

УДК 539.188+541.124/.128+541.183.2

К. В. ШАЙТАН

К ТЕОРИИ КОЭФФИЦИЕНТА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ

Наблюдающееся в последнее время интенсивное экспериментальное изучение гетерогенной рекомбинации атомов [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 привлекает, безусловно, своей простотой, связанной с обходом динамики элементарного акта реакции. Однако теория абсолютных скоростей реакций страдает определенной неразвитостью физических предпосылок и не свободна от ряда противоречий, отмечавшихся еще Я. И. Френкелем [10]. Кроме того, из формул теории абсолютных скоростей реакций следует парадоксальный вывод: вероятность ударной рекомбинации за одно соударение равна 1 при энергиях, превышающих энергию активации [7, 8]. Этот вывод находится в противоречии с имеющимся экспериментом [1—7].

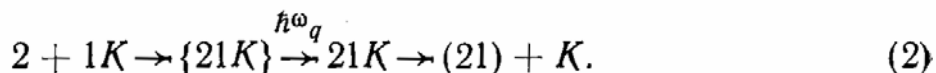
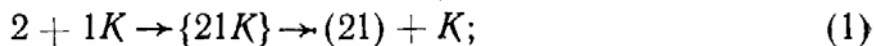
С другой стороны, существуют конкретные экспериментальные указания на то, что в процессе рекомбинации большую роль играет эффективность отвода избытка энергии [1, 2, 11]. Недавние попытки теоретической обработки этого факта не привели к конкретным результатам ввиду большой физической грубости и математической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

Необходимо также отметить, что в настоящее время не выяснен вопрос о влиянии на скорость рекомбинации процесса перераспределения электронной плотности в ходе реакции, хотя важная роль электронных переходов достаточно очевидна и отмечалась в литературе.

В случае рекомбинации атомов водорода 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).

Таким образом, ниже мы рассмотрим задачу о прилипании налетающего атома к адсорбированному (или примесному) атому (рекомбинация по механизму Ридила).

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 (что в данном случае не имеет принципиального значения). 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 разрыва связи $1-K$ не произойдет, то энергия внутри комплекса $\{21K\}$ перераспределится на связь $2-1K$ и комплекс распадется на исходные атомы.

Второй возможный путь реакции состоит в том, что нестабильный комплекс $\{21K\}$ стабилизируется за счет отвода избытка энергии $\hbar\omega_q$ на возбуждение колебаний решетки катализатора (возбуждение электронных степеней свободы катализатора значительно менее вероятно 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 $n^* = D/\hbar\omega_0$. Простые оценки, развитые в предыдущих работах [13, 14, 22], показывают, что вероятность передачи сразу большой энергии (D) маловероятна, так как матричные элементы перехода экспоненциально убывают с ростом передаваемой энергии. В случае рекомбинации атомов близких по массе эта вероятность имеет вид [14]

$$P_r \sim e^{-0,7D/\hbar\omega_0}. \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что в случае хемосорбции $D \gg \hbar\omega_0$ механизм (1) маловероятен. Так, например, оценка вероятности рекомбинации атомов водорода на платине по формуле (3) приводит к значению $P_r \sim 3 \times 10^{-4}$, 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 на фонon и устойчивую адсорбированную молекулу — 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 [16].

Вероятность образования нестабильного комплекса — $P_{\{12\}}$ — может быть оценена по полученной ранее формуле [14, 15]

$$P_{\{12\}} = \frac{(2\pi)^2}{\hbar v} |V|^2 \frac{1}{2\Gamma}, \quad (5)$$

где V — соответствующий матричный элемент для прилипания атома 2 к атому 1 с возбуждением кванта колебаний адсорбционного осциллятора, v — скорость налетающего атома, Γ — полная ширина уровня образовавшегося нестабильного комплекса, которая состоит из двух составляющих:

$$\Gamma = \Gamma_{ph} + \Gamma_d, \quad (6)$$

где Γ_{ph} — парциальная ширина, связанная с возможностью возбуждения фононов в решетке катализатора, а Γ_d — ширина, обусловленная возможностью распада комплекса $\{21K\}$, т. е. процессом, обратным процессу, описываемому формулой (5)

$$\Gamma_d = \frac{2\pi}{\hbar v} |V|^2. \quad (7)$$

Используя формулы (4), (5), (6), (7) и тот факт, что вероятность стабилизации комплекса $\{21K\}$ равна отношению Γ_{ph}/Γ , получим следующую формулу для вероятности рекомбинации:

$$P_r \simeq \frac{\pi \Gamma_{ph} \Gamma_d}{(\Gamma_{ph} + \Gamma_d)^2} \underset{\Gamma_d \gg \Gamma_{ph}}{\simeq} \pi \Gamma_{ph} / \Gamma_d. \quad (8)$$

Оценки показывают, что в случае близких масс атомов 1 и 2 вероятность распада комплекса за одно соударение колеблющихся частиц приближается к максимально возможной величине и

$$\frac{1}{2} \Gamma_d \sim \hbar \omega_0. \quad (9)$$

Несколько сложнее оценить Γ_{ph} в случае легких атомов, когда $\omega_0 \gg \omega_D$ (ω_D — дебаевская частота 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 порядка Γ_d . Вследствие этого энергия возбуждения адсорбционного осциллятора необязательно равна $\hbar \omega_0$ и может отличаться от $\hbar \omega_0$ на полуширину зоны. Учитывая вышеизложенное, запишем для вероятности передачи энергии от $\hbar \omega$ до $\hbar \omega + d\hbar \omega$ в единицу времени от адсорбционного осциллятора к решетке следующую формулу:

$$d\dot{P}_{ph} = \frac{3}{2} \pi \frac{m}{M} \frac{\omega_0^3}{\omega_D^3} \frac{\omega}{\Gamma_d} d\hbar \omega, \quad (10)$$

где m — масса адсорбированного атома, M — масса атома решетки.

Для стабилизации комплекса $\{21K\}$ необходимо, чтобы энергия $\hbar \omega$ была не меньше, чем кинетическая энергия налетающего атома 2:

$\hbar\omega > E$. При $E < \hbar\omega_D$ интегрированием (10) от E до $\hbar\omega_D$ получаем ширину Γ_{ph} в виде

$$\Gamma_{ph}(E) = \frac{3\pi}{8} \frac{D}{Q_L} \hbar\omega_D \left(1 - \frac{E^2}{\hbar^2\omega_D^2}\right); \quad E < \hbar\omega_D. \quad (11)$$

При выводе формулы (11) мы предполагали равными отключающие расстояния адсорбционного и решеточного осцилляторов [13, 14]. Q_L — теплота сублимации решетки.

Если энергия атома E превышает $\hbar\omega_D$, то необходимо рассматривать процессы в более высоких порядках теории возмущений. Можно, однако, показать, что в данном случае ($m \ll M$) этими процессами можно пренебречь [14]. 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 $\Gamma_{ph}(0) \leq \frac{3}{2} \pi \hbar\omega_D$. Если $\Gamma_{ph}(0)$, вычисленное по формуле (11), приближается к этому значению, то Γ_{ph} необходимо «перенормировать» [14], а окончательная формула примет вид

$$\Gamma_{ph}(E) \approx \frac{3\pi}{8} \frac{D}{Q_L} \hbar\omega_D \left(1 - \frac{E^2}{\hbar^2\omega_D^2}\right) n(T_s) / \left(1 + \frac{D}{2\pi Q_L} n(T_s)\right), \quad (12)$$

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

$$n(T_s) = 1 + \frac{1}{e^{\hbar\omega_D/kT_s} - 1}. \quad (13)$$

Используя формулы (8), (9), (11), получим следующую формулу для вероятности рекомбинации атомов по механизму (2) за одно соударение:

$$P_r(E) = \frac{3\pi^2}{16} \sqrt{\frac{mD}{MQ_L}} \left(1 - \frac{E^2}{\hbar^2\omega^2}\right); \quad E < \hbar\omega_D. \quad (14)$$

Коэффициент рекомбинации γ определяется естественным образом [17] с помощью формулы (14) (с учетом поправки (12)):

$$\gamma = \frac{3\pi^2}{16} \sqrt{\frac{mD}{MQ_L}} f(T_g) \xi(T_s) = \gamma_{00} f(T_g) \xi(T_s), \quad (15)$$

где

$$f(T_g) = 1 - \frac{2T_g}{\theta_D} e^{-\theta_D/T_g} - 2 \left(\frac{T_g}{Q_D}\right)^2 (1 - e^{-\theta_D/T_g}), \quad (16)$$

$$\xi(T_s) = n(T_s) / \left(1 + \frac{Dn(T_s)}{2\pi Q_L}\right). \quad (17)$$

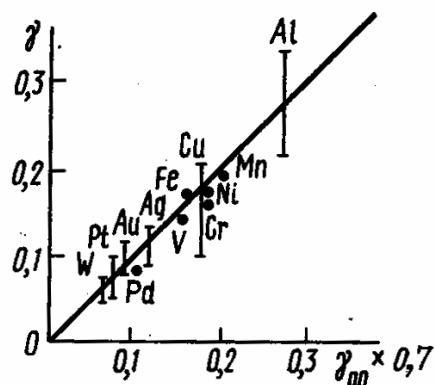
Множители $f(T_g)$ и $\xi(T_s)$ определяют зависимость коэффициента рекомбинации от температуры газа T_g и температуры катализатора соответственно. При $T_g \sim T_s \sim 300$ К и при $\theta_D \sim 300$ К $\gamma \approx 0,7 \gamma_{00}$. Величина γ_{00} легко может быть вычислена для каждой системы металл—водород, что делает возможным наглядное сравнение вычисленных и измеренных коэффициентов рекомбинации (рисунок).

Анализ температурной зависимости коэффициента рекомбинации, определяемой множителем (T_s) , показывает, что энергия активации ре-

комбинации изменяется с температурой и обычно составляет порядка 1 ккал/моль, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [1—7].

Рассмотрим кратко также вопрос о рекомбинации атомов по механизму Хиншельвуда, который становится возможным при обеспечении высокой подвижности адсорбированных атомов. Избыток энергии в этом случае может идти как на возбуждение колебаний решетки, так и на разгон центра масс рекомбинирующих частиц. Проведенный ранее анализ [14, 18, 19] показывает, что в реальных системах наиболее вероятен процесс с отводом избытка энергии на возбуждение колебаний решетки. Дальнейшее упрощение формул, полученных в [18, 19] (см. также [14]), приводит к следующему выражению для вероятности адсорбции мигрирующих атомов за одно соударение:

$$P_r \sim \frac{75 \frac{D^2}{Q_L \hbar \omega_D}}{1 + 75 D^2 / Q_L \hbar \omega_D} \quad (18)$$



Оценки по формуле (18) показывают, что процесс отвода энергии практически не лимитирует скорости рекомбинации. Такой вывод находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными [6, 20, 21].

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

В заключение автор благодарит докт. физ.-мат. наук В. В. Толмачева за многочисленные полезные обсуждения и доброжелательную критику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wood B. J., Wise H. «J. Phys. Chem.», 65, 1976, 1961.
2. Wood B. J., Mills J. S., Wise H. «J. Phys. Chem.», 67, 1462, 1963.
3. Wood B. J., Wise H. «J. Chem. Phys.», 29, 1414, 1958.
4. Кислюк М. У., Третьяков И. И. «Кинетика и катализ», 14, 1497, 1973.
5. Кислюк М. У., Третьяков И. И. ДАН СССР, 208, 1134, 1973.
6. Кислюк М. У., Третьяков И. И. «Кинетика и катализ», 15, 710, 1974.
7. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел. Киев, 1973.
8. Laidler K. J. «J. Phys. Chem.», 53, 712, 1949.
9. Крылов О. В. и др. «Кинетика и катализ», 53, 712, 1949.
10. Френкель Я. И. Статистическая физика. М., 1948.
11. Larkin F. S., Trush B. A. «Nature», 197, N 4865, 375, 1963.
12. Rochlenko A. V., Laurenko W. A. «Surface science», 24, 164, 1971.
13. Шайтан К. В. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 17, № 1, 42, 1976.
14. Шайтан К. В. Автореферат канд. диссертации. МГУ, 1974.
15. Шайтан К. В. ЖФХ, 48, 2326, 1974.
16. Шайтан К. В. ЖФХ, 48, 2324, 1974.
17. Eliason M. A., Hirschfelder J. O. «J. Chem. Phys.», 30, 1426, 1959.
18. Шайтан К. В. Деп. ВИНТИ № 1351. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 15, № 5, 636, 1974.
19. Шайтан К. В. Деп. ВИНТИ № 1350. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 15, № 5, 636, 1974.
20. Hollenbach D., Salpeter E. «J. Chem. Phys.» 59, 1805, 1973.
21. Watson W. D., Salpeter E. E. «Astrophys. J.», 174, 321, 1972.
22. Карлов Н. В., Шайтан К. В. ЖЭТФ, 71, № 2, 464, 1976.

K. V. Shaitan
ON THE THEORY OF COEFFICIENT OF HETEROGENEOUS
RECOMBINATION OF ATOMS

Summary

The dynamics of Rideal's recombination of light atoms has been investigated by the quantum-mechanical perturbation technique. The recombination with the phonon excitation of the catalyst lattice was shown to be the most probable process. The simple formulae derived for the recombination coefficient were found to be in good agreement with the experimental data. The recombination of migrating atoms was also considered briefly.