

УДК 541.183

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ

## IV. МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

*Г. А. Мартынов, И. Б. Иванов, Б. Н. Левинский,  
Н. И. Анева*

При помощи уравнения Аринштейна получена изотерма локализованной адсорбции Фрумкина — Фаулера — Гуггенгейма и проанализированы границы ее применимости. Рассмотрена адсорбция на поверхности реального кристалла и получена изотерма, справедливая при степенях заполнения  $\tau \lesssim 0,2-0,3$ . Исследована зависимость  $\tau$  от энергии притяжения адсорбат — адсорбент, от отношения диаметра молекул адсорбата к параметрам решетки и т. д. Показано, что при  $\tau \lesssim 0,2-0,3$  по изотерме адсорбции практически невозможно отличить локализованную адсорбцию от нелокализованной.

В работе [1] показано, что локализованная адсорбция на активных центрах, расстояние между которыми больше радиуса действия молекулярных сил, описывается изотермой Лэнгмюра. Предположим теперь, что активные центры расположены в узлах правильной решетки, расстояние между которыми меньше радиуса действия молекулярных сил. В этом случае изотерма адсорбции имеет вид \*

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

Задавая функции Майера в виде

$$f_{ij} = -\delta_{ij} + f_0(1 - \delta_{ij}) \quad (2)$$

( $f_0 = \exp\{-\Phi^* / \Theta\} - 1$ ,  $\Phi^*$  — энергия взаимодействия двух молекул, расположенных в соседних ячейках,  $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$  — символ Кронекера)

и вычисляя несколько первых членов ряда, получим

$$a_0^{(c)} v = \tau \exp \{ [\tau + 1/2\tau^2 + \dots] - c[f_0\tau + 3/2f_0^2\tau^2 + \dots] \}, \quad (3)$$

где  $c$  — число ближайших соседей. Можно показать, что все  $B_{m+1}$  содержат  $f_0$  в степени выше (или равной)  $m$ . Поэтому если  $f_0$  достаточно мало, то членами с  $f_0$ , возникающими от старших коэффициентов  $B_{m+1}$ , можно пренебречь, положив все  $B_{m+1} = B_{m+1}^{(0)}$  ( $B_{m+1}^{(0)} = 1/m$  — значения  $B_{m+1}$  при  $f_0 = 0$  \*\*). Суммируя  $B_{m+1}$ , получим изотерму Фрумкина — Фаулера — Гуггенгейма [4, 5]

$$a_0^{(c)} v = \frac{\tau}{1-\tau} \exp \left\{ -c \left[ f_0\tau + \frac{3}{2}f_0^2\tau^2 + \dots \right] \right\}. \quad (4)$$

\* В данной работе приняты те же обозначения, что и в [1—3].

\*\* Напомним, что в случае нелокализованной адсорбции все  $B_{m+1}$  содержали  $f_0$  в первой степени [3]. Поэтому для нелокализованной адсорбции представление изотермы в виде, аналогичном (4), невозможно.

Необходимо подчеркнуть, что если (3) справедливо при любых значениях  $f_0$ , но при малых  $\tau$ , то (4), (5) можно пользоваться при любых  $\tau$ , но лишь в случае  $f_0 \leq 0,5$ . Как известно, изотерма (4), (5) при  $c = 4$  и  $f_0 > 1$  дает петлю на кривой  $\tau = \tau(a_0^{(c)} \nu)$ , которая обычно трактуется как фазовый переход первого рода. Однако этот вывод основан на незаконной экстраполяции (4), (5) в область больших  $f_0$ . Вопрос о фазовых переходах в плоской решетке не может быть решен на основе приближенных формул типа (4), (5) — он требует точного вычисления статсуммы. Заметим также, что если  $f_{ij}$  задано не в форме (2), а имеет более реалистичный вид  $f_{ij} \simeq \Phi_{ij}^* / \Theta \sim r_{ij}^{-6}$ , то при выводе изотермы уже нельзя ограничиться учетом только ближайших соседей. Так, для квадратной решетки полное суммирование всех взаимодействий дает  $B_2 - B_2^{(0)} = 1,163f_0$ , тогда как в результате суммирования лишь по ближайшим соседям получаем  $B_2 - B_2^{(0)} = f_0$ .

Нелокализованная адсорбция соответствует полной подвижности молекул адсорбата на поверхности адсорбента, локализованная — их полной неподвижности. Это означает, что в первом случае энергия взаимодействия адсорбент — адсорбат одинакова в любой точке плоскости адсорбции  $z = 0$ , а во втором — всякий переход молекул адсорбата из активного центра в соседнюю точку поверхности  $z = 0$  сопряжен с преодолением бесконечного энергетического барьера. Однако на поверхности реального кристалла ни то, ни другое не имеет места, ибо на самом деле энергия адсорбции меняется приблизительно по закону [6]

$$\Phi(\rho) = -\Phi_0 + M_1 \cos \omega_1 x + M_2 \cos \omega_2 y + M_3 \cos \omega_2 x \cos \omega_2 y. \quad (5)$$

Здесь периоды решетки  $d_i = 2\pi / \omega_i$  при  $i = 1, 2$ . Будем для определенности считать, что  $M_1 \geq M_2 \geq M_3$ . Тогда

$$\gamma_0(\rho) = \exp\{-\Phi(\rho)/\Theta\} = \gamma_0^{(0)} \exp[-V\varphi(\rho)], \quad \gamma_0^{(0)} = e^{V_0^*}, \quad (6)$$

где

$$V_0 = \Phi_0 / \Theta, \quad V = M_1 / \Theta, \quad \varphi(\rho) = p_1 \cos \omega_1 x + p_2 \cos \omega_2 y + p_3 \cos \omega_1 x \cos \omega_2 y \quad (7)$$

и  $p_1 = 1$ ,  $p_i = M_i / M_1$ ,  $i = 2, 3$ . Если ограничиться малыми степенями заполнения  $\tau$ , то в «двумерном» уравнении Аринштейна ([2], уравнение (10)) можно оставить лишь один член ряда, что дает

$$\ln g(\rho_1) = \nu h_z \int_{(A)} f(\rho_{12}) \gamma_0(\rho_2) g(\rho_2) d\rho_2. \quad (8)$$

При помощи уравнения (8) можно проследить постепенный переход от полностью нелокализованной адсорбции, соответствующей  $V = 0$ , к полностью локализованной при  $V = \infty$ .

Положим

$$\eta(\rho) = \ln g(\rho) - V\varphi(\rho) = \eta_0 + V\eta_1(\rho) + V^2\eta_2(\rho) + \dots \quad (9)$$

Подставляя это выражение в (8) и разлагая  $\exp(\eta(\rho))$  в ряд, получим после приравнивая членов при одинаковых степенях  $V$  систему уравнений

$$\eta_0 = \frac{a_0^{(0)} e^{\eta_0 \nu}}{A_0} \int_{(A)} f(\rho_{12}) d\rho_2, \quad (10)$$

$$\eta_1(\rho_1) + \varphi(\rho_1) = \frac{a_0^{(0)} e^{\eta_0 \nu}}{A_0} \int_{(A)} f(\rho_{12}) \eta_1(\rho_2) d\rho_2, \quad (11)$$

$$\eta_2(\rho_1) = \frac{a_0^{(0)} e^{\eta_0 \nu}}{A_0} \int_{(A)} f(\rho_{12}) \left[ \eta_2(\rho_2) + \frac{1}{2} \eta_1^2(\rho_2) \right] d\rho_2 \quad (12)$$

\* Здесь и в дальнейшем верхний индекс нуль указывает на то, что данная величина соответствует  $V = 0$ .

и т. д., где  $a_0^{(0)} = v_0 \gamma_0^{(0)}$ ,  $v_0 = h_z A_0$ ,  $A_0 = \pi r_0^2 / 4$  [2]. Соответственно для степени заполнения  $\tau$  имеем (см. [1], уравнение (8))

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{v_0 v}{A} \int_{(A)} \gamma(\rho) g(\rho) d\rho = \frac{a_0^{(0)} v}{A} \int_{(A)} e^{\eta(\rho)} d\rho = \frac{a_0^{(0)} e^{\eta_0 v}}{A} \int_{(A)} \{1 + V \eta_1(\rho) + \\ &+ V^2 [\eta_2(\rho) + \frac{1}{2} \eta_1^2(\rho)] + \dots\} d\rho = \\ &= a_0^{(0)} e^{\eta_0 v} \left\{ 1 + \frac{V^2}{d_1 d_2} \int_{(a_1 d_2)} [\eta_2(\rho) + \frac{1}{2} \eta_1^2(\rho)] d\rho + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь учтено, что  $A = N d_1 d_2$ , где  $d_1 d_2$  — площадь ячейки, и что, согласно (11),  $\int_{d_1 d_2} \eta_1(\rho) d\rho = 0$ .

Так как  $B_2^{(0)} = -\frac{1}{A_0} \int_{(A)} f(\rho_{12}) d\rho_2$  — второй вириальный коэффициент, то из (10) следует

$$a_0^{(0)} v = \tau^{(0)} \exp\{B_2^{(0)} \tau^{(0)}\}. \quad (14)$$

Решение уравнения (11) легче всего получить при помощи двумерного интегрального преобразования Фурье. Учитывая, что  $f(\rho_{12}) = f(|\rho_1 - \rho_2|)$ , и используя теорему свертки, преобразуем (11) к виду

$$\eta_1(\mathbf{k}) + \varphi(\mathbf{k}) = 2\pi \frac{\tau^{(0)}}{A_0} f(\mathbf{k}) \eta_1(\mathbf{k}), \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\rho) \exp(ik\rho) d\rho = 2\pi \left\{ p_1 \frac{\delta(k_1 - \omega_1) + \delta(k_1 + \omega_1)}{2} \times \right. \\ &\times \frac{\delta(k_2 - \omega_2) + \delta(k_2 + \omega_2)}{2} + \\ &+ p_3 \frac{\delta(k_1 - \omega_1) + \delta(k_1 + \omega_1)}{2} \cdot \left. \frac{\delta(k_2 - \omega_2) + \delta(k_2 + \omega_2)}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\psi f(\rho) \exp[i(k_1 \rho \cos \psi + k_2 \rho \sin \psi)] = \\ &= \int_0^\infty f(\rho) \mathcal{J}_0[\rho(k_1^2 + k_2^2)^{1/2}] \rho d\rho. \end{aligned} \quad (17)$$

Отсюда сразу получаем

$$\eta_1(\rho) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(\mathbf{k}) \exp(-ik\rho) d\mathbf{k}}{1 - \frac{2\pi\tau^{(0)}}{A} f(\mathbf{k})} = \alpha_1 \cos \omega_1 x + \alpha_2 \cos \omega_2 y + \alpha_3 \cos \omega_1 x \cos \omega_2 y, \quad (18)$$

где

$$\alpha_i = \frac{-p_i}{1 - \frac{\tau^{(0)}}{A_0} \int_0^\infty f(\rho) \mathcal{J}_0(\omega_i \rho) \rho d\rho}; \quad i = 1, 2; \quad (19)$$

$$\alpha_3 = \frac{-p_3}{1 - \frac{\tau^{(0)}}{A_0} \int_0^\infty f(\rho) \mathcal{J}_0[\rho(\omega_1^2 + \omega_2^2)^{1/2}] \rho d\rho}.$$

Очевидно,

$$\eta_1^2(\rho) = [1/2\alpha_1^2 + 1/2\alpha_2^2 + 1/4\alpha_3^2] + \alpha_1\alpha_3 \cos \omega_1 x + \alpha_2\alpha_3 \cos \omega_2 y + \dots$$

Так как при интегрировании по площади ячейки все члены, содержащие  $\cos \omega_1 x$  и  $\cos \omega_2 y$ , обращаются в нуль, то вклад в  $\tau$  дают только составляющие  $\eta_1^2$  и  $\eta_2$ , не зависящие от  $\cos \omega_1 x$  и  $\cos \omega_2 y$ . Для них из (12) сразу получаем

$$\left[ \eta_2(\rho) + \frac{1}{2} \eta_1^2(\rho) \right]^* = \frac{1/2 [\eta_1^2]^*}{1 + \tau^{(0)} B_2^{(0)}} = \frac{1}{4} \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 1/2 \alpha_3^2}{1 + \tau^{(0)} B_2^{(0)}}, \quad (21)$$

что дает для изотермы адсорбции параметрическое выражение

$$\tau = \tau^{(0)} \left\{ 1 + \frac{V^2}{4(1 + \tau^{(0)} B_2^{(0)})} \left[ \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \frac{1}{2} \alpha_3^2 \right] + \dots \right\}, \quad (22)$$

$$a_0 v = \tau^{(0)} \exp \{ B_2^{(0)} \tau^{(0)} \} \left[ 1 + \frac{V^2}{4} \left( p_1^2 + p_2^2 + \frac{1}{2} p_3^2 \right) + \dots \right],$$

где  $\tau^{(0)}$  — параметр и  $a_0 = a_0^{(0)} \int_{(d_1 d_2)} \exp(-V\varphi(\rho)) d\rho = a_0^{(0)} \left[ 1 + \frac{V^2}{4} \times \left( p_1^2 + p_2^2 + \frac{1}{2} p_3^2 \right) + \dots \right]$  — константа Генри. Когда  $\tau^{(0)} \rightarrow 0$ , то (22) сводится к изотерме Генри

$$\begin{aligned} \tau &= a_0^{(0)} \left[ 1 + \frac{V^2}{4} \left( p_1^2 + p_2^2 + \frac{1}{2} p_3^2 \right) + \dots \right] v = \\ &= a_0^{(0)} \int_{(d_1 d_2)} \exp(-V\varphi(\rho)) d\rho v = a_0 v. \end{aligned} \quad (23)$$

Полученная изотерма решает поставленную задачу для случая  $\tau \ll 0,2-0,3$  и  $V \ll 1$ .

Исследуем теперь зависимость  $\tau = \tau(a_0 v)$  от различных параметров для простейшего потенциала

$$f(\rho) = \begin{cases} -1, & 0 \leq \rho < r_0 \\ f_0, & r_0 < \rho < R_0 \\ 0, & R_0 < \rho \leq \infty \end{cases} \quad (24)$$

и квадратной решетки, для которой  $d_1 = d_2 = d$  и  $p_1 = p_2 = 1$ ,  $p_3 = 0,2$  [6]. В этом случае (22) принимает вид

$$\tau = \tau^{(0)} \left\{ 1 + \frac{V^2}{4(1 + B_2^{(0)} \tau^{(0)})} \left[ \frac{2}{(1 + \tau^{(0)} \psi(\varepsilon))^2} + \frac{0,02}{(1 + \tau^{(0)} \psi(\sqrt{2}\varepsilon))^2} \right] + \dots \right\}. \quad (25)$$

где  $a_0 v = \tau^{(0)} \exp \{ B_2^{(0)} \tau^{(0)} \} [1 + 0,505 V^2 + \dots]$ ,

$$B_2^{(0)} = 4[1 - f_0(b^2 - 1)], \quad \psi = \frac{8}{\pi \varepsilon} [\mathcal{I}_1(\varepsilon) - f_0(b\mathcal{I}_2(b\varepsilon) - \mathcal{I}_1(\varepsilon))] \quad (26)$$

$$\varepsilon = 2\pi r_0 / d, \quad b = R_0 / r_0.$$

В пределе  $\varepsilon \rightarrow 0$  из (25) следует

$$\tau = \tau^{(0)} \left\{ 1 + \frac{0,505 V^2}{(1 + \tau^{(0)} B_2^{(0)})^3} + \dots \right\}. \quad (27)$$

На рис. 1 приведены кривые зависимости  $\tau / \tau^{(s)}$  от  $a_0 v$ , где  $\tau$  рассчитано по формулам (25)–(27) при  $V = 1$ , а  $\tau^{(s)}$  — по изотерме нелокализованной адсорбции  $a_0^{(s)} v = \tau^{(s)} \exp \{ B_2^{(s)} \tau^{(s)} \}$ , в которой принималось  $a_0^{(s)} = a_0 = a_0^{(0)} \int_{(d_1 d_2)} \exp[-V\varphi(\rho)] d\rho$  и  $B_2^{(s)} = B_2^{(0)}$ . Из этих данных видно,

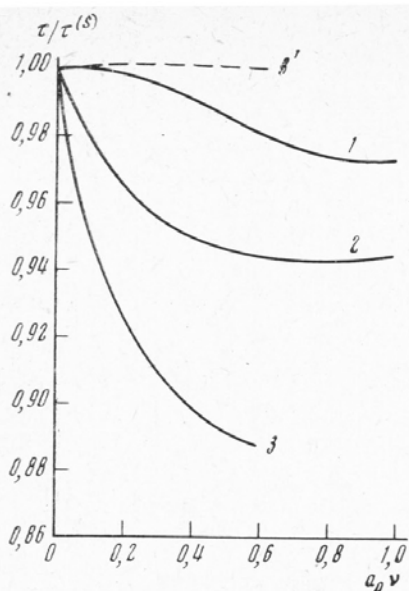


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\tau / \tau^{(s)}$  от  $a_0v$  при  $V = 1$ ,  $r_0 / d = 0,5$ ,  $b = R_0 / r_0 = 1,2$  и  $1 - f_0 = 0$ ,  $2 - f_0 = 0,75$  и  $f_0 = 1,5$ ;  $3'$  соответствует изотерме  $a_0v = \tau^{(s)} \exp \{1,385\tau^{(s)}\}$

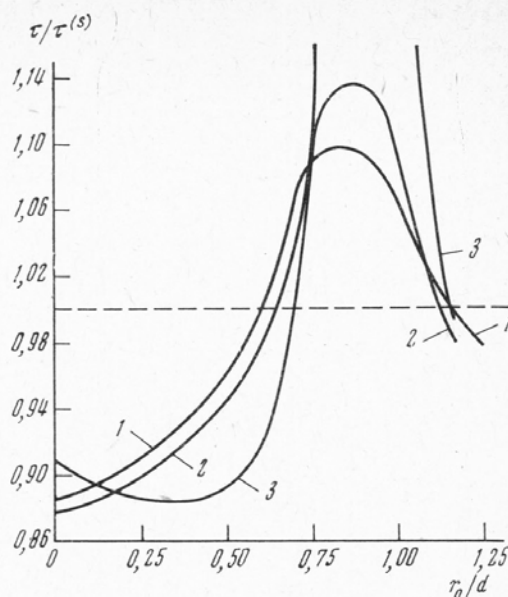


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\tau / \tau^{(s)}$  от  $r_0 / d$  при  $V = 1$ ,  $a_0v = 0,5$ ,  $b = R_0 / r_0 = 1,2$  и  $1 - f_0 = 0$ ,  $2 - f_0 = 0,75$   $3 - f_0 = 1,5$

что с ростом  $f_0$  отношение  $\tau / \tau^{(s)}$  довольно быстро падает. Однако даже при  $f_0 = -1,5$  эффект не превышает 10–15%. Это означает, что по абсолютной величине различие  $\tau$  и  $\tau^{(s)}$  не превышает 0,01–0,02, т. е. очень мало.

На рис. 2 приведена кривая зависимости  $\tau / \tau^{(s)}$  от величины  $r_0 / d$ . Максимальный эффект возникает в том случае, когда диаметр молекулы адсорбата приблизительно равен периоду решетки адсорбента и когда притяжение между молекулами адсорбата достаточно велико.

Кривые 1–3 на рис. 1 и 2 построены в предположении, что величина  $f_0$  одинакова как для  $\tau$ , так и для  $\tau^{(s)}$  (т. е.  $B_2^{(0)} = B_2^{(s)}$ ). Обычно же экспериментатор решает обратную задачу, стараясь определить  $B_2$  путем подгонки теоретической кривой к опытной. При этом ему а priori неизвестно, нужно ли пользоваться формулами (25)–(27) или формулой для нелокализованной адсорбции  $a_0^{(s)}v = \tau^{(s)} \exp \{B_2^{(s)}\tau^{(s)}\}$ , в которой  $B_2^{(s)}$  является подгоночным параметром. В такой ситуации невозможно установить, что же на самом деле имеет место, так как ничтожное изменение  $B_2^{(s)}$  приводит к тому, что величина  $\tau / \tau^{(s)}$  практически всюду остается равной единице. Так, даже при  $f_0 = -1,5$  изменение  $B_2^{(s)}$  до 1,385 вместо  $B_2^{(0)} = 1,360$  приводит к тому, что максимум величины  $(\tau - \tau^{(s)}) / \tau^{(s)}$  падает с 11% при  $a_0v = 0,6$  (кривая 3, рис. 1) до 0,2% (кривая 3' рис. 1), т. е. почти в 100 раз. Таким образом, по изотермам адсорбции при  $\tau \lesssim 0,2-0,3$  и  $V \lesssim 1$  определить характер локализации молекул адсорбата на поверхности адсорбента невозможно.

Поступила  
7.VII.1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Иванов, Г. А. Мартынов, Ж. физ. химии, 46, 2624, 1972.
2. И. Б. Иванов, Г. А. Мартынов, Ж. физ. химии, 46, 2620, 1972.
3. Г. А. Мартынов, И. Б. Иванов, Ж. физ. химии, 47, 135, 1973.
4. А. П. Фрумкин, J. Phys., 35, 792, 1926.
5. Р. Фаулер. Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, Изд-во иностр. лит., М., 1949.
6. Г. Ф. Степанец, А. А. Лопаткин, Ж. физ. химии, 41, 2746, 1967.

