

03;11

## Кинетика мономолекулярных реакций на поверхности

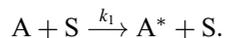
© Г.Я. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

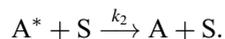
Поступило в Редакцию 2 октября 2000 г.

Сопоставление кинетических схем мономолекулярных распадов на поверхности одиночных молекул и фрагментов мономолекулярных комплексов с экспериментом позволяет сделать выводы о том, что мономолекулярные распады на поверхности являются неравновесными процессами, протекающими в случае распада одиночных молекул по первому порядку, а в случае распада фрагментов мономолекулярного комплекса по второму порядку реакций.

Протекание мономолекулярных реакций в газовой фазе подробно рассмотрено в нескольких статистических теориях [1,2]. В работах [3,4] на основе принципа детального равновесия обосновано применение теории мономолекулярных реакций в газовой фазе к гетерогенным процессам распада многоатомных молекул с их последующей ионизацией по механизму поверхностной ионизации. Рассмотрим другой подход, развивая схему Линдемана для механизма мономолекулярных реакций (созданную им на основе теории столкновений [2]) применительно к взаимодействию молекул с поверхностью. Процесс активации молекулы происходит при ее взаимодействии с атомами поверхности:



При взаимодействии активных молекул с поверхностью происходит их дезактивация:



Наряду с дезактивацией происходит распад активированных молекул на поверхности:



При установившемся процессе постоянство концентрации активных молекул определяется условием: скорость активации = скорость дезактивации + скорость реакции:

$$k_1[A] = k_2[A^*] + k_3[A^*].$$

Отсюда концентрация активных молекул:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]}{k_2 + k_3}.$$

Тогда скорость распада будет:

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A]. \quad (1)$$

В зависимости от соотношения величин констант скоростей дезактивации  $k_2$  и распада  $k_3$  запишем уравнение (1) для двух крайних случаев:

1.  $k_2 \gg k_3$ ; при этом время жизни активной молекулы  $\tau^* = k_3^{-1}$  велико по сравнению с временем дезактивации  $\tau = k_2^{-1}$ ,  $\tau^* \gg \tau$ . Уравнение (1), которое в этом случае запишется в виде

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k_\infty [A],$$

описывает процесс первого порядка, что соответствует эксперименту. Малая скорость распада обеспечивает равновесное распределение молекул по энергии, поэтому все константы  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и  $k_\infty$  можно записать в форме Аррениуса. Однако такая форма не описывает экспериментальных зависимостей потока десорбирующихся с поверхности молекул от температуры.

2.  $k_3 \gg k_2$ , т.е.  $\tau \gg \tau^*$ . Тогда из уравнения (1) получаем:

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_1[A] = k_0[A],$$

т.е. реакция и в этом случае является процессом первого порядка. Это очень важный результат, так как в газовой фазе условие малости времени жизни активных молекул по сравнению с временем их дезактивации приводит к реакциям второго порядка, реализующимся при малых давлениях. При быстром распаде активных молекул скорость реакции

определяется скоростью образования таких молекул (с энергией активации  $E$ ). Из этого следует, что в этом случае равновесное распределение молекул по энергии нарушается, поскольку при равновесии распадаются в основном молекулы, внутренняя энергия которых превышает энергию активации на величину средней энергии. Действительно, при исследовании релаксации энергетических распределений многоатомных молекул на поверхности нами было обнаружено, что на начальных стадиях реакции распада температура энергетического распределения ионизирующихся продуктов распада меньше температуры поверхности [5]. Вышесказанное приводит к выводу о том, что реализация условия быстрого распада на поверхности осуществляется за счет того, что активирование адсорбированной молекулы происходит только при больших амплитудах колебаний атомов поверхности, что статистически происходит довольно редко. Колебания атомов поверхности со средними амплитудами не приводят ни к активации, ни к дезактивации адсорбированных молекул. При быстром распаде молекул статистическая теория мономолекулярных реакций дает для константы скорости следующее выражение, описывающее экспериментальные колоколообразные температурные зависимости [2]:

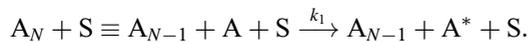
$$k_m = F \left[ \frac{E}{kT} \right]^{s-1} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right). \quad (2)$$

Здесь  $F = \text{const}$ ,  $E$  — энергия активации реакции (в нашем случае на поверхности),  $s$  — полное число колебательных степеней свободы молекулы (для многоатомных молекул  $(3n - 6)$ ). Число  $s$  используется в случае, когда  $kT \gg h\nu$ , где  $\nu$  — частоты колебаний молекулы. При противоположном условии, т.е. когда  $kT \ll h\nu$  (в этот диапазон входят все проводившиеся нами эксперименты), вместо  $s$  используется эффективное число степеней свободы  $b$  [1], которое обычно составляет  $(1/4 - 1/3)$  от полного числа  $s$  [3,4]:

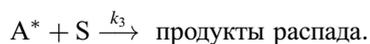
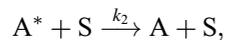
$$k_m = F \left[ \frac{E}{kT} \right]^b \exp \left( -\frac{E}{kT} \right). \quad (2a)$$

Теперь предположим, что находящиеся на поверхности молекулы при относительно низких температурах образуют молекулярные комплексы из 2, 3, 4 и т.д. молекул, что вообще характерно как для атомных, так и для молекулярных двумерных газов на поверхности [6,7]. Образование

многомолекулярных комплексов на поверхности может сопровождаться реакциями диссоциации, замещения, ассоциации составляющих его молекул, т.е. может приводить к образованию многомолекулярного активированного комплекса. Поскольку связи в многомолекулярном комплексе довольно слабые, он может существовать при относительно низких температурах. На практике в этой области температур эмиттера наблюдались зависимости потоков десорбирующихся молекул и ионов от температуры для ассоциативных ионов многоатомных молекул [8], пики для димерных молекул [9], пики при неравновесной поверхностной ионизации перекиси ацетона. Механизм распада таких комплексов и температурные зависимости этого процесса будут рассмотрены в следующей статье. Здесь же составим схему и запишем уравнения для возбуждения и мономолекулярного распада молекулы или фрагмента многомолекулярного комплекса. Поскольку скорость распада молекулы, согласно основному постулату химической кинетики, должна быть пропорциональна концентрации этой молекулы, нам необходимо выделить молекулу  $A$  из многомолекулярного комплекса  $A_N \Leftrightarrow A_1 + \dots + A_N$ . Таким образом, процесс возбуждения фрагмента  $A$  многомолекулярного комплекса  $A_N$  на поверхности запишется в виде:



Процессы дезактивации активной молекулы ( $k_2$ ) и ее распада на продукты реакции ( $k_3$ ) на поверхности запишутся:



Концентрация возбужденных молекул определится из условия постоянства концентрации активных молекул при установившемся процессе:

$$k_1[A_{N-1}][A] = k_2[A^*] + k_3[A^*],$$

откуда

$$[A^*] = \frac{k_1[A_{N-1}][A]}{k_3 + k_2}$$

Тогда скорость реакции будет:

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A][A_{N-1}].$$

Как видно из этого уравнения, мономолекулярный распад фрагмента многомолекулярного комплекса протекает по реакции второго порядка. Эксперименты, проведенные для ассоциативных ионов  $[A+H]$ , показали, что реакция образования ассоциативных ионов следует реакциям второго порядка [10]. (Здесь H — атом водорода). Причем напуск водорода, дейтерия и воды в зону реакции не приводил к увеличению тока, т.е. второй порядок реакции объясняется не присоединением атома водорода к молекуле А, а, по-видимому, отделением ассоциативного иона от многомолекулярного комплекса. Этот факт, а также установленный в экспериментах [5] первый порядок реакции распада одиночной молекулы подтверждают рассмотренные выше кинетические схемы.

Еще раз отметим важный вывод о том, что процесс мономолекулярного распада на поверхности является неравновесным процессом. При большом времени жизни ионов на поверхности они могут успеть прийти в равновесие с температурой поверхности, что не меняет физики процесса.

В заключение приношу искреннюю благодарность Н.Д. Потехиной и Н.М. Блашенко за полезные обсуждения и внимание к работе.

## Список литературы

- [1] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 600 с.
- [2] Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 590 с.
- [3] Блашенко Н.М., Ионон Н.И., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 7. С. 392–397.
- [4] Блашенко Н.М., Ионон Н.И., Лаврентьев Г.Я. // ТЭХ. 1988. № 1. С. 62–67.
- [5] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. С. 154–158.
- [6] Muller E.W. // *Ergebn. Exakt. Naturwiss.* 1953. V. 27. P. 290–360.
- [7] Tsong T.T. // *Surf. Sci. Rep.* 1988. № 8. P. 127–209.
- [8] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // *Успехи химии.* 1982. Т. 51. № 9. С. 1425–1446.
- [9] Ионон Н.И., Митцев М.А. // ЖТФ. 1965. Т. 35. В. 10. С. 1863–1868.
- [10] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // ДАН. 1969. Т. 187. № 4. С. 777–780.