

УДК 541.183

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ

II. АДсорбЦИЯ ТВЕРДЫХ ШАРИКОВ НА АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ,  
ЛИНЕЙНЫХ ДИСЛОКАЦИЯХ И В ПЛОСКОСТИ

И. Б. Иванов, Г. А. Мартынов

Показано, что в случае адсорбции твердых шариков на активных центрах, линейных дислокациях и в плоскости точное вычисление статистической суммы приводит к изотермам Лэнгмюра, Фольмера — де-Бура и Уилкинса соответственно. Анализ этих изотерм показывает, что резкий выход на плато изотерм, подобных лэнгмюровским, наступает при степени заполнения поверхности  $\tau \approx 0,5$ , а не  $\tau = 1$ , как полагали до сих пор.

Самой простой моделью системы адсорбент — адсорбат является модель, в которой молекулы адсорбата рассматриваются как не взаимодействующие между собой точечные частицы, а адсорбент — как источник внешнего поля. В этом случае распределение плотности в пространстве описывается формулой Больцмана, а изотерма адсорбции совпадает с изотермой Генри  $\Gamma = av$ ; любые отклонения от изотермы Генри возникают только при учете взаимодействия молекул адсорбата друг с другом. Если температура достаточно высока, то в хорошем приближении адсорбат можно рассматривать как газ твердых шариков \* диаметра  $r_0$  с потенциалом взаимодействия \*\*

$$\Phi_{ij} = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < r_0, \\ 0, & r_{ij} > r_0, \end{cases} \quad f_{ij} = \gamma_{ij} - 1 = \exp \{-\Phi_{ij}/\Theta\} - 1 = \begin{cases} -1, & r_{ij} < r_0, \\ 0, & r_{ij} > r_0. \end{cases} \quad (1)$$

Так как модель невзаимодействующих точечных частиц в настоящее время хорошо изучена (см., например, [3, 4]) и простейшим из возможных потенциалов парного взаимодействия является потенциал (1), мы начнем анализ проблемы с рассмотрения равновесной адсорбции газа твердых шариков.

1. Величина отклонения от изотермы Генри существенным образом зависит от характера взаимодействия адсорбент — адсорбат. В данной работе мы рассмотрим три случая:

а) нелокализованную адсорбцию на поверхности жидкости, когда энергия молекул адсорбата во внешнем поле адсорбента  $\Phi(\mathbf{r})$  зависит только от расстояния  $z$  от поверхности адсорбента  $z_0 = 0$ . Наиболее распространенным потенциалом такого типа является потенциал

$$\Phi(z) = \frac{\Phi_0}{2} \left\{ \left( \frac{z_0}{z} \right)^3 - 3 \left( \frac{z_0}{z} \right) \right\}, \quad (2)$$

\* Из данных, приведенных в [1], следует, что эффекты, связанные с наличием у молекул твердого ядра, даже в жидкостях играют основную роль.

\*\* Здесь и в дальнейшем мы используем обозначения, принятые в первом сообщении [2].

являющийся следствием потенциала Леннард-Джонса;  $z_0 = 0,836 r_0^*$  и  $\Phi_0 > 0$  — координата и глубина минимума  $\Phi(z)$  соответственно, а  $r_0^*$  — координата минимума потенциала Леннард-Джонса;

б) нелокализованную адсорбцию на линейной дислокации, когда  $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(x, z)$  не зависит от положения молекулы вдоль оси  $y$ , совпадающей с направлением дислокации;

в) локализованную адсорбцию на активных центрах, вблизи которых  $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(x, y, z)$  имеет достаточно глубокий минимум.

Во все полученные в [2] формулы энергия  $\Phi(\mathbf{r})$  входит только под знаком интеграла, причем в большинстве случаев в показателе экспоненты в  $\gamma(\mathbf{r})$ . Последнее позволяет воспользоваться для вычисления соответствующих интегралов методом скорейшего спуска [5]. Действительно, в интересующих нас случаях  $\Phi(\mathbf{r})$  имеет четкий минимум при  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_0(x, y, z)$ . Поэтому основной вклад во все интегралы дает область вблизи этого минимума, где

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\Phi_0 + \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right)_{\mathbf{R}_0} (z - z_0)^2 + \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_{\mathbf{R}_0} (x - x_0)^2 + \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \right)_{\mathbf{R}_0} (y - y_0)^2 \right\} \quad (3)$$

и  $\Phi_0 = \Phi(\mathbf{R}_0) > 0$ . Подставляя (3), например, в выражения для константы Генри  $a = \frac{1}{V} \int [\gamma(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}$  и учитывая, что  $\gamma_0 = \exp \{ \Phi_0 / \Theta \} \gg 1$ , получим в случае (а), когда  $\partial^2 \Phi / \partial x^2 = \partial^2 \Phi / \partial y^2 = 0$ ,

$$a = a^{(s)} = \int_0^\infty [\gamma(z) - 1] dz \simeq \int_{z_0-h}^{z_0+h} \exp \{ -\Phi(z) / \Theta \} dz \simeq \int_{-\infty}^\infty \exp \left\{ -\frac{1}{\Theta} \left[ -\Phi_0 + \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right)_{z=z_0} (z - z_0)^2 \right] \right\} dz = h_z \gamma_0^{(s)}, \quad (4)$$

Соответственно для (б) и (в) имеем

$$a = a^{(l)} = (h_x L n^{(l)}) h_z \gamma_0^{(l)}, \quad a = a^{(c)} = (h_x h_y n^{(c)}) h_z \gamma_0^{(c)}, \quad (5)$$

где эффективные «толщины» потенциальных ям

$$h_\alpha = \left[ \frac{2\pi\Theta}{(\partial^2 \Phi / \partial r_\alpha^2)_{\mathbf{R}_0}} \right]^{1/2}, \quad r_\alpha = x, y, z, \quad (6)$$

$n^{(l)}$  — число линейных дислокаций на поверхности кристалла,  $L$  — их длина и  $n^{(c)}$  — число активных центров. Если  $\Phi(\mathbf{r})$  задано (2); то  $h_z = z_0 (2\pi\Theta / 27\Phi_0)^{1/2}$ ,  $h_x = h_y = \infty$ . Аналогично константе Генри  $a$  вычисляются и интегралы, в которых под знаком интеграла кроме  $\gamma(\mathbf{r})$  стоят другие функции. Для этого надо только последние заменить на их значения в точке  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_0$ .

Формально к тем же результатам можно прийти, полагая во всех полученных в [2] формулах  $\gamma(\mathbf{r}) = 1 + \gamma_0(x, y) \delta \left( \frac{z - z_0}{h_z} \right)$ , где

$$\gamma_0^{(s)}(x, y) = \gamma_0^{(s)}, \quad \gamma_0^{(l)}(x, y) = \gamma_0^{(l)} \sum_{i=1}^n \delta \left( \frac{x_i - x_i^{(0)}}{h_x} \right), \quad (7)$$

$$\gamma_0^{(c)}(x, y) = \gamma_0^{(c)} \sum_{i=1}^n \delta \left( \frac{x - x_i^{(0)}}{h_x} \right) \delta \left( \frac{y - y_i^{(0)}}{h_y} \right); \quad \gamma_0^{(s)}, \gamma_0^{(l)}, \gamma_0^{(c)} = \text{const}$$

и затем, опуская в  $\gamma(\mathbf{r})$  единицу, малую по сравнению с  $\gamma_0(x, y) = \gamma_0(\rho)$ . Очевидно, что задание  $\gamma(\mathbf{r})$  в виде (7) соответствует нелокализованной адсорбции в плоскости и на линии, а также локализованной адсорбции на активных центрах. Установленное здесь соответствие позволяет вскрыть физический смысл этих абстрактных моделей.

В одном из последующих сообщений мы оценим ошибку, которая возникает при замене точных значений  $\gamma(\mathbf{r})$  на дельтаобразные; здесь же мы будем исходить из формул (7), так как это значительно упрощает все выкладки.

2. Рассмотрим сначала адсорбцию твердых шариков на  $n^{(c)}$  точечных центрах, расстояние между которыми превышает действие молекулярных сил. Подставляя  $\gamma^{(c)}(\mathbf{r})$  в выражение для удельной адсорбции (см. (2) в [2])

$$\Gamma = \frac{1}{A} \int_V [\gamma(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}, \quad (8)$$

получим после интегрирования  $n^{(c)}$  одинаковых членов типа  $V_0^{(c)} \gamma_0^{(c)} g_0^{(c)} v$ ,

где  $V_0^{(c)} = h_x h_y h_z$  и  $g_0^{(c)} = g(x_i^{(0)}, y_i^{(0)}, z_0) = g(x_0, y_0, z_0)$ . Обозначая через

$A_0^{(c)} = 1/n^{(c)}$  площадь адсорбента, приходящуюся на один центр, преобразуем этот результат к виду

$$\tau = \Gamma/\Gamma_{\text{макс.}} = A_0^{(c)} \Gamma = a_0^{(c)} g_0^{(c)} v, \quad (9)$$

где  $\tau$  — степень заполнения одного центра, а  $a_0^{(c)} = V_0^{(c)} \gamma_0^{(c)} = a^{(c)} A_0^{(c)}$  — приведенная константа Генри.

Значение  $g_0^{(c)}$  можно найти с помощью уравнения Аринштейна (см. (1) в [2]), для чего в нем надо перейти от локальной плотности  $v_i = v(\mathbf{r}_i)$  к корреляционным функциям  $g_i = v_i / v \gamma_i$  и опустить единицу в  $\gamma(\mathbf{r}) =$

$= 1 + \gamma(\rho_i) \delta\left(\frac{z - z_0}{h_z}\right)$ , что дает после интегрирования по  $z$

$$\ln \xi = \ln g_1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{v^m h_z^m}{m!} \int_V K_{m+1}(\rho_1 \dots \rho_{m+1}) \gamma_2 \dots \gamma_{m+1} g_2 \dots g_{m+1} d\rho_2 \dots d\rho_{m+1}. \quad (10)$$

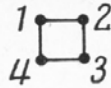
Так как в случае расположения молекул на соседних центрах все  $f_{ij}$  (а, значит, и  $K_{m+1}$ ) равны нулю, каждое интегрирование в (10) по  $\rho_i$  после подстановки  $\gamma(\rho) = \gamma_0^{(c)}(x, y)$  дает только один множитель  $h_x h_y \gamma_0^{(c)} g_0^{(c)}$ . Полагая для простоты  $x_0 = y_0 = 0$  и учитывая (8), запишем (10) для случая адсорбции из идеального газа, когда коэффициент активности  $\xi = 1$ , в виде

$$a_0^{(c)} v = \tau \exp \left\{ - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^m}{m!} K_{m+1}(0 \dots 0) \right\}. \quad (11)$$

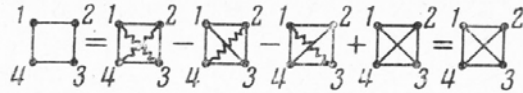
Для вычисления  $K_{m+1}(0 \dots 0)$  воспользуемся методом модифицированных диаграмм Рий и Гувера [6]. С этой целью умножим каждую из диаграмм, входящих в  $K_{m+1}(0 \dots 0)$ , на тождественное соотношение  $\gamma_{ij} - f_{ij} = 1$  столько раз, сколько нужно для того, чтобы получились только либо простые, либо модифицированные полные диаграммы\*. Если обозначить

\* Простыми диаграммами мы называем диаграммы, в которых все вершины соединены  $f_{ij}$ -связями, а модифицированными — такие диаграммы, в которых по крайней мере одна  $f_{ij}$ -связь заменена на  $\gamma_{ij}$ -связь. Полными называются диаграммы, все вершины которых соединены друг с другом непосредственно либо  $f_{ij}$ , либо  $\gamma_{ij}$ -связями.

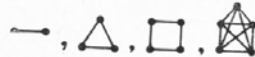
связь прямыми линиями, а  $\gamma_{ij}$ -связь — волнистыми, то, например, диаграмму



нужно умножить на  $(\gamma_{13} - f_{13})(\gamma_{24} - f_{24})$ , после чего она примет вид:



Здесь мы учли, что все модифицированные диаграммы равны нулю вследствие того, что  $\gamma_{ij} = 0$  при  $r_{ij} = 0$ . Поэтому вклад в  $K_{m+1}(0 \dots 0)$  дают только полные простые диаграммы (например



и т. д.). Легко подсчитать, что число связей в полной простой диаграмме, имеющей  $(m+1)$  вершин, равно  $m(m+1)/2$ , т. е. числу сторон и диагоналей в  $(m+1)$ -угольнике. Так как каждая  $f_{ij}$ -связь равна  $-1$ , то значение полной простой диаграммы порядка  $(m+1)$  равно  $(-1)^{m(m+1)/2}$ . В [6, 7] показано, что число полных простых диаграмм, получающихся при введении модифицированных диаграмм, равно  $-(m-1)! (-1)^{m(m+1)/2}$ . Отсюда следует, что

$$K_{m+1}(0 \dots 0) = -(-1)^{m(m+1)/2} (m-1)! (-1)^{m(m+1)/2} = -(m-1)!$$

Подставляя это значение  $K_{m+1}(0 \dots 0)$  в (11), получим известную изотерму Лэнгмюра

$$a_0^{(c)} v = \tau \exp \left\{ - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[-(m-1)!]}{m!} \tau^m \right\} = \tau \exp \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^m}{m} \right\} = \tau \exp \{-\ln(1-\tau)\} = \frac{\tau}{1-\tau}. \quad (12)$$

Она справедлива с точностью до членов порядка  $1/\gamma_0^{(c)}$ , так как (10) получено из уравнения (1) в [2] в результате пренебрежения единицей в выражении  $\gamma(\mathbf{r}) = 1 + \gamma(\rho) \delta(z - z_0/h_z)$  по сравнению с  $\gamma_0^{(c)}$ .

3. При адсорбции твердых шариков на  $n^{(l)}$  линиях одной и той же длины  $L$  подстановка (7) в (8) дает  $n^{(l)}$  одинаковых членов  $[V_0^{(l)} \gamma_0^{(l)} g_0^{(l)} v] L/r_0$ , где  $V_0^{(l)} = r_0 h_x h_z$ . Так как максимальное число молекул  $\Gamma_{\text{макс.}}$ , которое может адсорбироваться на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, в данном случае равно  $1/A_0^{(l)} = n^{(l)} L/r_0$ , то степень заполнения

$$\tau = \Gamma/\Gamma_{\text{макс.}} = A_0^{(l)} \Gamma = a_0^{(l)} g_0^{(l)} v, \quad \text{где } a_0^{(l)} = V_0^{(l)} \gamma_0^{(l)} = a^{(l)} A_0^{(l)}. \quad (13)$$

Поскольку расстояние между линиями предполагается больше радиуса действия молекулярных сил, то после подстановки  $\gamma_0^{(l)}(\rho)$  в (10) каждое интегрирование по поверхности дает только один сомножитель  $h_y \gamma_0^{(l)} g_0^{(l)}$ , в результате чего (10) сводится к

$$a_0^{(l)} v = \tau \exp \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^m}{m!} B_{m+1} \right\}, \quad \text{где } B_{m+1} = -r_0^{-m} \int_0^L K_{m+1}(x_1 \dots x_{m+1}) dx_2 \dots dx_{m+1}. \quad (14)$$

Так как при  $r_{ij} < r_0$  функции  $f_{ij} = -1$ ,  $\gamma_{ij} = 0$ , а при  $r_{ij} > r_0 - f_{ij} = 0$ ,  $\gamma_{ij} = 1$ , то вклад в  $B_{m+1}$  дают только полные простые диаграммы.



Непосредственное вычисление нескольких первых диаграмм приводит к последовательности

$$\int_0^L \text{---} dx_2 = -2r_0, \quad \int_0^L \triangle dx_2 dx_3 = -3r_0^2, \quad \int_0^L \boxtimes dx_2 dx_3 dx_4 = 4r_0^3,$$

и т. д. Обобщая этот результат, получим, что полная простая диаграмма порядка  $m+1$  равна  $(-1)^{m(m+1)/2}$ . Умножая это выражение на число диаграмм  $-(-1)^{m(m+1)/2}(m+1)!$ , найдем, что коэффициент  $B_{m+1} = (m+1)!/m$ , а степень заполнения  $\tau$  определяется изотермой

$$a_0^{(l)} v = \tau \exp \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m+1}{m} \tau^m \right\} = \tau \exp \left\{ \frac{\tau}{1-\tau} - \ln(1-\tau) \right\} = \frac{\tau}{1-\tau} \exp \left\{ \frac{\tau}{1-\tau} \right\}, \quad (15)$$

впервые полученной де-Буром из двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса, предложенного Фольмером [8]. До сих пор изотерма Фольмера — де-Бура применялась для приближенного описания нелокализованной адсорбции на плоскости. Однако из приведенного выше вывода видно, что она является точной\*, но только в случае нелокализованной адсорбции твердых шариков на линии.

4. При нелокализованной адсорбции на плоскости подстановка  $\gamma_0$  в (8) и (10) дает

$$\tau = \Gamma/\Gamma_{\text{макс.}} = A_0^{(s)} \Gamma = a_0^{(s)} g_0^{(s)} v,$$

$$\text{где } a_0^{(s)} = V_0^{(s)} \gamma_0^{(s)} = a^{(s)} A_0^{(s)},$$

$$A_0^{(s)} = kr_0^2, \quad V_0^{(s)} = kr_0^2 h_z \quad (16)$$

$$a_0^{(s)} v = \tau \exp \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_{m+1}}{m!} \tau^m \right\},$$

$$\text{где } B_{m+1} = -(kr_0^2)^{-m} \times$$

$$\times \int_{(A)} K_{m+1}(\rho_1, \dots, \rho_{m+1}) \times d\rho_2 d\rho_{m+1}, \quad (17)$$

$\rho_i = (x_j^2 + y_i^2)^{1/2}$  и величина константы  $k \simeq 1$  зависит от

типа плотной упаковки шариков при полном насыщении монослоя. Формула (17) представляет собой изотерму Уилкинса (9). Входящие в нее коэффициенты  $B_{m+1}$  связаны с вириальными коэффициентами  $\mathcal{B}_{m+1}$  двумерного газа простым соотношением

$$B_{m+1} = -\frac{(m+1)!}{m(kr_0^2)^m} \mathcal{B}_{m+1}.$$

Для газа твердых шариков, когда  $f_{ij}$  имеет вид (1), первые семь коэффициентов  $\mathcal{B}_{m+1}$  вычислены Рий и Гувером [6]; в общем случае найти вид  $\mathcal{B}_{m+1}$  невозможно.

\* Ошибкой порядка  $1/\gamma_0^{(l)}$ , возникающей при переходе от «трехмерного» уравнения Аринштейна (уравнение (1) в [2]) к двумерному уравнению (10), мы пренебрегаем.

Данные [6] удобнее всего записать в виде ( $k = \pi/4$ )

$$\Psi(\tau) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_{m+1}}{m!} \tau^m = \frac{4\tau}{(1-\tau)^2} \{1 - 0,82700\tau + 0,07328\tau^2 + 0,00344\tau^3 - 0,0064\tau^4 - 0,026\tau^5 + \dots\} \simeq \frac{4\tau - 3,308\tau^2}{(1-\tau)^2}. \quad (18)$$

Хотя значения двух последних коэффициентов в (18) не очень надежны, эта формула позволяет с большой точностью рассчитать значения  $\psi(\tau)$  и тем самым  $a_0^{(s)} v = \tau \exp\{\psi(\tau)\}$  практически при любых  $\tau \leq 1$ .

5. На рисунке приведены изотермы Лэнгмюра (12), Фольмера — де-Бура (13) и изотерма (18). Все они подобны по форме. Однако степень заполнения  $\tau = 0,9$  в случае адсорбции на активных центрах достигается при  $a_0^{(c)} v = 9$ , при адсорбции на линии при  $a_0^{(l)} v \simeq 8 \cdot 10^4$ , а при нелокализованной адсорбции на плоскости при  $a_0^{(p)} v \simeq 5 \cdot 10^{47}$ . Таким образом, хотя большие степени насыщения теоретически возможны, в случае нелокализованной адсорбции твердых шариков на линии и в плоскости они практически недостижимы. Ложное насыщение, т. е. резкий выход на плато кривых  $\tau = \tau(a_0 v)$ , которое на всех трех кривых наступает при  $a_0 v \simeq 2 - 4$ , на самом деле еще очень далеко до истинного насыщения. Поэтому формальное отождествление кажущегося насыщения с истинным, которое всегда делается при описании с помощью изотермы (12) кривых, подобных лэнгмюровским (кривые 2 и 3), эквивалентно завышению посадочной площадки  $A_0$  в 2—3 раза по сравнению с ее истинным значением.

6. Как видно из рисунка, по внешнему виду изотермы практически невозможно определить, происходит ли адсорбция на точечных центрах на линии или в плоскости (тем более что значения  $A_0$  нам априори неизвестны). В этом отношении, однако, может помочь измерение дифференциальной теплоты адсорбции  $q_d = A_0 (\partial Q / \partial \tau)_\theta$ , где  $Q$  — интегральная теплота адсорбции, определяемая формулой (7) работы [2]. Подставляя в нее значение  $\gamma(r)$  из (6) и (7) и учитывая, что в случае адсорбции твердых шариков  $\partial K_{m+1} / \partial \Theta = 0$ , получим

$$q_d = \begin{cases} \Phi_0 - 3/2 \Theta & \text{при адсорбции на активных центрах.} \\ \Phi_0 - 2/2 \Theta & \text{при адсорбции на линейных дислокациях.} \\ \Phi_0 - 1/2 \Theta & \text{при адсорбции в плоскости.} \end{cases} \quad (20)$$

Из этой формулы видно, что угол наклона прямых  $q_d = f(\theta)$  довольно сильно зависит от характера локализации молекул и адсорбата на поверхности адсорбента.

Софийский государственный университет (Болгария)  
Институт физической химии Академии наук СССР  
Москва

Поступила  
6.V.1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. F. Carnahan, K. E. Starling. Phys. Rev., 1-A, 1672, 1970.
2. И. Б. Иванов, Г. А. Мартынов, Ж. физ. химии, 46, 2620, 1972.
3. Д. П. Пошкус, В сб. Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», 1970, стр. 9.
4. П. Бройер, А. А. Лопаткин. В сб. Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», 1970, стр. 23.
5. А. Г. Свешников, А. И. Тихонов, Теория функции комплексного переменного, «Наука», М., 1967.
6. F. H. Ree, W. G. Hoover. J. Chem. Phys., 40, 939, 1964.
7. J. Riddell, G. E. Uhlenbeck. J. Chem. Phys., 21, 2056, 1953.
8. Я. де-Бур, Динамический характер адсорбции, Изд-во иностр. лит., М., 1962.
9. F. J. Wilkins. Proc. Roy. Soc., A-164, 496, 1938.