1953 г. Июнь *Т. L, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

АКТИВИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Ф. Ф. Волькенштейн

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья посвящена некоторым вопросам теории адсорбции. Речь будет идти о механизме так называемой «активированной» адсорбции.

Мы ограничимся здесь качественной стороной дела. Читатель, интересующийся математическими вопросами, должен обратиться к оригинальным работам, цитируемым в тексте.

В настоящей статье рассматриваются системы, в известной мере упрощённые по сравнению с теми реальными системами, с которыми имеет дело физико-химик в своей практической деятельности. Это является неизбежным при построении количественной теории. Здесь исследователь встречается с дилеммой: либо оставаться в кругу реальных систем и вовсе отказаться от количественной теории, либо строить теорию на более или менее схематизированных и упрощённых моделях.

Однако уже и в идеализированных случаях, которые рассматриваются в этой статье, проявляются основные принципиальные черты явления и притом в наименее завуалированном и осложнённом виде. Раскрытие физической природы явления, его элементарного (микроскопического) механизма вообще делается возможным лишь при известной схематизации задачи.

Прежде всего следует дать определение того, что́ называется «активированной» адсорбцией и сформулировать, в чём, собственно, состоит задача теории. Что следует требовать от теории, которая претендует называться «теорией активированной адсорбции»?

Существуют, как известно, различные типы адсорбции.

Прежде всего следует отличать химическую адсорбцию от физической адсорбции. С другой стороны, следует отличать так называемую активированную адсорбцию от обычной неактивированной адсорбции.

Термины химическая и активированная адсорбция часто отождествляют. Заметим сразу же, что к этому нет достаточных оснований. Химическая адсорбция и активированная адсорбция — это, вообще говоря, не одно и то же.

1. ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Остановимся прежде всего на понятиях физической и химической адсорбции.

Молекула, адсорбированная на поверхности твёрдого тела, может удерживаться на поверхности силами различного типа.

Это могут быть силы электростатической природы. Сюда относятся силы Ван-дер-Ваальса, силы электростатической поляризации, силы электрического изображения. В этом случае мы говорим о физической адсорбции.

Если же силы, ответственные за адсорбцию, химической природы (силы обменного типа), то мы имеем дело с так называемой химической адсорбцией.

Химическая адсорбция, в отличие от физической, характеризуется значительно бо́льшей теплотой адсорбции и в то же время значительно меньшим равновесным расстоянием (расстоянием между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента).

При теоретическом рассмотрении физическая и химическая адсорбция требуют существенно различных подходов к задаче.

В случае физической адсорбции адсорбированная молекула и адсорбент могут рассматриваться как две независимые системы. Действие адсорбента на адсорбтив может трактоваться как слабое возмущение. Задача может решаться в рамках теории возмущений.

В случае химической адсорбции адсорбированная молекула и решётка образуют единую квантовомеханическую систему. Они должны рассматриваться как одно целое. В этом случае адсорбция представляет собой химическое соединение молекулы с кристаллом. Задача уже не может решаться методами теории возмущений.

2. АКТИВИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ

Обратимся теперь к понятию активированной адсорбции.

Мы будем называть так всякую адсорбцию, требующую энергии активации. Адсорбцию же, протекающую без энергии активации, будем называть нормальной.

Как было уже сказано, активированная адсорбция и химическая адсорбция — это не обязательно одно и то же. Часто наблюдаемое смешение этих двух терминов следует считать неправильным.

Не всякая химическая адсорбция является активированной адсорбцией, т. е. требует энергии активации. Химическая адсорбция в некоторых случаях может протекать и без энергии активации.

С другой стороны, не всегда активированная адсорбция свидетельствует о химической природе адсорбционных сил. Наличие активационного барьера не является необходимым признаком химической адсорбции. Такой барьер может иметь место в некоторых случаях и при физической адсорбции[1].

Иначе говоря, отсутствие или наличие энергии активации при адсорбции само по себе ещё ничего не говорит о природе адсорбционных сил.

Активированная адсорбция отличается от нормальной адсорбции характером кинетики.

При нормальной адсорбции скорость адсорбции падает (причём сравнительно медленно) при повышении температуры. Чем выше температура, тем медленнее течёт адсорбция.

В случае же активированной адсорбции скорость адсорбции, наоборот, резко возрастает с температурой. Нагревание ускоряет адсорбцию.

В начале процесса адсорбции, до тех пор, пока заполнение поверхности мало и можно пренебрегать десорбцией по сравнению с адсорбцией, мы имеем для скорости адсорбции следующее выражение, получаемое из элементарной теории:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \eta \alpha p. \tag{1}$$

Здесь N — число адсорбированных молекул, N_0 — число адсорбционных центров (на единице поверхности), p — давление газа; коэффициент α имеет вид:

$$\alpha = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi MkT}} = \frac{\alpha_0}{\sqrt{kT}}, \tag{2}$$

где M — масса адсорбированной молекулы, σ — её эффективное сечение, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

Множитель η в (1) представляет собой вероятность того, что газовая молекула, попавшая из газа на адсорбционный центр поверхности, окажется закреплённой на нём.

Нормальная и активированная адсорбция отличаются видом коэффициента η в формуле (1).

При нормальной адсорбции коэффициент η считают постоянным (не зависящим от температуры). Обычно полагают

$$\eta = 1.$$

В случае же активированной адсорбции мы имеем:

$$\eta = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{3}$$

где ε — энергия активации.

Появление экспоненциального множителя (3) является характерным для активированной адсорбции.

Именно наличие такого экспоненциального множителя в кинетической формуле (1), а не представления о той или иной природе адсорбционных сил, является критерием так называемой активированной адсорбции.

Объяснить происхождение этого множителя — в этом и состоит задача теории активированной адсорбции.

Как же обычно объясняют происхождение этого множителя?

Обычно его объясняют, вводя представление о потенциальном барьере на адсорбционной кривой.

На рис. 1 схематически изображены адсорбционные кривые, выражающие энергию системы W, как функцию расстояния r между поверхностью и адсорбируемой молекулой.

Рис. 1, *а* относится к нормальной адсорбции. Рис. 1, *б* соответствует активированной адсорбции. Высота барьера представляет собой энергию активации ε.

Роль барьера сводится к тому, что он преграждает доступ к поверхности всем молекулам, энергия которых достаточно мала. Адсорбируются только те из газовых молекул, падающих на поверхность,

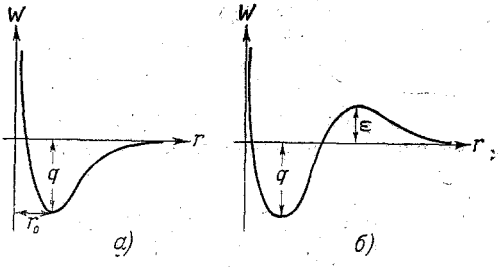

Рис. 1.

кинетическая энергия которых (в направлении, нормальном к поверхности) превышает высоту барьера.

Возникает, однако, вопрос: каково происхождение потенциального барьера на адсорбционной кривой?

Возникновение такого барьера может быть вызвано различными причинами.

Так, например, активационный барьер возникает в том случае, когда адсорбция газовой молекулы сопровождается её разрывом на отдельные атомы или радикалы. Это было показано Ленард-Джонсом [2].

Барьер может возникнуть и по другим причинам.

Заметим, однако, что представление о потенциальном барьере на адсорбционной кривой, преграждающем доступ медленным молекулам к поверхности, не является обязательным для объяснения активированной адсорбции.

Теория активированной адсорбции может быть построена и без представления о потенциальном барьере. Появление множителя (3) в кинетической формуле (1) может быть обусловлено некоторыми специфическими свойствами самих адсорбционных центров. Мы убедимся в этом дальше.

Мы не будем строить каких-нибудь гипотез о происхождении экспоненциального множителя (3). Мы поставим задачу иначе. Бу-

дем исследовать, не предрешая результатов, механизм химической адсорбции.

Если в результате решения этой задачи в кинетической формуле (1) возникнет экспоненциальный множитель (3), то это лишь будет означать, что мы попали в область активированной адсорбции.

Мы увидим, что в определённых случаях это действительно будет так.

3. ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ КАК ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ СВЯЗЬ

Для того чтобы упростить расчёт (и сделать его возможным), необходимо надлежащим образом выбрать систему.

Будем рассматривать в качестве адсорбата одновалентный атом. Мы обозначим его символом A. В качестве адсорбента будем рассматривать ионный кристалл, построенный из однозарядных ионов M^+ и R^- (M — символ металла, R — символ металлоида). Эти ионы будем трактовать как точечные заряды.

В такой модели мы имеем дело с одноэлектронной задачей. Единственный электрон — это валентный электрон атома A.

Пока атом A находится достаточно далеко от поверхности кристалла, наш электрон является собственностью этого атома (рис. 2, *а*).

Если же атом A посажен на поверхность, то его электрон принадлежит теперь не только ему. Он принадлежит, строго говоря, всей системе в целом.

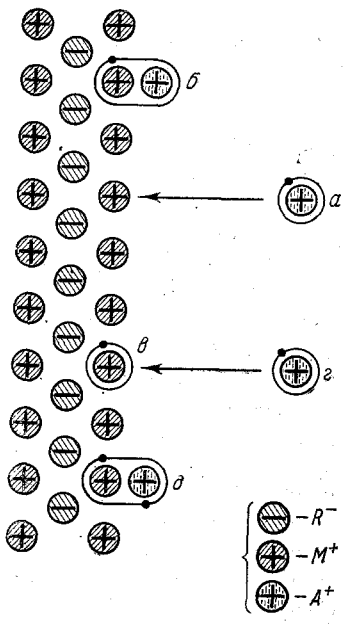

Рис. 2.

Расчёт показывает[3], что валентный электрон атома A оказывается при этом в бо́льшей или меньшей степени затянутым с атома A в решётку. Иначе говоря, электронное облако, окружающее положительный остов атома A и обладавшее, в случае изолированного атома, сферической симметрией, оказывается теперь деформированным и в некоторой степени затянутым в решётку.

Этим затягиванием электронного облака в решётку и обусловливается связь между адсорбированным атомом A и кристаллом. Таким образом, связь осуществляется за счёт валентного электрона атома A. Мы получаем связь того же типа, как в молекулярном ионе H_2^+. Это — одноэлектронная связь (рис. 2, *б*).

Можно показать, что прочность связи атома A с поверхностью зависит от того, насколько сильно затянут валентный электрон атома A в решётку. Чем сильнее затягивание, тем прочнее связь.

Отчего же зависит степень затягивания? Она определяется природой атома A и природой решётки.

При прочих равных условиях она зависит от того, насколько различаются ионизационные потенциалы адсорбируемого атома A и металлического атома M, входящего в состав решётки (имеется в виду ионизационный потенциал атома M, взятого в изолированном состоянии).

В некоторых случаях такая одноэлектронная связь с решёткой оказывается весьма слабой.

Зададим себе вопрос: что же будет происходить в этом случае, т. е. в случае, когда одноэлектронная связь настолько слаба, что адсорбция, обусловленная такой связью, практически не осуществляется.

В этом случае на выручку могут придти свободные электроны самой кристаллической решётки, те свободные электроны, которые образуют электронный газ, обязательно присутствующий в той или иной концентрации во всяком кристалле. Речь идёт об электронах, странствующих в так называемой поверхностной зоне проводимости. Иначе говоря, речь идёт о двухмерном электронном газе на поверхности кристалла.

Концентрация этого газа резко возрастает с температурой. Её можно искусственно изменять (увеличивать или уменьшать), так или иначе воздействуя на кристалл. Например, вводя в кристалл посторонние примеси, создавая в нём те или иные микроскопические дефекты, подвергая его освещению.

Наличие таких свободных электронов на поверхности кристалла в предыдущем расчёте игнорировалось. Тем не менее, эти электроны, принадлежащие хозяйству самой решётки, играют свою роль в явлениях адсорбции.

Их роль оказывается решающей в тех случаях, когда одноэлектронная адсорбция практически не осуществляется благодаря слабой одноэлектронной связи. В этом случае адсорбция может быть осуществлена только за счёт участия свободного электрона самой решётки.

4. ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ КАК ДВУХЭЛЕКТРОННАЯ СВЯЗЬ

Рассмотрим ещё раз ту же модель, с которой мы имели дело в предыдущем расчёте: одновалентный атом A и кристаллическая решётка, построенная из ионов M^+ и R^-, которые мы трактуем как точечные заряды. Предположим теперь, что на поверхности кристалла имеется свободный электрон.

Мы имеем теперь двухэлектронную задачу: первый электрон — это валентный электрон атома A; второй электрон — это свободный электрон, принадлежащий решётке.

Что означает наличие свободного электрона на поверхности кристалла? Что значит, когда мы говорим, что в поверхностной зоне проводимости содержится электрон?

Это значит, что на одном из поверхностных ионов M^+ сидит электрон. Это значит, иначе говоря, что один из ионов M^+ поверхностного слоя решётки нейтрализован (превращён в нейтральный атом M) (рис. 2, *в*).

Когда мы говорим, что свободный электрон движется в поверхностной зоне проводимости, то это значит, что электрон пересаживается с одного иона M^+ на соседний ион M^+ поверхностного слоя решётки и таким образом странствует по поверхности кристалла. Это значит, иначе говоря, что нейтральное состояние атома M блуждает по поверхности, передаваясь с одного иона M^+ на соседний ион M^+.

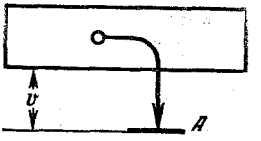

Рис. 3.

Представим себе, что атом A вместе со своим валентным электроном приближён к поверхности кристалла. Спрашивается, как будет при этом вести себя второй электрон (свободный электрон решётки)?

Можно показать[4], что атом A, будучи посажен на поверхность кристалла, создаёт для свободного электрона решётки локальный уровень. Этот уровень располагается под поверхностной зоной проводимости, как это показано на рис. 3. Он играет роль уровня «прилипания» для свободного электрона.

Свободный электрон может при этом оставаться в зоне проводимости или же может выпасть из зоны проводимости на локальный уровень.

В первом случае, когда электрон решётки продолжает оставаться свободным, никакой связи между атомом A и кристаллом не образуется. Атом A не будет удерживаться на поверхности. (Мы игнорируем сейчас одноэлектронную связь, обусловленную валентным электроном атома A. Иначе говоря, мы рассматриваем тот случай, когда такая одноэлектронная связь настолько слаба, что её вообще можно не принимать в расчёт.)

Если же электрон решётки выпадает из зоны проводимости на локальный уровень (как это схематически показано жирной стрелкой на рис. 3), то это значит, что электрон перестаёт быть свободным и локализуется на поверхности кристалла около того места, на котором сидит атом A. Атом A, таким образом, играет роль «ловушки» для свободного электрона.

При этом между атомом A и решёткой образуется, как можно показать, довольно прочная двухэлектронная связь. В этой связи участвуют два электрона: валентный электрон атома A и электрон

самой кристаллической решётки, заимствованный из семейства свободных электронов.

Электрон решётки и атом A связаны при этом обменными силами. Эти обменные силы и являются в данном случае адсорбционными силами, удерживающими атом A на поверхности, и, вместе с тем, удерживающими электрон решётки около атома A. Мы получаем связь того же типа, как в молекуле H_2. Спины обоих электронов, участвующих в игре, антипараллельны.

Прочность связи зависит от того, насколько глубоко под зоной проводимости располагается локальный уровень A. Чем ниже расположен уровень (чем больше v на рис. 3, *а*), тем прочнее связь и тем сильнее локализация для электрона решётки.

При прочих равных условиях положение локального уровня зависит от расстояния между атомом A и поверхностью кристалла. По мере отдаления атома A локальный уровень на рис. 3 подтягивается к зоне (v уменьшается), обменная связь атома A с решёткой при этом ослабляется, а электрон решётки, сидящий на уровне A, постепенно делокализуется (т. е. его волновая функция становится всё более и более размазанной).

В пределе, при бесконечном удалении атома A от поверхности, локальный уровень оказывается втянутым в зону. Сидящий на нём электрон оказывается таким образом поднятым в зону проводимости, т. е. полностью делокализованным, и тем самым возвращённым в семейство свободных электронов.

Всё это может быть пересказано на наглядном языке моделей. Представим себе, что атом A падает на поверхность кристалла, как показано на рис. 2, *а*. Свободный электрон решётки остаётся в стороне, не вступая в связь с атомом A. При этом адсорбция не происходит.

Представим себе теперь, что атом A, падая на поверхность, встречается со свободным электроном решётки, как это изображено на рис. 2, *г*. В этом случае атом связывается с электроном решётки и оказывается адсорбированным. Атом A закрепляется на поверхности, а свободный электрон решётки закрепляется около атома. Мы получаем двухэлектронную связь (см. рис. 2, *д*).

5. АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ

Таким образом, свободный электрон решётки выступает в роли адсорбционного центра. Иначе, адсорбционным центром служит нейтральный атом M, присутствующий среди ионов M^+ поверхностного слоя.

Адсорбция атома A на таком центре приводит к локализации этого блуждающего центра и означает образование квазимолекулы AM с характерной для неё двухэлектронной связью.

Другими словами электрон в поверхностной зоне проводимости можно трактовать как свободную (ненасыщенную) валентность,

Действительно, ион M^+ обладает замкнутой электронной оболочкой, в то время как атом M содержит сверх замкнутой оболочки один неспаренный электрон.

С другой стороны, одновалентный электроположительный атом A также обладает одним неспаренным электроном, т. е. ненасыщенной валентностью. Адсорбция представляет собой процесс, приводящий к насыщению валентностей.

Этот механизм, количественно рассчитанный для одновалентного электроположительного атома A, может быть обобщён на случай любого атома или молекулы.

Если молекула обладает ненасыщенной валентностью (например, является радикалом), то эта валентность насыщается в результате

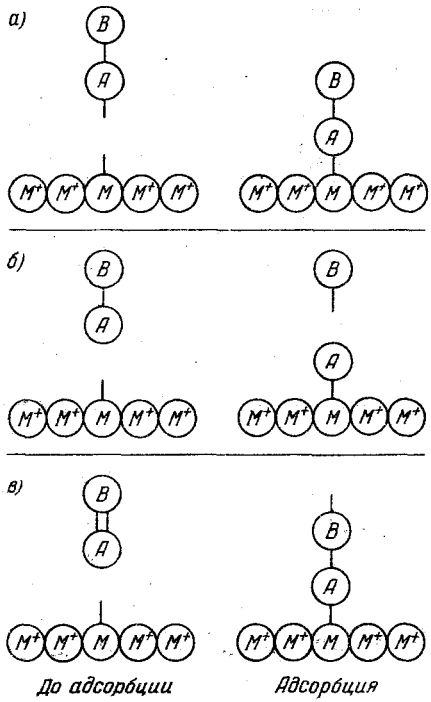

Рис. 4.

адсорбции. Насыщенная связь с поверхностью образуется за счёт привлечения свободного электрона решётки. Это изображено на рис. 4, *а*.

Если же все связи в молекуле насыщены, то при адсорбции такой молекулы одна связь внутри неё разрывается. Мы имеем здесь переключение связей. Действительно, в игру вступает дополнительный

электрон (свободный электрон решётки), представляющий собой свободную валентность (и именно поэтому играющий роль адсорбционного центра).

Разрыв валентности внутри молекулы приводит к диссоциации молекулы, как это изображено на рис. 4, *б*, или к ослаблению связей между отдельными атомами (или группами атомов), входящими в состав молекулы, как это изображено на рис. 4, *в*.

В первом случае (рис. 4, *б*) в результате адсорбции газовая фаза обогащается радикалами (атомами или молекулами с ненасыщенными валентностями), которые могут вступать в реакции между собой или связываться с поверхностью.

Во втором случае (рис. 4, *в*) молекула, обладавшая в свободном состоянии насыщенными валентностями, в адсорбированном состоянии приобретает свободную валентность (делается реакционноспособной).

В обоих случаях, конечно, одна валентность, остававшаяся ненасыщенной до адсорбции, остаётся ненасыщенной и после акта адсорбции. Реакция адсорбции сводится к тому, что эта свободная валентность перемещается от одного атома к другому атому (или группе атомов), участвующих в игре.

Наличие такой свободной валентности на поверхности кристалла является необходимым (хотя и не всегда достаточным) условием для того, чтобы шла реакция адсорбции. Как мы видели, роль этой свободной валентности выполняет электрон решётки (электрон, принадлежащий поверхностной зоне проводимости).

6. СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ

Представление о центрах адсорбции, как о свободных электронах кристалла, заставляет приписать этим центрам ряд специфических свойств. Перечислим некоторые из этих свойств:

1) Свободные адсорбционные центры не локализованы на поверхности кристалла, а блуждают по поверхности.

Когда, однако, адсорбционный центр принимает на себя газовую молекулу, он закрепляется на поверхности. Адсорбция на адсорбционном центре приводит к локализации этого центра.

2) Число адсорбционных центров не остаётся постоянным, а возрастает по мере увеличения температуры. Это, как мы увидим дальше, имеет своё отражение как в кинетике адсорбции, так и в адсорбционном равновесии.

3) Воздействуя на решётку внешними факторами, можно искусственно изменять концентрацию адсорбционных центров.

Так, введение в кристалл посторонней примеси донорного типа увеличивает концентрацию адсорбционных центров, в то время как примесь акцепторного типа уменьшает эту концентрацию.

Концентрация адсорбционных центров может быть также увеличена при освещении поверхности светом соответствующих частот.

Это приводит к тому, что адсорбционная способность оказывается зависящей от посторонней примеси в кристалле, а также может меняться под действием освещения.

Концентрация электронного газа в решётке ионного кристалла при обычных условиях весьма мала. Иначе говоря, концентрацию адсорбционных центров на поверхности кристалла следует считать ничтожно малой.

Отсюда, казалось бы, следует, что поверхность может принять на себя лишь ничтожное количество газовых молекул (весьма малое заполнение поверхности).

Это, однако, не так. Можно легко показать[5], что по мере заполнения поверхности рождаются всё новые и новые адсорбционные центры. Запас свободных адсорбционных центров истощается весьма медленно вследствие подачи на поверхность новых центров. Поэтому число адсорбированных молекул может существенно превышать первоначальное число адсорбционных центров.

Обозначим через N число адсорбированных молекул (на единице поверхности), через n — концентрацию свободных электронов в поверхностной зоне проводимости, а через n' — концентрацию свободных дырок в поверхностной нормальной зоне.

Если поверхность кристалла считать идеальной (т. е. лишённой каких-либо структурных дефектов) и электрически нейтральной, то

$$n' = n + N.$$

Это условие представляет собой условие сохранения заряда.

Можно показать, что в условиях равновесия мы будем иметь:

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{1}{2}\left\{\sqrt{N^2 + 4n_0^2} - N\right\}, \\ n' &= \frac{1}{2}\left\{\sqrt{N^2 + 4n_0^2} + N\right\}, \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

где n_0 — концентрация электронного (или дырочного) газа в случае чистой поверхности (т. е. при отсутствии адсорбированных молекул на поверхности, когда $N = 0$).

Очевидно, n_0 экспоненциально возрастает с температурой. Мы имеем для n_0:

$$n_0 = C_0 kT e^{-\frac{u}{2kT}}, \qquad (5)$$

где u — ширина запрещённого участка между поверхностной нормальной зоной и поверхностной зоной проводимости. Иначе говоря, u есть работа образования на поверхности кристалла пары: свободный электрон + свободная дырка.

Формулы (4) дают зависимость равновесных концентраций электронного и дырочного газов от числа молекул, адсорбированных на поверхности.

Очевидно, n есть в то же время число свободных адсорбционных центров, а n' — общее число адсорбционных центров (свободные + занятые) на единице поверхности.

Зависимости $n = n(N)$ и $n' = n'(N)$ изображены на рис. 5 (нижняя и верхняя кривые, соответственно). Мы видим, что общее число адсорбционных центров n' возрастает по мере заполнения поверхности, т. е. по мере роста N, а число свободных центров n при этом медленно убывает. Мы всегда имеем на поверхности некоторый запас свободных адсорбционных центров, способных принять на себя газовые молекулы.

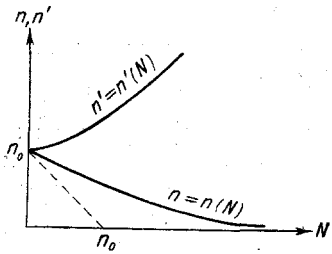

Рис. 5.

Пунктирная прямая на рис. 5 выражает закон убывания свободных адсорбционных центров с заполнением согласно обычной теории, в которой общее число центров считается постоянным. Адсорбция прекращается, когда все центры оказываются занятыми ($N = n_0$).

В нашем же случае, как мы видим, число адсорбированных молекул N может существенно превышать первоначальное число адсорбционных центров n_0.

7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ

Концентрация адсорбционных центров, как мы видим, меняется с заполнением. Вследствие этого дифференциальная теплота адсорбции, которую мы обозначим через Q, так же оказывается зависящей от заполнения, т. е. от N.

По определению дифференциальной теплотой адсорбции называется производная (взятая с обратным знаком) от полной энергии системы W по N:

$$Q = -\frac{dW}{dN}. \tag{6}$$

Создание каждого адсорбционного центра требует затраты энергии u; с другой стороны, при связывании каждой газовой молекулы с адсорбционным центром выделяется энергия q. Таким образом, принимая за нуль энергию системы при отсутствии адсорбированных молекул, будем иметь:

$$W = u(n' - n_0) - qN.$$

Подставляя сюда (4), будем иметь согласно (6):

$$Q = q - \frac{u}{2}\left\{1 + \frac{N}{\sqrt{N^2 + 4n_0^2}}\right\}. \tag{7}$$

Зависимость Q от N (согласно формуле (7)) изображена на рис. 6. Мы видим, что дифференциальная теплота адсорбции падает по мере заполнения поверхности.

Падение дифференциальной теплоты с заполнением часто наблюдается в действительности. Этот факт не укладывается в элементарную теорию адсорбции Лангмюира.

Обычно его объясняют, вводя представление о неоднородности поверхности адсорбента или о силах отталкивания между адсорбированными молекулами.

В нашем случае поверхность предполагается однородной (адсорбционные центры только одного сорта!) и взаимодействие между молекулами игнорируется. Зависимость Q от N в рассматриваемом нами случае обусловлена тем, что общее число адсорбционных центров n' не остаётся постоянным, а возрастает по мере увеличения N. Адсорбционные центры на поверхности кристалла трактуются как своего рода плоский газ, концентрация которого возрастает вместе с возрастанием N, и изменение энергии которого учитывается при вычислении дифференциальной теплоты адсорбции.

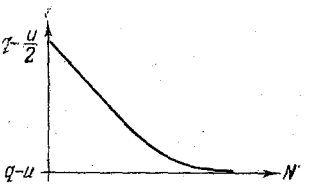

Рис. 6.

Мы видим, что учёт неоднородности поверхности или учёт сил отталкивания между адсорбированными молекулами не являются единственными возможными причинами, обусловливающими зависимость Q от N, как это обычно считают.

8. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

Обратимся теперь к кинетике адсорбции.

Будем пренебрегать десорбцией по сравнению с адсорбцией. Это можно делать, пока заполнение поверхности мало, т. е. в начале процесса адсорбции. При этом условии мы возвращаемся к формуле (1).

Положим в этой формуле $\eta = 1$, что означает отсутствие потенциального барьера на адсорбционной кривой (см. рис. 1, *а*). В формуле (1) N_0 есть концентрация адсорбционных центров. Мы должны положить $N_0 = n$, где n — концентрация свободных электронов в поверхностной зоне проводимости. Формула (1) при этом может быть переписана в следующем виде:

$$\frac{dN}{dt} = n\alpha p. \tag{8}$$

Если адсорбция происходит достаточно медленно, а электронное равновесие в решётке устанавливается достаточно быстро, так, что электронное равновесие можно считать соблюдающимся в любой момент в процессе адсорбции, то n является функцией N согласно (4).

Подставляя (5) в (4), а затем (4) в (8), и интегрируя, мы получаем:

$$N = \begin{cases} C_0 \sqrt{kT} e^{-\frac{u}{2kT}} \alpha_0 pt & \text{при } N \ll 2n_0, \\ C_0 (kT)^{3/4} e^{-\frac{u}{2kT}} \sqrt{2\alpha_0 pt} & \text{при } N \gg 2n_0. \end{cases} \tag{9}$$

При неслишком малых заполнениях (когда $N \gg 2n_0$) мы приходим, таким образом, к закону Бэнхема (с показателем $^1/_2$), который часто наблюдается в действительности и который обычно рассматривают как свидетельство неоднородности поверхности. (В нашем случае поверхность однородна!)

Мы видим (см. (9)), что нагревание не затормаживает, а, наоборот, существенно ускоряет процесс адсорбции. Мы получаем кинетику, типичную для так называемой активированной адсорбции с энергией активации $\varepsilon = \frac{1}{2} u$ *).

Появление экспоненциального множителя (3) в кинетических формулах (9) обусловлено не потенциальным барьером на адсорбционной кривой (который отсутствует), а связано с тем обстоятельством, что концентрация адсорбционных центров экспоненциально возрастает с температурой.

В обычных теориях активированной адсорбции, которые имеют дело с потенциальным барьером около поверхности кристалла, число газовых молекул, падающих на поверхность, растёт пропорционально множителю (3), в то время как число адсорбционных центров, принимающих эти молекулы, остаётся неизменным.

В нашем же случае, наоборот, число принимающих центров растёт с температурой пропорционально множителю (3), в то время как число падающих молекул практически остаётся постоянным.

9. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ

В случае адсорбционного равновесия мы имеем:

$$\left.\begin{aligned} N_0 \eta \alpha p &= \beta N, \\ \text{где} \quad \beta &= \beta_0 e^{-\frac{q}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

*) Если наряду с двухэлектронной связью учитывать одноэлектронную связь, т. е. проводить расчёт в лучшем приближении, то для энергии активации получаем $\varepsilon = \frac{1}{2}(u - v)$.

Член, стоящий в левой части уравнения (10), представляет собой число молекул, адсорбирующихся за единицу времени на единице поверхности. Член, стоящий в правой части (10), — число десорбирующихся молекул за единицу времени с единицы поверхности.

Полагая в (10) $N_0 = n$ и $\eta = 1$, будем иметь:

$$N = n \frac{\alpha}{\beta} p, \tag{11}$$

откуда, подставляя (4) в (11) и решая (11) относительно N:

$$\left.\begin{aligned} N &= n_0 \frac{\alpha}{\beta} p \quad \text{при} \quad N \ll 2n_0, \\ N &= n_0 \sqrt{\frac{\alpha}{\beta} p} \quad \text{при} \quad N \gg 2n_0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Мы получаем таким образом изотерму Генри, которая при дальнейшем заполнении поверхности переходит в изотерму Френдлиха с показателем $^1/_2$.

Заметим, что изотерму Френдлиха, которая часто наблюдается экспериментально, обычно рассматривают как свидетельство неоднородности поверхности, или как свидетельство наличия сил отталкивания между адсорбированными молекулами. Изотерма Френдлиха с показателем $^1/_2$ может быть также получена, как известно, из предположения, что адсорбирующаяся молекула диссоциирует в момент адсорбции.

В нашем же случае поверхность предполагается однородной, взаимодействие между адсорбированными молекулами игнорируется, возможность диссоциации при адсорбции не учитывается.

Закон $N \sim \sqrt{p}$ имеет здесь совершенно иное происхождение. Он обусловлен возрастанием числа адсорбционных центров, происходящим по мере заполнения поверхности.

10. ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА АДСОРБЦИЮ

Рассмотрим теперь влияние освещения на адсорбцию.

Предположим, что кристалл освещается светом таких частот, которые переводят электроны из поверхностной нормальной зоны в поверхностную зону проводимости. Тем самым свет создаёт дополнительные адсорбционные центры.

Поддерживая освещение, мы тем самым поддерживаем увеличенную концентрацию адсорбционных центров на поверхности кристалла. Таким путём освещение кристалла будет влиять как на адсорбционное равновесие, так и на кинетику адсорбции.

Можно показать [6], что освещение должно увеличивать адсорбционную способность кристалла.

Подобный эффект наблюдался многими авторами. Например, Курбатовым [7], Луиксом, Бодартом и Ренсом [8], Хэдвэллом и Нордом [9],

которые изучали адсорбцию различных молекул на различных полупроводниках. При освещении наблюдалось значительное увеличение адсорбционной способности адсорбента, что обнаруживалось по падению давления в адсорбционном объёме.

Обычно этот эффект объясняют, исходя из предположения о диссоциации адсорбированных молекул под действием света (фотодиссоциация).

В нашем случае этот эффект не связан с механизмом диссоциации. Он обусловлен возрастанием числа адсорбционных центров под влиянием освещения.

Замечательно, как это следует из опытов Хэдвэлла и Норда, то, что увеличение адсорбционной способности наблюдается при освещении как раз теми частотами, которые являются фотоэлектрически активными. Максимум чувствительности в отношении адсорбционных свойств совпадает с максимумом внутреннего фотоэффекта.

С точки зрения теории фотодиссоциации это обстоятельство остаётся непонятным.

Если роль освещения сводится к фотодиссоциации адсорбированных молекул, то освещение не должно влиять на кинетику адсорбции. Оно может влиять лишь на равновесие.

Согласно же нашему механизму влияние на кинетику должно иметь место. Освещение должно приводить к ускорению адсорбции.

Представляло бы интерес экспериментально исследовать влияние освещения не на равновесие, а на кинетику адсорбции. Это, насколько известно автору, пока не сделано.

11. РОЛЬ ПРИМЕСЕЙ В АДСОРБЦИИ

До сих пор мы считали решётку кристалла идеальной, т. е. лишённой каких-либо дефектов или примесей.

Рассмотрим теперь случай, когда адсорбирующий кристалл содержит на своей поверхности постороннюю примесь.

Введение примеси изменяет концентрацию электронного и дырочного газа в кристалле, иначе говоря, изменяет концентрацию адсорбционных центров. Тем самым примесь оказывает влияние как на кинетику адсорбции, так и на адсорбционное равновесие.

Здесь следует различать примеси акцепторного и донорного типа. Примеси этих двух различных типов играют противоположную роль.

Акцепторная примесь уменьшает концентрацию электронного газа и увеличивает концентрацию дырочного газа. Донорная примесь действует противоположным образом.

Можно показать, что акцепторная примесь затормаживает, а донорная примесь ускоряет адсорбцию. При этом кинетический закон остаётся тем же самым.

К подобному же заключению пришла Л. Я. Марголис[10] на основании своих экспериментов. Она исследовала адсорбцию кислорода

на хромите магния. Введение добавок SiO_2 уменьшало скорость адсорбции, но не изменяло кинетического закона. (Данные Марголис укладываются в закон Бэнхема с показателем, близким к $^1/_2$).

Обратимся теперь к равновесию.

Примесь акцепторного типа должна уменьшать адсорбционную способность кристалла. Донорная примесь, наоборот, должна приводить к увеличению адсорбционной способности.

Это находится в согласии с наблюдениями Хэдвэлла и Норда [9]. Эти авторы исследовали адсорбционную способность различных образцов HgS, отличающихся стехиометрическим составом. Ими было обнаружено, что адсорбционная способность кристалла (при прочих равных условиях) тем больше, чем сильнее в нём нарушена стехиометрия (чем больше в нём сверхстехиометрического металла).

Влияние примесей на адсорбционную способность отмечалось также Луиксом, Бодартом и Ренсом [8].

Представляло бы интерес экспериментально исследовать влияние примесей на основные закономерности активированной адсорбции. Возможно, это могло бы явиться ключом к пониманию явления модифицирования катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует заметить, что электронный механизм активированной адсорбции, рассмотренный в этой статье, не является, конечно, единственно возможным механизмом активированной адсорбции.

В частности, этот механизм, развиваемый здесь применительно к адсорбентам, представляющим собою ионные кристаллы, не может быть непосредственно перенесён на металлы.

Вообще представляется малоправдоподобным, чтобы всё то, что мы объединяем под названием «активированной адсорбции» обусловливалось бы всегда одним и тем же универсальным механизмом, действующим всюду и во всех случаях.

В сложных и запутанных явлениях адсорбции электронный механизм может найти своё место среди других возможных и на самом деле действующих механизмов.

Несомненно также, что возможны такие условия, при которых именно электронный механизм может оказаться руководящим и определяющим основные закономерности адсорбции.

В настоящей статье рассматривалась в известной мере схематизированная система, представляющая собой идеализацию того, с чём реально имеет дело физико-химик.

Однако принципиальная сторона дела, механизм явления, проявляется наиболее ярко как раз на схематизированных моделях, которые только и могут быть рассчитаны количественно.

Суть дела заключается в тех принципиально новых идеях и представлениях, к которым мы приходим в теории адсорбции в результате квантовомеханической постановки задачи.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 21, 163 (1947).
2. Lennard-Jones, Trans. Far. Soc., 28, 333 (1932).
3. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 21, 1317 (1947).
4. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 26, 1463 (1952).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 27, 159 (1953).
6. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 27, 167 (1953).
7. Л. Н. Курбатов, Уч. зап. ЛГУ, № 38, 41 (1939).
8. A. Luyckx, J. Bodart, G. Rens, J. Chim. Phys., 39, 139 (1942).
9. J. A. Hedwell, S. Nord, Zeits. f. Elektrochem., 49, 467 (1943).
10. Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 262 (1951).