением пересыщения) размер островков растет. Необратимое упорядочение аморфного слоя адсорбата при нагреве ($\theta \approx 0,5$) соответствует образованию двумерных островков и протекает как фазовый переход первого рода. При малых пересыщениях с ростом θ размер островков β_2 -фазы уменьшается и при $\theta = 0,5$ они образуют сплошную фазу (рис. 9.6, в). При слабой хемосорбции и малых пересыщениях фазовый переход $\beta_2 \rightleftharpoons \beta_1 + \beta_2 \rightleftharpoons \beta_1$ протекает при $1 > \theta > 0,5$ как фазовый переход второго рода, при десорбции процессы проходят в обратном порядке и при $\theta > 0,5$ в фазе β_1 участки свободной фазы образуются, если $\mu_T < \mu_B$ (рис. 9.6, б).

Экспериментальные данные о кинетике двумерных фазовых превращений длительное время были относительно малочисленны, но в последние годы их стало гораздо больше (обзор см. в [306, с. 202]) благодаря развитию двух методов: Video-LEED (динамическое исследование дифракции медленных электронов) и туннельной электронной микроскопии. Первый из этих методов имеет очевидный недостаток: с его помощью можно измерять процессы превращения фаз только в высоком вакууме. Кроме того, подавляющее большинство исследований проводили при скачкообразном превращении равновесной фазы в неравновесную, обычно путем быстрого поднятия или снижения температуры. При такой процедуре не удастся изучить начальные стадии фазообразования, т. е. стадии образования зародышей.

Подробно изучена кинетика двумерных фазовых превращений адсорбированных слоев O_2 на $W(110)$, S на $Mo(110)$, O_2 и CO на $Ir(100)$ и $Pt(100)$, а также кинетика реконструкции чистых поверхностей $Si(111)$. В последнем случае поверхность кремния превращается из структуры (2×1) при низкой температуре в структуру (7×7) при высокой. Во всех случаях кинетика соответствовала линейному росту уже образовавшихся островков новой фазы по закону $L \sim t^n$, где L — линейный размер островка, $n = 0,33 \div 0,5$. Есть примеры и кооперативных эффектов в двумерных фазовых превращениях. Например, на чистой $Pt(100)$ наблюдали превращение структуры (1×1) в (1×5) , но в последней стадии превращения происходил переход фазы (1×5) в гексагональную фазу в результате сдвига линейных атомных слоев,

9.3. Катализ вблизи точки фазового перехода

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос о каталитических превращениях вблизи точки фазового перехода. В работах по катализу можно найти сведения о том, что образование новой фазы в условиях катализа или адсорбции может инициировать

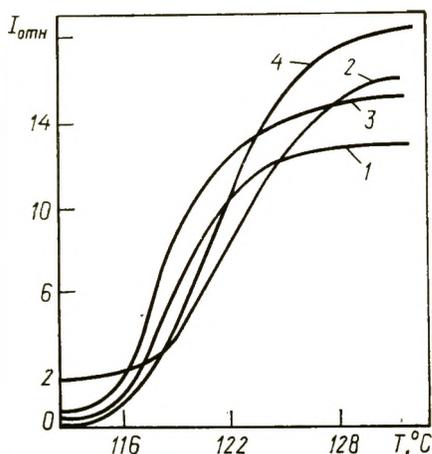
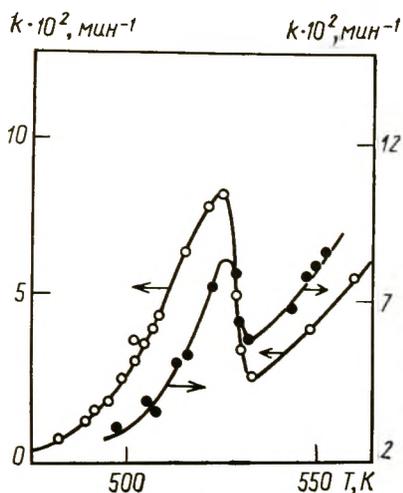
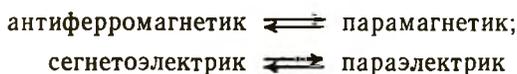


Рис. 9.7. Зависимость константы скорости восстановления NiO водородом от температуры вблизи точки Нееля [628]

Рис. 9.8. Переход сегнетоэлектрик \rightleftharpoons параэлектрик в BaTiO₃: изменение интенсивности ЭПР-сигнала Fe³⁺ в BaTiO₃ в вакууме и при адсорбции различных газов [629]

1 — вакуум; 2 — O₂; 3 — C₃H₆; 4 — CO

или ингибировать каталитическую реакцию или значительно изменить ее скорость [627]. В случае быстрых бездиффузионных фазовых переходов типа мартенситных или же типа переходов:



следует ожидать аномалий в температурном ходе каталитической реакции вблизи точки фазового перехода. На рис. 9.7 приведены данные Дельмона и Ромена по изменению скорости восстановления NiO водородом [628]. Видно, что в точке Нееля перехода от антиферромагнитной к парамагнитной NiO наблюдается резкое изменение скорости восстановления NiO.

Методом ЭПР в Институте химической физики систематически изучены каталитические и адсорбционные свойства сегнетоэлектриков вблизи точки Кюри T_K (переход сегнетоэлектрик \rightleftharpoons параэлектрик). Точка Кюри (403 K) титаната бария смещается на несколько градусов при адсорбции различных газов, причем доноры и акцепторы сдвигают ее в разные стороны — NO и кислород повышают T_K , а CO и пропилен — понижают (рис. 9.8). Индикаторами сегнетоэлектрического перехода в данном случае являются ЭПР-линии ионов Mn²⁺ и Fe³⁺, присутствующих в BaTiO₃ в качестве природной примеси. Эти линии наблюдаются в кубической параэлектрической фазе и не наблюдаются в тетрагональной сегнетоэлектрической. Вследствие поликристалличности образца переход «размазан» на несколько градусов.

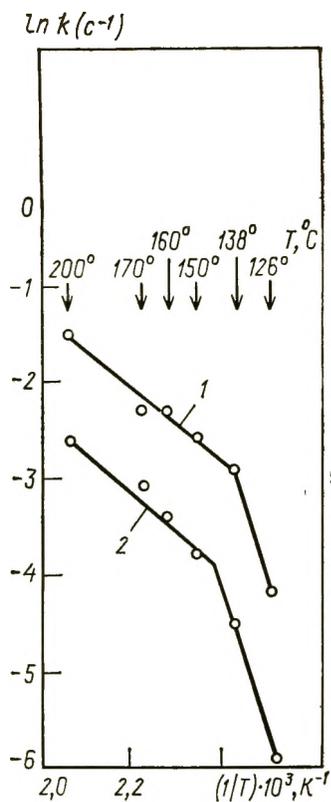


Рис. 9.9. Зависимость скорости восстановления BaTiO_3 монооксидом углерода от температуры по кинетике появления ЭПР-сигнала Mn^{2+} (1) и поглощения CO (2) (точка излома соответствует температуре Кюри) [629]

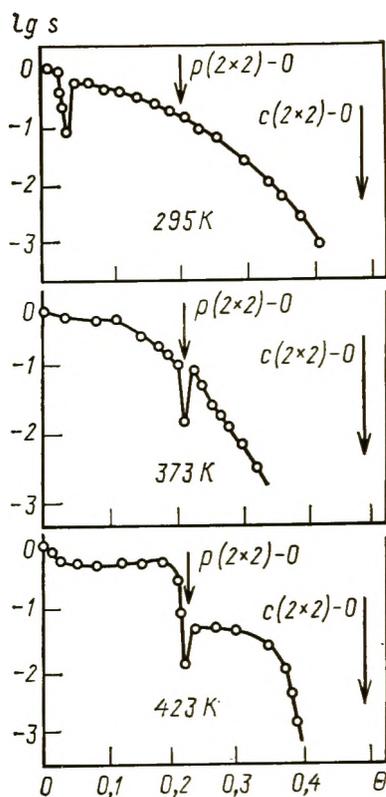


Рис. 9.10. Зависимость коэффициента прилипания s от степени заполнения поверхности θ на $\text{Ni}(100)$ при различных температурах (стрелками указано появление двумерных фаз) [41, с. 115]

Наблюдается и обратное влияние сегнетоэлектрического фазового перехода на адсорбцию и катализ: адсорбция компонентов и окисление CO на BaTiO_3 протекают на параэлектрической фазе BaTiO_3 и не протекают на сегнетоэлектрике. На рис. 9.9 изображена зависимость скорости восстановления BaTiO_3 монооксидом углерода от температуры. При восстановлении катализатора ион Mn^{4+} переходил в Mn^{2+} . За этим процессом следили по спектрам ЭПР. При T_K наблюдается излом на аррениусовской зависимости. Каталитический процесс окисления CO протекает по механизму попеременного окисления и восстановления катализатора. В районе сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдаются изменения кинетических закономерностей: скорость окисления катализатора может быть пропорциональна не только давлению газа-окислителя O_2 , но и газа-восстановителя CO . Роль CO заключается в данном случае в том, что он сдвигает T_K в сторону, благоприятную для адсорбции и катализа [629].

Из аномальных явлений, связанных с адсорбцией и катализом вблизи двумерного фазового перехода, отметим наблюдавшееся многими исследователями резкое уменьшение коэффициента прилипания в точке фазового перехода. На рис. 9.10 показана зависимость коэффициента прилипания кислорода на Ni(100) по данным Борескова и др. [41, с. 115]. Видно, что при переходе от одной структуры к другой наблюдается минимум, обусловленный, по-видимому, переходом через неупорядоченное состояние.

Примером неравновесного фазообразования в условиях катализа является протекание окислительных реакций на поверхности оксидов в присутствии малых добавок металлов. В работах Ильченко и др. [630] было открыто активирующее действие очень малых добавок Pt на оксидные катализаторы окисления, например V_2O_5 .

В [631] методом сканирующей калориметрии *in situ* было изучено окисление метана до CO_2 и H_2O на катализаторе Pt/ V_2O_5 с очень малым содержанием Pt (0,15%). При нагревании Pt/ V_2O_5 до 823 К в реакционной смеси образуется известная стабильная фаза V_2O_4 . Наличие этой фазы можно было наблюдать по появлению теплового эффекта обратимого фазового перехода V_2O_4 (монокл.) \rightleftharpoons V_2O_4 (тетраг.), происходящего при 341 К. Стабильная фаза была совершенно неактивна в катализе при 548 К.

В то же время восстановление метаном при 548 К приводит к образованию метастабильной фазы восстановленного оксида ванадия. В этих условиях из образца удаляется 20—25% кислорода и эффективная стехиометрическая формула оксида также близка к V_2O_4 . Однако теплового эффекта при переходе V_2O_4 (монокл.) \rightleftharpoons V_2O_4 (тетраг.) не наблюдается. Устойчивая каталитическая активность метастабильной фазы сохраняется при охлаждении катализатора до 458 К, а температура реокисления ее кислородом почти на 200 °С ниже, чем стабильной. При этом низкотемпературная (323—623 К) стадия окисления метастабильной фазы имеет аномально высокие теплоты ΔH (340—500 кДж/моль O_2). При нагревании метастабильная фаза V_2O_4 превращается в стабильную с большим выделением тепла.

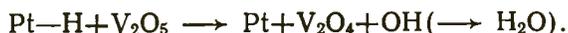
Исследование поверхности Pt/ V_2O_5 методом РФЭС показывает, что поверхность оксидной фазы после катализа как в случае стабильной малоактивной, так и в случае метастабильной, высоко активной фазы V_2O_4 содержит атомы ванадия в степени окисления 5+, 4+ и ниже 4+. Составы поверхности активной и неактивной фазы мало различаются. Что касается состояния Pt, то, по данным РФЭС, появление каталитической активности Pt/ V_2O_5 при нагревании в метане совпадает с исчезновением окисленных форм Pt (энергия связи $4D_{5/2}$ 317,1 эВ) и появлением металлической Pt (энергия связи 314,1 эВ).

Таким образом, в реакции окисления CH_4 на Pt/ V_2O_5 на

платиновых частичках происходит диссоциация CH_4 :



Атомный водород диффундирует на фазу V_2O_5 и восстанавливает ее до неравновесной фазы V_2O_4



Неравновесная фаза V_2O_4 облегчает транспорт кислорода к границе раздела $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$, вблизи которой протекает окисление метана. Центры адсорбции O_2 и CH_4 и в этом случае, вероятно, разделены.

9.4. Многофазные катализаторы

9.4.1. Неравновесные процессы в многофазных катализаторах

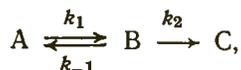
Мы рассмотрели неравновесные фазовые переходы в условиях протекания каталитической реакции. Было показано, что в некоторых случаях адсорбция и каталитическая реакция могут протекать по механизму фазового превращения — образования и роста зародышей даже в условиях стационарного катализа. Вопреки требованиям равновесной термодинамики (правила фаз) в условиях катализа простые каталитические системы могут превращаться в двухфазные.

Многокомпонентные катализаторы, как правило, являются многофазными системами. В работе [632] показано, что в многокомпонентной системе рассмотренные выше термодинамические ограничения на многофазность с позиций правила фаз вообще отсутствуют. Такие ограничения действительны только для двухкомпонентной системы. Многофазность во многих случаях имеет принципиальное значение для создания активных и селективных катализаторов.

Одной из причин выгоды многофазности в катализе является возможность сдвига неблагоприятного равновесия за счет увода промежуточного продукта с одной фазы на другую. Мы уже приводили в разд. 8.1.3 уравнение (8.22), показывающее возможность преодоления эндотермичности промежуточных стадий за счет значительного увеличения концентрации промежуточного вещества X_1 в левой части стехиометрического уравнения или за счет значительного уменьшения концентрации вещества X_2 в правой части уравнения. В гетерогенном катализе вторая из этих причин сдвига неблагоприятного равновесия, по-видимому, широко распространена.

Одним из первых это понял П. Вайс [633], детально изучивший превращения углеводородов на так называемых бифункциональных катализаторах. Было показано, в частности, что в реакции риформинга на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе дегидрирование *n*-парафинов в *n*-олефины осуществляется на платине, а последующая скелетная изомеризация *n*-олефина в изоолефин — на

Al₂O₃ или алюмосиликате. Для такой реакции А (*n*-парафин) → В (*n*-олефин) → С (изоолефин) высоких скоростей можно достичь в результате пространственного разделения стадий. Если реакция А → С протекает по схеме



причем константа равновесия первой стадии $K = k_1/k_{-1} \ll 1$, то при первом порядке для каждой стадии скорость суммарной реакции будет равна

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2[A]}{1/K + k_2/k_{-1}} = k'[A]. \quad (9.35)$$

При соответствующем подборе констант скорости k_2 и k_{-1} выход продукта С может значительно превосходить его выход при простой последовательной схеме А → В → С. Это удается сделать, подбирая одну фазу для стадии А ⇌ В, а другую фазу для стадии В → С, и удаляя с большой скоростью промежуточный продукт В из зоны реакции А ⇌ В. В этом случае максимальная скорость образования веществ В лимитируется скоростью диффузии. Учитывая скорость диффузии, Вайс получил выражение для скорости реакции

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k' \left(1 + \frac{k'}{K} \frac{L}{D} \right)^{-1} [A], \quad (9.36)$$

где D — коэффициент диффузии В; L — расстояние диффузии промежуточного вещества В, имеющее порядок размера частицы или межчастичного промежутка.

Увеличение коэффициента диффузии и уменьшение расстояния между разнородными частицами способствует сдвигу реакции в сторону полного превращения.

В [633] рассмотрена селективность и для более сложных случаев параллельных и последовательных реакций с разделением стадий между фазами.

Вайс [633] указывает, что простейшим методом проверок совместного действия компонентов является метод механического смешения. Для этого сравнивается действие катализаторов X и Y, взятых в отдельности, с действием смеси катализаторов X + Y, взятых в равных количествах. Если в последнем случае скорость выше суммы скоростей на отдельных катализаторах, значит, процесс многостадийен с разделением по фазам. Последовательность превращений можно установить, помещая в реактор послойно компоненты X и Y в разном порядке. Таким методом Вайс установил многостадийность реакций изомеризации, гидрокрекинга и гидрогенолиза парафинов, нашел оптимальные условия селективности по разным продуктам и, используя выражение типа (9.36), вычислил размеры кристалликов отдельных фаз катализатора, необходимые для достижения максимальной селективности. Расчет для типичного коэффициента диффузии

через газовую фазу ($D=2 \cdot 10^{-3}$ см²/с) и скорости реакции [$dN/dt=10^{-6}$ моль/(с·см³)] показал, что при степени контакта, достигаемой в результате механического смешения при размере частиц $L=10^{-4}$ см, реакция может протекать, если даже промежуточное вещество образуется в газовой фазе с парциальным давлением $p_B=10^{-2}$ Па. Соответствующий критерий равен

$$p_B > 2,3 \cdot 10^9 \left(\frac{T}{273} \right) \frac{dN}{dt} \frac{L^2}{D}. \quad (9.37)$$

С помощью подобных критериев удалось подобрать активные и селективные катализаторы с частичками оптимального размера для таких сложных каталитических процессов, как риформинг и гидрокрекинг углеводородов, превращение ксилолов в этилбензол и другие реакции.

Таким образом, в катализе эндотермичность промежуточных стадий может преодолеваться как за счет образования сверхравновесной концентрации активных центров, так и за счет постоянного отвода промежуточных веществ в другую зону реакции.

Вайс рассмотрел нетривиальные, по его выражению, многостадийные реакции типа $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ с позиций термодинамики [633]. Суммарное изменение свободной энергии $\Delta F_{A \rightarrow C}$ должно, конечно, иметь отрицательное значение, но для промежуточной стадии может быть и положительным. В случае простого мономолекулярного превращения

$$p_{B, \text{ равн}} = p_A \exp(-\Delta F_{A \rightarrow B}/RT) \quad (9.38)$$

и (9.37) переходит в условие

$$\Delta F_{A \rightarrow B} < RT \ln \left[4,4 \cdot 10^{-9} \left(\frac{273}{T} \right) D p_A / (dN/dT) L^2 \right]. \quad (9.39)$$

Можно представить себе еще более простой случай — протекание обратимой термодинамически неблагоприятной реакции $A \rightleftharpoons B + C$ без промежуточных веществ. В этом случае сдвиг неблагоприятного равновесия может осуществляться в результате постоянного увода продукта X на другие центры поверхности, более прочно адсорбирующие этот продукт. В работе Рогинского с сотр. [634] на примере дегидрирования циклогексана в бензол



на катализаторе Pt/Al₂O₃ было открыто явление протекания каталитических реакций в так называемом хроматографическом режиме. Термодинамически неблагоприятную при 400—500 К реакцию можно практически нацело сдвинуть вправо, если осуществлять реакцию импульсно, пропуская циклогексан порциями на катализатор в потоке инертного газа. В зоне реакции при этом концентрация промежуточных адсорбированных веществ существенно понижена за счет постоянного отвода продуктов реакции. На рис. 9.11 представлена типичная «каталитическая хроматограмма», при 412 К — данные детектирования продуктов

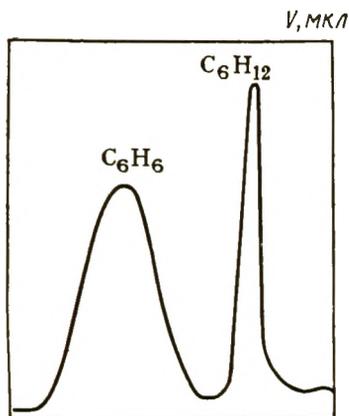


Рис. 9.11. Каталитическая хроматограмма, полученная при дегидрировании циклогексана в бензол на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [634]

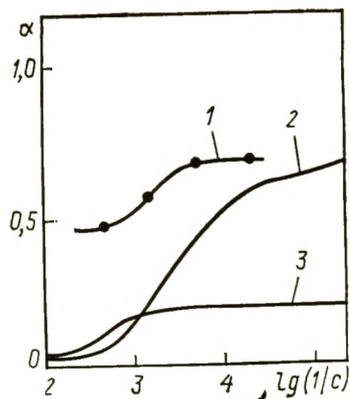


Рис. 9.12. Зависимость степени превращения α при дегидрировании бензола от $\lg(1/c)$:

1 — хроматографический режим; 2 — равновесная кривая; 3 — в проточной установке [635]

реакции непосредственно после реактора без специального разделения. Видно, что бензол и циклогексан выходят отдельно. На рис. 9.12 сопоставлены зависимости степени превращения циклогексана в бензол от $\lg 1/c$ в хроматографическом режиме с равновесной кривой и кривой, полученной в стационарном динамическом режиме.

Теория каталитических реакций в хроматографическом режиме рассмотрена в [635]. Показано, в частности, что особенно больших эффектов в увеличении скорости эндотермических реакций в этих условиях следует ожидать, если константы равновесия малы, а константы скорости велики. Добавляя к катализатору адсорбент, преимущественно адсорбирующий один из продуктов реакции, например в дегидрировании циклогексана — C_6H_6 , можно еще больше сдвинуть реакцию в правую сторону. И в этом случае многофазность катализатора полезна.

Отмечается [636], что активность и селективность некоторых реакций можно повысить, применяя цеолиты в качестве адсорбента продуктов реакции. Так, цеолиты были использованы для удаления воды в некоторых реакциях конденсации и для удаления низших спиртов в обмене спиртов со сложными эфирами. В реальных условиях стационарного гетерогенного катализа могут создаваться не только градиенты концентраций промежуточных соединений, диффундирующих в порах между частицами разных фаз катализатора или по механизму поверхностной диффузии, но и градиенты состава катализатора внутри каждой из фаз. Наиболее подробно механизм возникновения градиентов изучен на примере окисления — восстановления оксидов [637].

На рис. 9.13 схематически изображен кристалл оксида MO , ограниченный с обеих сторон газовой фазой с различным давлением кислорода (p'_O_2 и p''_O_2). В таком оксиде чаще всего ионы

O^{2-} неподвижны, но возникают потоки катионов, катионных вакансий \square и дырок h за счет градиента потенциала кислорода. Стационарное распределение концентрации катионных вакансий по координате y [623]:

$$c_{\square}(y) = \frac{1}{Wm} [1 + (x_{\square}^{(0)} - 1)] \exp[-(W/D_{\square})y]. \quad (9.40)$$

$$\text{где } W = - \frac{D_{\square}}{\Delta y} \ln \frac{1 - x_{\square}''}{1 - x_{\square}'} \approx \frac{D_{\square}}{\Delta y} \Delta x_{\square},$$

где D_{\square} — коэффициент диффузии вакансий; $x_{\square}^{(0)}$ — начальная мольная доля вакансий.

Движение облегчено при наличии некоторой начальной концентрации дефектов.

В твердых растворах $(M_{(1)}M_{(2)})O$ ионы $M_{(1)}^{2+}$ и $M_{(2)}^{2+}$ дрейфуют с разной скоростью. Это приводит к расслоению начального гомогенного кристалла. На примере твердого раствора $Co_{0,1}Mg_{0,9}O$ было показано экспериментально, что при разных потенциалах O_2 по разным сторонам кристалла он обогащается с одной стороны Co , а с другой — Mg [637]. Если же мы имеем смешанный кристалл, например шпинель AB_2O_4 с узким пределом гомогенности, возникает не расслоение, а фазовое разложение



в результате накопления более быстро движущегося компонента AO . Кинетическое разложение шпинелей действительно наблюдалось экспериментально, в том числе отмечалось даже образование периодических слоев разных фаз типа колец Лизеганга [638]. Важно отметить, что такое кинетическое разложение наблюдалось при наличии градиента кислородного потенциала, а также градиентов температуры, механического сжатия и др. Когда же кристалл AB_2O_4 поддерживается при стационарном окружении кислорода, кристалл совершенно стабилен и не наблюдается ни окисления, ни восстановления.

В гетерогенном окислительно-восстановительном катализе стационарные градиенты концентрации кислорода и вакансий могут осуществляться в многофазных катализаторах при наличии кристаллографической когерентности оксидных решеток. По-видимому, это условие является принципиально важным при создании активных и селективных катализаторов окисления.

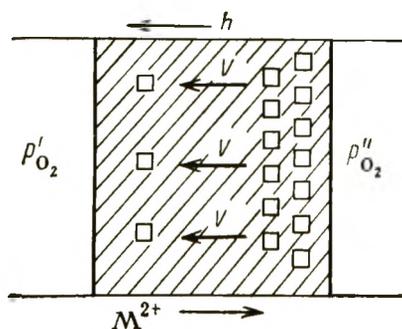


Рис. 9.13. Схема кристалла оксида MO , ограниченного с двух сторон газовыми фазами с различным давлением кислорода (p'_{O_2} и p''_{O_2}) (V — катионные вакансии; h — дырки) [623]

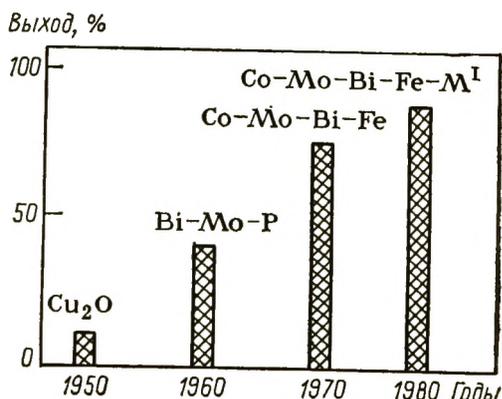
9.4.2. Катализаторы парциального окисления

На рис. 9.14 схематически изображено изменение селективности катализаторов окисления пропилена в акролеин и акриловую кислоту, по данным [639], по мере развития работ в этой области. В 50-х годах лучшим катализатором был Cu_2O с максимальной селективностью 50%, в 60-х годах — молибдат висмута (селективность 85%, конверсия 82%), в настоящее время применяют четырех-, пяти- и шестикомпонентные оксидные катализаторы. Необходимость нескольких компонентов в активных и селективных катализаторах парциального окисления не является случайной.

В наших работах [639—643] детально рассмотрена роль многофазности в активности и селективности оксидных катализаторов парциального окисления. В сложном Bi-Fe-Co-Mo-O -катализаторе парциального окисления пропилена в акролеин роль отдельных фаз была установлена с помощью рентгенофазового исследования структуры и мессбауэровских спектров *in situ* (в условиях катализа) [642, 643]. Исходный катализатор состоит в основном из четырех фаз: $\beta\text{-CoMoO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\beta\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ и избыточной MoO_3 . Кристаллографически решетки $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ близки по структуре.

В условиях катализа (смеси $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2$ состава 3:1, 2:1 и 1:1 содержание фазы $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ не изменяется, несколько возрастает содержание фазы CoMoO_4 и значительно уменьшается содержание фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ вследствие ее восстановления в $\beta\text{-FeMoO}$. Последняя образуется только при наличии в системе фазы $\beta\text{-CoMoO}_4$. Исследование Bi-Fe-Mo-O -катализатора, не содержащего CoMoO_4 , показало, что на таком катализаторе не происходит восстановления $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$: чистый $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ также не восстанавливается в условиях катализа. Таким образом, Fe-молибдатная фаза является наиболее лабильной фазой в условиях катализа и ее восстановление осуществляется благодаря кристаллографической когерентности решетки $\beta\text{-CoMoO}_4$ и $\beta\text{-FeMoO}_4$. Фаза $\beta\text{-FeMoO}_4$ обнаружена в катализаторе по мессбауэровским спектрам. Рентгенографически она не проявляется из-за близости параметров ре-

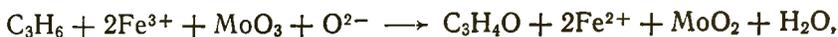
Рис. 9.14. Изменение селективности катализаторов окисления пропилена в акролеин и акриловую кислоту с ростом числа компонентов катализатора (гистограмма по годам)



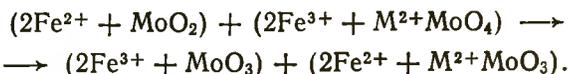
шетки β -FeMoO и β -CoMoO₄. Некоторое увеличение интенсивности рефлексов β -CoMoO₄ вызвано образованием β -FeMoO₄.

Стационарный выход продукта реакции — акролеина устанавливается значительно быстрее, чем стационарный фазовый состав. Это можно объяснить протеканием реакции вблизи границы между окисленной и восстановленной фазами молибдатов Fe: на скорость катализа влияет не столько площадь поверхности фаз, сколько длина границы между ними (эта длина мало изменяется при разных степенях восстановления).

Процесс окисления и восстановления катализатора можно схематически записать в виде уравнений



с последующим обменом электронов и кислорода на межфазной границе



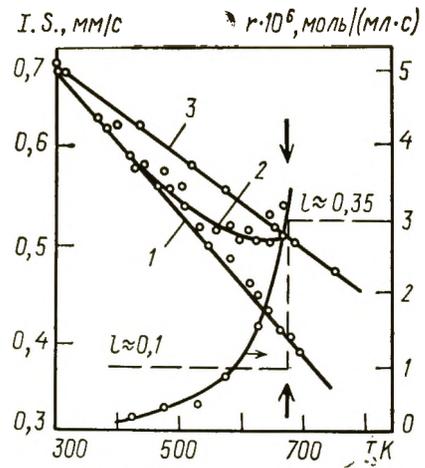
Ион Co²⁺ из CoMoO₄, по-видимому, не участвует в окислительно-восстановительном процессе синтеза акролеина, так как замена CoMoO₄ на MgMoO₄ с такой же кристаллической решеткой мало изменяет характер каталитического процесса.

На рис. 9.15 приведены температурные зависимости величины изомерного сдвига $I.S.$ в мессбауэровском спектре молибдата Fe³⁺ и суммарной скорости окисления пропилена r для того же многофазного катализатора [642]. Сплошными линиями показаны теоретические зависимости изомерного сдвига от температуры в классическом дебаевском приближении. Стрелками отмечена температурная граница между селективным и глубоким окислением пропилена, соответствующая температуре 680 ± 20 К: при более низкой температуре преобладает мягкое окисление C₃H₆ до акролеина, при более высокой — глубокое окисление.

Как видно из рис. 9.15, при измерении на воздухе (кривая 1) температурная зависимость $I.S.$ удовлетворительно описывается теоретической кривой. То же можно сказать и относительно опытов *in situ* при 300—520 К. Однако при $T \geq 520$ К изомерный сдвиг испытывает ярко выраженную аномалию, отклоняясь от теоретических значений и достигая в области селективного катализа постоянной величины $0,52 \pm 0,02$ мм/с. В области температур 520—680 К изменение $I.S.$ вдоль кривой 2 является обратимым. При 680 К (начало глубокого окисления) с катализатором происходят существенные изменения. Доля β -FeMoO₄ скачком возрастает (значение l изменяется от 10 до 35%). Температурная зависимость $I.S.$ после этого описывается прямой 3 с углом наклона, резко отличающимся от теоретического. Последняя зависимость сохраняется в интервале температур 300—750 К как в опытах *in situ*, так и на воздухе. Необратимые изменения, происходящие при 680 К с молибдатом Fe³⁺, подтверждаются и

Рис. 9.15. Температуры зависимости изотопного сдвига суммарной скорости окисления пропилена r и отношения $l = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]$ для Co—Vi—Mo—Fe—O-катализатора:

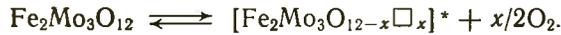
1 — в воздухе; 2 — *in situ* в области селективного окисления пропилена в акролеин; 3 — *in situ* после опытов при 680 К [642] (стрелками отмечена температурная граница между мягким и глубоким окислением)



рентгеновскими данными, свидетельствующими об изменении его структуры.

Полученные результаты объясняются следующим образом.

На границе кристалла молибдата железа в ходе селективного окисления за счет удаления кислорода решетки O происходит образование анионных вакансий \square по схеме:



Термически активируемая ионизация вакансий приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, влияющего на электронное состояние ионов железа в молибдате. В опытах наблюдается изменение спектра всего кристалла молибдата железа, что свидетельствует о быстром (за время 10^{-7} — 10^{-8} с) смещении электронной плотности по возбужденному кристаллу $[\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12-x}\square_x]^*$. Железо из состояния $3d^5$ в исходном кристалле переходит в состояние $3d^{5+\Delta}$. Последнее является промежуточным между состоянием железа Fe^{3+} в окисленном молибдате и Fe^{2+} в восстановленном.

На границе раздела фаз молибдат железа — молибдат кобальта происходит восстановление $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ до FeMoO_4 , причем структурное соответствие $\beta\text{-FeMoO}_4$ и $\beta\text{-CoMoO}_4$ способствует образованию зародышей фазы $\beta\text{-FeMoO}_4$. На границе раздела фаз молибдатов Fe^{2+} и Fe^{3+} в ходе катализа создается сверхравновесная концентрация вакансий \square_x , которые, диффундируя к поверхности, могут служить центрами диссоциативной адсорбции кислорода из газовой фазы с образованием решеточного кислорода O_L . Адсорбция кислорода происходит, по-видимому, на фазе $\beta\text{-FeMoO}_4$. Неравновесная поляризованная структура $[\text{FeMo}_3\text{O}_{12-x}\square_x]^*$ является «транспортной артерией», подводящей необходимое количество O_L к активным центрам окисления пропилена в акролеин, которые находятся, согласно предложенной в [642] модели, на границах раздела фаз. В области глубокого окисления происходят необратимые изменения фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Резко возрастает количество $\beta\text{-FeMoO}_4$, который не может быть полностью повторно окислен. Глубокое окисление C_3H_6 протекает в основном не за счет O_L , а за счет поверхност-

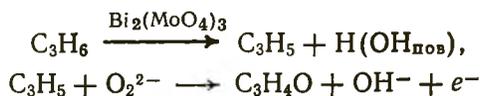
ного, возможно, молекулярного кислорода с образованием CO и CO₂.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы о роли различных фаз в Vi—Fe—Mo—Co—O-катализаторе парциального окисления.

Фаза β-FeMoO₄ необходима для адсорбции кислорода



Дефектная структура частично восстановленной фазы Fe₂(MoO₄)₃ является транспортом для ионов кислорода. Кислород O²⁻ диффундирует к границе фазы Fe₂(MoO₄)₃ с фазой Vi₂(MoO₄)₃, на которой происходят адсорбция и активация пропилена и последующая реакция образовавшегося аллила с кислородом:



На границе раздела фаз происходит обмен атомами кислорода и электронами. Фаза CoMoO₄ стабилизирует в условиях катализа неравновесную фазу β-FeMoO₄, кристаллографически когерентную с ней.

Активные центры реакций взаимодействия кислорода и пропилена с катализатором находятся вблизи границы раздела фаз FeMoO₄/Fe₂(MoO₄)₃ и Fe₂(MoO₄)₃/Vi₂(MoO₄)₃ соответственно. На этих центрах можно достичь более высоких концентраций промежуточных активных веществ, чем на монофазном катализаторе, что значительно повышает активность. Активность многокомпонентного катализатора на два порядка выше активности молибдата висмута при практически той же селективности. Относительное расположение фаз в работающем катализаторе показано на рис. 9.16.

Таким образом, повышенные активность и селективность сложных катализаторов окисления объясняются разделением стадий активации углеводорода, адсорбции кислорода и его диффузии между разными фазами. В катализаторе создаются неравновесные концентрации вакансий и градиенты концентрации решеточного кислорода. Для предотвращения нежелательной реакции глубокого окисления необходимо, чтобы вблизи активируемой органической молекулы отсутствовали активные формы O₂⁻ и O⁻.

Для изучения глубокого окисления на молибдатных катализаторах был применен [644] метод Вайса — метод сравнения активности смешанного катализатора с активностью отдельных компонентов. При окислении пропилена на смесях CoMoO₄ + MoO₃ или CoMoO₄ + Vi₂(MoO₄)₃ наблюдается сверхаддитивная конверсия пропилена по сравнению с суммой конверсий на обоих компонентах. При этом выходы акролеина и CO₂ практически аддитивны, но значительно (более чем в 10 раз) возраста-

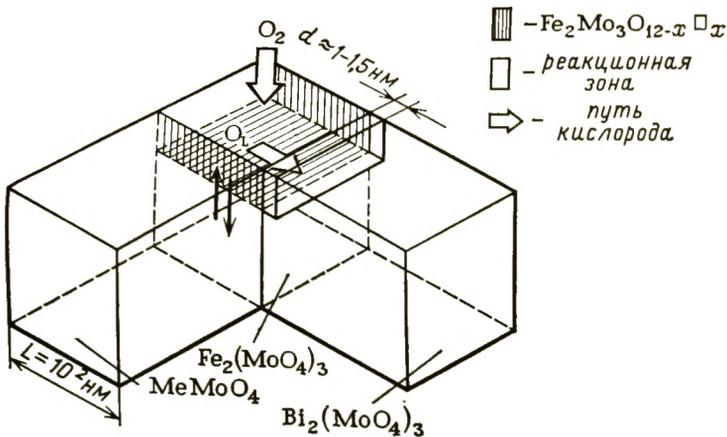
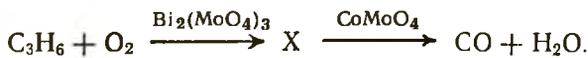


Рис. 9.16. Относительное расположение фаз в работающем Co—Vi—Mo—Fe—O-катализаторе окисления пропилена в акролеин [643] (заштрихована дефектная фаза $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12-x}$, где \square_x — кислородная вакансия в аннионной подрешетке; белыми стрелками показан путь кислорода через катализатор, черными — обмен электронами)

ет выход CO. Это можно объяснить тем, что на одной или на обеих фазах образуются промежуточные продукты, которые после выхода в объем адсорбируются на другой фазе и превращаются в CO.

Для выяснения роли отдельных компонентов были проведены опыты с двуслойным расположением их в реакторе. При расположении по ходу реакционной смеси (5% C_3H_6 в воздухе) сначала CoMoO_4 , а затем $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ не наблюдалось сверхаддитивного увеличения конверсии пропилена и выхода продуктов. При противоположном расположении выход CO возрастал более чем в 10 раз; это указывает на образование активных промежуточных продуктов X на молибдате висмута и превращение их на CoMoO_4 :



Проведенные эксперименты дополняют данные о роли отдельных фаз в Vi—Co—Mo—Fe—O-катализаторе, полученные с помощью мессбауэровских спектров [642, 643]. Покрытие фазы CoMoO_4 другой фазой полезно для предотвращения нежелательной реакции глубокого окисления.

В некоторых работах по селективному окислительному катализу утверждается, что в стационарных условиях катализаторы однофазны. Так в статье Слейта [645] селективность модифицированных оксидных катализаторов связывается с образованием вакансий в оксидной решетке. Трифиоро и др. [646] отметили, что высокоселективные Te-содержащие катализаторы монофазны и образуют фазы CdTeMoO_4 , CoTeMoO_4 , MnTeMoO_4 и ZnTeMoO_4 . Стационарная фаза V_2O_4 наблюдалась при окислении тетрагидрофурана в γ -бутиролактон [647].

В значительно большем числе статей, где применялся рентгенофазовый анализ окислительных катализаторов, показано, что катализаторы многофазны. Если даже вначале катализатор был однофазный, то в процессе катализа он становится многофазным (расслоение за счет концентрационных градиентов). Например, в противоположность ранее полученным результатам [646] в работе [648] показано, что Te—Mo—O -катализатор окислительного аммонолиза пропилена в процессе реакции превращается в смесь фаз: TeO_2 , $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, MoO_2 , Mo_6O_{11} . Увеличение числа фаз наблюдалось и в процессе окислительного аммонолиза пропилена на Ni—Co—Fe—V—Mo—O -катализаторе [649]. В исходном катализаторе содержались фазы $\beta\text{-CoMoO}_4$, NiMoO_4 , V_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , т. е. фазовый состав этого катализатора очень похож на рассмотренный выше катализатор окисления пропилена (см. рис. 9.16). В ходе реакции появляется фаза FeMoO_4 , содержание Mo , V , Fe , по данным РФС-измерений, на поверхности возрастает, а содержание Co и Ni уменьшается.

Fe—Mo—O -Катализатор парциального окисления метанола в формальдегид должен включать наряду с фазой $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ избыток фазы MoO_3 . Стабилизация этих фаз на носителе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ благоприятствует достижению устойчивой активности катализатора [650]. Изучение методом спектроскопии Мессбауэра [651] показало, что для Fe—Mo—O -катализатора с соотношением $\text{Mo/Fe}=2:4$ образуются фазы $\alpha\text{-FeMoO}_4$ и метастабильная фаза, в которой Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии находится в искаженном октаэдре.

Во многих работах сообщается о многофазности селективных катализаторов, содержащих V_2O_5 . В опровержение упомянутой выше работы [646] в [652] было доказано по данным рентгенофазового анализа, что ванадийоксидный катализатор окисления тетрагидрофурана в γ -бутиролактон состоит из двух фаз — V_4O_9 и V_2O_5 .

Селективным катализатором окисления ароматических углеводородов является V_2O_5 с добавкой анатаза TiO_2 . В такой системе облегчается [653] топотактическое восстановление V_2O_5 в VO_2 благодаря кристаллохимическому соответствию фаз VO_2 и TiO_2 . Однако и в оксиде в высшей степени окисления V_2O_5 можно найти кристаллографические направления, похожие на соответствующие направления в решетке носителя: плоскость (010) V_2O_5 когерентна с плоскостями (001), (100) и (011) анатаза. При восстановлении V_2O_5 образуется также фаза V_6O_{11} , когерентная с V_2O_5 [654].

Аналогичная система изучена [655] в качестве катализатора окислительного аммонолиза γ -пиколина в нитрононитрил. В работе Борескова и др. [656] в условиях окисления *o*-ксилола обнаружено образование твердого раствора V^{4+} в TiO_2 . Однако катализаторы с высоким содержанием (90%) этого твердого раствора оказались менее активными. В [657] сделан вывод,

что активными центрами являются атомы на границе фаз V_2O_5 и V_6O_{13} .

Ванадийфосфорный катализатор селективного окисления бутилена в маленовый ангидрид обычно считается однофазным. Однако в [654, 658] в этом катализаторе обнаружены микродомены фазы $VOPO_4$ наряду с фазой $(VO)_2P_2O_7$. И в этом случае активные центры расположены, по-видимому, на границе раздела фаз. Согласно [654] когерентность решеток приводит к образованию гибридных кристаллов. Если начинать с окисленной фазы А, то микродомены восстановленной фазы В образуются внутри фазы А. Если же начинать с восстановленной фазы В, то микродомены фазы А образуются внутри фазы В. Гистерезис обусловлен различием в энергии зародышеобразования, рассмотренном нами в разд. 9.3. По обе стороны когерентных границ активные слои находятся в возбужденном состоянии. Избыточная энергия при механической релаксации, например при кристаллографическом сдвиге, расходуется непосредственно на каталитическую реакцию.

Двухфазная система образуется при стационарном окислении бензола и ксилола на $V_2O_5-MoO_3$: фаза $V_9Mo_6O_{40}$ и фаза V_2O_5 , обогащенная Мо. Авторы [659] отметили, что вопреки [656] в этих условиях не достигается термодинамически равновесное состояние катализатора. Сегрегация фазы Sb_2O_4 в условиях окисления углеводородов была обнаружена в катализаторах $Sn_{1-x}Sb_xO_2$ и $V_{1-y}Sb_yO_4$ [660].

Мы уже упоминали о расслоении твердых растворов $Co_xMg_{1-x}O$ при наличии градиентов концентрации кислорода. С помощью магнитных измерений было показано, что в условиях окислительного катализа на $Co_xMg_{1-x}O$ и $Ni_xMg_{1-x}O$ ионы Co и Ni образуют кластеры, а не распределены статистически в матрице MgO (см. [661]). Восстановление и реокисление твердых растворов $Co_xMg_{1-x}O$ и $Ni_xMg_{1-x}O$ в условиях катализа может приводить к образованию микрочастиц NiO и CoO (или Co_3O_4), которые переходят в твердый раствор лишь выше 900 К.

Рассматривая совокупность данных по катализаторам селективного окисления, Куртин [654] приходит к выводу о принципиальном значении многофазности в окислительно-восстановительном катализе. На прилегающих плоскостях окисленной и восстановленной фазы атомы находятся в возбужденном состоянии по сравнению с нормальными атомами в объеме решетки. В то время как при восстановлении оксида напряжение на таких границах компенсируется механической релаксацией (например, кристаллографическим сдвигом), в стационарном состоянии катализа часть энергии передается реагентам; при реокислении возвращается основное энергетическое состояние. Нанесенные оксидные системы также функционируют посредством образования когерентных границ хотя бы на малых участках.

Легко убедиться, что взгляды, развиваемые в [654], весьма близки к рассмотренным выше результатам наших работ.

Таким образом, во многих случаях (хотя и не всегда) в условиях окислительного катализа на смешанных оксидных катализаторах образуются двух- и полифазные системы. Авторы обзора [651] высказываются еще более решительно: твердые растворы не играют большой роли в катализе. Многокомпонентные катализаторы всегда многофазны.

Одним из возможных объяснений большей активности многофазных систем является также возрастание электронной и ионной проводимости каждой из фаз в многофазной системе. Как показано в [662], возрастание проводимости наблюдается, даже если одна из фаз диэлектрик. Например, проводимость AgI возрастает в присутствии малых добавок Al_2O_3 , которая с помощью межфазной границы вносит в систему дополнительное число дефектов.

Как уже указывалось, большое значение в стационарном катализе на многофазных системах имеет возникновение градиентов концентраций промежуточных веществ в условиях стационарного катализа. За счет таких градиентов удается сдвинуть неблагоприятное равновесие промежуточных стадий. В оксидах можно рассматривать ион кислорода, диффундирующий по решетке, как такое промежуточное вещество.

Были попытки осуществить окислительно-восстановительную реакцию за счет пространственного разделения стадий реакции на мембранах. На оксидах по одну сторону мембраны пускали восстановитель, а по другую кислород. Например, осуществляли окислительную дегидродимеризацию пропилена в диаллил $\text{C}_3\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_5$ на $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ -катализаторе, представляющем диск, разделяющий C_3H_6 и кислород [663]. Селективность по выходу диаллила достигала 76% при 873 К. Без разделения селективность была значительно ниже — 38%.

9.4.3. Катализаторы реакций с участием водорода

Металлические мембранные катализаторы используются для процессов с участием водорода. В [664, 665] показано, что применение катализаторов палладиевых сплавов в виде мембран повышает селективность контактов в дегидрировании бутана в бутadiен за счет удаления водорода по другую сторону мембраны. Окисление диффундирующего водорода увеличивает выход бутadiена.

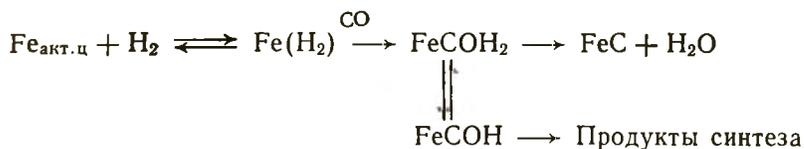
Роль поверхностной диффузии в активности и селективности гетерогенных катализаторов, по-видимому, значительно больше, чем думали до сих пор. Спиловер водорода, впервые обнаруженный при адсорбции водорода на Pt/WO_3 [666], обеспечивает перенос атомов H с металла на оксид. В отсутствие металла адсорбция водорода на оксиде не происходит. Явление спиловера должно играть большую роль в реакциях с участием водорода, сдвигая равновесие в результате увода атомов H. Оно обнаружено также для молекул O_2 и CO . Обнаружена [667]

диффузия частиц NCO с поверхности металла Pt или Rh на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обратно. Эти частицы являются промежуточными в селективном превращении $\text{NO} + \text{CO}$ в $\text{N}_2 + \text{CO}_2$.

Синтез Фишера — Тропша, протекающий, по-видимому, по окислительно-восстановительному механизму, также может быть объяснен образованием пространственно разделенных активных центров и протеканием различных стадий реакции на разных фазах или на границе раздела фаз.

Так, в работе [668] по катализу реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ на Fe/SiO_2 -катализаторе показано, что после реакции катализатор состоит из фаз Fe_3O_4 , Fe_3C и металлического Fe. Метод мессбауэровской спектроскопии в [669] был использован для проверки гипотезы о том, что активация катализатора $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ синтеза Фишера — Тропша связана с образованием карбидов. Показано, что скорость реакции на восстановленном катализаторе достигает максимума в первый час работы, а затем падает. При этом образуется смесь карбидов $\eta\text{-Fe}_{2,5}\text{C}$ и $\epsilon\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$. Методом отклика было, однако, показано, что промежуточными веществами синтеза являются не эти карбиды, а другие поверхностные соединения, содержащие углерод. В конце восстановления железо на 74% состоит из Fe^0 , а 26% присутствует в виде Fe^{2+} .

Согласно представлениям А. Я. Розовского [670], синтез углеводородов и спиртов из CO и H_2 и карбидирование поверхности являются сопряженными реакциями. Если фазовое превращение катализатора и каталитическая реакция имеют общую стадию, то каталитическая реакция изменяет скорость фазового превращения. Активными центрами Fe-катализатора синтеза являются точечные дефекты поверхности карбида железа. Схема реакции синтеза может быть представлена в виде



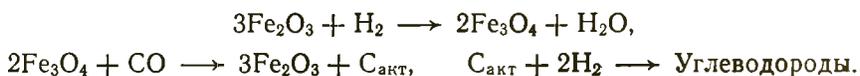
Естественно предположить, что при катализе на Fe-катализаторах местами повышенной активности должны быть межфазные границы карбида и металлического железа, где концентрация точечных дефектов в карбидном железе, очевидно, должна быть особенно высока.

Из работ [671, 672] следует, что в условиях синтеза на металлических катализаторах образуется несколько устойчивых карбидных фаз, обладающих различной реакционной способностью.

Изучение каталитических свойств специально синтезированных карбидов Co_3C и Co_4C показало [673], что по активности карбиды значительно уступают нанесенным Co-катализаторам. Активность последних была на 1—2 порядка выше, а селективность сдвинута в сторону образования тяжелых углеводородов. Каталитическая активность карбида Co_4C весьма устойчива, и

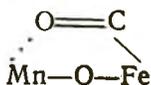
конверсия при 468 К после 10 ч работы практически не изменяется. Однако фазовый состав существенно изменяется: многие карбидные линии, по рентгеновским данным, исчезают в результате превращения карбидов в другие фазы. Вероятно, и здесь, как и в случае оксидных катализаторов окисления, реакция идет на границе раздела фаз, которая может сдвигаться в условиях катализа, хотя число активных центров существенно не изменяется.

Влияние степени окисления металла на активность и селективность гидрирования СО обсуждено во многих работах. Известно [674], что на чистых металлах Rh, Ru, Fe образуется только метан. Предокисление увеличивает скорость метанирования и приводит к появлению высших углеводородов. По данным [675], стационарная каталитическая активность $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в синтезе Фишера—Тропша в 300 раз выше (в расчете на 1 г Fe), чем активность плавленного восстановленного Fe-катализатора. Такой катализатор не дезактивируется при образовании карбида. Предлагают [676] такую последовательность стадий синтеза:



Мессбауэровское исследование Fe- и Fe—Mn-катализаторов, нанесенных на ультрасил, показало [675], что в процессе синтеза наблюдается образование κ -карбида железа и оксидной фазы Fe_3O_4 . На Fe—Mn-катализаторе содержание оксидной фазы выше, чем на Fe-катализаторе без Mn. Селективность синтеза низших углеводородов из СО и H_2 на Fe—Mn-катализаторе значительно выше, чем на железном.

Захтлер [677] описывает ряд случаев, когда MnO и другие оксиды (ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3) изменяют селективность гидрирования СО в сторону образования метанола, этанола и других кислородсодержащих соединений. Одно из возможных объяснений влияния окисленной фазы сводится к адсорбции СО на границе раздела фаз, содержащих Mn и Fe



Такая наклоненная молекула легче внедряется в растущую цепь.

Другое объяснение основано на двухцентровой модели: на металлической фазе протекает не только образование C_nH_m , но и рост углеродной цепи. Обрыв цепи происходит на оксидной фазе. При большом содержании оксидной фазы распределение продуктов синтеза сдвинуто в сторону низкомолекулярных углеводородов.

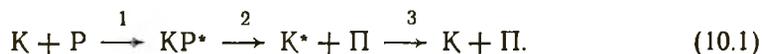
В [632] проведен детальный кинетический анализ последовательностей сложных превращений, происходящих на разных

компонентах в многокомпонентном катализаторе. Указано, что реагенты могут быть в квазиравновесии с одним компонентом катализатора, но не могут быть в равновесии со всеми. В такой системе в общем случае для отдельной стадии соотношение между константами скорости и константой равновесия $K = k_1/k_{-1}$ часто не выполняется.

10. Неравновесные состояния катализатора

Фазовые превращения — не единственный механизм образования неравновесных структур катализатора. При низких температурах, и в особенности если система с примесями (или, например, окисленное и восстановленное состояние катализатора) остается внутри области гомогенности, при катализе образуется неравновесный приповерхностный слой. Замедленность дезактивации активного центра по сравнению со скоростью каталитического превращения сохраняет его в активированном состоянии.

Взаимодействие катализатора K с реагирующим веществом P в простейшем случае можно представить в виде схемы



В этой схеме стадия 1 — образование промежуточного комплекса KP^* , стадия 2 — образование из KP^* продукта реакции P и катализатора K^* , в котором расстояния между атомами и валентные углы отличны от исходного состояния катализатора K , и стадия 3 — возвращение (релаксация) катализатора к исходному состоянию. Можно представить себе и более сложные схемы, например схему (10.2) с обратными переходами катализатора из нерелаксированного состояния K^* в релаксированное состояние K [678]



Существенно соотношение между скоростями r стадий собственно катализа — стадии 2 в схеме (10.1) и релаксации — стадии 3. Если $r_3 \gg r_2$, стадию релаксации можно не учитывать в суммарной кинетике процесса; если же $r_2 > r_3$, необходимо учитывать в катализе специфическую роль нерелаксированных, в некотором смысле неравновесных, активных структур катализатора.

Если активность структуры K^* больше активности структуры K , катализ будет протекать преимущественно через «возбужденные» структуры K^* . Мы уже указывали, что характеристические

времена катализа составляют 10^{-2} — 10^2 с. Следовательно, если времена релаксации близки или превышают эти значения, следует ожидать большого влияния релаксации на стадию катализа.

В таком виде схема (10.2) подобна двухцентральной схеме катализатора с центрами Z и Z^* разной активности. Заметим, что запаздывание релаксации по сравнению со стадией адсорбции было рассмотрено в статье Зельдовича [679] около 50 лет назад. В ней было показано, что медленность перестройки катализатора после акта адсорбции может привести к отклонениям от стационарности, явлениям гистерезиса и т. д. При быстрой же релаксации справедлива изотерма адсорбции Ленгмюра.

Гетерогенный катализатор представляет систему, состоящую из большого числа атомов. Релаксация их в условиях адсорбции и катализа происходит, как правило, с малыми скоростями, обычно меньшими, чем скорости собственно химического взаимодействия. Это приводит, как мы показали в разд. 7.1, к характерным неравновесным эффектам в катализе. Более быстрыми процессами в твердом теле являются электронные переходы между поверхностью и объемом катализатора.

10.1. Неравновесные электронные переходы в адсорбции и катализе

Простейшая из элементарных стадий адсорбции — захват электрона или дырки поверхностью — может протекать с различными скоростями. Физики, изучившие эффект поля на германии, кремнии и других ковалентных полупроводниках, обнаружили «быстрые» поверхностные состояния с сечениями захвата $\sigma \approx 10^{-13} \div 10^{-15}$ см² (соответствующие времена захвата 10^{-8} — 10^{-10} с) и «медленные» поверхностные состояния $\sigma \approx 10^{-18} \div 10^{-21}$ см² (соответственно 10^{-4} — 10^{-1} с). Наблюдались и «сверхмедленные» ловушки с сечениями захвата $\sigma \approx 10^{-20} \div 10^{-30}$ см², связанные, по-видимому, с адсорбционными состояниями. Именно эти сверхмедленные состояния в ряде случаев определяют заряд и потенциал поверхности. Времена захвата в этом случае изменяются при низких температурах в интервале 10^{-1} — 10^3 с, что равно или превышает характеристические времена каталитических реакций [680]. При таких временах нельзя говорить об установлении электронного равновесия в системе, как об этом утверждается в так называемой «электронной теории катализа» на полупроводниках [681].

Кинетика медленной релаксации проводимости при захвате носителей тока изучалась во многих работах (см., например, обзор в [680]). Наиболее распространено разложение закона $\Delta\sigma_S(t)$ на серию экспонент. Первая экспонента отражает перестройку близлежащего окружения центра, захватившего электрон, вторая экспонента обусловлена более дальним окру-

жением и т. д. Одной из наиболее удачных аппроксимаций является так называемый закон Коца

$$\Delta\sigma_S(t) \sim \Delta\sigma_0 \exp(-t/\tau_S)^a, \quad (10.3)$$

где τ_S и a — параметры.

Обычно в сухих средах или в вакууме $a \approx 0,3$. В. Ф. Киселев с сотр. доказал применимость закона Коца к большому числу экспериментальных данных о поверхностной релаксации на Ge и Si [680]. Характеристическое время релаксации τ_S изменяется с увеличением температуры по закону

$$\tau_S = \tau_0 \exp(\Delta E_\tau/kT), \quad (10.4)$$

где ΔE_τ сильно зависит от окружающей среды.

Величину ΔE_τ нельзя рассматривать как истинную энергию активации. Зависимость $\Delta\sigma_S(t)$ (10.3), строго говоря, неэкспоненциальна, и поэтому ΔE_τ может рассматриваться как некий эффективный параметр. Малая зависимость τ_S от T для Ge и некоторых других полупроводников указывает, что вероятным механизмом обмена заряда между медленными состояниями и разрешенными зонами полупроводника в этом случае является туннельный механизм.

Еще Френкель показал, что при захвате электрона вероятность образования дефекта возрастает в $\exp(\epsilon_i/kT)$ раз, где ϵ_i — глубина центра захвата в запрещенной зоне полупроводника. Затрата энергии на образование дефекта компенсируется энергией, выделившейся в акте захвата электрона. Чем больше ϵ_i , тем менее эффективным делается многофононная диссипация энергии, тем ярче выражен эффект дефектообразования. Большая часть энергии дефектообразования переходит в колебательную энергию дефекта. Как показали Винецкий и Холодарь [682], температурный порог ($T_{\text{пор}}$) образования дефекта в ионном кристалле равен

$$kT_{\text{пор}} > (\epsilon_0 - \epsilon_p - \epsilon_a)/\ln(N^2/RV), \quad (10.5)$$

где ϵ_0 — энергия образования дефекта; ϵ_p — глубина поляронного уровня; ϵ_a — глубина центра захвата электрона, отсчитанная от дна зоны проводимости; R — плотность состояний в зоне ($\sim 10^{19}$ см⁻³); N — число узлов решетки ($\sim 10^{22}$ см⁻³); V — объем кристалла.

Оказалось, что для многих кристаллов дефекты образуются при весьма низких температурах: $T_{\text{пор}} \leq 150$ К. На поверхности энергия образования дефекта еще более понижена, и поэтому $T_{\text{пор}}^{(S)} < T_{\text{пор}}^{(V)}$ (S — индекс поверхности; V — объема).

Частным случаем захвата электрона на дефекты является захват его адсорбированной молекулой. В случае достаточно глубоко расположенных уровней захвата значение выделившейся энергии больше половины ширины запрещенной зоны полупроводника, что обычно в десятки раз больше энергии фонона решетки. Вероятность многофононного процесса передачи энергии, сопровождающегося одновременным испусканием большого

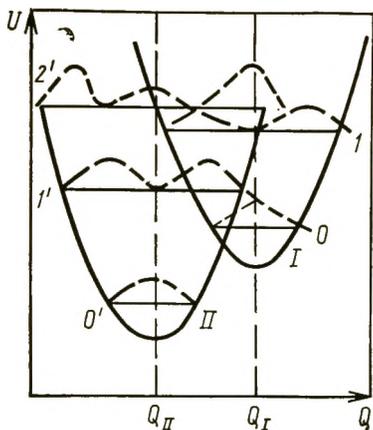


Рис. 10.1. Зависимость полной энергии системы «электрон — решетка» от конфигурационной координаты [684]

числа фононов, мала. Поэтому при захвате электрона адсорбированной молекулой в безызлучательном процессе возбуждаются колебательные моды адсорбированной молекулы. Как правило, время жизни локальных колебаний адсорбционного комплекса на много порядков превышает время колебательной релаксации в конденсированной среде. В процессе релак-

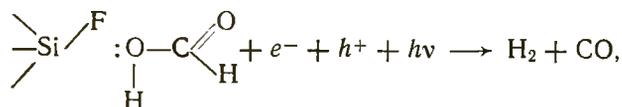
сации возможно химическое превращение адсорбированной молекулы или ее десорбция [680].

В [683, 684] был экспериментально изучен механизм диссипации энергии, выделившейся при захвате носителей заряда на медленные адсорбционные состояния Ge при адсорбции полярных молекул: H_2O , D_2O , CH_3OH , NH_3 , бензохинона. Наблюдалось ускорение релаксации при адсорбции полярных молекул на Ge с одновременным возрастанием ΔE релаксации и частотного фактора τ_0^{-1} . В этом случае релаксация осуществляется за счет электронно-колебательного взаимодействия всего комплекса: адсорбированная молекула + активный центр поверхности + + прилегающие области объема твердого тела.

На рис. 10.1 изображена зависимость полной потенциальной энергии системы от конфигурационной координаты [683]. Перенос заряда от свободного (парабола I) к локализованному (парабола II) состоянию при захвате сопровождается значительной перегруппировкой атомов в центре локализации. При упрочнении связи наблюдается изменение координаты $Q_1 \rightarrow Q_2$. Но чем больше сдвиг ΔQ , тем меньше интеграл перекрытия волновых функций (пунктирные кривые), определяющий вероятность перехода от I к II. В изолированном комплексе энергия электронного переноса возбуждает высокие колебательные уровни. Энергия активации ΔE_τ в (10.4) определяется в этом случае энергией возбуждения электрона, отсчитанной от дна зоны проводимости (E_{CS}), т. е. $\Delta E_\tau = E_{CS} - F$, где индекс S относится к поверхности; F — уровень Ферми. Если же адсорбированная молекула окружена другими адсорбированными молекулами, процесс переноса энергии к ним требует значительно меньшего числа фононов решетки. Интеграл перекрытия возрастает с ростом номера колебательного уровня (см. рис. 10.1), и переходы между более высокими колебательными уровнями, например $I_1 \rightarrow II_1$, или $I \rightarrow II_2$, становятся более вероятными, чем $I_0 \rightarrow II_0$, как в первом случае (в отсутствие окружения другими молекулами). Энергия активации возрастает $\Delta E_\tau = E_{CS} - F + h\nu$, где $h\nu$ — энергия кванта переноса в ансамбль адсорбированных молекул. Но благодаря большему интегралу перекрытия и более эффектив-

ной диссипации энергии частотный фактор τ_0^{-1} возрастает более эффективно, чем $\exp(-\Delta E_i/kT)$. Это подтвердилось и на опыте для всех изученных молекул на Ge. Линейная связь $\lg \tau_0^{-1}$ и ΔE_i объясняется особенностями диссипации энергии; с ростом степени заполнения вероятность диссипации энергии сильно возрастает.

В последующей работе [685] той же группы авторов доказано непосредственное участие захваченных электронов и дырок в каталитических реакциях на поверхности. При освещении модифицированного кремния (Si+F или Cl) квантами света $h\nu > 2E_g$ наблюдалась линейная зависимость выхода продуктов дегидрирования HCOOH от числа прорекомбинировавших носителей заряда



где $h\nu$ — квант колебательного возбуждения адсорбционного комплекса.

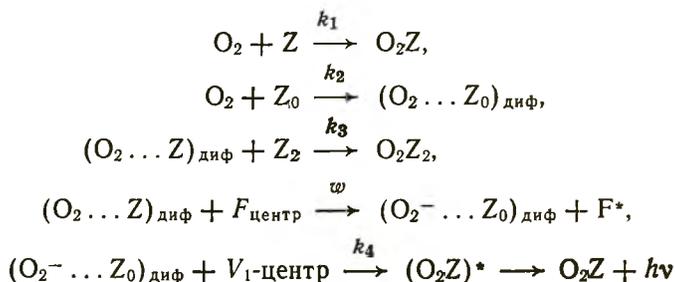
Средний квантовый выход возрастал с ростом $h\nu - 2E_g$. Этот результат нельзя понять в рамках «электронной теории катализа на полупроводниках» [681], но можно объяснить электронно-колебательной моделью захвата — возбуждением колебательных мод адсорбционных комплексов [680].

В ряде работ, выполненных в отделе гетерогенного катализа Института химической физики, показано, что транспорт электрона или дырки к адсорбированным молекулам может осуществляться на значительные расстояния из объема твердого тела. Для адсорбции необязательно непосредственное перекрывание орбиталей адсорбирующейся молекулы и поверхностного атома — активного центра. Эти работы показали, что гранула окислительного катализатора в условиях катализа может представлять собой частицу с довольно толстой оболочкой одного состава и ядром другого состава, т. е. образуется неравновесная структура. Можно предположить, что толщина такой оболочки соответствует толщине слоя «чистого переноса заряда» по туннельному или поляронному механизму от доноров или акцепторов электрона в объеме катализатора к молекулам на поверхности. Чистый перенос заряда опережает последующее движение атомных частиц, например диффузию кислорода в оксиде, которая часто лимитирует скорость каталитического окисления.

Хорошо известно открытие в Институте химической физики Рогинским, Кадушиным и Руфовым явления адсорболоминесценции [686]. В [687] впервые была предложена кинетическая схема адсорболоминесценции.

В работах [688] детально изучены закономерности адсорболоминесценции при адсорбции O_2 на оксидах. Наиболее подробно изучена адсорбция O_2 на MgO. На основании этих

экспериментов в [689] была развита диффузионная модель адсорболоуминесценции кислорода на оксиде магния. При адсорбции кислорода значительная его часть находится в слабо связанном подвижном состоянии. Подвижный кислород, попадая в окрестности F -центра, взаимодействует с ним. Электрон туннелирует на молекулу O_2 , образуя ион-радикалы O_2^- . Затем происходит миграция O_2^- и вторичное туннелирование электрона на V_1 -центр MgO с образованием возбужденной молекулы и испусканием кванта люминесценции. Схему процесса можно представить следующим образом:



где k — константа скорости адсорбции; k_2 — константа скорости адсорбции подвижного кислорода; k_3 — константа скорости захвата подвижного кислорода на дефектах.

Энергия активации диффузии кислорода по поверхности MgO равна 15 кДж/моль, вероятность элементарного диффузионного скачка в единицу времени превышает $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, а коэффициент диффузии $D > 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Вероятность переноса электрона ω зависит от расстояния между F -центром и O_2 по известному закону, характерному для туннелирования электрона на большие расстояния:

$$\omega(r) = \omega_0 \exp(-r/r_0), \quad (10.6)$$

где r_0 — радиус акцепторной электронной Ψ -функции.

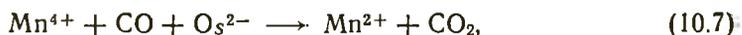
Расчет показал, что при испускании люминесценции при адсорбции O_2 опустошаются доноры, лежащие на глубине до 2 нм от поверхности MgO . Сечение захвата электрона около 10^{-12} см^2 ; оно определяется, по-видимому, особенностями туннелирования электрона на подвижный кислород и релаксацией после переноса электрона.

Из этих работ можно получить характерное время возбуждения твердого тела (оксида магния) при хемосорбции кислорода. Расчетное значение составляет $\sim 100 \text{ с}$. На самом деле времена существенно меньше. Так, по данным [41, с. 69], это время равно $\sim 10^{-5} \text{ с}$, что является очень большим значением. Появление свечения твердого тела наблюдали при окислении водорода и разложении N_2O на MgO [690]. В [691] свечение наблюдали при разложении N_2O на тории.

10.2. Неравновесное состояние приповерхностных слоев окислительного катализатора

Мы уже упоминали в разд. 9.3 о влиянии каталитической реакции окисления СО на фазовый переход в сегнетоэлектрике ВаТiО₃. В [629] эта реакция была изучена на параэлектрической фазе ВаТiО₃. Было доказано участие в каталитической реакции донорных и акцепторных атомов, удаленных от поверхности на десятки нанометров.

В интервале температур 400—440 К активными центрами каталитической реакции окисления СО являются примесные ионы Mn²⁺, находящиеся в объеме ВаТiО₃. Это доказано наряду с измерениями адсорбции и катализа измерениями *in situ* спектров ЭПР иона Mn²⁺, присутствующего в ВаТiО₃ в качестве естественной примеси в концентрации около 0,01%. Оказалось (рис. 10.2), что в интервале исследованных заполнений СО от 0,3·10¹⁵ до 2,6·10¹⁶ молекул СО/м² адсорбция СО протекала в точном соответствии со стехиометрией уравнения



т. е. адсорбция одной молекулы СО приводила к появлению одного иона Mn²⁺. При адсорбции O₂ (рис. 10.3), наоборот, интенсивность спектра ЭПР уменьшалась в соответствии со стехиометрией



т. е. два иона Mn²⁺ исчезали при адсорбции одной молекулы кислорода.

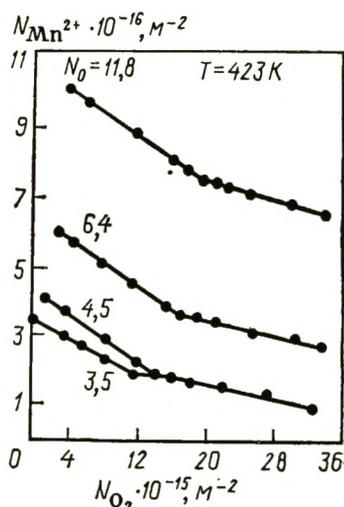
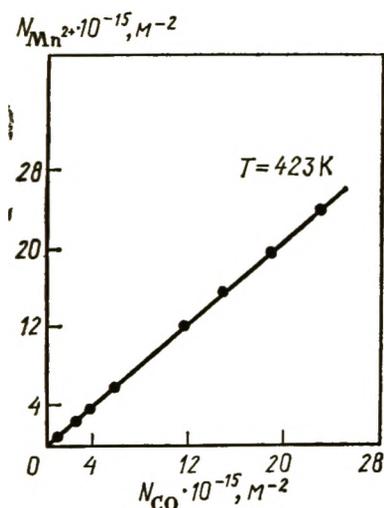


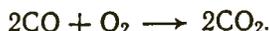
Рис. 10.2. Зависимость числа адсорбированных на ВаТiО₃ молекул СО от числа появившихся при адсорбции примесных ионов Mn²⁺ [629]

Рис. 10.3. Зависимость числа адсорбированных на ВаТiО₃ молекул O₂ от числа исчезнувших при адсорбции примесных ионов Mn²⁺ (N_0 — начальная концентрация ионов Mn²⁺, м⁻²) [629]

При больших степенях заполнения O_2 наблюдалась другая стехиометрия: две молекулы O_2 на один ион Mn^{2+} , что описывается уравнением



При пуске стехиометрической смеси $2CO + O_2$ протекает каталитическая реакция по окислительно-восстановительному механизму (10.7) и (10.8)



В стационарном режиме устанавливалась постоянная и довольно низкая концентрация Mn^{2+} . Реакция протекала преимущественно на окисленном катализаторе. Скорость реокисления марганца (10.8) была почти на 2 порядка больше скорости восстановления (10.7).

В каталитической реакции участвуют, таким образом, активные центры — атомы, расположенные не на поверхности, а в объеме катализатора (поверхностные ионы Mn^{2+} не наблюдаются методом ЭПР), в том числе весьма глубоко (до 30 нм) удаленные от поверхности. При таких расстояниях обмен электронами и дырками ионов Mn с адсорбированными (или адсорбирующимися) молекулами нельзя описать уравнениями туннелирования электрона типа (10.6). Энергия активации адсорбции CO на Mn^{4+} равна 32 кДж/моль, а энергия активации адсорбции O_2 на Mn^{2+} близка к 55—65 кДж/моль. Эти значения довольно близки к энергии локальных примесных уровней (0,5—0,6 эВ) не взаимодействующих между собой ионов и вакансий в запрещенной зоне $BaTiO_3$. Можно предположить, что диффузия электрона осуществляется по поляронному механизму. Примесные ионы Mn расположены далеко друг от друга (10—20 нм), и их орбитали не перекрываются.

При более высоких температурах (438—473 К) в адсорбции O_2 и CO и окислении CO участвуют не только примесные ионы Mn , но и примесные ионы Fe , а также ионы Ti , т. е. идет окисление и восстановление основной решетки $BaTiO_3$. В этом случае диффузия электронов и дырок сопровождается диффузией кислорода и вакансий на значительные расстояния от поверхности.

Ниже точки Кюри из-за спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе происходит ионизация примесей в $BaTiO_3$. Миграции электрона внутрь кристалла препятствует обрыв решетки (большой загиб зон), и адсорбция бывает незначительна.

В продолжение этого исследования в [692] была изучена реакция окисления аллилового спирта в акролеин



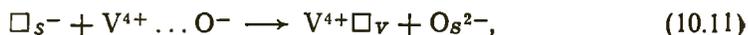
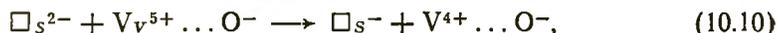
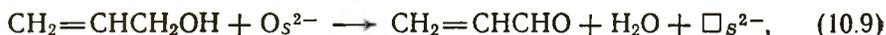
на катализаторе — гексагональной фазе MoO_3 с добавкой около 1% (масс.) V_2O_5 . Эта реакция протекает при 400—470 К со

100 %-й селективностью. Одновременно измеряли скорость реакции по количеству продуктов в газовой фазе и содержание V^{4+} в катализаторе по данным ЭПР *in situ*. Практически все количество V^{4+} находилось в объеме катализатора.

Кинетические кривые восстановления катализатора по изменению концентрации $[V^{4+}]$ и кривые окисления аллилового спирта кислородом решетки были антибатны. Образование одного иона V^{4+} сопровождалось исчезновением одной молекулы аллилового спирта. При больших временах $[V^{4+}]$ становится стационарной, а образование акролеина практически прекращается. Реакция протекает по первому порядку по концентрации $[V^{5+}]$ и по давлению спирта с энергией активации 67 кДж/моль в соответствии со стехиометрическим уравнением



Наблюдаемые в спектрах ЭПР ионы V^{4+} равномерно распределены по всему объему гексагональной MoO_3 . Минимальное расстояние между ионами V^{4+} , иначе говоря, расстояние, при котором спектр V^{4+} не уширяется, равно 1—1,5 нм. Размер кристалликов V/MoO_3 около 100 нм, а глубина залегания V^{4+} около 60 нм. При восстановлении катализатора происходит постоянный обмен электронами между поверхностью и объемом катализатора. Можно представить себе следующие элементарные стадии процесса:



где \square — кислородная вакансия; S — индекс поверхности; V — индекс объема.

Из зависимости скорости восстановления от концентрации V^{4+} можно рассчитать предельную концентрацию ионов V , участвующих в восстановлении. Ее значение — $5,7 \pm 4 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ (или $5,7 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, так как поверхность катализатора $1 \text{ м}^2/\text{г}$) соответствует примерно 2—3 монослоям кислорода, участвующего в реакции. Движение электрона от поверхности в объем опережает по скорости движение вакансии (или обратную диффузию кислорода к поверхности). На рис. 10.4, а приведены результаты эксперимента при 485 К «с отдыхом». На катализатор попеременно пускали импульсы спирта с гелием и чистого гелия. Если концентрация образовавшегося V^{4+} определяется только количеством прореагировавшего спирта независимо от того, пускался ли он непрерывно или импульсно, то скорость образования акролеина возрастает после «отдыха» в результате увода вакансии в глубь катализатора и образования на поверхности активного центра O^{2-} .

При окислении катализатора кислородом наблюдали противоположные эффекты. При взаимодействии с кислородом обнаружено падение концентрации V^{4+} по закону второго порядка.

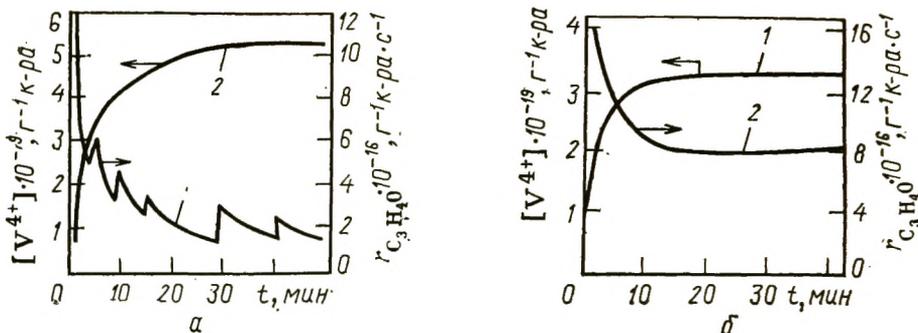


Рис. 10.4. Кинетические кривые восстановления катализатора V/MoO₃ аллиловым спиртом (а) и установления стационарного состояния в условиях каталитического окисления аллилового спирта (б) по выходу акролеина (1) и по образованию V⁴⁺ (2)

(485 К; [C₃H₅OH] = 6 · 10¹⁷ см⁻³; [O₂] = 2,6 · 10¹⁸ см⁻³; пики на кривой 1 — прерывание потока аллилового спирта — «отдых» в течение 15 мин) [692]

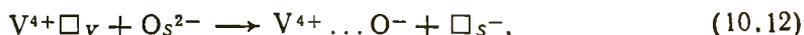
Кинетическое уравнение процесса окисления V/MoO₃ имеет вид

$$-\frac{dp_{O_2}}{dt} = -\frac{d[V^{4+}]}{dt} = k \frac{[V^{4+}]^2}{N_0} [O_2],$$

где N₀ — начальное количество ионов V⁴⁺ в образце.

Энергия активации процесса окисления при 400—450 К равна 55 кДж/моль. Гексагональная структура MoO₃, по-видимому, способствует процессу окисления из-за каналов в структуре диаметром 0,6 нм, по которым может осуществляться диффузия молекулярного кислорода.

Процесс окисления катализатора может быть описан элементарными стадиями



На рис. 10.4, б приведены кривые установления стационарного состояния в условиях катализа (смесь спирта и кислорода). Скорость каталитической реакции при 485 К пропорциональна концентрации невосстановленной формы V в объеме катализатора и давлению кислорода в смеси

$$r = k p_{O_2} [V^{4+}]_v. \quad (10.15)$$

При низкой температуре — 435 К в стационарном состоянии скорость реакции не зависит от концентрации O₂. Стационарная концентрация восстановленной формы V⁴⁺ в обоих случаях обратно пропорциональна давлению кислорода.

Различие в полученных зависимостях при 435 и 485 К может быть объяснено тем, что при высокой температуре в каталитической реакции наблюдаются все 6 стадий, записанных выше и включающих реакции взаимодействия спирта (10.9) и кислорода (10.13) с поверхностью V/MoO₃, диффузию электрона (10.10) и

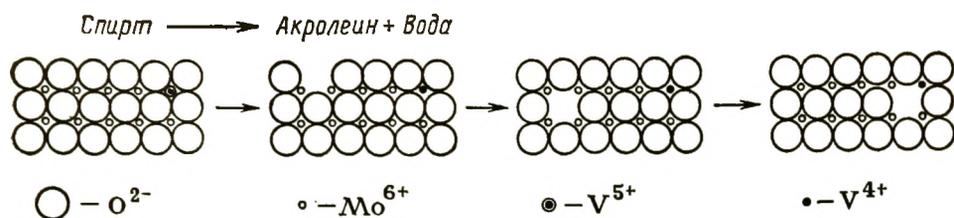


Рис. 10.5. Схема взаимодействия аллилового спирта с решеткой катализатора V/MoO_3 [693]

(10.14) и диффузию кислорода (10.11) и (10.12). При низкой температуре обмен электронами между объемом и поверхностью сохраняется, а реакция протекает только с участием поверхностного кислорода по стадиям (10.9)—(10.1)—(10.14).

На молекулярном уровне полученные результаты можно представить схемой рис. 10.5 [693]. При восстановлении поверхности электрон быстро диффундирует к «активному центру» — атому V^{5+} в объеме катализатора. Образующаяся вакансия перемещается сначала в подповерхностный слой, а затем медленно диффундирует к ионам ванадия. Структура сигнала ЭПР иона V^{4+} не позволила выяснить его местоположение в объеме катализатора. Возможно [693], что «стоком» вакансий служат плоскости кристаллографического сдвига (рис. 10.6); в условиях стационарного катализа у этих плоскостей и накапливается определенная концентрация вакансий. Другая возможность — послойное восстановление кристалла MoO_3 с растворенными ионами ванадия V (рис. 10.7): в приповерхностном слое имеется значительная неравновесная концентрация вакансий, граница между восстановленным и невосстановленным слоем находится на большой глубине. В приповерхностном слое твердого тела часто наблюдают повышенный коэффициент диффузии. Послойное восстановление оксидов Mo и V наблюдали в [694, 695], где анализировали концентрации восстановленных ионов в зависимости от расстояния от поверхности.

В условиях стационарного катализа число анионных вакансий на поверхности невелико, не более 1% от числа атомов кислорода на поверхности. Этот вывод, по-видимому, имеет общее значение для катализа. Поверхность оксидных катализаторов стремится перестроиться таким образом, чтобы уменьшить свободную энергию системы. Этому способствуют гибридизация орбиталей, колебательные неустойчивости (пониженное координационное число, эффект Яна — Теллера), понижение электронной энергии. В [696] было показано, что выигрыш энергии при такой перестройке тем больше, чем меньше ширина запрещенной зоны, т. е. для полупроводников больше, чем для диэлектриков.

В свете полученных данных можно объяснить известное противоречие между так называемой электронной теорией катализа на полупроводниках [697] и экспериментом. Поверхность полу-

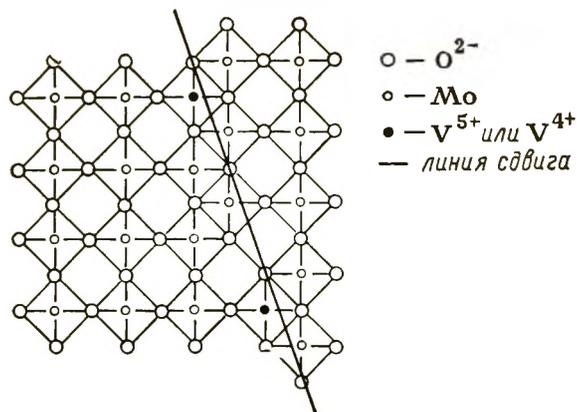


Рис. 10.6. Схема кристаллографического сдвига при восстановлении катализатора V/MoO_3 [693]

проводников при хемосорбции и катализе характеризуется положительным или отрицательным загибом зон из-за образования слоя заряженных частиц. Из теории следует, что при большом

загибе зон и заполнении заряженными частицами порядка 1% дальнейшая адсорбция в заряженной форме должна прекратиться вследствие высоких электрических полей. Однако из эксперимента известно, что хемосорбция часто протекает до монослойного и более высоких степеней заполнения. Это противоречие можно объяснить постоянно протекающими при адсорбции и катализе обменом электронами между объемом и поверхностью и перестройкой координационных полиэдров.

Ряд экспериментальных данных последнего времени показывает, что число поверхностных уровней, т. е. число заряженных адсорбированных частиц или заряженных поверхностных центров, действительно невелико. По данным измерений эффекта поля, оно составляет $10^{14}—10^{17} \text{ м}^{-2}$, т. е. меньше 1% от числа атомов поверхности [680]. Во многих работах изменение во времени числа поверхностных уровней для свежеприготовленной поверхности полупроводников было объяснено перестройкой поверхности. Например, в [698] наблюдали изменение работы выхода и спектров УФ-фотоэлектронной спектроскопии с угловым распределением свежеприготовленного монокристалла ZnO . Оно было объяснено обменом ионов кислорода поверхности с подповерхностными вакансиями.

На оксидах переходных элементов перестройке поверхности способствует энергия стабилизации кристаллическим полем. Увеличение координационного числа, например $S_{4v} \rightarrow O_h$, приводит к дополнительной стабилизации. В довольно старой работе [699] Стоун объяснил увеличением кислотности по Льюису на-

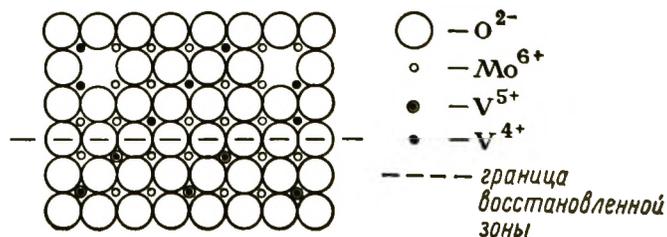


Рис. 10.7. Схема послойного восстановления катализатора V/MoO_3 [693]

несенных $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов по сравнению с чистой Al_2O_3 тем, что ион Cr^{3+} «перетягивает» в свое окружение дополнительные ионы кислорода за счет энергии стабилизации кристаллическим полем. В последнее время начали появляться работы по измерениям числа поверхностных уровней методами фотоэлектронной спектроскопии (УФС и РФС). Для свежеприготовленных поверхностей монокристаллов: NiO , TiO_2 иногда наблюдаются большие загибы зон (до 5 эВ) и большие концентрации заряженных поверхностных уровней (до 1 электрона на 10 поверхностных уровней) [700, 701]. Затем поверхность быстро перестраивается, и в стационарном состоянии на таких оксидах загиб зон не превышает 1 эВ, а концентрация поверхностных уровней не более 10^{17} м^{-2} .

Таким образом, в стационарном состоянии поверхность оксидного катализатора покрыта кислородными полиэдрами или прочным хемосорбционным слоем. В частном случае им может быть слой гидроксильных групп. В условиях катализа в этом слое образуются неравновесные активные центры — вакансии. Активные центры могут существовать также на дефектах — дислокациях, плоскостях кристаллического сдвига, ребрах и вершинах кристалликов. В условиях окислительно-восстановительного катализа протекает постоянный обмен вакансиями и электронами между поверхностью и объемом катализатора. Стадии катализа могут включать также обмен между слабо адсорбированным и хемосорбированным слоем. В приведенном выше примере окисления спирта на V/MoO_3 первой стадией взаимодействия молекулы кислорода с поверхностью может быть образование ионов O^- , быстро превращающихся в прочно связанный O^{2-} .

Заметим, что «эффект Ребиндера» — понижение прочности катализатора в условиях протекания каталитической реакции [702] — может быть объяснен стягиванием под действием реакции вакансий к дислокациям или плоскостям сдвига.

Можно выделить три типа каталитических реакций, протекающих по окислительно-восстановительному механизму.

1. При низких температурах заряд может передаваться на расстоянии до 1—2 нм по туннельному механизму. Реакция имеет низкую энергию активации (если только E_a не обусловлена другими факторами). Происходит релаксация — перестройка непосредственного окружения иона донора или акцептора электрона и, возможно, окружения адсорбированной молекулы.

2. При более высоких температурах заряд передается по поляронному или зонному механизму. Релаксации подвергаются все ионы на пути движения полярона.

3. При еще более высоких температурах происходит окисление и восстановление основной решетки катализатора. Происходит глубокая перестройка решетки.

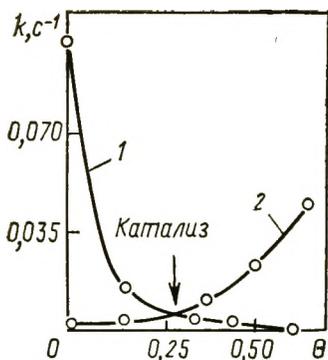


Рис. 10.8. Зависимость скоростей стадий взаимодействия с поверхностью механически активированного SnO_2 от степени восстановления поверхности:

1 — взаимодействие CO с поверхностью; 2 — взаимодействие O_2 с поверхностью [702]

Каждому из этих механизмов может соответствовать свое стационарное состояние катализатора и каталитического процесса. Заметим, что даже для третьего механизма — окисления и восстановления решетки — в стационарном состоянии не обязательно весь объем катализатора бывает окисленным и восстановленным. В работах Гельбштейна с сотр. [576, препринт 89] показано, что в условиях окислительного катализа изотопный обмен кислорода решетки с кислородом газовой фазы и продуктами реакции может осуществляться на десятки атомных расстояний от поверхности, не захватывая всего объема целиком.

Отметим еще одно обстоятельство, связанное с протеканием окислительно-восстановительных каталитических реакций на оксидах. Эти реакции часто идут по механизму окисления и восстановления катализатора. Так, в частности, протекают и рассмотренные выше реакции окисления CO на MnBaTiO_3 и окисления аллилового спирта на V/MoO_3 . В стационарном состоянии скорость окисления катализатора равна скорости его восстановления. Эту закономерность часто используют как доказательство равновесного состояния катализатора [703]. Однако в описанных выше экспериментах в окислении и восстановлении участвовал только поверхностный слой катализатора. Толщина этого слоя определяется скоростью диффузии кислорода по решетке. Следовательно, равновесный состав катализатора не достигается. В [704] показано, что на катализаторе SrTiO_3 в присутствии избытка кислорода образуется слой SrO в пределах той же кристаллической фазы. Нижележащие слои кислорода обеднены кислородом.

На рис. 10.8 приведены результаты работы Бобышева [705] по каталитическому окислению CO на образце SnO_2 , механически активированном путем размола в шаровой мельнице. С ростом степени восстановления поверхности оксида скорость взаимодействия O_2 с поверхностью (окисление поверхности) растет, а скорость взаимодействия CO с поверхностью (восстановление поверхности) падает. Как видно из рисунка, кривые $k[\text{CO}]$ и $k'[\text{O}_2]$ пересекаются при степени восстановления 35—40%. При обработке образца такой степени восстановления стехиометрической смесью $2\text{CO} + \text{O}_2$ реакция идет до конца с образованием CO_2 , и соблюдается режим стационарного катализа.

Без механической активации SnO_2 в этих условиях совершенно неактивна, даже если сравнивать активности в расчете на

единицу поверхности. Прогрев катализатора до 773 К полностью дезактивирует катализатор.

Таким образом, соблюдение условий равенства скоростей окисления и восстановления катализатора в стационарном состоянии катализатора не означает равновесности катализатора по отношению к газовой фазе. В катализе в данном случае участвует тонкий приповерхностный слой. Процесс стационарен, но неравновесен. По-видимому, и к стадийным процессам катализа применимы схемы, когда образование активных центров Z^* идет достаточно быстро, но ограничивается приповерхностным слоем. В приведенном примере с механически активированным SnO_2 активные центры Z^* были созданы до катализа.

Заканчивая настоящий раздел, отметим, что перечисленные общие закономерности: перестройка поверхности, образование координационно насыщенного слоя на поверхности, реагирующего со слабо связанными адсорбированными молекулами, разделение разных стадий реакции по разным активным центрам, большая роль дефектов и дислокаций присущи также и катализу на металлах [693].

11. Заключение

Резюмируем несколько главных вопросов, ответы на которые позволяют понять роль возбужденных и неравновесных состояний в адсорбции и катализе.

1. Образуются ли возбужденные молекулы при экзотермических процессах на поверхности?

2. Каково время их жизни в возбужденных состояниях на поверхности?

3. Какова их реакционная способность?

4. Связана ли концентрация активных центров с особенностями механизма каталитической реакции?

5. Каково время жизни возбужденных состояний твердого тела — катализатора?

6. Какую роль в катализе играют сдвиги равновесий в промежуточных стадиях процесса?

Попытаемся ответить на эти вопросы, используя литературные данные и наши результаты.

Так как любая каталитическая реакция включает в себя по крайней мере одну сильно экзотермическую стадию — хемосорбцию, вопрос о путях передачи энергии, выделившейся при взаимодействии газов с твердым телом, является одним из важнейших для понижения механизма адсорбции и катализа. Теплота хемосорбции большинства молекул достигает десятков и даже сотен килокалорий на моль. Этой энергии вполне хватает для возбуждений не только колебательных, но и электронных степеней свободы как адсорбирующихся молекул, так и твердых тел.

Прямым методом, который мог бы позволить установить образование колебательно-возбужденных молекул при хемосорбции, является инфракрасная адсорболоминесценция. Однако проведенные нами эксперименты и расчеты показывают, что за то время, пока происходит адсорбция, молекулы практически полностью термализуются, а наблюдавшееся свечение есть просто результат нагрева образца за счет теплоты адсорбции. Таким образом, для решения вопроса о существовании молекул в колебательно-возбужденном и электронно-возбужденном состоянии на поверхности приходится использовать данные по наблюдению возбужденных молекул в продуктах десорбции и каталитической реакции.

Большие успехи в экспериментальном обнаружении возбужденных частиц после взаимодействия их с поверхностью обусловлены развитием метода молекулярных пучков. Мы приводили результаты этих работ. В частности, наблюдавшееся во многих случаях очень узкое угловое распределение десорбированных или рассеянных молекул указывает на их поступательное

возбуждение. Применение современных лазерных методов детектирования позволило регистрировать изменение колебательной и вращательной энергии рассеянных и десорбированных молекул. Оказалось, что во многих экзотермических каталитических реакциях (а иногда и в эндотермических) на поверхности образуются возбужденные молекулы.

Значительное число работ посвящено теоретическому рассмотрению этого вопроса. Нами был приведен расчет вероятности образования молекул в колебательно-возбужденном состоянии при хемосорбции с учетом передачи энергии только в фононы твердого тела. Для хемосорбции СО на платине минимальная вероятность колебательного возбуждения адсорбированной молекулы составляет $\sim 10^{-5}$.

Возбуждение адсорбированных молекул является только одним из возможных каналов использования энергии, выделяющейся при экзотермических процессах на поверхности. Вторым каналом является возбуждение твердого тела. Мы описали в разд. 10 перенос электрона между объемом и поверхностью твердого тела, адсорболоуминесценцию, ряд других неравновесных процессов, происходящих в твердых телах и на их поверхности за счет теплоты экзотермических стадий адсорбции и катализа. Очевидно, что такие явления, как каталитическая коррозия, перестройка поверхности твердого тела и др., также целиком обязаны энергии, выделившейся при различных процессах.

Еще один канал использования энергии адсорбции описан в разд. 6.2, это — неравновесная миграция частиц в течение времени релаксации хемосорбционной связи.

Для выяснения роли возбужденных состояний в адсорбции и катализе необходимо прежде всего знать их времена жизни. Для нахождения времен жизни исследовали дезактивацию возбужденных частиц. Изучая кинетику гетерогенной дезактивации, а также зависимости коэффициента аккомодации от давления и температуры, можно, задаваясь схемой процесса, определить время жизни возбужденной молекулы на поверхности. Так, например, нам удалось оценить время жизни колебательно-возбужденного азота на серебре, которое оказалось равным 10^{-8} с. Нами была исследована дезактивация колебательно-и электронно-возбужденных молекул на металлах и полупроводниках, диэлектриках, молекулярных и ионных кристаллах (см. разд. 3). К сожалению, материал по гетерогенной дезактивации внутренней энергии молекул получен в значительной степени путем изучения убыли возбужденных частиц из газовой фазы. Эти исследования, представляющие большой самостоятельный интерес для решения ряда технических задач, в частности, проблем теплозащиты, лазерной техники и др., дают только косвенную информацию о микроскопических механизмах гетерогенной дезактивации.

В настоящее время прямые доказательства того или иного механизма дезактивации отсутствуют.

Время жизни возбужденных молекул на поверхности существенно зависит от природы дезактивирующейся молекулы и состава поверхности твердого тела, но обычно оно, по крайней мере, для двухатомных молекул не превышает 10^{-6} с. Столь быстрая релаксация не является препятствием для ускорения каталитического процесса за счет энергии, выделяющейся при экзотермических реакциях.

Хотелось бы отметить еще одно обстоятельство. Твердое тело представляет большое число каналов для дезактивации возбужденных молекул; на его поверхности возможно существование таких комплексов адсорбент-адсорбат, которые принципиально невозможны в газовой фазе. Поэтому исследования механизма каталитических превращений, основанные на регистрации изменения состава газовой фазы при контакте с катализатором, зачастую не дают никакой информации о процессе. В частности, методы исследования катализа, основанные на выбросе адсорбированных частиц в газовую фазу, например, термодесорбция, электронно-стимулированная десорбция и др., несмотря на очевидную полезность в других случаях, практически не способствуют выяснению механизма каталитического превращения. Необходимо создание методов исследования каталитических превращений непосредственно на поверхности. В этом направлении достигнуты определенные успехи при использовании мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ЭПР и ИК-спектроскопии [766]. Успехов в понимании механизма катализа можно ожидать, по нашему мнению, только изучая этот процесс в неравновесных и нестационарных условиях *in situ*.

Одним из прямых методов исследования времени жизни колебательно-возбужденной молекулы на поверхности является инфракрасная адсорболоминесценция. Время жизни рассчитывают по времени затухания флуоресценции, импульсно возбуждая лазером локальное колебание адсорбированной молекулы. Этот метод чрезвычайно сложен, так как требует очень большого временного разрешения, с одной стороны, и очень высокого спектрального разрешения, с другой. Успехи в развитии пикосекундной (10^{-12} с) спектроскопии позволили получить первые результаты в этой области (см. разд. 5.2).

В 1989 г. спектроскопия перешла в фемтосекундной интервал ($1 \text{ фс} = 10^{-15}$ с), что позволяет изучать свойства переходного состояния (активированного комплекса) не путем расчета, а путем прямых измерений. Значение спектроскопии переходного состояния для химической кинетики и катализа трудно переоценить. Хотя первые работы [707] относятся к очень простым реакциям типа $\text{I} + \text{Hg} + \text{I}^* \longrightarrow \text{I} + \text{HgI}^*$, нет принципиальных ограничений для применения этого метода и к сложным, в том числе к гетерогенно-каталитическим реакциям.

Выяснение вопроса о реакционной способности возбужденных молекул на поверхности связано с большими экспериментальными трудностями. В результате в настоящее время такого рода данные полностью отсутствуют. Наши исследования реакционной способности синглетного кислорода при каталитическом окислении СО на платине также пока не позволяют сделать каких-либо определенных выводов. Для ответа на четвертый вопрос нами применен к процессам возбуждения и дезактивации активных центров на поверхности формализм кинетики цепных реакций, который позволил установить идентичность каталитических и цепных процессов. В обоих случаях образуются промежуточные частицы или активные центры в сверхравновесных концентрациях.

Времена жизни возбужденных состояний твердого тела — возбуждения электронной системы твердого тела (особенно полупроводника), колебательного возбуждения, сопровождающегося изменением расстояний между атомами в приповерхностном слое вплоть до полной перестройки и двумерного или трехмерного фазового превращения, охватывают очень большой диапазон времен — от 10^{-8} с до часов, суток и более. В ходе катализа в огромном большинстве случаев наблюдается непрерывное изменение структуры катализатора, сопровождающееся как его активацией, так и дезактивацией.

Протеканию неравновесных процессов и сдвигам равновесий промежуточных стадий в желательном направлении в катализе способствует пространственное разделение разных стадий, в том числе разделение между фазами сложного катализатора. Нестандартно в гетерогенном катализе часто селективны и высокоактивны многофазные многокомпонентные катализаторы. На таких катализаторах каждая фаза ускоряет одну из стадий суммарного процесса. В итоге формируется сложная система с концентрационными градиентами между фазами с повышенной реакционной способностью.

Новые возможности для понимания неравновесных процессов в катализе дает применение термодинамики необратимых процессов, позволяющей описать образование диссипативных структур в катализе, автоколебания и автоволны, множественность стационарных состояний, т. е. проявления неравновесности в катализе на макроуровне. Число наблюдений подобных состояний возрастает с каждым годом, что указывает на общность подобных явлений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шеве Ю., Шульц И.//Основы предвидения каталитического действия (Тр. IV Межд. конгресса по катализу, Москва, 1968), М.: Наука, 1970. Т. 2. С. 413—418.
2. Гучик Д., Шеве Е., Шеве Ю.//Хемосорбция и ее роль в катализе. Проблемы кинетики и катализа. 1970. Т. 15. С. 67—72.
3. Гарднер Р. А.//Там же. С. 399—413.
4. Мардашев Ю. С., Торопкина Г. Н., Бровцева В. М.//ЖФХ. 1975. Т. 49. № 8. С. 2016—2020.
5. Гагарин С. Г., Колбановский Ю. А.//ДАН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 669—672.
6. Johnson B., Larsson R., Rabensdorf B.//J. Catalysis. 1966. V. 102. N 1. P 26—35.
7. Larsson R.//J. Catalysis. 1984. V. 88. N 2. P 509—512; *Chemica Scripta*. 1977. V. 12. N 2—3. P 78.
8. Семенов Н. Н., Воеводский В. В.//Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат. 1955. С. 233—255.
9. Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966. 587 с.
10. Конь М. Я., Швец В. А., Казанский В. Б.//ДАН СССР, 1972, т. 203, № 3, с. 624—627.
11. Барелко В. В., Володин Ю. Е.//Кинетика и катализ, 1976. Т. 17. № 3. С. 683—690.
12. Крылов О. В.//Там же. 1985. Т. 26, № 2, с. 263—274.
13. Рогинский С. З.//Проблемы кинетики и катализа. М.: Гостехтеоретиздат, 1940, т. 4, с. 123—148.
14. McCarrol B.//J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 5. P. 1317—1325.
15. Мажуга В. В., Соколов Н. Д.//ДАН СССР. 1966. Т. 168. № 3. С. 625—628; Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1970. Т. 14. 254 с.
16. May J. W.//Advances in Catalysis. N.Y.—London: Acad. Press, 1970, V. 21. P. 152—280.
17. Розовский А. Я.//ДАН СССР. 1963. Т. 151. № 5. С. 1390—1393; Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 3. С. 609—613.
18. Николис Г., Призожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: Пер. с англ./Под ред. Ю. Л. Климонтовича. М.: Мир, 1979. 512 с.
19. Хакен Г. Синергетика. Пер. с англ./Под ред. Ю. Л. Климантовича и С. М. Осовца. М.: Мир, 1980. 405 с.
20. Будар М.//Усп. химии. 1974. Т. 43. № 2. С. 317—330.
21. Крылов О. В.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 79—96.
22. Кондратьев В. Н., Никитин Е. С. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
23. Somorjai G. A.//Chemistry in two Dimensions. Ithaca: Cornell Union Press, 1981. 556 p.
24. Smith J. N.//Experimental Methods in Catalytic Research/Ed. by R. B. Anderson. N. Y.—London: Acad. Press, 1976. V. 3. P. 149—173.
25. Palmer R. L., Smith J. N.//Catalysis Rev. 1975. V. 12. N 2. P. 279—309.
26. Madix R. J.//J. Vac. Sci. Technol. 1976. V. 13. N 1. P. 283—288.
27. Cavanagh R. R., King P. S.//Chemistry and Physics of solid Surfaces/Ed. by R. Vanselow, R. Howe. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. P. 141—158.
28. Toennies J. B.//Appl. Phys. 1974. V. 3. N 1. P. 91—98.
29. Gerber R. B.//Chem. Rev. 1987. V. 87. N 1. P. 29—79.
30. Савкин В. В., Кислюк М. У., Склярков А. В.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 6. С. 1409—1417.
31. Kleyn A. W., Luntz A. C., Auerbach D. J.//Surf. Sci. 1982. V. 117. N 1—3. P. 33—44.
32. Barker J. A., Auerbach D. J.//Surf. Sci. Rep. 1984. V. 4. N 1/c. с. 1—12

33. *Кремков М. В.* Корпускулярная низкоэнергетическая диагностика поверхности твердого тела. Ташкент: ФАН, 1986. 162 с.
34. *Кремков М. В.*//Поверхность. 1983. № 7. С. 146—153.
35. *Петров Н. Н., Аброян Н. А.* Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. Ленинград: ЛГУ, 1977. 261 с.
36. *Маэн Д., Снайсер В., Либш А. и др.* Электронная и ионная спектроскопия. М.: Мир, 1981. 467 с.
37. *Хэгстрем Х.*//Электронная и ионная спектроскопия твердого тела. М.: Мир, 1981, с. 281—344.
38. *Айнспрук Н., Брайн Д.* Плазменная технология в производстве СБИС. М.: Мир, 1987. 362 с.
39. *Вяткин А. Ф.*//Вестник АН СССР. 1986. № 4. С. 90—96.
40. *Броудай И., Мерей Дж.* Физические основы микротехнологии. М.: Мир. 1985. 268 с.
41. Проблемы кинетики и катализа. Нестационарные и неравновесные процессы в катализе. М.: Наука, 1978, т. 17, с. 5—10. 205 с.
42. *Dodson P. J., Holland B. W., Richardson N. N.*//Vacuum. 1983. V. 33. N 10—12. P. 1112—1118.
43. *Newns D. M., Makoshi K., Brako R. e. a.*//J. Phys. Scripta. 1983. V. 6. N 5. P 27—39.
44. *Леонас В. Б.*//УФН. 1979. Т. 127. № 3. С. 319—332.
45. *Бодров А. Э., Далидчик Ф. И., Ковалевский С. А. и др.* Метод ионного пучка в исследовании процессов столкновения молекул с твердым телом (металлы). Препринт ИХФ. 1988. с. 24.
46. *Winters H. F.*//J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 10. P. 4809—4817.
47. *Vykov V., Dalidchik F., Kovalevski S., Shub B.*//Proc. VIth Int. Symp. Heterog. Catalysis. София: Изд-во БНР, 1987. Part 1, P. 348—352.
48. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат. 1980. 264 с.
49. *Быков В. Н., Ковалевский С. А.*//Поверхность. 1986. № 9. С. 140—144.
50. *Dariko T., Baldwin D. A., Shamir N. e. a.*//J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 11. P. 6408—6412.
51. *Rebentrost F., Komra K. L., Ben-Shaul A.*//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. N 2. P 394—398.
52. Лазерная спектроскопия атомов и молекул: Пер. с англ./Под ред. Г. Вальтера. М.: Мир, 1979. 432 с.
53. *Демтрёдер В.* Лазерная спектроскопия. М.: Наука, 1985. 607 с.
54. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия: Пер. с англ./Под ред. Д. Клайджера. М.: Мир, 1986. 519 с.
55. *Саркисов О. М., Ческис С. Г.*//Усп. химии. 1985. Т. 54. № 3. С. 396—417.
56. *Летохов В. С.* Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987. 318 с.
57. *Ведеева Г. В., Засавицкий И. И., Колошников В. Г. и др.* Докл. II Советско-французского симпозиума по оптическому приборостроению. Москва, 1981. М.: ФИАН 1982. с. 47—57.
58. *Evenson K. M., Broida H. P., Wells S. e. a.*//Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 6. P. 1038—1043.
59. *Гершензон Ю. М., Лившиц Б. Л.*//Квантовая электроника. 1979. Т. 6. № 6. С. 933.
60. *Браун В. Р., Красноперов Л. Н., Панфилов В. Н.*//Там же. 1980. Т. 7. № 7. С. 1895.
61. *Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Кишкович О. П. и др.*//Хим. физика. 1983. Т. 2. № 2. С. 488—494.
62. *Броуде С. В., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д.*//ДАН СССР. 1975. Т. 233. № 2. С. 366—369.
63. *Пахомычева Л. А., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. и др.*//Письма в ЖЭТФ, 1970. № 12. С. 60—62.
64. *Саркисов О. М., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф.*//Хим. физика. 1982. Т. 1. № 10. С. 1155—1161.

65. Рыскин М. Е. Гетерогенная дезактивация синглетного кислорода. Дис. канд. физ.-мат. наук. М., 1983. ИХФ АН СССР.
66. Fairbairns W. M., Hänsch T. W., Schawlow A. L.//J. Opt. Soc. Amer. 1975. V. 65. N 1. P. 199—212.
67. Becker K. H., Haaks D., Tartarczyk T.//Z. Naturforsch. 1974. Bd. 29a. N 3. S. 829—840.
68. Johnson P. M.//Acc. Chem. Res. 1980. N 13. P. 20—36.
69. Kubiak G. D., Hurst J. E., Rennagel H. G. e. a.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 10. P. 5163—5178.
70. Kubiak G. D., Sitz G. O., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 5. P. 2538—2551.
71. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 327 с.
72. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 425 с.
73. Bray R. G., Hochstrasser R. M., Sung H. N.//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 33. N 1. С. 1—4.
74. Летохов В. С. Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии. М.: Наука, 1983. 327 с.
75. Thorman R. P., Anderson D., Bernasek S. L.//Phys. Rev. Letters. 1980. V. 44. N 5. P. 743—747.
76. Bernasek S. L.//Chem. Revs. 1987. V. 87. N 1. P. 91—100.
77. Скляр А. В., Розанов В. В., Кислюк М. У.//Кинетика и катализ, 1976. Т. 19. № 2. С. 416—423.
78. Gadzuk J. W., Luntz A. C.//Surface Sci. 1984. V. 144. N 201. P. 429—444.
79. Zhizhin G. N., Moskaleva M. A., Shomina E. V. e. a.//Surface Polaritons/ Ed. by V. M. Agranovich and D. A. Mills. Amsterdam: North-Holland, 1982, p. 93—144.
80. Zhizhin G. N., Moskaleva M. A., Shafranovskii P. A., Shub B. R.//Acta Phys. Hung. 1987. V. 61. N 1. P. 19—22.
81. Шафрановский П. А., Синев М. Ю., Шуб Б. Р.//Кинетика и катализ, 1988. Т. 29. № 5. С. 1420—1422.
82. Porter G.//Laser Chemistry (Proc. Conf., London, 1978), Amsterdam: Elsevier, p. 288—298.
83. Busch G. E., Rantapies P. M.//Science. 1976. V. 194. N 2. P. 276—279.
84. Физическая химия быстрых реакций: Пер. с англ. Под ред. И. С. Заслонко. М.: Мир. 1976. 388 с.
85. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Спасский А. И., Коган А. М.//ДАН СССР. 1972. Т. 205. № 3. С. 624—628.
86. Гершензон Ю. М., Ковалевский С. А., Розенштейн В. Б., Шуб Б. Р.//Там же. 1974. Т. 219. № 5. С. 1400—1404.
87. Васильев Н. М., Ковалевский С. А., Рыскин М. Е., Шуб Б. Р.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 5. С. 1199—1207.
88. Setenoff N. N.//Acta Physicochimica. 1943. N 2—3. P. 93—98.
89. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
90. Schäfer K., Klingenberg M.//Z. Electrochem. Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1954. Bd. 58. N 3. S. 829—837.
91. Millikan R. C.//J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 7. P. 2855—2862.
92. Dayennette L. e. a.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N. 2. P. 697—709.
93. Kovacs M., Rao D. R., Favan A.//Ibid. 1968. V. 48. N 8. P. 3339—3347.
94. Розенштейн В. Б. Изучение гетерогенной и химической релаксации некоторых молекул. Дис. канд. физ.-мат. наук. М., 1975. ИХФ АН СССР
95. Villermaux J.//J. Chem. Phys. 1964. V. 61. N 4. P. 1023—1031.
96. Schäfer K., Rating W., Euhau A.//Ann. Phys. 1942. Bd. 42. N 2. S. 1—91, S. 176—191.
97. Schäfer K.//Z. Electrochemie. 1952. Bd. 56. N 2. S. 398—407.
98. Schäfer K., Gerstacker H.//Z. Electrochemie. 1954. Bd. 58. N. 3. S. 455—468.
99. Hunter T. E.//J. Chem. Soc. A; 1967. N 11. S. 1804—1809.

100. Федотов Н. Г., Саркисов О. М., Веденеев В. И.//Материалы 3-го Всесоюз. симп. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972.
101. Гершензон Ю. М., Егоров В. И., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я.//Chem. Phys. Lett. 1973. V. 20. N 1. P. 77—80.
102. Morgan J. E., Schiff H. J.//Can. J. Chem. 1963. V. 41. N 4. P. 903—914.
103. Abouaf R., Legay F.//J. Chem. Phys. 1966. V. 63. N 5. P. 1393—1407.
104. Васильев Г. Е., Макаров Е. Ф., Панин В. Г., Тальрозе В. Л.//ДАН СССР. 1970. Т. 191. № 3. С. 1077—1081.
105. Otter A. E., Coltharp J. R. H., Worley S.//J. Chem. Phys. 1971. N 3. P. 992—1003.
106. Heidner R. F., Kasper J. V. V.//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 15. N 2. P. 179.
107. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Егоров В. И.//Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 7. С. 542—556.
108. Black A. e. a.//J. Chem. Phys. 1974. V. 6. N 9. P. 3526—3538.
109. Бурсиан В., Сорокин В.//Z. Phys. Chem. 1931. Bd. 12. N 2. P. 247—258.
110. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.: АН СССР, 1949. 178 с.
111. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б.//ДАН СССР 1975. Т. 221. № 3. С. 644—648.
112. Де-Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Издательство. 1962. 268 с.
113. Гордон Е. Б., Пономарев А. П.//Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 3. С. 663—675.
114. Кожушнер М. А., Кустарев В. Г., Шуб Б. Р.//ДАН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 871—875.
115. Koshushner M. A., Kustarev V. G., Shub B. R.//Surface Sci. 1979. V. 81. N 2. P. 261—272.
116. Armbruster N. H.//J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. N 11. P. 3545—2553.
117. Жданов В. П.//Теор. и exper. химия. 1980. Т. 16. № 2. С. 229—231.
118. Reuter G. E. H., Sondheimer E. H.//Proc. Roy. Soc. 1948. A 195. N 2. P. 336—364.
119. Васильев Н. М., Кустарев В. Г., Шуб Б. Р.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 781—787.
120. Ковалевский С. А. Релаксация колебательной энергии азота и дейтерия на некоторых поверхностях. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1978. ИХФ. АН СССР.
121. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (гаммовские) состояния. М.: Мир. 1973. 178 с.
122. Price D. L., Sinka S. K., Gupta R. P.//Phys. Rev. 1974. V. 74. N 6. P. 2573—2589.
123. Кустарев В. Г. Релаксация возбужденных атомов и молекул вблизи границы раздела двух сред. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1981. ИХФ АН СССР.
124. Баланский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Справ. Киев.: Наукова Думка, 1975. 704 с.
125. Проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск: Наука, 1978. 288 с.
126. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Издательство. 1948. 783 с.
127. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев: Наукова Думка, 1973. 204 с.
128. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических соединений. М.: Мир. 1966. 411 с.
129. Бельский А. Я.//Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. № 1. С. 125—147.
130. Moore C. B. Florescenka/Ed. by Duilbult G. G. N. Y.: Academic Press. 1967. с. 133.
131. Heidner R. F., Kasper J. V. V.//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 9. P. 4163.
132. Бретштнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1969. 4368 с.
133. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я.//ДАН СССР. 1975. Т. 223. № 3. С. 629—633.
134. Леонас В. Л.//ПМТФ. 1963. № 6. С. 124—127.

135. Шайтан К. В. // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 2. С. 336—344.
136. Карлов Н. В., Шайтан К. В. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. № 2. С. 464—478.
137. Ron A., Schnepf O. // Ibid. 1967. V. 46. N 7. P. 3991—4003.
138. Cahill J. E., Leroi G. E. // Ibid. 1969. V. 51. N 4. C. 1324—1337.
139. Anderson A., Walmsley S. H. // Mol. Phys. 1963—1964. N 7. P. 583—607.
140. Dibatt H., Abonaf-Marguin L., Legay F. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. N 2. P. 145—163.
141. Tinti D. S., Robinson G. W. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 6. P. 3229—3243.
142. Witterman W. J. // Phil. Res. Repts. 1963. N 2. P. 94—108.
143. Winter T. G. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 8. P. 2761—2775.
144. Sharma R. D., Braun C. A. // Ibid. 1969. V. 50. N 4. P. 924—936.
145. Cross R. J., Gordon R. G. // Ibid. 1966. V. 45. N 10. P. 3571—3583.
146. Gray C. G. // Can. J. Phys. 1968. V. 46. N 1. P. 135—144.
147. Васильев Н. М., Ковалевский С. А., Кожушнер М. А., Шуб Б. Р. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1199—1212.
148. Окабе Х. Фотохимия малых молекул: Под ред. М. Г. Кузьмина. М.: Мир. 1981. 300 с.
149. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир. 1971. 206 с.
150. Mango F. D. // Adv. Catalysis. 1969. V. 20. С. 291—326.
151. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. 283 с.
152. Калверт Дж., Питто Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 463 с.
153. Шляпиктох В. Я. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука. 1966. 321 с.
154. Руфов Ю. Н. // Проблемы кинетики и катализа. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1975, т. 16, с. 212—221.
155. Reeves R. R., Mannella G., Harteck P. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. N 3. P. 946—947.
156. Harteck P., Reeves R., Mannella G. // Can. J. Chem. 1961. V. 38. N 10. P. 1648—1651.
157. Weinreb M. P., Mannella G. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 11. P. 4973—4977.
158. Руфов Ю. Н., Кадушин А. А., Рогинский С. З. // ДАН СССР. 1966. Т. 171. № 4. С. 905—906.
159. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир. 1980. 488 с.
160. Крылова И. В. О физико-химической природе экзоэлектронной эмиссии. Дис. ... докт. хим. наук. М. 1973. МГУ.
161. Стыров В. В. Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ — твердое тело и собственные явления. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск, 1977. ТПИ.
162. Табачник А. А., Уманский С. Я., Шуб Б. Р. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 7. С. 938—942.
163. Табачник А. А., Шуб Б. Р. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 9. С. 1242—1246.
164. Рыскин М. Е., Шуб Б. Р. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. N 1—2. P. 41—46.
165. Рыскин М. Е., Шуб Б. Р. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 2. С. 212—218.
166. Рыскин М. Е., Шуб Б. Р., Павличек С., Кнор З. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. N 2. P. 140—143.
167. Futch A. H., Craut F. A. // Phys. Rev. 1956. V. 104. N 2. P. 356—361.
168. Wieme W., Wieme-Lenaerts J. // Phys. Lett. 1974. V. 47. N 1. P. 37—38.
169. Словецкий Д. И., Тодесайте Р. Д. Хим. выс. энергий. 1973. т. 7. № 4. с. 297—302.
170. Kolts J. H., Setser D. W. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. N 11. P. 4848—4859.
171. Kolts J. H., Brashears H. C., Setser D. W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. N 6. P. 2931—2933.

172. Торс С. М. Основные задачи теории ламинарных течений. М.: Гостехтеоретиздат. 1951. 420 с.
173. Allison W., Dunning F B., Smith A. C. H.//J. Phys. B. 1972. V. 5. N 5. С. 1175—1185.
174. Палкина Л. А., Смирнов Б. М., Шибисов М. И.//ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 2. С. 340—351.
175. Никитин Е. Е., Уманский С. Я. Серия: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ. 1980. 172 с.
176. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат. 1968. 369 с.
177. Гордеев Е. С., Табачник А. А., Уманский С. Я., Шуб Б. Р.//Хим. физ. в печати.
178. Каминский Н. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла: Пер. с англ./Под ред. Л. А. Арцимовича. М.: Мир. 1967. 628 с.
179. Трухин А. Н.//ФТТ. 1982. Т. 23. № 4. с. 993—997.
180. Beckerie J. D. e. a.//J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 12. P. 7236—7237.
181. Lin C. L., Kaufman F.//Ibid. 1971. V. 55. N 10. P. 3760—3768.
182. Wriqth R. A., Winkler A. K. Active Nitrogen. N. Y.: Academic Press, 1968. 523 p.
183. Carppbell I. M., Trush B. A.//Proc. Roy. Soc. (London). V. A296. N 2. P. 222—231.
184. Carleton N. P., Oldenberg O.//J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 9. P 3460—3471.
185. Chemansky D. E.//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 2. P. 689—698.
186. Табачник А. А. Гетерогенная дезактивация атомов $\text{Ag}(^3P)$ и молекул $\text{N}_2(\text{A}^2\Sigma_u^+, v=0,1)$. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1984. ИХФ.
187. Vidaud P. H., von Engel A.//Proc. Roy. Soc. 1969. V. 1515. N 2. P. 531—550.
188. Vidaud H. e. a.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. N 7. P. 1185—1193.
189. Clark W. G., Setser D. W.//J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 18. P 2225—2234.
190. Meyer J. A., Setser D. W.//Ibid. 1970. V. 74. N 10. P. 2238—2240.
191. Hays G. N., Oskam H. I., Tracy C. T.//J. Chem. Phys. 1974. V 59. N 5. P. 2027—2034.
192. Badger R. M., Wright A. C., Whitlock R. F.//Ibid. 1965. V. 42. N 11. P. 4345—4352.
193. Wallace L., Hunten D. M.//J. Geophys. Res. 1968. V. 13. N 12. P 4813—4819.
194. Wayne R. P.//Adv. Photochem. 1969. V. 7. P. 311—327.
195. Kearns D R.//Chem. Rev. 1971. V. 71. N 4. P. 396—427.
196. Khan A. U.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 20. P. 2219—2230.
197. Загидуллин М. В. и др. Препринт ФИАН. 1982. № 211. 38 с.
198. Kautsky H. e. a.//Chem. Ber. 1933. Bd. 66. S. 1588—1600.
199. Wilsson R., Rearnns D. R.//Photochem. Photobiol. 1974. N 19. P. 181—186.
200. Scheffer I. R., Ouchi M. D.//Tetrahedron Lett. 1970. N 3. P 223—228.
201. Владимирова В. И., Руфов Ю. Н., Крылов О. В.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 3. С. 809—817.
202. Крылов О. В.//Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука. 1973. с. 115—130.
203. Winer A. M., Boyes K. D.//J. Phys. Chem. 1966. V. 70. N 1. P. 302—306.
204. Clark I. D., Wayne R. P.//Chem. Phys. Lett. 1969. V. 3. N 2. P. 93—95.
205. Arnold S. I., Finlayson N., Ogryszlo E. A.//J. Chem. Phys. 1969. V. 44. N 7. P. 2529—2538.
206. Giachardy D. J., Harris G. W., Wayne R. P.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1976. V. 72. N 11. P. 619—626.
207. Becker K. H., Groth W., Schurath U.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 8. N 3. P 259—262.
208. Thomas R. G. O., Thrush B. A.//Proc. Roy. Soc. (London). 1977. V. 356A. N 2. P. 287—294.

209. O'Brien R. J., Myers G. H.//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 10. P. 3832—3835.
210. Григорьев Е. И. Фотосенсибилизированное образование и гибель синглетного кислорода в гетерогенных системах твердого тела — газа. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1982. НИФХИ им. Карпова.
211. Elias L., Ogryzlo E. A., Schiff H. I.//Can. J. Chem. 1959. V. 37. N 7. P. 1680—1684.
212. Бенард Д. Дж., Пчелкин Н. Р.//Приб. научн. иссл. 1978. № 6. с. 114.
213. Kearns D. e. a.//J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 69. N 4. P. 1039—1040; P. 1040—1041.
214. Vidaud P. H., Wayne R. P., Yaron M.//Chem. Phys. Lett. 1976. V. 38. N 2. P. 306—309.
215. Kaufman F., Kelso J. R.//J. Chem. Phys. 1958. V. 28. N 2. P. 510—517.
216. Сазонова Н. В., Левченко Л. П.//Кинетика и катализ. 1965. Т. 6, № 4. С. 765—773.
217. Chester M. A., Somorjai G. A.//Surface Sci. 1975. V. 52. N 1. С. 21—28.
218. Schrader M. E.//Ibid. 1978. V. 78. P. 1227—1232.
219. Legare P. e. a.//Ibid. 1980. V. 91. N 1. P. 175—186.
220. Eley D. D., Moore P. B.//Ibid. 1978. V. 76. N 3. P. L599—L602.
221. Куренева Т. Я., Рыскин М. Е., Шуб Б. Р.//Сб. докладов VII советско-японского семинара по катализу (Иркутск, 1983). Новосибирск. ИК СО АН СССР. 1983, с. 78—82.
222. Третьяков И. И., Скляров А. В., Шуб Б. Р., Рогинский С. З.//ДАН СССР. 1969. Т. 189. № 5. С. 1302—1305.
223. Третьяков И. И., Скляров А. В., Шуб Б. Р.//Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 1. С. 166—175.
224. Conrad H., Ertl G., Küppers G.//Surface Sci. 1978. V. 76. N 1—2. P. 323—342.
225. Conrad H. e. a.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88. N 3. P. 281—285.
226. Schafer K., Crau G. G.//Z. Electrochem. 1949. Bd. 53. N 2. S. 203—211.
227. Шуб Б. Р. Гетерогенная релаксация внутренней энергии молекул и неравновесные процессы на поверхностях твердых тел. Дис. ... докт. хим. наук. М. 1983. ИХФ АН СССР
228. Feuer P.//J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 3. P. 1311—1323.
229. Гольданский В. И., Намиот В. А., Хохлов Р. В.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 6. С. 2349—2359.
230. Hunter T. F.//J. Chem. Phys. 1968. V. 51. N 6. P. 2641—2649.
231. Zhdanov V. P., Zamaraev K. I.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1982. V. 23. N 3. С. 373—413.
232. Крылов О. В., Кислюк М. У., Гезалов А. В. и др.//Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 4. С. 898—912.
233. Lin S. H., Lin H. D., Knittel D.//J. Chem. Phys. 1976. V. 64. N 1. P. 441—457.
234. Bondyley V. E.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 10. P. 5138—5144.
235. Васильев Н. М., Ковалевский С. А., Кожушнер М. А., Шуб Б. Р.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. с. 782—794.
236. Жданов В. П.//Теор. и эксп. химия. 1980. Т. 16. № 2. С. 229—238.
237. Васильев Н. М., Ковалевский С. А., Кожушнер М. А., Шуб Б. Р.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 5—14.
238. Stepanov B. E., Tapilin V. M.//React. Kinet. Catal. Lett. 1976. V. 4. N 1. P. 1—12.
239. Seikhaus W., Szwarcz J., Olander J.//Surface Sci. 1972. V. 33. N 2. P. 445—460.
240. Weinberg W. H.//J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. N 2. P. 372—380.
241. Smith D. L., Merrill R. P.//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 9. P. 3588.
242. Steinruck H. P., Madix R. J.//Surface Sci. 1987. V. 185. N 102. P. 36—52.
243. Horst J. E.//Phys. Lett. 1979. V. 43. P. 1175—1179.
244. Conrad H., Ertl G., Küppers J. e. a.//Surface Sci. 1982. V. 111. N 1. P. 98—108.

245. *Lilienkamp G., Toennies J. P.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 8. P 5210—5224.
246. *Palmer R. L., O'Keefe D.*//Phys. Lett. 1970. V. 16. N 4. P 529—533.
247. *Lapujalade J., Legay Y.*//J. Chem. Phys. 1975. V. 63. N 4. P. 1389—1400.
248. *Gibson K. D., Sibener S. J., Hall B. M. e. a.*//Ibid. 1985. V. 83. N 10. P 4256—4268.
249. *Bernasek S., Somorjai G. A.*//Ibid. 1974. V. 50. N 11. P. 4661—4663.
250. *Dabiri A. E., Lee T. J., Slickney R. E.*//Surface Sci. 1971. V. 26. N 2. P. 522—530.
251. *Bradley T. L., Dabiri A. E., Slickney R. E.*//Ibid. 1972. V. 29. N 2. P 590—602.
252. *Goodman F O.*//Ibid. V. 30. N 2—3. P. 525—539.
253. *Comsa G., David R., Schumacher B. J.*//Ibid. 1979. V. 85. N 1. P 45—68.
254. *Van Willigen M.*//Phys. Lett. 1968. V. A28. N 2. P 80—84.
255. *Balloom M. e. a.*//Surface Sci. 1974. V. 46. N 2. P. 358—373.
256. *Comsa G., David R.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 3. P. 1582—1587.
257. *Harris J. e. a.*//J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 7. P. 4427—4439.
258. *Ohno Y. e. a.*//Appl. Surface Sci. 1988. V. 33/34. P. 238—244.
259. *West L. A., Somorjai G. A.*//J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 12. P 5143—5153.
260. *Campbell C. T. e. a.*//Surface Sci. 1981. V. 107. N 1. P 107—120.
261. *Palmer R. L. et. a.*//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 5. P. 1666—1676.
262. *Robota H. J. e. a.*//Surface Sci. 1985 V. 155. N 1. P. 101—118.
263. *Brusdoglins G., Toennies J. P.*//Ibid. 1983. V. 126. N 4. P. 647—653.
264. *Cowin J. P. e. a.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 7. P. 3537—3649.
265. *Yu C. F. e. a.*//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2210—2214.
266. *King D. S., Mantell D A., Cavanagh R. R.*//J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 2. P. 1046—1048; 1986. V. 84. N 9. P. 5131—5142.
267. *King D. S., Cavanagh R. R.*//Ibid. 1982. V. 76. N 11. P. 5634—5636.
268. *Segner J. e. a.*//Surface Sci. 1983. V. 131. N 2—3. P. 273—289; Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. N 2. P. 152—156; Chem. Phys. Lett. 1982. V. 90. N 2. P. 225—230; J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. A1. N 2. P. 1269—1273.
269. *Mantell P. A. e. a.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 10. P. 6338—6339.
270. *Assher W., Guthrie W. L., Lin T. H., Somorjai G. A.*//Ibid. P 6992—7004.
271. *Mödl A., Robota H., Segner J. e. a.*//Ibid. 1982. V. 70. N 11. P. 5694—5708.
272. *Lauderdale J. C., McNutt J. F., McCurdy C. W.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 107. N 1. P. 43—47.
273. *Tanaka S., Sugano S.*//Surface Sci. 1984. V. 143. N 1. P. L371—L375.
274. *Muhlhausen C. W., Willams L. R., Tully J. C.*//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 5. P 2594—2606.
275. *Hamza A. V., Ferm P. M., Budde F., Ertl G.*//Surface Sci. 1988. V. 199. N 1—2. P 13—27.
276. *Cavanagh R. R., King D. S.*//J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. A1. N 2. P. 1267—1268; 1984. V. A2. N 2. P 1036—1037.
277. *Hayden B. E., Krietzschmar K., Bradshaw A. M.*//Surface Sci. 1983. V. 125. N 2. P. 366—380.
278. *Mödl A., Robota H., Segner J. e. a.*//J. Chem. Phys. 1986. V. 83. N 9. P 4800—4807.
279. *Bialkowski S. E.*//Ibid. 1983. V. 78. N 1. P. 600—601.
280. *Tang S. L., Lee M. B., Beckerie J. D. e. a.*//Ibid. 1985. V. 82. N 6. P. 2826—2827; 1986. V. 84. N11. P. 6488—6506; J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. N 3. P. 1665—1666.
281. *Tully J. C.*//Kinetics of Interface Reactions (Proc. Works. Campobello, 24—27.IX 1986)/Ed. by M. Grunze, H. J. Kreuzer. Berlin—Heidelberg: Springer, 1987. P. 37—43.
282. *Gadzuk J. W., Landmaan U., Kuster E. J. e. a.*//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 426—429.

283. *Jacobs D. C. e. a.*//J. Chem. Phys. 1987. V 87. N 8. P. 5038—5039.
284. *Barker J. A., Auerbach D. J.*//Surface Sci. Repts. 1984. V. 4. N 1—2. P. 1—15.
285. *Kubiak G. D., Sitz G. O., Zare R. N.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N 12. P 6397—6398.
286. *Zacharias H., David R.*//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 115. N 2. P. 205—208.
287. *Assher M., Somorjai G. A.*//Dynamics of Surfaces. Proc. 17th Jerusalem Symp., (30.IV—8.V.1984). Dordrecht: Nort Holland. 1984. P. 117—120.
288. *Mantell D. A. e. a.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 6. P. 4250—4255.
289. *Assher M., Guthrie W. L., Lin T. H., Somorjai G. A.*//J. Phys. Chem. 1984. V. 78. N 15. P. 3233—3238.
290. *Cross J. A., Lurie J. B.*//Chem. Lett. 1983. V. 100. N 2. P. 174—177.
291. *Assher M., Somorjai G. A., Zeeir Y.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N 3. P 1507—1511.
292. *Rettner C. T., Kimman J., Fabre E. e. a.*//Surface Sci. 1987. V. 192. N 1. P. 107—130.
293. *Gadzuk J. W., Holloway S.*//Phys. Rev. 1986. V. B33. N 9. P 4298.
294. *Houston P. L., Merrill R. P.*//Chem. Revs. 1988. V. 88. N 4. P. 657—671.
295. *Russel J. N.*//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 10. P. 6186—6193.
296. *Russel J. N., Gates S. M., Yates J. T.*//Ibid. 1986. V. 85. N 11. P. 6742—6802.
297. *Yates J. T., Russel N. J. e. a.*//Kinetics of Interface Reactions (Proc. Workshop 24—27 IX 1986, Compobello)/ Ed. by M. Grunze, H. J. Kreuzer. Berlin — Heidelberg: Springer, 1987. P. 71—88.
298. *Harris J., Rahman T., Yang K.*//Surface Sci. 1988. V. 198. N 1—2. P 2312—2320.
299. *Robota H. J. e. a.*//Ibid. 1985. V. 155. N 1. P. 1011—1018.
300. *Hamza A. V., Madix R. J.*//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 25. P. 5381—5386; J. Vac. Sci. Technol 1986. V. A4. N 3. P 1506—1507.
301. *Harten U., Toennies J. P.*//J. Chem. Phys. 1986. V 85. N 4. P. 2249—2265.
302. *Gelb A., Cardillo M. J.*//Surface Sci. 1978. V. 75. N 1. P. 19—30.
303. *Kara A., De Pristo A. F.*//J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 8. P. 5240—5242.
304. *Lee J., Madix R. J., Schlaegel J. E. e. a.*//Surface Sci. 1984. V. 143. N 2—3. P. 626—638.
305. *Rettner C. T., Pfnur H. E., Auerbach D. J.*//J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 8. P. 4163—4167; N 11. P. 6782—6802.
306. Kinetics of Interface Reactions (Proc. Workshop. 24—27 IX 1986. Campo-bello) Ed. by M. Grunze, H. J. Kreuzer. Berlin — Heidelberg: Springer, 1987. 300 p.
307. *Rettner C. T., DeLouise L. A., Auerbach D. J.*//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 2. P. 1131—1149; J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. N 3. P. 1491—1493.
308. *Kohrt C., Gomer R.*//Surface Sci. 1973. V. 40. N 1. P. 71—88.
309. *Steinrück H. P., D'Evelin M. P., Madix R. J.*//Ibid. 1986. V. 172. N 3. P. L561—L565.
310. *Steinrück H. P., Madix R. J.*//Ibid. 1987. V. 185. N 1—2. P. 36—52.
311. *Rendulic K. P., Winkler A., Kerner H.*//J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. N 4. P. 462—473.
312. *Akazawa H., Murata Y.*//J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 5. P 3317—3321.
313. *Kang H., Shuler T. R., Rabalais J. W.*//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 128. N 6. P. 348—353.
314. *Kang H., Srinadan K., Rabalais J. W.*//J. Chem. Phys. 1987. V 86. N 6. P. 3753—3755.
315. *Kang H., Kasi S. R., Rabalais J. W.*//J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 9. P. 5882—5924.
316. *Crisa M., Doyen G., van Trentini E.*//Surface Sci. 1986. V. 163. N 1—3. P. 120—125.
317. *Lee M. B. e. a.*//J. Chem. Phys. 1987. V. 81. N 1. P. 723—740.
318. *Misevich J., Loy M. M. T.*//Ibid. 1986. V. 84. N 3. P. 1939—1940.

319. Vach H., Häger J., Walther H.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 133. N 4. P. 279—289.
320. Gdowski C. E. e. a.//J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. N 3. P 1561—1565. Surface Sci. V. 167. N 2—3. P 451—464.
321. Misevich J., Plum C. N., Blyholder C. e. a.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 6. P. 4245—4349.
322. Clary D. C., Depristo A. F.//Ibid. 1984. V. 81. N 10. P 5167—5178.
323. Bras J. E.//Ibid. 1987. V. 87. N 1. P. 170—183.
324. Rettner C. T., Stern H. J.//Ibid. P. 770—773.
325. Stewart C. N., Ehrlich G.//Ibid. 1975. V. 62. N 2. P. 4672—4682.
326. Slater N. B. Theory of Unimolecular Reactions. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1959. 230 p.
327. Yates J. T. e. a.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 5. P. 2266—2280.
328. Lo T. S., Ehrlich G.//Surface Sci. 1987. V. 179. N 1. P. L19—L25; 1988. V. 205. N 3. P. L813.
329. Ceyer S. T., Beckerie J. D., Lee M. B. e. a.//J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. N 4. P. 501—507.
330. Beckerie J. D. e. a.//J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 12. P 7236—7242.
331. Coltrin M. E., Kay B.//Surface Sci. 1988. V. 204. N 3. P. 2375—2379; V. 205. N 3. P. 2805—2812.
332. Steinrück M. P., Hamza A., Madix R. J.//Ibid. 1986. V. 173. N 1. P. L571—L575.
333. Halpern B., Almitaz I.//Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. N 4. P. 899—908.
334. Hamza A. V., Madix R. J.//Surface Sci. 1987. V. 179. N 1. P. 25—41.
335. Weinberg W. H.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 6. P. 2497—2508.
336. Hamza A. V., Steinrück H. P., Madix R. J.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 11. P 7494—7495; 1987. V. 86. N 11. P. 6506—6514.
337. Arakawa R., Rabinovitch B. S.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 24. P. 4774—4786.
338. Wei Yuan, Rabinovitch B. S.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 4. P. 1687—1703.
339. Oref J., Rabinovitch B. S.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 80. N 4. P. 769—780.
340. Gerber R. B., Elber R.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 102. N 5. P. 466—471; 1984. V. 107. N 2. P. 141—145.
341. Foner S. N., Hudson R. L.//J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 12. P. 4672—4684.
342. Botari F. J., Greene E. F.//Ibid. 1984. V. 88. N 12. P. 4238—4252.
343. McCarroll J. J., Thomson S. J.//J. Catalysis. 1970. V. 19. N 1. P. 144—160.
344. Prada-Silva G., Kester K., Löffler D. e. a.//Rev. Sci. Instr. 1977. V. 48. N 7. P. 897—902.
345. Löffler D., Haller G. L., Fenn J. B.//J. Catalysis. 1979. V. 57. N 1. P. 960—972.
346. Prada-Silva G., Löffler D., Halpern B. L. e. a.//Surface Sci. 1979. V. 83. N 2. P. 459—470.
347. Tsou L., Haller G. L., Fenn J. B.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 10. P. 2654—2658.
348. Prada-Silva G., Haller G. L., Fenn J. B.//Proc. 4th North American Meeting of the Catalysis Society. 1975. Preprint 39.
349. Tschukov-Roux E.//J. Phys. Chem. 1969. V. 73. N 11. P. 3891—3901.
350. Smith J. N.//Experimental Methods in Catalytic Research/Ed. by R. B. Anderson. N. Y.—London: Academic Press, 1976. V. 3. P. 149—173.
351. Salmeron M., Gale R., Somorjai G. A.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 5. P. 2807—2814.
352. West L. A., Somorjai G. A.//J. Vac. Sci. Technol. 1968. V. 9. N 1. P. 71—75; 1971. V. 9. N 3. P. 668—672; Bernasek S. L., Somorjai G. A.//J. Chem. Phys. V. 65. N 7. P. 3149—3160.
353. Goltharp R. N., Scott J. T., Muschlitz E. E.//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 12. P. 5180—5186.
354. Smith J. N., Palmer R. L.//Ibid. 1968. V. 49. N 11. P. 5027—5040.
355. Palmer R. L., Smith J. N.//Ibid. 1974. V. 60. N 4. P. 1453—1470.

356. *Chuang T. J.*//Surface Sci. Reptx. 1983. V. 3. N 1. P. 3—28.
357. *George T. F. e. a.*//Progr. Surface Sci. 1984. V. 16. N 2. P. 139—172.
358. *Chuang T. J.*//Surface Sci. 1986. V. 178. N 1—3. P. 763—790.
359. *Басов Н. Г., Беленов Э. М., Исаков В. А. и др.*//Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22. № 4. С. 221—223.
360. *Lin C. L., Atvarz T. D. Z., Pessine F. B. T.*//J. Appl. Phys. 1977. V. 46. N 5. P. 1720—1725; J. Chem. Phys. 1978. V. 68. N 9. P. 4233—4248.
361. *Гочелашвили К. С., Карлов Н. В., Овченков А. И. и др.*//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 2. С. 531—542.
362. *Карлов Н. В., Логучев А. С., Петров Ю. Н. и др.*//Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 5. С. 384—386.
363. *Петров Ю. Н.*//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 4. С. 671—682.
364. *Мухамедгалиева А. Ф., Бондарь А. М.*//Поверхность. 1983. № 5. С. 125—130.
365. *Chuang T. J.*//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 11. P. 6303—6313;
366. *Hanabara M., Namiki A., Yoshibara K.*//Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. N 8. P. 626—629.
367. *Goodman F. O.*//Surface Sci. 1981. V. 109. N 2. P. 34—50.
368. *Beri A. C., George T. F.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 6. P. 4288—4312.
369. *Zare R. M., Levine R. D.*//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 140. N 6. P. 593.
370. *Джиджоев М. С., Хохлов Р. В., Лыгин В. И. и др.*//Tunable Lasers and Applications/Ed. by A. Mooradian, T. Jaeger. Berlin — Heidelberg: Springer, 1976. P. 100—107.
371. *Джиджоев М. С., Осипов А. И., Панченко В. Я. и др.*//ЖФХ, 1978. Т. 47. № 3. С. 684—690.
372. *Kawai T., Moore C. R., Chin C. T.*//Surface Sci. 1984. V. 136. N 1. P. L19—L24.
373. *Xi-Yi Huang, George T. F., Juan J. M. e. a.*//J. Phys. Chem. 1984. V. 38. N 24. P. 5772—5786.
374. *Hussla J., Chuang T. J.*//Ber Bunsenges. 1985. Bd. 105. N 5. S. 565—572; Proc. 17th Jerusalem Symp. (V. 1984) Dord. 1984. P. 310.
375. *Kay B. D., Raymond T. D.*//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. N 1—2. P. 79—83.
376. *Chuang T. J.*//J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 8. P. 3828—3842; Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. N 3. P. 382—386.
377. *Macchni J., Hass R.*//Appl. Phys. 1982. V. B28. N 1. P. 224—233.
378. *Schäfer B., Hass R.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. N 5. P. 563—567.
379. *Creighton J. R., White J. M.*//Surface Sci. 1984. V. 136. N 2—3. P. 449—462.
380. *Gortel Z. W. e. a.*//Phys. Rev. 1983. V. B28. N 12. P. 2119—2124.
381. *Hussla I., Seki H., Chuang T. J. e. a.*//Ibid. 1985. V. B32. N 6. P. 3482—3496.
382. *Kreuzer H. J.*//Faraday Disc. 1985. N 80. P. 265—276.
383. *Gortel Z. W. e. a.*//Surface Sci. 1987. V. 179. N 1. P. 179—186.
384. *Heidberg J., Stein H., Weiss H.*//Ibid. V. 184. N 3. P. L431—L438.
385. *Feim P. M. e. a.*//Phys. Rev. Lett. 1987. N 2. P. 2602—2605.
386. *Murphy W. C., George T. F.*//Surface Sci. 1982. V. 144. N 1. P. 183; J. Phys. Chem. 1982. V. 36. N 10. P. 4481—4495.
387. *Lin Y. S., Chiang S. W., Bacon F.*//Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. N 10. P. 1981—1985; *Flory C.*//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 8. P. 2076—2081.
388. *Murphy W. C., George T. F.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 10. P. 5303—5307.
389. *Lichtman D., Shapira Y.*//CRC Crit. Revs. Solid State Mater. Sci. 1978. V. 8. P. 93—127.
390. *Koel B. E. e. a.*//Adv. Chem. Ser. 1980. V. 184. P. 27—65.
391. *Moiseyenko I. P., Glebowski A. A., Lisachenko A. A.*//React. Kinet. Catalysis Lett. 1985. V. 28. N 1. P. 117—121.
392. *Van Hieu N., Lichtman D.*//Surface Sci. 1981. V. 103. N 3. P. 536—548; J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18. N 1. P. 49—51.

393. *Baurdon E. B., Cowin J. P., Harrison J. e. a.*//*J. Chem. Phys.* 1984. V. 88. N 13. P. 6100—6108.
394. *Sesselmann W., Marinero E. E., Chuang T. J.*//*Surface Sci.* 1986. V. 175. N 1—3. P. 787—797.
395. *Gluck N. S., Ying Z., Bartosch C. E., Ho W.*//*Ibid.* 1987. V. 86. N 8. P. 4957—4978.
396. *Weide D., Anderson P., Freund M. J.*//*Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 176. N 1. P. 106—117.
397. *Natzle W. C., Padowitz D., Sibener S. J.*//*J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. N 12. P. 7975—7994.
398. *Burgess D., Cavanagh R. R., King D. S.*//*Ibid.* N 10. P. 6556—6559.
399. *Chekali S. V., Golovlev V. V., Kozlov A. A. e. a.*//*J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. N 24. P. 6855—6858.
400. *Sun Jian-Xia, Qin Qi-Zong*//*Ann. Chim. Sinica.* 1985. V. 43. N 1. P. 19—23.
401. *Беликов А. П., Борман В. Д., Николаев Б. И. и др.*//*Хим. физика.* 1985. Т. 4. № 8. С. 1030—1035.
402. *Umstead M. E., Lin M. C.*//*J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. N 12. P. 2047—2056.
403. *Umstead M. E. e. a.*//*Opt. Erg.* 1980. V. 19. N 1. P. 94—101.
404. *Bass H. F., Fanchi J. R.*//*J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. N 8. P. 4417—4437.
405. *Hemminger J. C., Carr R., Lo W. J., Somorjai G.*//*Advan. Chem. Ser. Washington: ACS,* 1980. N 194. P. 233—252.
406. *Goucher G. M., Parson C. A., Harris C. B.*//*J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. N 19. P. 4200—4209.
407. *Wood B. J., Wise H.*//*J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. N 5. P. 1976—1991.
408. *Melin G. A., Madix R. J.*//*Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. N 9. P. 2711—2728.
409. *Dickens P. G., Linnett J. W., Palczewska W.*//*J. Catalysis.* 1965. N 1. V. 4. P. 140—158.
410. *Кислюк М. У., Третьяков И. И., Корчак В. Н.*//*Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. № 4. С. 963—987.
411. *Halpern B. L., Rosner D. E.*//*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1978. V. 74. Pt. 1. N 7. P. 1883—1896.
412. *McCreery J. H., Wolken G.*//*J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. N 7. P. 2745—2858.
413. *Ogryzbo E. A., Pearson A. E.*//*J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. N 8. P. 2913—2925.
414. *Mannella G. G., Harteck P.*//*J. Chem. Phys.* 1961. V. 34. N 5. P. 2177—2198.
415. *Weinraub B. P., Mannella G. G.*//*Ibid.* P. 2172—2186.
416. *Dessaux O., Goodmend P., Matel P.*//*J. Quantum. Spectr. Radiat. Transfer.* 1983. V. 30. N 2. P. 134—141.
417. *Comsa G., David R., Schumacher B. J.*//*Surface Sci.* 1980. V. 95. N 1. P. L110—L114.
418. *Lin T. H., Somorjai G. A.*//*J. Chem. Phys.* 1985. V. 87. N 1. P. 135—150.
419. *Зеленов В. В., Саргсян Т. Н., Додонов А. Ф.*//*Хим. физика.* 1986. Т. 5. № 8. С. 1056—1060.
420. *Thorman B. P., Andersson D., Bernasek L.*//*J. Chem. Phys.* 1981. V. 18. P. 6498—6500.
421. *Smith J. N., Palmer R. L.*//*Ibid.* 1972. V. 54. N 1. P. 13—32.
422. *Smith J. N., Palmer R. L., Vroom D. A.*//*J. Vac. Sci. Technol.* 1973. V. 10. N 2. P. 373—377.
423. *Comsa G., David R.*//*Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 49. N 4. P. 512—517.
424. *Becker C. A. e. a.*//*J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. N 7. P. 3394—3410.
425. *Segner J. e. a.*//*Surface Sci.* 1984. V. 138. N 2—3. P. 505—523.
426. *Matsushima T., Asada H.*//*Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 120. N 4—5. P. 412—415; *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. N 3. P. 1658—1668.
427. *Matsushima T.*//*J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. N 24. P. 6192—6198.

428. *Matsushima T.*//Proc. 8th Intern. Congress on Catalysis (West Berlin, 2—6 VII 1984) Basel, Weinheim, 1984. V. 4. P. 121—131.
429. *Mantell D. A., Ryali S. B., Halpern B. L. e. a.*//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 81. N 2. P. 181—190.
430. *Mantell D. A., Ryali S. B., Haller G. L.*//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 102. N 1. P. 37—40.
431. *Mantell D. A., Kunimori K., Ryali S. B. e. a.*//Surface Sci. 1986. V. 172. N 2. P. 281—302.
432. *Brown L. S., Bernasek S. L.*//J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 4. P. 2110—2123.
433. *Kori M., Halpern B. L.*//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 54. P. 532—536.
434. *Ben-Shaul A. e. a.*//Laser and Chemical Change. Berlin: Springer, 1980. V. 10. Ch. 2. P. 23—72.
435. *Kori M., Halpern B. L.*//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 83. N 1. P. 32—38.
436. *Савкин В. В., Склярёв А. В. и др.*//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31.
437. *Seyer S. T., Guthrie W. L., Lin T. H., Somorjai G. A.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 12. P. 6982—6991.
438. *Hofflauer M. A., Hsu D. S. Y., Lin M. L.*//Ibid. 1986. V. 54. N 1. P. 532—534; Surface Sci. 1987. V. 184. N 1—2. P. 25—39.
439. *Hsu D. S. Y., Squire D. W., Lin M. C.*//J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 5. P. 2861—2866.
440. *Guillory J. P., Shiblom C. M.*//J. Catalysis. 1978. V. 54. N 1. P. 24—30.
441. *Панеш А. М., Мясников И. А.*//ЖФХ. 1971. Т. 45. № 2. С. 261—267.
442. *Мясников И. А., Григорьев Е. И., Цивенко Б. Н.*//Усп. хим. 1966. Т. 55. № 2. С. 161—190.
443. *Гутман Э. Е. и др.*//Хим. физика. 1986. Т. 5. № 3. С. 386—392.
444. *Colthorp R. N., Scott J. T., Muschlits E. E.*//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 11. P. 5180—5182.
445. *Савкин В. В., Бакулева Т. Н., Боева О. и др.*//Кинетика и катализ. 1989.
446. *Mödl A., Budde F., Gritsch T. e. a.*//J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. N 4. P. 522—523.
447. *Sawin H. H., Merrill R. P.*//J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 2. P. 996—1012.
448. *Wood B. J., Wise H.*//J. Catalysis. 1975. V. 39. N 2. P. 471—492.
449. *Kiela J. B., Halpern B. L., Rosner D. E.*//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 20. P. 4522—4527.
450. *Foner S. N., Hudson R. L.*//J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. A1. N 2. P. 1261—1264; J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 1. P. 518—523.
451. *Крылов О. В.*//ДАН СССР. 1960. Т. 130. № 5. С. 1063—1066.
452. *Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В.*//Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 201 с.
453. *Barnes J. A. e. a.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 82. N 8. P. 3824—3830.
454. *Vajo J. J., Tsai W., Weinberg W. H.*//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 24. P. 6531.
455. *Harris J., Kasemo B.*//Surface Sci. 1981. V. 105. N 2—3. P. L281—L285.
456. *Овчинников А. А.*//ЖЭТФ. 1969. Т. 57. № 2. С. 263—270.
457. *Марадудин А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 248 с.
458. *Mott N. F., Jackson M.*//Proc. Roy. Soc. 1932. V. A137. N 3. P. 703—716.
459. *Nitzan A., Mukamel S., Jortner J.*//Molec. Phys. 1973. V. 25. N 3. P. 716—719.
460. *Nitzan A., Mukamel S., Jortner J.*//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N 7. P. 3920—3938.
461. *Nitzan A., Mukamel S., Jortner J.*//Ibid. 1975. V. 63. N 1. P. 200—208.
462. *Sune H. Y., Rice S. A.*//J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 7. P. 3826—3839.
463. *Ландау Л. Д., Лившиц Е. М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматгиздат. 1963. 702 с.
464. *Tobin H.*//Surface Sci. 1986. V. 183. N 1—2. P. 226—230.
465. *Person B. N.*//J. Phys. 1984. V. V17. N 12. P. 4741—4752.

466. Шафрановский П. А., Простнев А. С., Кузин Л. А. и др.//ДАН СССР. 1989.
467. Avouris P., Person N. J.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 5. P. 837—848.
468. Heilweil E. J. e. a.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N 1. P. 2856—2858; J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. N 3. P. 1655—1659.
469. Misevich J., Houston R. L., Merrill R. P.//J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 3. P. 2577—2590; N 11. P. 5216; 1986. V. 84. N 4. P. 2361.
470. Heilweil E. J. e. a.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. N 2. P. 185—190; 1986. V. 129. N 1. P. 48—54; J. Vac. Sci. Technol. 1985. N 3. V. A3. P. 1665—1676.
471. Cavanagh R. R. e. a.//J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. N 4. P. 469—472.
472. Heilweil E. J., Stephenson J. C., Cavanagh R. R.//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 20. P. 6099—6101; J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 8. P. 5251—5263.
473. Avouris P., Scheisser D., Demuth J. E.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 1. P. 488—492.
474. Dreshage K. H.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1968. Bd. 72. N 2. S. 329—338; 1969. Bd. 73. N 6. S. 1179—1192.
475. Campion A., Gallo A. R., Harris C. B. e. a.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. N 1. P. 445.
476. Wokaun A., Lutz H. P., King A. P. e. a.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 2. P. 509—518.
477. Anfiniad P. A., Cansgrove T. P., Strave W. V.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 2. P. 5882—5891.
478. Persson B. N. J., Avouris P.//J. Chem. Phys. 1986. V. 79. N 10. P. 5157—5162.
479. Waldeck D. M., Alivisatos A. P., Harris C. B.//Surface Sci. 1985. V. 159. N 2—1. P. 109—125.
480. Kemnitz K., Murao T., Jamazaki e. a.//J. Chem. Phys. Lett. 1983. V. 101. N 405. P. 337—340.
481. Thomas J. K.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 2. P. 267—276.
482. Akhmanov S. A., Koroteev N. I., Painton G. A. e. a.//Opt. Comm. 1983. V. 47. N 2. P. 202—208.
483. Kenner R. D., Khan A. H.//J. Chem. Phys. 1977. V. 67. N 4. P. 1605.
484. McClellan M. R., McFeely F. R., Gland J. L.//Surface Sci. 1983. V. 129. N 1. P. 188—196.
485. Липаткина Н. И., Пржевальская Л. К., Швец В. А., Казанский В. Б.//ДАН СССР 1978. Т. 242. № 5. С. 1114—1117.
486. Schmidt L. D.//Phys. Basis Heterogeneous Catalysis Mater. Sci. Collog. (Gstaad, 1974) N. Y. — London, Batelle Inst., 1975. P. 451—478.
487. Chambers R. S., Ehrlich G.//Surface Sci. 1987. V. 126. N 1. P. L325—L330.
488. Norton P. R., Tapping R. L., Goodale J. W.//Ibid. 1977. V. 72. N 1. P. 33—47.
489. Schmeisser D., Jacobi K., Kolb P. M.//Appl. Surface Sci. 1982. V. 11/12. P. 364—370.
490. Grunze M.//Surface Sci. 1984. V. 129. N 1. P. 109—120.
491. Gomer R.//Disc. Faraday Soc. 1959. N 28. P. 23—50.
492. Tully J. C.//Faraday Disc. 1985. V. 80. P. 291—309.
493. Steinbruchel C. S., Schmidt L. D.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N 3. P. 594—599; Phys. Rev. 1974. V. B10. N 8. P. 4209—4215.
494. Ehrlich G.//J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 5. N 1. P. 47—63.
495. Kisliuk P.//J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. N 1. P. 95—103; 1958. V. 5. N 1. P. 78—85.
496. Adams J. E., Doll J. D.//Surface Sci. 1981. V. 103. N 2—3. P. 472—481.
497. Harris J., Kasemo B., Tornqvist E.//Ibid. 1981. V. 105. N 2—3. P. L281—L296.
498. Adams J. E., Doll J. D.//Ibid. V. 111. N 3. P. 492—501.
499. Tully J. C., Gilme C. H., Shugart M.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 4. P. 1630—1648.

500. *Cassuto A., King D. A.*//Surface Sci. 1981. V. 112. N 3. P 325—340.
501. *Böheim J., Breig W., Leuthäuser H.*//Ibid. 1983. V. 131. N 2—3. P 258—269.
502. *Alnot M., Cassuto A.*//Ibid. 1981. V. 112. N 3. P. 325—332.
503. *Monroe D. R., Merrill R. P.*//J. Catalysis. 1980. V. 65. N 2. P. 461—469.
504. *Gland J. L., Korchak V. N.*//Ibid. 1978. V. 53. N 1. P. 9—28.
505. *Кинерман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., Наука, 1964. 605 с.
506. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл—газ: Пер. с англ./Под ред. В. М. Грязнова. М.: Мир, 1981. 539 с.
507. *Кожушнер М. А., Простнев А. С., Шуб Б. Р.*//Тез. докл. Межд. конф. «Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в адсорбированных слоях и пленках» (Телави, X, 1984). Тбилиси: Изд-во АН Гр.ССР, 1984, с. 163.
508. *Кожушнер М. А., Простнев А. С., Шуб Б. Р.*//ДАН СССР. 1984. Т. 279. № 6. С. 1401—1404.
509. *Простнев А. С., Кожушнер М. А., Шуб Б. Р.*//Хим. физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 85—94.
510. *Простнев А. С.* Теоретические аспекты поверхностной миграции и химических реакций адсорбированных атомов при малой степени заполнения. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: 1986. ИХФ АН СССР.
511. *Langmuir I., Taylor J. B.*//Phys. Rev. 1932. V. 40. N 3. P. 463—472.
512. *Good Jr. R. H., Muller E. M.*//Handbuch der Physik. Berlin: Springer-Verlag, 1956. P 176—203.
513. *Gomer R., Hulm J. K.*//J. Chem. Phys. 1957. V. 27. N 6. P. 1363—1376.
514. *Gomer R., Wortman R., Lundy R.*//Ibid. V. 26. N 5. P. 1147—1164.
515. *Wortman R., Gomer R., Lundy R.*//Ibid. V. 27. N 5. P. 1099—1113.
516. *Lewis R., Gomer R.*//Surf. Sci. 1969. V. 17. N 2. P. 333—345; 1970. V. 12. N 2. P. 157—176.
517. *Ehrlich G.*//CRC Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci. 1982. V. 10. N 4. P. 391—409.
518. *Gomer R.*//Surface Sci. 1973. V. 38. N 3. P. 373—393.
519. *Mazenko G., Banavar J. R., Gomer R.*//Ibid. 1981. N 2. P 459—468.
520. *Reed D. A., Ehrlich G.*//Ibid. N 3. P 588—609.
521. *Chen J.-R., Gomer R.*//Ibid. 1979. V. 79. N 2. P 413—444.
522. *Chen J.-R., Gomer R.*//Ibid. V. 81. N 2. P 589—602.
523. *Di Foggoli R., Gomer R.*//Phys. Rev., 1982. V. B25. N 2. P 3490—3511.
524. *Гончар В. В., Каган Ю. М., Канаш О. В. и др.*//ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 1. С. 249—259.
525. *Браун О. М., Пашицкий Э. А.*//Поверхность. 1984. № 7. С. 49—55.
526. *Ehrlich G., Hudda F. G.*//J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 3. P. 1039—1049.
527. *Кислюк М. У., Третьяков И. И., Нартиков Р. К.*//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1191—1199.
528. *Bassett D. W.*//NATO ASI. Ser. B. 1983. V. 86. N 1. P 63—108; *Tsong T. T.*//Ibid. P. 109—126.
529. *Metiu H. e. a.*//Chem. Phys. Lett. 1976. V. 43. N 1. P 189—193.
530. *Kitahara K. e. a.*//Surf. Sci. 1978. V. 75. N 4. P 383—402.
531. *Efrima S., Metiu H.*//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 7. P 2871—2882.
532. *Efrima S., Metiu H.*//J. Chem. Phys. 1976. V. 69. N 6. P. 2286—2299.
533. *Banavar J. R., Cohen M. H., Gomer R.*//Surf. Sci. 1981. V 107. N 1. P. 113—126.
534. *Жданов В. П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск. СО АН СССР. 1988. 319 с.
535. *Kramers H. A.*//Physica. 1940. V. 7. N 4. P. 284—304.
536. *Tully J. C., Gilmer C. H., Shugart M.*//J. Chem. Phys. 1979. V 71. N 4. P 1630—1642.
537. *Mrusik M. R., Pound G. M.*//J. Phys. Chem. 1981. V. 11. N 7. P. 1403—1422.

538. *Doll J. D., McDowell H. K.*//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 1. P. 479—483.
539. *Doll J. D., McDowell H. K., Valoue S. M.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 10. P. 5276—5277.
540. *Каминский В. А., Окунев Б. Н., Овчинников А. А.*//ДАН СССР. 1980. Т. 251. № 3. С. 636—638.
541. *Белый А. А., Овчинников А. А., Тимашев С. Ф.*//Теор. и exper. химия. 1982. Т. 18. № 3. С. 269—274.
542. *Врунов П. А., Каминский В. А., Тимашев С. Ф.*//Там же. 1974. Т. 10. № 3. С. 380—384.
543. *Овчинников А. А., Тимашев С. Ф.*//ДАН СССР. 1978. Т. 239. № 3. с. 643—646.
544. *Каминский В. А., Сливко М. Г.*//Там же. т. 238. № 2. С. 377—379.
545. *Докторов А. Б., Киприянов А. А., Буриштейн А. И.*//ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 3. С. 1184—1198.
546. *Kozhushner M. A., Prostnev A. A., Rozovskii M. O., Shub B. R.*//Phys. State. Solid. 1986. V. 136. P. 557—567.
547. *Простнев А. С., Шуб Б. Р.*//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 6. С. 1402—1408.
548. *Жданов В. П.*//ДАН СССР. 1980. Т. 254. № 2. С. 392—395.
549. *Боресков Г. К.* Катализ. Новосибирск: Наука, 1971. 264 с.
550. *Головина О. А., Рогинский С. З., Сахаров М. М. и др.*//Проблемы кинетики и катализа. Изотопы в катализе. М.: Наука, 1957, т. 9, с. 76—83.
551. *Bett A. T.*//Catalysis Rev. 1981. V. 23. N 1—2. P. 203—230.
552. *Розовский А. Я.*//Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 6. С. 1143—1150.
553. *Mole T., Bett G., Seddon D.*//J. Catalysis. 1983. V. 84. N 2. P. 43—52.
554. *Nijs H. H., Jacobs P. A.*//Ibid. 1980. V. 66. N 2. P. 401—414.
555. *Beusch H., Fiegutt P., Wicke E.*//Chem. Ing. Techn. 1972. V. 44. N 1. P. 383—394.
556. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Акрамов Т. А.*//Кинетика-2. Новосибирск; Институт катализа СО АН СССР, 1975, т. 3, с. 43—52.
557. *Володин Ю. Е., Барелко В. В., Хальзов В. И.*//ДАН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1114—1117.
558. *Шехтер А. Б., Третьяков И. И.*//Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат. 1955. с. 349—374.
559. *Krupka R. P., Kaplan H., Laidler K. J.*//Trans. Faraday Soc. 1966, V. 62. N 10. P. 2754—2759.
560. *Boudart M.*//Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 1986. V. 25. N 1. P. 70—92.
561. *Булатов Н. К., Лундин А. Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 334 с.
562. *Пригожин И.* От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. Пер. с англ./Под ред. Ю. Л. Климановича. М.: Наука, 1985. 324 с.
563. *Happel J.*//Catalysis Rev. 1972. V. 6. N 2. P. 221—260.
564. *Boudart M.*//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 15. P. 2786—2802.
565. *Temkin M. I.*//Advances in Catalysis. Academic Press. N.Y.—London. 1979. V. 28. P. 173—291.
566. *Prigogine T., Guter P., Herbo C.*//J. Phys. Coll. Chem. 1948. V. 52. N 2. P. 321—342.
567. *Kemball C.*//Disc. Faraday Soc. 1966. N 41. P. 190—215.
568. *Sinfelt J. H.*//J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 892—906.
569. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. Пер. с англ./Под ред. Ю. Л. Климановича. М.: Мир, 1979. 271 с.
570. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
571. *Somorjai G. A., Van Hove M. A.* Absorbed Monolayers on Solid Surface. Ser. Structure and Bonding. Berlin—Heiderberg: Springer, 1979. V. 38. 146 p.
572. *Ertl G., Küppers J.* Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Weinheim: VCH Verlag, 1985. 374 p.

573. Писаржевский Л. В. Избранные труды в области катализа. Киев: Изд-во АН УССР, 1955, с. 18—31, 66—80.
574. Цитовская И. Л., Альтшулер О. В., Крылов О. В.//ДАН СССР. 1973. Т. 112. № 5. С. 1400—1403.
575. Ухарский А. А., Слинко М. М., Берман А. Д., Крылов О. В.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1353—1354.
576. Тр. Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенно-каталит. реакций, Москва, 9—13.IX.1974. Препринт № 77.
577. Слинко М. М., Слинко М. Г.//Усп. хим. 1980. Т. 49. С. 561—594; Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 6. С. 1421—1428.
578. Dumot M., Dagannier F.//Surface Sci. 1979. V. 80. N 2. P. 394—420.
579. Иванова А. Н., Фурман Г. А. Хим. физика. 1984. Т. 3. № 1. с. 93—98.
580. Ertl G., Norton P. R., Rustig J.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. N 2. P. 171—177.
581. Thiel P. A. e. a.//Surface Sci. 1982. V. 121. N 3. P L533—L557.
582. Hösler W., Ritter E., Behm R. J.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. Bd. 90. N 7. S. 205—212.
583. Möller R. e. a.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 9. P 5328—5336.
584. Einswirth M., Ertl G.//Surface Sci. 1986. V. 177. N 1. P. 90—100.
585. Ehsasi M. e. a.//J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. N 4. P 801—804.
586. Кадушин А. А., Матышак В. А., Крылов О. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979, № 5, с. 944—977.
587. Kevrekidis L., Schmidt L. P., Aris R.//Ibid. 1984. V 137. N 1. P. 151—167.
588. Jaeger N. J., Möller K., Plath P. J.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. Pt. 1. N 11. P. 3315—3330.
589. Scheintuch M.//J. Catalysis. 1985. V. 96. N 2. P. 326—343.
590. Eng D., Stockides M., McNally T.//Ibid. 1987. V. 106. N 2. P. 343—353.
591. Барелко В. В., Курочка И. И., Мержанов И. Г.//ДАН СССР. 1976. Т. 229. № 4. С. 898—901.
592. Cox M. P., Ertl G., Imbihl R.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 15. P. 1725—1730.
593. Eiswirth M., Mølter P., Wetzl K. e. a.//J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 1. P. 510—521.
594. Vayenas C. G. e. a.//J. Catalysis. 1981. V. 67. N 2. P. 348.
595. Vayenas C. G., Michaels J. N.//Surface Sci. 1982. V. 120. N 2. P L40—L44.
596. Крылов О. В., Третьяков И. И., Рогинский С. З.//ДАН СССР. 1953. Т. 91. № 6. С. 1351—1353.
597. Berry R. J.//Surface Sci. 1975. V. 120. N 2. P. L405—L409.
598. Берман А. Д., Крылов О. В.//Теоретические вопросы кинетики каталитических реакций./Под ред. С. А. Кипермана. Черноголовка: Изд-во АН СССР, 1984. С. 48—54.
599. Davis W.//Phil Mag. 1974. V. 17. N 2. P. 233—250.
600. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. — Л.: Наука, 1967. 491 с.
601. Боресков Г. К., Слинко М. Г., Филиппова А. Г.//ДАН СССР. 1953. т. 92. № 2. С. 353—356.
602. Слинко М. Г., Бесков В. С., Дубяга Н. А.//ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1174—1177.
603. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 251 с.
604. Madix R. J., Falconer J., McCarty J.//J. Catalysis. 1974. V. 31. N 2. P. 320—340.
605. Falconer J., Madix R. J.//Surface Sci. 1974. N 2. P. 473—488.
606. Wagner C., Hauffe K.//Z. Electrochem. 1938. Bd. 44. N 2. S. 172—188.
607. Боресков Г. К.//ЖФХ, 1940, т. 14, № 9—10, с. 1337—1346.
608. Брунс Б. П.//ЖФХ. 1947. Т. 21. № 9. С. 1011—1018.
609. Sobyuanin V. A.//React. Kinetics Catalysis Lett. 1984. V. 25. N 1—2. P. 153—158.

610. *Wagner C.*//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1970. Bd. 74. N 4. S. 401—412.
611. *Stötz S.*//Ibid. 1966. Bd. 70. N 1. S. 37—50.
612. *Rieckert L.*//Ibid. 1981. Bd. 85. N 4. S. 297—312.
613. *Conrad H., Ertl G., Küppers J.*//Surface Sci. 1978. V. 76. N 1—2. P 323—342.
614. *Ritter F. e. a.*//Surface Sci. 1987. V. 181. N 1—2. P 403—411.
615. *Берман А. Д., Крылов О. В.*//ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 122—125.
616. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. Пер. с франц./Под ред. В. В. Болдырева. М.: Мир, 1972. 546 с.
617. *Heicklen J., Luria M.*//Int. J. Chem. Kinetics. 1975. N 1. P 567—580; 641—652.
618. *Homar J. B., Prothero A.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. V. 69. Pt. 1. N 3. P. 673—692.
619. *Жданов В. П.*//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 4. С. 1018—1019.
620. *Берман А. Д., Крылов О. В.*//Там же. С. 1019—1020.
621. *Lowe A. T., Eyring H.*//J. Solid State Chem. 1975. V. 14. N 1. P. 383—390.
622. *Porter S. K.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1983. V. 79. Pt. 1. N 9. P. 2043—2053.
623. *Martin M., Schmalzried H.*//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. Bd. 89. N 1. S. 124—138.
624. *Ведула Ю. С., Люксютов И. Ф., Наумовец А. Г., Поплавский В. Э.*//Тез. докл. Всес. конф. «Диагностика поверхностей» (Каунас, 1986). Черногоровка, Изд-во АН СССР ИХФ, 1986, с. 13.
625. *Устинов Ю. К.* Фазовые переходы в субмонослойных пленках на поверхности переходных металлов. Л.: ФТИ АН СССР Изд-во ЛИЯФ, 1979. 46 с.
626. *Устинов Ю. К.*//Фазовые переходы. Рига: Изд-во Лат. ГУ им. П. Стучки, 1983, с. 3—49.
627. *Селвуд П.* Магнетохимия: Пер. с англ./Под ред. А. Б. Нейдинга. М.: Издательство. 1958. 446 с.
628. *Delmon B., Roman A.*//Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. N 4. P. 971—981.
629. *Розентуллер Б. В., Спиридонов К. Н., Крылов О. В.*//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 3. С. 797—798; ДАН СССР. 1981. т. 259. № 4. С. 893—899.
630. *Ильченко Н. И., Юза В. А., Ройтер В. А.*//ДАН СССР. 1967. Т. 172. № 1. с. 133—136.
631. *Бычков В. Ю., Синев М. Ю., Кузнецов Б. Н. и др.*//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 3. с. 665—670.
632. *Spenser M. S.*//J. Catalysis. 1981. V. 67. N 2. P. 259—271.
633. *Вайс П.*//Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. Пер. с англ./Под ред. А. А. Баландина. М.: Мир, 1965, с. 10—67.
634. *Рогинский С. З., Яновский М. И., Газиев Г. А.*//ДАН СССР. 1961. Т. 140. № 5. с. 1125—1128; Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 3. С. 529—536.
635. *Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д.* Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. 370 с.
636. *Ropes V.*//Faraday Disc. 1981. N 72. P. 93—108.
637. *Schmalzried H.*//Reactivity of Solids. 1986. V. 1. N 2. P. 117—137.
638. *Lagin W., Schmalzried H.*//Oxid. Mater. 1981. V. 15. N 2. P. 379—393.
639. *Крылов О. В.*//Вестник АН СССР 1983. № 1. с. 26—32.
640. Проблемы кинетики и катализа. т. 19. Парциальное окисление органических соединений. М.: Наука, 1985. 187 с.
641. *Крылов О. В.*//Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1986. с. 41—83.
642. *Максимов Ю. В., Зурмухтасвили М. Ш., Суздаев И. П. и др.*//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 948—954; с. 955—961.
643. *Krylov O. V., Maksimov Yu. V., Margolis L. Yu.*//J. Catalysis. 1985. V. 95. N 1. P. 289—294.

644. *Исаев О. В., Удалова О. В., Крылов О. В.*//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 1016.
645. *Sleight A. W.*//Science. 1980. V. 208. N 11. P. 895—898.
646. *Forzatti P., Trijiro F., Villa P. L.*//J. Catalysis. 1978. V 55. N 1. P. 52—67.
647. *Scoan J. L.*//Ibid. 1980. V. 63. N 1. P. 18—28.
648. *Bart J. C. J., Giordano N., Forzatti P.*//Am. Chem. Soc. Symp. Ser. Washington, 1985. N 279. P. 89—95.
649. *Prasada Rao T. S. K., Menon P. G.*//J. Catalysis. 1978. V. 51. N 1. P. 52—70.
650. *Cotter M., Rieker L., Weyland F.*//Preparation of Catalysis. Proc. 3^d Intern. Symposium Of Scientific Bases for the Preparation on Heterogeneous Catalysis. Louvain-la-Neuve:Elsevier, 1982. Preprint E 2.1.
651. *Cullis C. F., Hucknall D. J.*//Catalysis/Ed. by C. Kemball. London: Roy Soc. Chem., 1982. V. 5. P. 273.
652. *Srivastava R. D., Stiles A. B., Jones G. A.*//J. Catalysis. 1982. V. 77. N 1. P. 192—209.
653. *Vejuh A., Courtine P.*//J. Solid State Chem. 1978. V. 23. N 1. P. 93—97.
654. *Courtine P.*//Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., Washington, 1985. N 279. P. 37—63.
655. *Anderson A., Lundin S. T.*//J. Catalysis. 1980. V. 65. N 1. P. 3—18.
656. *Yabrov A. A., Ismailov E. G., Boreskov G. K. e. a.*//React. Kinetics Catalysis Lett. 1975. V. 3. N 3. P. 237—242.
657. *Cole D. J., Cullis C. F., Hucknall D. J.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. V. 71. N 10. P. 2185—2202.
658. *Bordes E., Courtine P.*//J. Catalysis. 1984. V. 88. N 1. P. 232—242.
659. *Иоффе И. И., Ежкова З. И., Любарский Г. К.*//Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 1. С. 184—190.
660. *Berry F. J., Brett M. E.*//J. Catalysis. 1984. V. 88. N 1. P. 232—236.
661. *Крылов О. В., Киселев В. Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 296 с.
662. *Wagner J. B.*//Transport in Nonstoichiometric Compounds: Ed. by G. Simkovich, V. S. Stubican. NATO ASI ser., ser. B. N.Y.—London: Plenum Press, 1985. N 129. P. 3—20.
663. *DiCosimo P., Burrington J. D., Grasselli P.*//J. Catalysis. 1986. V. 102. N 1. P. 1—18.
664. *Грязнов В. М., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Махота Н. А.*//Тр. V межд. симпозиума по гетерогенному катализу (Варна, 1983 г.), София, Изд-во БАН, 1983, т. 1, с. 225.
665. *Gryaznov V. M., Slinko M. G.*//Faraday Disc. 1981. N 72. P. 35.
666. *Neikam W. C., Vannice M. A.*//J. Catalysis. 1971. V. 20. N 2. P. 210—213.
667. *Матышак В. А., Слинко М. М., Кадушин А. А.*//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 5. с. 1123—1128.
668. *Wang C. J., Eckerdt J. C.*//J. Catalysis. 1983. V. 80. N 1. P. 172—190.
669. *Bianchi D. e. a.*//J. Catalysis. 1983. V. 82. N 2. P. 442—458.
670. *Розовский А. Я.*//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 97—107.
671. *Winslow P., Bell A. T.*//J. Catalysis. 1984. V 86. N 1. P. 95—103.
672. *Tal L. M. e. a.*//Ibid. 1984. V 87. N 1. P. 36—39.
673. *Крылов О. В.*//Изв. хим. БАН. 1984. Т. 17. № 1. С. 71—90.
674. *Bonzel H. P., Krebs H. J.*//Surface Sci. 1982. V. 117. N 1—2. P. 639—662.
675. *Максимов Ю. В., Маргеев В. В., Сахаров М. М., Морозова О. С.*//Химический синтез на основе одноуглеродных молекул. Тез. докл. всесоюзн. совещания. М.: Наука, 1984, с. 19.
676. *Blanchard F.*//J. Mol. Catalysis. 1982. V. 17. N 1. P. 117—138.
677. *Sachtler W. M. A.*//Proc 8-th Intern. Congress on Catalysis (West Berlin, July 1984), Weinheim, Dechema, 1984. V. 1. P. 151—173.
678. *Крылов О. В.*//Механизм катализа. ч. 1. Природа каталитического действия. Новосибирск: Наука, 1984, с. 51—72.
679. *Zeldovitsch Ja. B.*//Acta Physicochim. URSS. 1938. V. 8. N 3. P. 527—534.

680. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 234 с.
681. Волькенштейн Ф. В. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиздат, 1960. 187 с.
682. Винецкий В. А., Холодарь Г. А. Статическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1969. 185 с.
683. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Левшин Н. Л.//ДАН СССР 1981. Т. 256. № 2. С. 411—414.
684. Kiselev V. F., Kozlov S. N., Levshin N. L.//Phys. Status Solidi. 1981. Bd. 66: N 1. S. 93—97.
685. Голованова Г. Ф., Киселев В. Ф., Силаев Е. Л., Степанова Т. С.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1177—1182.
686. Руфов Ю. Н., Кадушин А. А., Рогинский С. З.//ДАН СССР 1966. Т. 171. № 4. С. 905—908.
687. Владимиров В. И., Ильичев А. Н., Руфов Ю. Н., Шуб Б. Р.//ДАН СССР. 1975. Т. 225. № 4. С. 1343—1347.
688. Ильичев А. Н., Руфов Ю. Н.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 437—443.
689. Сакур В. П., Руфов Ю. Н., Александров И. В. и др.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 441—445.
690. Рогинский С. З., Руфов Ю. Н.//Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 2. С. 383—389.
691. Еременко А. М.//ЖФХ. 1981. Т. 71. № 3. С. 541—547.
692. Макарова М. А., Розентуллер Б. В., Крылов О. В.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 5. С. 1143—1148; № 6. С. 1395—1401.
693. Крылов О. В.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 1. С. 61—73.
694. Hodnett B. K., Delmon B.//Appl. Catalysis. 1985. V. 15. N 1. P. 141—164.
695. Najbar B.//Abstracts 10-th Intern. Symp. Reactivity of Solids. Dijon. 1984. P. 70—72.
696. Cunningham S. L., Ho W., Weinberg W. H., Dobrzinski L.//Appl. Surface Sci. 1978. V. 1. N 1. P. 33—48.
697. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: Пер. с нем.// Под ред. А. Б. Шехтер. М.: Издательский центр, 1963, т. 1, с. 399—411.
698. Jacobi K., Zwieker G., Gutmann A.//Surface Sci. 1984. V. 141. N 1. P. 109—120.
699. Stone F. S.//Anales Real. Soc. Espan. fis. y. quim. 1965. V. B61. N 1. P. 109—118.
700. Smart R. St. C.//Surface Sci. 1982. V. 122. N 3. P. L1643—L1648—L286; Henrich V. E., Kurtz R. L.//Phys. Rev. 1981. V. B25. N 12. P. 6280.
701. Henrich V. E., Kurtz R. L., Saleghi H. R.//J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. A1. N 2. P. 1074—1077.
702. Шукин Е. Д.//Механизм катализа. Ч. 2. Методы исследования каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1984, с. 142—153.
703. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Наука, Новосибирск, СО АН СССР, 1987.
704. Forzatti B. e. a.//J. Catalysis. 1982. V. 76. N 1. P. 188—202.
705. Бобышев А. А. Структура и реакционная способность поверхности механически активированных оксидов германия, олова и магния. Дис. ... канд. хим. наук. М.: 1983. ИХФ АН СССР.
706. Крылов О. В.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 6. С. 1391—1400.
707. Bowman R. M., Dantus M., Zewail A. H.//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. N 2—3. P. 131—137.

Научное издание

Крылов Олег Валентинович
Шуб Борис Рувимович

**Неравновесные
процессы
в катализе**

Редактор *Г. И. Белан*
Художник *И. К. Капралова*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *Е. Н. Крумштейн*
Корректор *Л. В. Лазуткина*

ИБ № 2334

Сдано в набор 02.11.89. Подписано в печать 29.03.90. Т-06268.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарнитура Литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 18,0. Усл. кр.-отт. 18,0. Уч.-изд.
л. 18,05. Тираж 1750 экз. Заказ 1412. Цена 3 р. 90 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва,
ва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Государственного комитета
СССР по печати. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ГОТОВИТ
К ВЫПУСКУ В 1991 ГОДУ КНИГУ:**

Современные проблемы адсорбции и хроматографии./В. Я. ДАВЫДОВ, Ю. С. НИКИТИН, Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ, Я. И. ЯШИН. — М.: Химия, 1991 (III кв.). — 20 л. — ISBN 5—7245—0190—2 (в пер.): 3 р. 30 к.

К книге отражены современные проблемы, основные тенденции развития исследований и новейшие достижения в области адсорбции и хроматографии различных веществ — от молекул до вирусов и коллоидных частиц. Материал излагается на основе единого физико-химического подхода, разработанного школой профессора А. В. Киселева, памяти которого посвящена эта монография.

Предназначена для научных сотрудников, работающих в области физической химии, поверхностных явлений, хроматографии, адсорбции, межмолекулярных взаимодействий и химии поверхности, а также для инженеров-химиков, занятых в производстве сорбентов, полимерных материалов, биопрепаратов и в контроле качества выпускаемой на химических предприятиях продукции. Может быть полезна преподавателям вузов, аспирантам и студентам, специализирующимся в области хроматографии.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ
В 1991 ГОДУ КНИГУ:**

СУММ Б. Д., ГОРЮНОВ Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растяжения. — М.: Химия, 1991 (II кв.). — 20 л. — ISBN 5—7245—0465—0 (в пер.): 4 р. 30 к.

Изложены термодинамические и кинетические характеристики и закономерности процессов смачивания и растекания жидкостей. Особое внимание уделено смачиванию и растеканию в полимерных и белковых системах. Проанализированы основные причины гистерезиса смачивания и природа этого явления. Рассмотрено влияние различных физико-химических факторов на смачивание и растекание жидкостей и методы управления этими поверхностными явлениями. Даны примеры использования закономерностей смачивания и растекания для интенсификации различных технологических процессов (флотации, теплообмена и фазовых превращений, производства полимеров специального назначения и т. д.).

Издание предназначено для научных и инженерно-технических работников химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, металлургической, текстильной и других отраслей промышленности.

ТУЛУПОВ П. Е., ГАНТМАН А. И. Осложненный ионный обмен. — М.: Химия, 1991 (III кв.). — 18 л. — ISBN 5—7245—0681—5 (в пер.): 3 р.

Впервые рассматриваются побочные, активно влияющие на равновесие и динамику ионного обмена, процессы: гидролиз и отщепление функциональных групп ионитов, гидролиз связей в полимерной матрице, комплексообразование, окисление — восстановление и т. д. Исследуются влияние побочных процессов на количественное описание ионного обмена, механизм и кинетика процессов ионного обмена при одновременном отщеплении функциональных групп ионитов, динамика ионного обмена при высокой температуре.

Для научных и инженерно-технических работников, занятых в области синтеза и применения ионитов в разнообразных отраслях химической технологии. Может быть полезна аспирантам и студентам химико-технологических специальностей.

Предварительные заказы на это издание можно оформить до конца июля 1990 г. во всех книжных магазинах страны, занимающихся распространением научно-технической литературы или имеющих отделы научно-технической литературы.