

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕСОРБЦИИ

В работе рассмотрены альтернативные способы определения вероятности нахождения броуновской частицы в приповерхностном слое межфазной границы – как фактора, модулирующего кинетику поверхностных реакций адсорбированных молекул. Произведено сравнение методов для случаев свободного блуждания и десорбции в потенциальном поле неглубокой ямы и невысокого барьера. Для последнего случая построена теория возмущений первого порядка. Проведен анализ итоговых выражений модели, и дана их физическая интерпретация. В качестве другого предельного варианта рассмотрен случай глубокой ямы и высокого (острого) потенциального барьера. Для описания десорбции в поле такого типа использована параболическая аппроксимация потенциала. Произведено сравнение выводов модели с результатами теории Крамерса, и показано, что в развитом подходе учитывается нестационарная стадия формирования потока вероятности выхода из ямы. Обсуждается влияние бистабильного характера адсорбционно-десорбционных состояний в нанопорах на кинетику молекулярных реакций в ультрадисперсных системах.

Развитие молекулярных процессов на поверхности межфазного раздела часто происходит по сценарию Ленгмюра-Хиншельвуда [1], когда латеральное движение реагентов в приповерхностной области – зоне их взаимодействия перемежается актами ухода в объемную фазу и прибытия из нее в приграничную область. При описании реакций в гетерогенных системах, обработке результатов экспериментов с целью извлечения информации о микропараметрах необходимо использовать детально проработанные математические модели, адекватные ситуации, которой они и адресованы. Так, в работах [2-4] нами было показано, что важным фактором, определяющим кинетику фотопроцессов на поверхности раздела «газ – твердое тело», является вероятность $W(t)$ нахождения подвижного реагента в приповерхностной реакционной зоне в момент времени t , если в момент $t=0$ рассматриваемая молекула достоверно присутствовала в области границы раздела. Для нахождения величины $W(t)$ в [2-4] использовались известные закономерности свободного диффузионного движения частиц, а также результаты классической теории Крамерса [5], оперирующей квазистационарным диффузионным потоком в произвольном потенциальном поле барьерного типа.

В данной работе мы рассмотрим некоторые аспекты кинетики десорбции частиц, проводя, главным образом, качественный анализ проблемы на основе нестационарного уравнения Смолуховского (Фоккера-Планка-Колмогорова) для плотности вероятности $g(z,t)$ обнаружения молекулы в момент t в точке с координатой z , отсчитываемой от поверхности раздела вдоль нормали к ней.

Уравнение Смолуховского с начальными и граничными условиями для функции $g(z,t)$ записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} g(z,t) = D \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right] \quad (1)$$

$$g(z,0) = \delta(z - \xi), \quad \begin{matrix} 0 < z, \\ 0 < \xi \leq b, \end{matrix} \quad t = 0$$

$$\left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right]_{z=0} = 0, \quad 0 < t < \infty \quad (2)$$

$$g(\infty,t) = 0, \quad 0 < t < \infty$$

Постоянная D в уравнении (1) – коэффициент фронтальной диффузии подвижных молекул в потенциальном поле $V(z)$ поверхности сорбента; $k_B T$ – произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру системы; $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака; b – характерный размер приповерхностной области, который определяется специфическими точками потенциальной кривой $V(z)$.

Определим вероятность $W(t)$ обнаружения частицы внутри слоя толщиной b в момент времени t как интеграл от плотности $g(z,t)$ на отрезке $[0, b]$

$$W(t) = \int_0^b g(z,t) dz. \quad (3)$$

Таким образом, искомая величина $W(t)$ может быть найдена после решения краевой задачи (1) и последующего пространственного интегрирования (3). Покажем, что помимо указанного способа существует другая процедура вычисления $W(t)$. С этой целью проинтегрируем (1) по z в пределах $[0, b]$ и учтем граничное условие при $z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^b g(z,t) dz = D \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right]_{z=b}. \quad (4)$$

В правой части (4) фигурирует величина

$$j(b,t) = -D \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right]_{z=b}, \quad (5)$$

представляющая собой диффузионный поток плотности вероятности в точке поля $z=b$. Тогда формальное «решение» уравнения (4) с учетом начального условия $W(0)=1$ можно записать в виде

$$W(t) = 1 - \int_0^t j(b, t') dt' \quad (6)$$

Выражение (6) можно рассматривать как альтернативный (3) способ определения величины $W(t)$. К сожалению, он, как и (3), требует предварительного нахождения функции $g(z,t)$ как решения (1). Различие заключается лишь в процедуре дифференцирования при расчете потока (5) взамен интегрирования в (3).

Отметим, что в некоторых задачах при расчете убывающей со временем вероятности случайного события

через скорость перехода (вероятность в единицу времени), правая часть (6) рассматривается как первые члены степенного разложения экспоненциально убывающей функции. Так, вычисляя скорость десорбции w_k по методу Крамера, в [4] мы использовали для вероятности $W(t)$ выражение $W(t) = \exp(-w_k t)$, которое совпадает с (6) при $w_k \equiv j_k = \text{const}$ и представлении экспоненты двумя первыми членами разложения. Таким образом, возникает вопрос, следует ли рассматривать интеграл в правой части (6) как показатель экспоненциально убывающей вероятности, или выражение (6) является точным? Мы дадим строго обоснованный ответ в предельном случае свободного диффузионного блуждания, который в последующем используем для развития теории возмущения для плавно изменяющегося потенциала $V(z)$ (неглубокая яма и невысокий барьер).

Потенциальное поле в виде отражающей стенки с мелкой ямой и невысоким барьером

В рассматриваемом случае диффузионное блуждание частицы может рассматриваться почти как свободное. Осуществляя предельный переход формы потенциала $V(z)$ (рис. 1.), приходим к вырожденному варианту отталкивательной стенки. Как видно из (1), эта ситуация имеет место не только при малых величинах силового фактора $\partial V / \partial z$, но и при высоких температурах T . Дрейфовым слагаемым в (1) можно пренебречь, и мы получаем обычное уравнение диффузии. Заметим, что плотность вероятности $g(z,t)$ является функцией Грина уравнения (1). Функция Грина $G(z, \xi; t)$ для уравнения свободной диффузии на полупрямой с граничным условием второго рода хорошо известна [6]

$$G(z, \xi; t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{(z-\xi)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(z+\xi)^2}{4Dt}\right] \right\}$$

Она же является и плотностью вероятности для частицы в поле отражающей стенки.

Практически без ограничений общности можем положить $\xi = 0$, что предполагает возникновение частиц в момент τ лишь на поверхности $z=0$. Тогда для плотности вероятности $G(z,t)$ получаем гауссову функцию

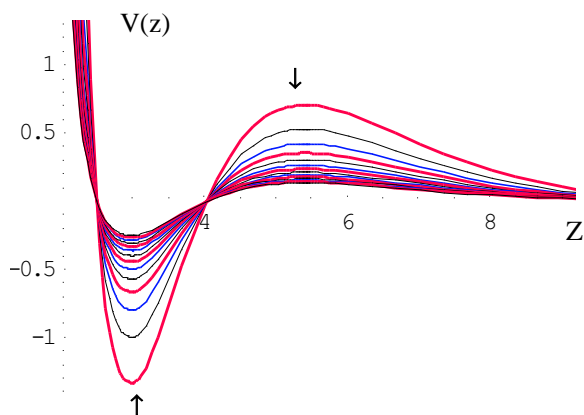


Рисунок 1. Редукция барьерно-ямного потенциала поверхности раздела фаз к потенциалу твердой стенки при уменьшении глубины ямы и высоты барьера.

$$G(z,t) = (\pi Dt)^{-1/2} \exp[-z^2 / (4Dt)]. \quad (7)$$

Элементарный расчет $W(t)$ по интегральной формуле (3) с функцией $G(z,t)$ (7) дает следующий результат

$$W(t) = \Phi(b/\sqrt{4Dt}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{b/\sqrt{4Dt}} \exp(-u^2) du. \quad (8)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае $W(t)$ представляет собой функцию ошибок $\text{erf}(x) = \Phi(x)$. При $t \rightarrow \infty$ получаем $W(t) \rightarrow 0$. В начале процесса при $t \ll b^2 / (4D)$ вероятность $W(t)$ мало отличается от единицы, т. к. частица не успевает уйти за пределы b -слоя. Подставляя $G(z,t)$ в (5) вместо $g(z,t)$ и вычисляя $W(t)$ по формуле (6), получаем то же самое выражение (8). Таким образом, по крайней мере в случае почти свободной диффузии формулы (3) и (6) дают один и тот же результат

$$W(t) = \int_0^b g(z,t) dz = 1 - \int_0^t j(b,t') dt'. \quad (9)$$

Плотность потока вероятности исхода из b -области имеет нулевую временную асимптотику $j(b, t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ и удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty j(b,t) dt = 1.$$

Таким образом, истечение из области слоя осуществляется с замедлением, чего не учитывают модели, оперирующие постоянной скоростью перехода $w \equiv j = \text{const}$. Именно для таких моделей и вводятся представления об экспоненциальном распаде нестационарного состояния.

Несмотря на эквивалентность рассмотренных подходов, расчет с использованием выражения для диффузионного потока (5) выглядит предпочтительнее, если учитывать возможность развития на его основе приближенных методов. Так в случае гладкорельефного («мелкого») в области $z > z_0$ потенциала $V(z)$ при расчете потока $j(b,t)$ можно использовать теорию возмущения, основанную на малости силового фактора $b(\partial V / \partial z) / (k_b T) \ll 1$. В нулевом приближении $g^{(0)}(z,t) = G(z,t)$. Тогда учет поправки первого порядка к свободнодиффузионному потоку приводит к выражению

$$j^{(1)}(b,t) = -D \left[\frac{\partial G}{\partial z} + \frac{1}{k_b T} \frac{\partial V}{\partial z} G(z,t) \right]_{z=b}, \quad (10)$$

где $G(z,t)$ – функция Грина уравнения свободной диффузии (7). В результате для потока $j^{(1)}(b,t)$ получаем

$$j^{(1)}(b,t) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp\left(-\frac{b^2}{4Dt}\right) \left[\frac{b}{2Dt} - \frac{1}{k_b T} \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_b \right]. \quad (11)$$

Параметр b в таком модельном варианте целесообразно выбирать в точке z^* перегиба кривой $V(z)$ при $z_0 < z^* < z_m$. В этом случае силовой фактор $(\partial V / \partial z)_b$ максимален и слабо зависит от z в окрестности точки b ($V(z) \approx \alpha(z-b)$, рис. 1).

Поток $j^{(1)}(b,t)$ выходит на нулевую асимптотику по закону $j^{(1)}(b, t \rightarrow \infty) \sim t^{-1/2}$, однако из (11) видно, что по достижению момента $t_0 = bk_b T / [2D(\partial V / \partial z)_b]$ функция $j^{(1)}(b,t)$ принимает нулевое значение, а затем при

$t > t_0$ остается отрицательной. Выражение (11), таким образом, может быть использовано для расчетов лишь при $t \ll t_0$. Нормировка потока при этом утрачивается, однако характер влияния на процесс параметров потенциала передается верно.

Очевидно, что произведенная корректировка плотности диффузионного потока в первом порядке теории возмущений физически непротиворечива, поскольку, как видно из (11), величина $j^{(1)}(b, t)$ меньше, чем плотность свобододиффузионного потока $j^{(0)}(b, t)$. При выборе в качестве b точки максимума барьера z_m «эффект сдерживания» потока полем в этом случае отсутствует.

Вводя характерное «диффузионное время» τ_D соотношением $\tau_D = b^2 / D$, можем переписать (11) в безразмерном виде ($\tau = t / \tau_D$), удобном для проведения оценочных расчетов

$$j^{(1)}(b, \tau) \tau_D = \frac{1}{\sqrt{\pi \tau}} \left[\frac{1}{2\tau} - \frac{\alpha b}{k_B T} \right] \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right). \quad (11')$$

Подстановка (11') в (6) приводит к выражению $W(\tau) = 1 - Y(\tau)$, (6')

$$Y(\tau) = \int_0^\tau j(b, \tau) \tau_D d\tau = \left[1 - \Phi\left(\frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right) \right] (1 + \delta) - 2\delta \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right);$$

$$\delta = \frac{\alpha b}{k_B T}; \quad \tau_0 = \frac{1}{2\delta}.$$

Расчеты вероятности $W(t)$ по формулам (6') показывают, что с ростом силового фактора δ значения $W(t)$ увеличиваются.

К сожалению, простой вариант теории возмущений, приводящий к (6'), не дает удовлетворительного решения проблемы из-за неверной асимптотики (11) и (6'). Рассмотрим другие способы учета влияния «гладкорельефного» потенциала на функцию $W(t)$.

Учитывая, что в формуле (6) фигурирует плотность потока вероятности в точке b , построим приближенное решение уравнение Фоккера-Планка (1) в окрестности этой точки, выбирая ее в максимуме барьера z_m . Для этого уравнение (1) заменим усеченным вариантом, который учитывает зануление в точке z_m силового фактора $(\partial V / \partial z)_{b=z_m} = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(z, t) = D \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} + \frac{D}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) g(z, t) \quad (1')$$

Поскольку в окрестности z_m справедлива параболическая аппроксимация потенциала

$$V(z) \approx -\kappa (z - z_m)^2 / 2 + V_b,$$

вторая производная $V''(z)$ вблизи z_m принимает постоянное отрицательное значение $V''(z_m) = -\kappa$. Тогда подстановкой

$$g(z, t) = G(z, t) \exp\left(-\frac{\kappa D}{k_B T} t\right)$$

уравнение (1') сводится к уравнению свободной диффузии для функции $G(z, t)$, которая уже определена нами ранее выражением (7). Для плотности потока получаем

$$j(b, t) \tau_D = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{\tau_D}{t} \right)^{3/2} \exp\left\{-\left[\frac{\tau_D}{4t} + \frac{\kappa b^2}{k_B T} \frac{t}{\tau_D}\right]\right\}. \quad (11'')$$

Такой поток в отличие от (6') имеет правильную долговременную асимптотику (нуль) и правильное значение при $t \rightarrow 0$ (нуль) (рис. 2, кривая 1). Не ставя задачу сохранения нормировки потока (6), можно показать, что в рамках рассматриваемой модели обеспечивается правильное влияние потенциала на временную зависимость вероятности $W(t)$. Рассматриваемый метод является приближенным, поскольку в общем случае величина потока $j(b, t)$ определяется поведением решения уравнения (1) $g(z, t)$, построенного не только в окрестности точки z_m , а всюду в области в-слоя. Однако в потенциальной яме с пологим дном можно ожидать, что градиент плотности $\nabla g(z, t)$ будет мал хотя бы при больших t , и тогда сильное неравенство

$$\frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial g}{\partial z} \ll \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) g(z, t), \quad 0 < z < b$$

обосновывает принятое приближение. Интеграл для функции выхода $Y(t)$ может быть рассчитан численными методами либо приближенно представлен аналитически. Так максимальное значение функции выхода $Y(\infty)$ на основе (11') в рамках модели является точным результатом

$$Y(\infty) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{\tau^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau} - \varepsilon \tau\right) d\tau = \exp\left(-\sqrt{\varepsilon}\right), \quad \varepsilon = \frac{\kappa b^2}{k_B T}.$$

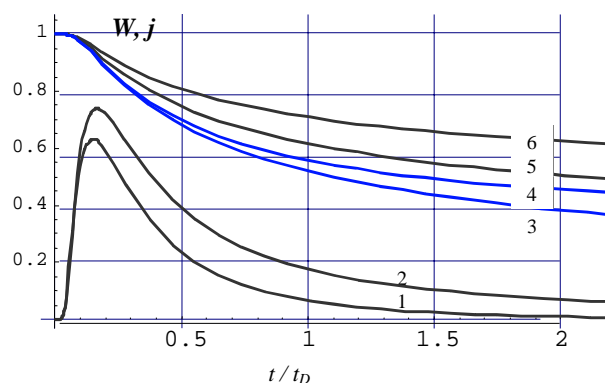


Рисунок 2. Временные зависимости плотности потока j (1-2) и вероятности $W(t)$ локализации частицы в пределах приповерхностной зоны (3-6). Кривые 1,4-6 рассчитаны на основе модели, использующей приближенное уравнение Фоккера-Планка в окрестности точки максимума барьера при значениях параметра потенциала $\varepsilon = \kappa b^2 / k_B T$, равных 1 (1,6), 0,2 (4,5) и 0 (2,3); свободная диффузия в потенциале твердой стенки). Кривая 4 получена в результате прямого интегрирования плотности потока вероятности, а кривая 5 - на основе приближенной факторизации функции выхода $Y(t)$ на свобододиффузионную и потенциалозависимую части.

Таким образом, с ростом параметра \mathcal{E} потенциала (увеличение крутизны барьера или понижение температуры) временная зависимость $W(t \rightarrow \infty)$ выходит на более высокое асимптотическое значение. Типичные значения «параметра энергии» $\mathcal{E} \propto 0.1 \div 1$. Расчет текущего значения интеграла $Y(t)$ методом перевала не дает приемлемой точности. Однако он позволяет определить экстремальную точку подинтегрального выражения (11') – перевальную точку t_0 , для которой получаем $\tau_0 = t_0 / \tau_D = 1 / (2\sqrt{\mathcal{E}})$. Тогда, заменяя фактор $\exp[-\mathcal{E}\tau]$ его значением в перевальной точке и вынося его за знак интеграла, получаем для ненормированной функции выхода и вероятности локализации в пределах b-слоя выражения

$$Y(t) = \exp(-\mathcal{E}\tau_0) \left[1 - \Phi\left(\frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right) \right],$$

$$W(t) = 1 - Y(t). \quad (6''')$$

На рис. 2 представлены результаты расчетов временных зависимостей плотностей потоков и вероятностей $W(t)$ для случаев свободной диффузии и диффузии в поле с гладким потенциалом. Как видно из графиков, простая модель, учитывающая влияние на процесс барьерного потенциала, способна удовлетворительно описать полевое сдерживание десорбции. При этом приближенные аналитические выражения (6''') неплохо определяют соответствующие величины, что подтверждается прямым численным интегрированием выражения (11') (рис. 2, кривая 4). Уход частиц с поверхности при вырождении потенциала (без ямы и барьера) осуществляется в ускоренном режиме с выходом на истинную асимптоту $W=0$ (рис. 2, кривая 3).

Другой вариант построения приближенного решения уравнения Фоккера-Планка (1) заключается в замене второго (сносового) слагаемого правой части на известную функцию Грина уравнения свободной диффузии

$$\frac{\partial V}{\partial z} g(z, \xi; t) \rightarrow \frac{\partial V}{\partial z} G(z, \xi; t),$$

Тогда уравнение (1) превращается в неоднородное уравнение свободной диффузии с заданным источником. Его решение может быть записано в виде

$$g(z, \xi; t) = G(z, \xi; t) + \frac{D}{k_B T} \int_0^t \int_0^\infty G(z, \xi'; t - \tau) \left[-\tau \frac{\partial}{\partial \xi'} \left[\frac{\partial V}{\partial \xi'} G(\xi', \xi; \tau) \right] \right] d\xi' d\tau.$$

Привлекательным в таком представлении является выделение информации о потенциале в отдельное (второе) слагаемое. Рассмотрение только первого члена приводит к уже известному результату (8). Дальнейшие упрощения интегрального слагаемого обосновать сложно, поэтому мы оставляем анализ приведенного решения до последующих расчетов.

Десорбция из параболической ямы

В альтернативном варианте глубокой ямы и барьера с острой вершиной (рис. 3.) для не очень высоких

температур может быть использована аппроксимация параболического потенциала $V(z) = \kappa z^2 / 2$. Теперь имеет смысл совместить точки b и z_m , и для силового фактора $(\partial V / \partial z)_b$ получаем $(\partial V / \partial z)_b = \kappa z_m = \kappa b$. Известно точное аналитическое выражение для функции Грина уравнения Смолуховского (1) с потенциалом $V(z)$ параболического типа [7-9]. В рассматриваемом случае потенциал не является, строго говоря, параболическим. Образно говоря, существует возможность «утечки» из ямы по достижению частицей координаты $z=b$, но если вероятность такого перехода намного меньше единицы, можно считать состояния частицы в яме квазистационарными и воспользоваться точным решением для параболического потенциала. Существует и другая, достаточно тесная, аналогия с проблемой неадиабатического перехода между квазипересеченными электронными термами связывающего и распадного типа в молекулярной системе (проблема Ландау-Зинера [10]). Следуя ей, выход частицы из ямы можно трактовать как переход на распадный терм в точке b .

Плотность вероятности $g(z, \xi; t)$ для частицы, появившейся в начальный момент в точке ξ в параболической яме, убывающая до нуля при $|z| \rightarrow \infty$ имеет вид [7-9]

$$g(z, \xi; t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta(t)}} \exp\left[-\frac{[z - \xi \exp(-t/\tau_r)]^2}{\theta(t)}\right]; \quad (12)$$

$$\theta(t) = 2D\tau_r [1 - \exp(-2t/\tau_r)]; \quad \tau_r = k_b T / (\kappa D).$$

В каждый момент t распределение вероятности имеет гауссову форму, с эволюционирующей дисперсией и экстремальной точкой (рис. 3.). По завершению процесса релаксации получаем равновесное больцмановское распределение $g_{eq}(z)$, симметричное параболическому потенциалу

$$g_{eq}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D\tau_r}} \exp\left[-\frac{z^2}{2D\tau_r}\right].$$

Приближенный метод расчета скорости выхода частицы из ямы подразумевает пренебрежимо малое влияние этого процесса на внутриямную релаксацию. По мере

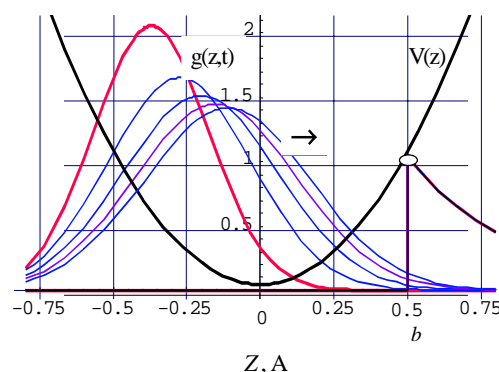


Рисунок 3. Внутриямная релаксация плотности вероятности $g(z, t)$ к квазиравновесному распределению в параболическом потенциале. Стартовая точка $z = -0.5$ (дельта-функция), предельная точка $z=0$ (симметричная относительно параболы гауссоида). Вершинная точка барьера показана кружком при $z=0.5$. В ходе внутриямной релаксации населенность в области вершины барьера изменяется (растет в данном примере).

ее протекания неравновесная плотность $g(z, \xi; t)$ изменяется в окрестности точки возможного истока ($z_m = b$). По этой причине изменяется и поток $j(b, t)$, для расчета которого можно использовать формулу (5), придавая специальную трактовку силовому фактору $(\partial V / \partial z)_b$. Непосредственное использование (5) с параболическим потенциалом $V(z) = \kappa z^2 / 2$ дает величину потока $j(b, t)$ внутри ямы. Яма «без прорехи» в точке b – «герметичная» для просачивания частицы – не может служить моделью молекулярной десорбции. В равновесии внутриямный поток вероятности равен нулю в любой точке z , т. к. градиент плотности и дрейфовый снос взаимно компенсируются. Но при исходе частицы через барьер силовой фактор $(\partial V / \partial z)_b$ следует вычислять не для параболического потенциала, а для ниспадающей его ветви вне ямы («распадного терма»). При этом изменяется не только величина фактора, но и его знак. Возвращающая сила, направленная к центру ямы, сменяется «выталкивающей» силой, ускоряющей отток частицы (рис. 3).

Поскольку $0 < -(\partial V / \partial z)_{b+0} = \beta$ и $\xi < b$, плотность потока вероятности выхода из ямы положительна, т. е. вектор потока направлен вдоль z

$$j(b, \xi; t) = D \left[\frac{2[b - \xi \exp(-t / \tau_T)]}{\theta(t)} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g(b, \xi; t), \quad (13)$$

где функция $g(z, \xi; t)$ определена формулой (12). При $t \rightarrow \infty$ получаем ненулевое стационарное значение плотности потока

$$j_{stat}(b) = D \left[\frac{b}{D\tau_T} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g_{eq}(b) = D \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi k_B T}} \left(\frac{\kappa b + \beta}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{\kappa b^2}{2k_B T}\right). \quad (14)$$

Тот факт, что $j_{stat}(b) \neq 0$, согласовывается с принятым допущением о малости вероятности перехода на распадную ветвь потенциала в критической точке b . Отсутствие затухания $j(b, t)$ со временем нарушает условие нормировки для потока и требует, как отмечалось в предыдущем разделе, «экспоненциализации» формулы для вероятности $W(t)$

$$W(t) = \exp\left[-\int_0^t j(b, \xi; t') dt'\right]. \quad (15)$$

Выражение (14) весьма напоминает формулу Крамера в случае сильного трения. Хорошо известно [9], что именно в этом режиме уравнение Фоккера-Планка переходит в уравнение Смолуховского (1), на котором основывался наш анализ. Отметим также работы [11-12], в которых то же уравнение использовалось для исследования кинетики реакций в конденсированной фазе.

На основе (15) можно производить расчет вероятности присутствия частицы в приповерхностном слое с учетом неравновесной стадии, когда десорбция частиц управляется пространственной релаксацией внутри слоя.

Бистабильный характер адсорбционно-десорбционных состояний в нанопорах

В порах ультрадисперсной структуры, с характерным радиусом нанометрового масштаба, влияние поля стенок полости будет ощутимым в любой ее точке. Другими словами, в порах столь малого радиуса весь объем нанопоры является приповерхностной зоной. В Приложении мы приводим выражение (П5) для потенциала поля внутри сферической полости, сформированного в результате наложения приповерхностных атомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса. В отличие от случая плоской поверхности потенциальная яма вида (П5) очень узкая и расположена близко к границе поры.

Потенциал (П5) нельзя рассматривать как формирующий бистабильные состояния, несмотря на наличие потенциальной ямы и барьера с максимумом при $r=0$, поскольку пространственная специфика рассматриваемого случая допускает посещение всех точек области ямы (приповерхностный сферический слой) в обход барьера. Однако истинно бистабильный потенциал может быть образован аналогично случаю плоской поверхности добавлением барьерной части к потенциалу участка стенки полости. Результирующее поле образуется в результате суперпозиции таких «барьерных» полей, а эффективный потенциал полости приобретает двоямный вид – две несвязные трехмерные пространственные области пониженной потенциальной энергии (рис. 4). Физической причиной образования барьера может явиться наличие в полости мономолекулярного «экранирующего» покрытия из поверхностно-активных молекул.

Модельный двоямный потенциал можно выбрать, например, в виде следующей суммы

$$V_2(r) = V(r) + V_b [(R - r) / L]^2 \exp[-(R - r) / L],$$

где $V(r)$ – потенциал (П5). В этом случае важен учет не только уходов молекул из приповерхностной ямы, но и их возвратов в нее из центральной зоны. Модулирование кинетики поверхностных реакций в порах будет осуществляться под влиянием таких межъямных переходов. При этом вероятность $W(t)$ пребывания частицы в приповерхностной яме

$$W(t) = \int_{R-b}^R g(r, \xi; t) 4\pi r^2 dr \quad (16)$$

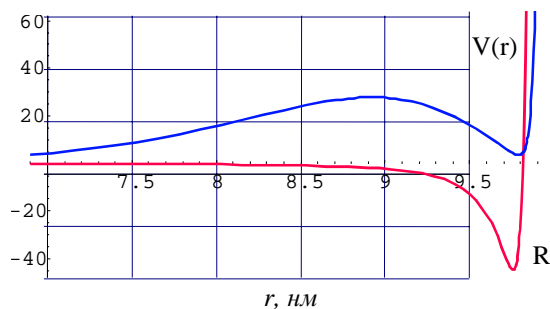


Рисунок 4. Модельный двоямный потенциал $V_2(r)$ (верхняя кривая) и потенциал поля (формула П5, нижняя кривая) внутри сферической полости радиуса R как суперпозиция парных 6-12 леннарда-джонсоновских потенциалов в континуальном пределе. Параметр потенциала $a=0.4$ нм.

не убывает до нуля с течением времени, а приходит к равновесному значению $W \rightarrow W_{eq}$, отвечающему больцмановскому распределению населенности g_{eq}

$$W_{eq} = \int_{R-b}^R g_{eq}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (17)$$

где
$$g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_B T]}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}. \quad (18)$$

Аналогично рассмотренным в предыдущих разделах методам описания кинетики десорбции из плоской поверхности для процессов в сферических порах можно, в свою очередь, осуществить построение простых моделей, оперирующих функциями (16): $W(t)$, $g(r, \xi; t)$. Результаты этих исследований будут изложены в наших следующих публикациях.

Приложение

Потенциал поля плоской поверхности

Как показано в [2], эффективный потенциал плоской поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса в континуальном пределе имеет вид

$$V(z) = D \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right]. \quad (П1)$$

Раскладывая (16) вблизи точки z_0 минимума потенциала, можем записать $V(z) \approx -2D + 27D(z - z_0)^2 / z_0^2$. Тогда модельный барьерный потенциал с эффективным радиусом действия L может быть выбран в виде

$$V(z) = D \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right] + 27D \left(\frac{z - z_0}{z_0} \right)^2 \exp \left(- \frac{z - z_0}{L} \right) \theta(z - z_0). \quad (П2)$$

Фактор $\theta(x)$ в (17) – ступенчатая функция Хевисайда. Точка максимума барьера z_m связана с точкой дна ямы z_0 соотношением

$$z_m = z_0 + L \left[1 + \sqrt{1 + \frac{2}{27} \left(\frac{z_0}{L} \right)^2} \right]. \quad (П3)$$

Для второй производной потенциала в точке максимума – параметра, фигурирующего в теории Крамерса, получаем

$$V''(z_m) = -54 \frac{D}{z_0^2} \left(\frac{z_m - z_0}{L} - 1 \right) \exp \left(- \frac{z_m - z_0}{L} \right). \quad (П4)$$

Аналогичная величина в точке минимума определяет квадрат циклической частоты ω_0 колебаний в яме частицы массы m :

$$m\omega_0^2 = V''(z_0) = 54D / z_0^2.$$

Потенциал поля в сферической полости

Эффективный потенциал $V(r)$ сферической поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса в континуальном пределе, имеет вид

$$V(r) = \frac{\pi v a^3}{3} V_0 \left(\frac{a}{r} \right) \left\{ \frac{a^8}{30} \left[\frac{(9R-r)}{(R-r)^9} - \frac{(9R+r)}{(R+r)^9} \right] - a^2 \left[\frac{(3R-r)}{(R-r)^3} - \frac{(3R+r)}{(R+r)^3} \right] \right\}. \quad (П5)$$

Постоянные a и V_0 в (П5) – параметры парного ЛД-потенциала. Расстояние $r \leq R$ отсчитывается от центра сферы радиуса R ; v – концентрация атомов среды, охватывающей полость. При $R \rightarrow \infty$ и $z=R-r$ получаем закон 9-3 (П1). При $r \rightarrow 0$ потенциал (П5) перестает зависеть от r и принимает значение

$$V(r \rightarrow 0) = \frac{16}{3} \pi v a^3 V_0 \left(\frac{a}{R} \right)^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{a}{R} \right)^6 + 1 \right].$$

Список использованной литературы:

1. Freeman D.L., Doll J.D. The influence of diffusion on surface reaction kinetics // J. Chem. Phys. 1983. -V.78. -№10. -P. 6002-6009.
2. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2001. - №1(7), С. 46-51.
3. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. Кинетика кислород-зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. -№3. -10 с.
4. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В. Кинетика люминесценции адсорбатов, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя // Оптический журнал. 2002. №7. 8 с.
5. Kramers H. // Physica. 1940. V.7. №4. P. 284.
6. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука. 1999. – 798 с.
7. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир. 1998. – 440 с.
8. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1978. - 400 с.
9. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно - контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986, 287 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. III. М.: Наука. 1974. – 752 с.
11. Дроздов А.Н., Зицерман В.Ю. Аналитическое и численное решение задачи Крамерса в широком интервале параметров // Ж. физической химии. 1989. – Т.63.- №5. – С. 1410-1412.
12. Бережковский Л.М., Зицерман В.Ю. Константа скорости и функция выхода для многомерного диффузионного процесса // Ж. физической химии. 1990. – Т.64.- №7. – С. 1804-1813.
13. Бережковский Л.М., Зицерман В.Ю. Янг Д., Лин С.Г. Обратимые реакции при энергетической диффузии и медленной релаксации растворителя // Химическая физика. 1999. – Т.18.- №1. – С. 59-67.