

УДК 539.188+541.124/.128+541.183.2

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УДАРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

К. В. Шайтан

Методами квантовомеханической теории возмущений исследована динамика гетерогенной рекомбинации легких атомов на металлах по механизму Ридила. Показано, что наиболее вероятен процесс с отводом избытка энергии на возбуждение колебаний решетки катализатора. Полученные простые формулы для коэффициента рекомбинации находятся в хорошем согласии с экспериментом. Теоретические значения энергии активации рекомбинации составляют ~ 1 ккал/моль, что также согласуется с экспериментальными данными.

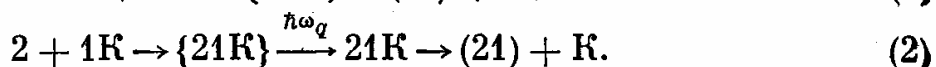
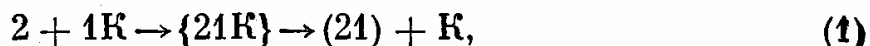
Наблюдающееся в последнее время интенсивное экспериментальное изучение гетерогенной рекомбинации атомов водорода [1–7] привлекло внимание и к теоретическим аспектам этого явления. Большая часть теоретических представлений о гетерогенной рекомбинации основана на теории абсолютных скоростей реакций [4, 8, 9]. Применение теории абсолютных скоростей реакций, безусловно, привлекает своей простотой, связанной с отсутствием рассмотрения динамики элементарного акта реакции. Однако теория абсолютных скоростей реакций страдает определенной неразвитостью физических предпосылок и несвободна от ряда противоречий, отмечавшихся еще Я. И. Френкелем [10]. Кроме того, из формул теории абсолютных скоростей реакций для коэффициентов ударной рекомбинации [7, 8] следует парадоксальный вывод: вероятность рекомбинации за одно соударение равна 1 при энергиях, превышающих энергию активации. Этот вывод находится в противоречии с имеющимся экспериментом [1–7]. (Конечно, формально это противоречие можно снять, вводя неизвестный трансмиссионный коэффициент.)

С другой стороны, существуют конкретные экспериментальные указания на то, что в процессе рекомбинации большую роль играет эффективность отвода избытка энергии [1, 2, 11]. Недавние попытки теоретической обработки этого факта не привели к конкретным результатам ввиду большой грубости использованных моделей [7, 12] и носили, как отмечают сами авторы, методический характер.

Необходимо также отметить, что в настоящее время не выяснен вопрос о влиянии на скорость рекомбинации перераспределения электронной плотности в ходе реакции вследствие образования новых и разрыва старых химических связей, хотя важная роль электронных переходов достаточно очевидна и отмечалась в литературе [13]. В случае рекомбинации атомов на поверхности металлов, обладающих большой электронной подвижностью, процесс перераспределения электронной плотности, по-видимому, не лимитирует скорость рекомбинации, что находит свое отражение в практическом отсутствии энергии активации ($E_a \sim 1$ ккал/моль).

В данной работе мы рассмотрим задачу о прилипании налетающего атома к адсорбированному (или примесному). Численными методами эта задача рассматривалась ранее [14–16].

Пусть атом 1 адсорбирован на поверхности катализатора, а атом 2 налетает на адсорбированный атом из газовой фазы. Взаимодействие адсорбированного атома с поверхностью будем описывать потенциалом обрезанного гармонического осциллятора с глубиной D и частотой ω_0 . Взаимодействие налетающего атома с адсорбированным атомом аппроксимируем потенциалом Морзе. Теоретически процесс рекомбинации атомов 1 и 2 может идти по двум независимым схемам



Первая схема соответствует тому случаю, когда отвод энергии от образовавшегося нестабильного комплекса $\{21K\}$ в катализатор K затруднен, и вся избыточная энергия рекомбинации должна быть израсходована на разрыв адсорбционной связи. (Если разрыв связи $1-K$ не произойдет, то энергия внутри комплекса $\{21K\}$ перераспределится на связь $2-1K$ и комплекс распадется на исходные вещества).

Второй возможный путь реакции состоит в том, что нестабильный комплекс $\{21K\}$ стабилизируется за счет отвода избытка энергии ($\hbar\omega_0$) на возбуждение колебаний решетки катализатора (прямое возбуждение электронных степеней свободы катализатора маловероятно ввиду большого несоответствия масс электрона и атомов 1 и 2). Образующаяся устойчивая адсорбированная молекула (21) далее десорбируется.

Вероятность рекомбинации по механизму (1) можно оценить как вероятность возбуждения адсорбционного осциллятора на уровень n^* , где n^* определяется из очевидного равенства $n^* = D/\hbar\omega_0$. Пользуясь методами оценки вероятностей переходов, изложенными в [17, 18], можно показать, что при $m_1 \sim m_2$ (m_1 и m_2 — массы атомов 1 и 2 соответственно) вероятность прилипания атома 2 к атому 1 на верхние колебательные уровни связи $1-2$ порядка 1 (при не слишком высоких энергиях налетающего атома 2). Так как вероятность перехода с некоторого уровня адсорбционного осциллятора n' на уровень $n'+1$ примерно равна вероятности перехода на уровень $n'-1$ и переход с уровня n' на соседние уровни осуществляется с вероятностью ~ 1 , то вероятность возбуждения осциллятора $1-K$ на один квант за одно соударение колеблющихся частиц составляет $\sim 1/2$. Учитывая, что последовательные переходы для тяжелых частиц являются почти независимыми событиями, получим оценку для вероятности рекомбинации по механизму (1):

$$P_r \sim (1/2)^{n^*} \sim \exp \{-0,7D/\hbar\omega_0\}. \quad (3)$$

В случае хемосорбции $D/\hbar\omega_0 \gg 1$ и механизм (1) маловероятен. Так, например, оценка вероятности рекомбинации атомов водорода на платине по формуле (3) приводит к значению $P_r \sim 3 \cdot 10^{-4}$, что в 300 раз меньше наблюдаемых значений [1-3].

Вероятность рекомбинации по второму механизму можно представить в виде произведения вероятностей трех последовательных стадий: вероятности прилипания налетающего атома к адсорбированному атому с образованием квазистационарного состояния $P_{(12)}$, вероятности распада получившегося квазистационарного состояния с возбуждением фононов и образованием устойчивой адсорбированной молекулы P_{st} и вероятности десорбции P_{ds} :

$$P_r = P_{(12)} P_{st} P_{ds}. \quad (4)$$

Очевидно, что вероятность десорбции равна 1 и ее можно опустить в формуле (4), если десорбция не лимитирует скорость рекомбинации (для рассматриваемых ниже систем это условие выполняется [7, 8]). Если десорбция лимитирует скорость рекомбинации, то промежуточное состояние $21K$ нужно рассматривать независимо и решать для него отдельную кинетическую задачу [18, 19].

Вероятность $P_{(12)}$ образования нестабильного комплекса с временем жизни $\sim \hbar/\Gamma$ может быть оценена по полученной ранее формуле [18, 19]

$$P_{(12)} = \frac{(2\pi)^2}{\hbar v_2} |\langle s_1', s_2 | V | \mu_2, s_1 \rangle|^2 \frac{1}{2\Gamma}. \quad (5)$$

Здесь s_1 и s_1' — номера колебательных уровней адсорбционного осциллятора до и после соударения, $|\mu_2\rangle$ — состояние налетающего атома со скоростью v_2 , нормированное так, что поток в падающей волне численно равен $v_2/2\pi$; s_2 — номер колебательного уровня осциллятора 2—1 (s_2 находится вблизи границы диссоциации). Возмущение V определено очевидным образом [17]:

$$V = - \frac{\partial U(z_2)}{\partial z_2} \left(\frac{\hbar}{2m_1\omega_0} \right)^{1/2} (a^+ + a), \quad (6)$$

где $U(z_2)$ — потенциал взаимодействия атома 1 с атомом 2, a^+ и a — операторы рождения и уничтожения колебательного кванта $\hbar\omega_0$ на адсорбционном осцилляторе. Γ — полная ширина уровня образовавшегося нестабильного комплекса, состоящая из двух составляющих:

$$\Gamma = \Gamma_d + \Gamma_{ph}, \quad (7)$$

где Γ_{ph} — парциальная ширина, связанная с возможностью возбуждения фононов в решетке катализатора, а Γ_d — ширина, обусловленная возможностью распада комплекса {21К} с отскоком атома 2. В первом порядке теории возмущений Γ_d определяется по формуле

$$\Gamma_d = \frac{2\pi}{\hbar v_2} |\langle \mu_2, s_1 | V | s_2, s_1' \rangle|^2. \quad (8)$$

Используя формулы (4), (5), (8) и тот факт, что вероятность стабилизации комплекса {21К} равна отношению Γ_{ph}/Γ , получим следующую формулу для вероятности рекомбинации:

$$P_r = \frac{\pi \Gamma_{ph} \Gamma_d}{(\Gamma_{ph} + \Gamma_d)^2} \frac{1}{\Gamma_d \gg \Gamma_{ph}} \pi \Gamma_{ph} / \Gamma_d. \quad (9)$$

Оценка Γ_d по формуле (8) показывает, что вероятность распада комплекса за одно соударение колеблющихся частиц приближается к максимально возможной величине (см. также рассуждение в связи с выводом формулы (3)) и

$$\frac{1}{2} \Gamma_d \sim \hbar \omega_0. \quad (10)$$

Несколько сложнее оценить Γ_{ph} в случае легких атомов, т. е. когда $\hbar\omega_0 \gg \varepsilon_D$ (ε_D — дебаевская энергия решетки). В этом случае одноквантовый переход между уровнями адсорбционного осциллятора невозможен, а многофононные переходы маловероятны. С другой стороны, уровни адсорбционного осциллятора при образовании нестабильного комплекса размываются в зону с шириной $\sim \Gamma_d$. Следовательно, вероятность перехода в единицу времени в первом порядке теории возмущений с возбуждением фонона с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ оценивается по формуле

$$dP_{ph}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \kappa^2 \frac{\hbar}{2m_1\omega_0} \frac{\hbar^2}{2M\varepsilon} \frac{3\varepsilon^2 d\varepsilon}{\varepsilon_D^3 \Gamma_d} \quad (11)$$

где введена средняя плотность состояний адсорбционного осциллятора $1/\Gamma_d$, κ_1 — силовая постоянная адсорбционного осциллятора, а M — масса атома решетки. Для стабилизации комплекса {21К} необходимо, чтобы энергия ε была не меньше, чем кинетическая энергия налетающего атома 2: $\varepsilon > E$. При $E < \varepsilon_D$ интегрированием (11) от E до ε_D получаем ширину первого ко-

лебательного уровня адсорбционного осциллятора в первом порядке теории возмущений:

$$\Gamma_{ph}^{(1)}(E) = \frac{3\pi}{8} \frac{D}{Q_L} \epsilon_D \left(1 - \frac{E^2}{\epsilon_D^2}\right); \quad E < \epsilon_D. \quad (12)$$

Здесь Q_L — теплота сублимации решетки. (Так как $\hbar\omega_0$ в случае адсорбированных атомов водорода обычно ~ 2000 К, то более высокие уровни при обычных температурах можно не рассматривать). При выводе формулы (12) мы предполагали также равными отключающие расстояния адсорбционного и решеточного осцилляторов [4, 17, 18].

Если энергия атома E превышает ϵ_D , то необходимо рассматривать процессы в более высоких порядках теории возмущений. Можно, однако, по-

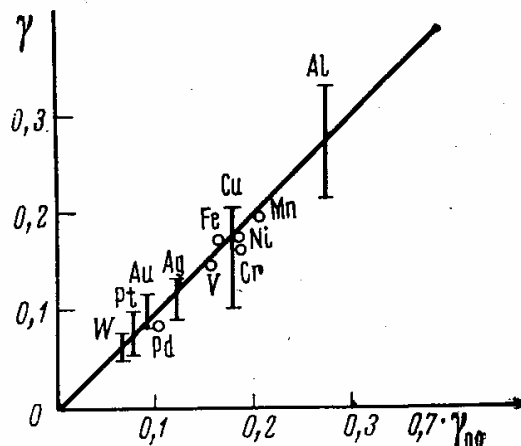


Рис. 1

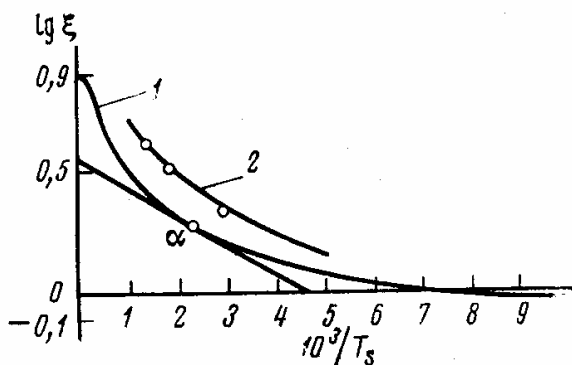


Рис. 2

Рис. 1. Сравнение вычисленных и измеренных коэффициентов рекомбинации атомов водорода на металлах (вертикальными линиями обозначен разброс экспериментальных данных)

Рис. 2. Зависимость коэффициента рекомбинации от температуры катализатора: 1 — общий вид зависимости при $\epsilon_D = 225$ К и $D/2\pi Q_L = 0,126$; 2 — вычисленная зависимость коэффициента рекомбинации атомов Н на Pt от T_s ; точки получены пересчетом экспериментальных данных [2]

казать, что в данном случае этими процессами можно пренебречь [18]. Здесь необходимо также отметить, что Γ_{ph} ограничено естественным условием, связанным простым образом со скоростью звука или с периодом колебаний атомов в решетке. Это условие имеет вид:

$$\Gamma_{ph}(0) \leq \frac{3}{2} \pi \epsilon_D.$$

Если $\Gamma_{ph}^{(1)}(0)$, вычисленное по формуле (12), превышает это значение, то $\Gamma_{ph}^{(1)}$ необходимо перенормировать [17*], а окончательная формула принимает вид

$$\Gamma_{ph}(E) \approx \frac{\frac{3\pi}{8} \frac{D}{Q_L} \epsilon_D (1 - E^2/\epsilon_D^2) n(T_s)}{1 + n(T_s) D/2\pi Q_L} \quad (E < \epsilon_D); \quad (13)$$

* Замечание к формуле для вероятности адсорбции. Полученная в [17] формула (33) при $\hbar \rightarrow 0$ не переходит в классическую формулу, что связано с приближением (7). Этот вопрос проанализирован в [21] (см. также [22]), где получена квазиклассическая асимптотика вероятности адсорбции. Однако формула (33) дает удовлетворительную оценку вероятности перехода и приводит к правильной формуле для критической энергии прилипания. Формула для коэффициента прилипания, полученная в [17] должна быть исправлена в соответствии с результатами [21]. Но в большем числе случаев это существенно не сказывается на численных результатах.

где множители $n(T_s)$ приближенно учитывают влияние чисел заполнения фононов на вероятности переходов при не слишком высоких температурах катализатора T_s :

$$n(T_s) = 1 + 1/(e^{\epsilon_D/kT_s} - 1). \quad (14)$$

Используя формулы (9), (10), (13) и предположив, что отключающие расстояния решеточного и адсорбционного потенциалов равны, получим следующую формулу для вероятности рекомбинации атомов по механизму (2) за одно соударение:

$$P_r(E) = \frac{3\pi^2}{16} \left(\frac{m_1 D}{MQ_L} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{E^2}{\epsilon_D^2} \right) \xi(T_s). \quad (15)$$

В случае пучка атомов газа с температурой T_g , падающего перпендикулярно к поверхности катализатора, коэффициент рекомбинации определяется естественным образом [20]:

$$\gamma = \frac{\int_0^\infty P_r(E) v_2 e^{-E/kT_g} dv_2}{\int_0^\infty v_2 e^{-E/kT_g} dv_2} = \frac{3\pi^2}{16} \left(\frac{m_1 D}{MQ_L} \right)^{1/2} f(T_g) \xi(T_s) = \gamma_{00} f(T_g) \xi(T_s), \quad (16)$$

где

$$f(T_g) = 1 + \frac{2kT_g}{\epsilon_D} e^{-\epsilon_D/kT_g} - 2 \left(\frac{kT_g}{\epsilon_D} \right)^2 \times (1 - e^{-\epsilon_D/kT_g}) = \\ = 3\epsilon_D / 2kT_g \quad (T_g \gg \epsilon_D / k), \quad (17)$$

$$\xi(T_s) = n(T_s) \left/ \left(1 + \frac{D_n(T_s)}{2\pi Q_L} \right) \right. \quad (18)$$

Множители $f(T_g)$ и $\xi(T_s)$ определяют зависимость коэффициента рекомбинации от температуры газа и температуры катализатора соответственно. При $T_g \sim T_s \sim 300$ К и при $\epsilon_D \sim 300$ К $\gamma \approx 0,72 \cdot \gamma_{00}$. Величина γ_{00} легко может быть вычислена для каждой системы металл — водород, что делает возможным наглядное сравнение вычисленных и измеренных коэффициентов рекомбинации (рис. 1). Из рис. 1 видно хорошее согласие формулы (16) с экспериментом [1–7].

Температурная зависимость коэффициента рекомбинации, определенная множителем $\xi(T_s)$, представлена на рис. 2, из которого видно, что энергия активации рекомбинации атомов водорода на металлах изменяется с температурой и обычно составляет 0,3–1 ккал/моль, что также согласуется с экспериментальными значениями [1–7].

В случае рекомбинации хемосорбированных атомов водорода на полупроводниках и диэлектриках формула (16) приводит к завышенным значениям γ по сравнению с экспериментальными [7]. Возможной причиной этого может являться затруднение при перераспределении электронной плотности в ходе реакции, отмеченное выше.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.XII.1974

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Wood, H. Wise, J. Phys. Chem., 65, 1976, 1961.
2. B. J. Wood, J. S. Mills, H. Wise, J. Phys. Chem., 67, 1462, 1963.
3. B. J. Wood, H. Wise, J. Chem. Phys., 29, 1414, 1958.
4. М. У. Кислюк, И. И. Третьяков, Кинетика и катализ, 14, 1497, 1973.
5. М. У. Кислюк, И. И. Третьяков, Докл. АН СССР, 208, 1134, 1973.
6. М. У. Кислюк, И. И. Третьяков, Кинетика и катализ, 15, 710, 1974.

7. В. А. Лавренко, Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел, «Наукова думка», Киев, 1973.
 8. K. J. Laidler, J. Phys. Chem., 53, 712, 1949.
 9. О. В. Крылов, М. У. Кислюк, Кинетика и катализ, 13, 598, 1972.
 10. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, 1948.
 11. F. S. Larkin, B. A. Trush, Nature, 197, 375, 1963.
 12. A. V. Rochlenko, W. A. Lawrenko, Surface Science, 24, 164, 1971.
 13. В. Г. Левич, А. М. Бродский, В. В. Толмачев, Докл. АН СССР, 183, 852, 1968.
 14. B. McCarrol, J. Chem. Phys., 39, 1317, 1963.
 15. В. Б. Леонас, Прикл. матем. и теорет. физика, 6, 124, 1963.
 16. А. А. Пярнпуу, Инж. ж., 5, 854, 1965.
 17. К. В. Шайтан, Ж. физ. химии, 51, 156, 336, 1977.
 18. К. В. Шайтан, Канд. дис., М., 1974.
 19. К. В. Шайтан, Ж. физ. химии, 48, 2326, 1974.
 20. M. A. Eliason, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 30, 1426, 1959.
 21. К. В. Шайтан, Вестник Моск. ун-та, химия, № 1, 42, 1976.
 22. Н. В. Карлов, К. В. Шайтан, Ж. эксп. теор. физики, 71, 464, 1976.
-