



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P17-95-406

И.В.Пузынин, В.К.Федянин, Х.Т.Холмуродов*

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА
В СОРБИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ
СЛУЧАЙНО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АДАТОМОВ

Направлено в «Журнал физической химии»

*Таджикский государственный университет, Душанбе

1995

В работах [1-5] для описания динамики переноса газа в открытой системе адсорбат-адсорбент нами предложена и исследована модель взаимодействующих адатомов и активированных комплексов (АК). Приводим уравнения данной модели для безразмерных концентраций в газовом потоке $\nu(\xi, \tau)$ и в сорбенте $\theta(\xi, \tau)$:

$$v \frac{\partial \nu}{\partial \xi} + \frac{\partial \nu}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \nu}{\partial \xi^2}, \quad (1)$$

$$0 < \xi < 1, \quad 0 < \tau = \frac{t}{\tau_0} \leq 1,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = v_{ads} - v_{des} = \left\{ \frac{\nu}{a p_0} - 1 \right\} \Phi(T, \varepsilon, \varepsilon_1, z, \theta), \quad (2)$$

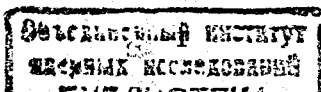
$$\frac{1}{a p_0} = \psi(\theta), \quad (3)$$

$$\nu(\xi, \tau = 0) = 0, \quad \theta(\xi, \tau = 0) = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad (4)$$

$$\nu(\xi = 0, \tau) = \nu_0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \nu(1, \tau)}{\partial \xi} = 0, \quad 0 < \tau \leq 1. \quad (6)$$

Здесь p_0 -равновесное давление в адсорбате, a -коэффициент адсорбции, τ_0 -характеристическое время сорбции [2,3], v -средняя линейная скорость газового потока, D -коэффициент продольной диффузии и через $\Phi(T, \varepsilon, \varepsilon_1, z, \theta)$ выражается зависимость скоростей адсорбции v_{ads} и десорбции v_{des} от степени заполнения поверхности θ , температуры и эффективных параметров взаимодействия адатом-адатом ε , адатом-АК ε_1 . Функция $\psi(\theta)$ в (3) определяется видом изотермы сорбции.



Уравнение (2) получено нами на основе применения квантостатистического гамильтониана изинговского типа,

$$H = -\mu \sum_f N_f - \epsilon \sum_{\langle fg \rangle} N_f N_g, \quad (7)$$

к кинетике адсорбции и десорбции частиц открытой системы, взаимодействующих между собой в адсорбированном состоянии на однородной поверхности [6]. При этом полагается, что взаимодействуют между собой адатомы, занимающие только ближайшие адсорбционные центры. Переходное состояние кинетики сорбции-активированный комплекс (АК) рассматривается нами как примесь малой концентрации, хаотически разбросанной по поверхности. Взаимодействие адатомов с АК учитывается в рамках теории абсолютных скоростей Эйринга [7]. В таком подходе удастся в достаточной степени последовательно учесть корреляционные эффекты в системе взаимодействующих адатомов. На основе предложенного подхода в [8] была развита теория дифракции медленных электронов (ДМЭ) на однородной поверхности при наличии на ней адсорбированных частиц. При этом для ДМЭ удалось объяснить ряд экспериментально установленных фактов и впервые найти ϵ - параметр взаимодействия между атомами, находящимися на соседних активных центрах, - важнейший параметр теории поверхностных явлений. Параметр ϵ , полученный из экспериментальных данных по ДМЭ, хорошо согласуется с ϵ - найденному по калориметрическим измерениям перепада теплоты адсорбции [8]. Основываясь на

этих фактах, можно утверждать, что предложенный нами подход к динамике сорбции газа приобретает статус обоснованного. В работах [2,3], в рамках предложенной модели, в трех приближениях учета корреляционных эффектов - в полиномиальном расцеплении (ПР), квазихимическом приближении (КХП) и приближении молекулярного поля (ПМП), численно получены изотермы газа для различных значений эффективного параметра взаимодействия адатом-адатом $\beta\epsilon$ ($\beta = (k_B T)^{-1}$). Результаты работы [3] показали существенную нелинейную зависимость степени заполнения поверхности θ от концентрации газа ν с ростом $\beta\epsilon$ (режим "странного аттрактора"). В работе [4], на основе численного решения системы уравнений (1)-(6) для одноцентровой (физической) адсорбции, обнаружен "скрытый" механизм образования волн концентраций, обусловленный влиянием параметра $\beta\epsilon$. Заметим, что скачки концентраций имеют место при тех же значениях $\beta\epsilon$, когда в системе появляется странный аттрактор. То есть налицо определенная корреляция между этими двумя режимами.

В данной работе мы обобщаем эти результаты, полагая стохастичность переноса газа в сорбирующей системе. И это естественно, поскольку на практике во многих реальных системах процессы переноса чаще всего протекают под влиянием именно пространственно-временных неоднородностей среды. Стохастический процесс в открытой системе адсорбат-адсорбент моделируем введением случайных взаимодействий адатом-адатом и адатом-активированный комплекс. При этом мы рас-

сма триваем как пространственное

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon(\xi) = n(\xi)\varepsilon_0, \quad \varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_1(\xi) = n(\xi)\varepsilon_{10}, \quad (8)$$

так и временное,

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon(\tau) = n(\tau)\varepsilon_0, \quad \varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_1(\tau) = n(\tau)\varepsilon_{10}, \quad (9)$$

случайные взаимодействия в системе (ε_0 , ε_{10} суть постоянные величины, задающие верхние пределы интенсивностей взаимодействия адатом-адатом и адатом-АК).

В соотношениях (8) и (9) n —это случайное число, принимающее в пространственном и временном интервалах значения от 0 до 1. Распределение n задается генератором случайных чисел, причем оно равномерно в интервале $[0 \div 1]$ [9].

Система нелинейных уравнений (1)-(6) в трех вышеперечисленных приближениях учета взаимодействия между адатомами была решена численно конечно-разностными методами [2,3] на ЭВМ. Отметим, что в ПР и КХП учитывают корреляционные эффекты, в ПМП корреляционные эффекты отсутствуют:

а) приближение ПР

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left\{ \frac{\nu}{ap_0} - 1 \right\} \sum_{k=0}^z \frac{y^k}{k!} F_k,$$

$$F_k = \sum_{m=k}^z R_m^k N_m, \quad y = \exp(\beta\varepsilon_1 - \varepsilon) - 1,$$

$$R_m^k = A_m^k C_z^m \theta^m (1 - \theta)^{z-m}, \quad N_m = [1 + (ap_0 \exp(\beta\varepsilon m))^{-1}]^{-1},$$

где A_z^m , C_z^m — число размещений и сочетаний адатомов из z по m , а изотерма сорбции $\theta = \theta(ap_0)$ определяется из уравнения $F_0 = \theta$.

б) КХП

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left\{ \nu(1 - \theta)[1 - r + r \exp(-\beta\varepsilon)]^{-z} - \theta \right\} (1 + yr)^z,$$

$$r = \frac{\delta - 1 + 2\theta}{\delta + 1},$$

$$\delta = \sqrt{(1 - 2\theta)^2 + 4\theta(1 - \theta) \exp(\beta\varepsilon)}$$

в) ПМП

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left\{ \nu(1 - \theta) \exp(z\beta\varepsilon\theta) - \theta \right\} (1 + y\theta)^z.$$

ПЕРЕНОС ГАЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ АДАТОМОВ, СЛУЧАЙНЫХ ВО ВРЕМЕНИ

Эволюция концентраций $\nu(\xi, \tau)$ и $\theta(\xi, \tau)$ изучалась, на данном этапе, на достаточно больших промежутках времени $\tau \gg 1$, ($t \gg \tau_0$) и расстояниях $\xi \gg 1$, ($x \gg L$). Расчеты проводились при различных значениях параметров $\beta\varepsilon_0$ и $\beta\varepsilon_{10}$. Отметим сразу, что, при очень быстрых изменениях $\beta\varepsilon$ и $\beta\varepsilon_1$ (см. Рис.1) система "не успевает" реагировать и здесь в итоге мы получим ту же картину эволюции $\nu(\xi, \tau)$ и $\theta(\xi, \tau)$, что и при $\beta\varepsilon, \beta\varepsilon_1 = const$. Поэтому случайные значения $\beta\varepsilon$ и $\beta\varepsilon_1$ выбирались с некоторой заметной продолжительностью $\tau^* = K\Delta\tau$, где $\Delta\tau$ — шаг дискретизации разностной схемы и $K \gg 1$ (см. Рис.2). На Рис.3 представлены результаты расчетов для десяти моментов времени от 0

до 50 с интервалом $\tau = 5.0$ при $\beta\epsilon_0 = 1.0, 1.5, 2.0$ и $\beta\epsilon_{10} = 1.5, 2.0, 2.5$ (т.е. для $(\delta\epsilon)_0 = \epsilon_{10} - \epsilon_0 = 0.5$). Как видно из Рис.3, концентрации в газовом потоке и в сорбенте со временем меняются скачкообразно. В точках, где увеличивается значение покрытия $\theta(\xi, \tau)$ поверхности, происходит уменьшение концентрации $\nu(\xi, \tau)$ в газовом потоке. Расчеты были выполнены для значений $K = 100; 500; 1000$ и 10000 , и динамика системы во всех случаях почти одинакова.

ПЕРЕНОС ГАЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ АДАТОМОВ, СЛУЧАЙНЫХ В ПРОСТРАНСТВЕ

Результаты расчетов для тех же значений $\beta\epsilon_0 = 1.0, 1.5, 2.0$ ($(\delta\epsilon)_0 = 0.5$), и в том же промежутке времени с интервалом $\tau = 10.0$ представлены на Рис.4. Из Рис.4. видно, что случайные взаимодействия по всей длине сорбента прежде всего влияют на эволюцию степени заполнения поверхности $\theta(\xi, \tau)$. При всех значениях $\beta\epsilon_0$ мы наблюдаем очень быстрые скачкообразные изменения концентрации в сорбенте, за которыми не успевает реагировать концентрация в газовой фазе. Эволюция $\nu(\xi, \tau)$ происходит почти равномерно.

Таким образом, введение пространственно-временных случайных взаимодействий в открытой системе адсорбат-адсорбент существенным образом влияет на процессы переноса. Однако временная и пространственная стохастичность приводят к совершенно различным режимам формирования концентрационных волн в системе. При случайных временных изменениях эффективных параметров взаимодействия

адатом-адатом и адатом-активированный комплекс происходят скачкообразные временные изменения концентраций как в газовой фазе, так и в адсорбате. В случае же взаимодействиях адатомов, случайных в пространстве, в адсорбате возбуждаются очень быстрые концентрационные скачки, тогда как концентрация в газовой фазе почти не успевает за этими изменениями. В заключение отметим, что концентрационные волны, генерируемые при случайных временных и пространственных взаимодействиях атомов, представляют собой достаточно долгоживущие и устойчивые образования в открытой сорбирующей системе.

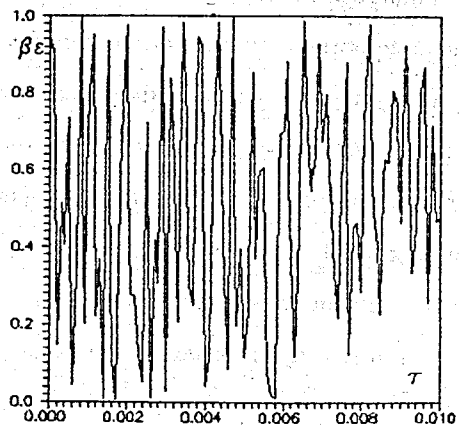


Рис.1. Случайные временные значения параметра взаимодействия адатом — адатом $\beta\epsilon = 1,0$ при $K = 1$ ($\tau^* = K \cdot \Delta\tau$)

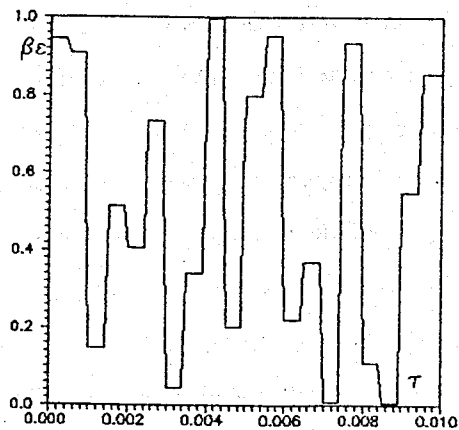


Рис.2. Случайные временные значения параметра взаимодействия адатом — адатом $\beta\epsilon = 1,0$ при $K = 5$ ($\tau^* = K \cdot \Delta\tau$)

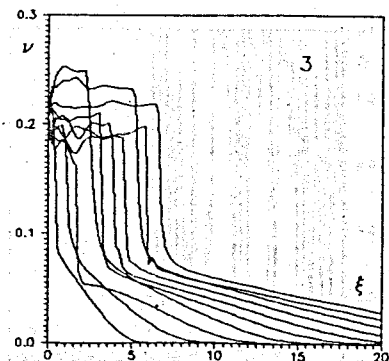
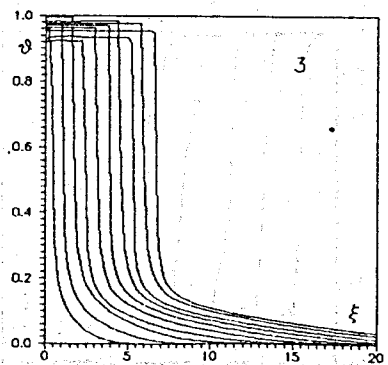
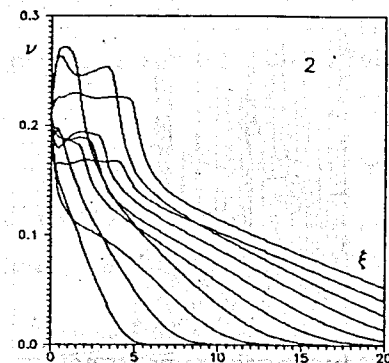
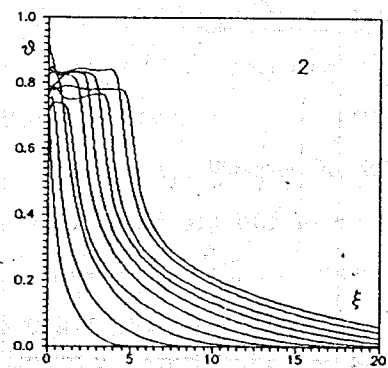
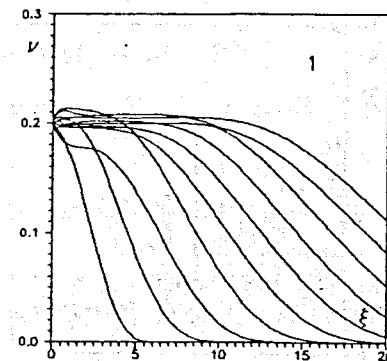
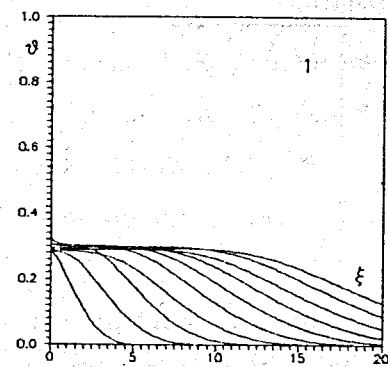


Рис.3. Эволюция $\nu(\xi, \tau)$ и $\theta(\xi, \tau)$ при случайных временных изменениях параметров взаимодействия адатом — адатом $\beta\epsilon$ и адатом — активированный комплекс $\beta \cdot \delta\epsilon_0 = 0,5$ ($\beta\epsilon_0 = 1,0$ (1), 1,5 (2), 2,0 (3) и $\beta \cdot \delta\epsilon_0 = 0,5$)

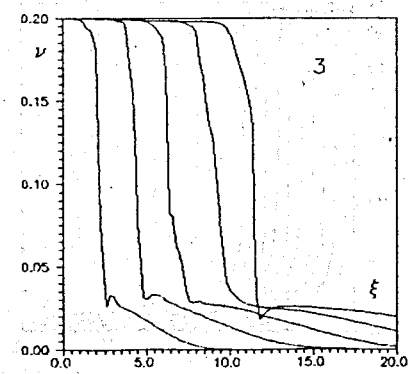
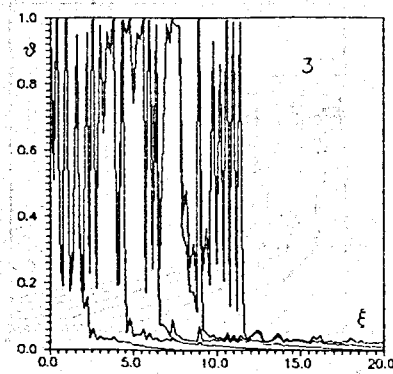
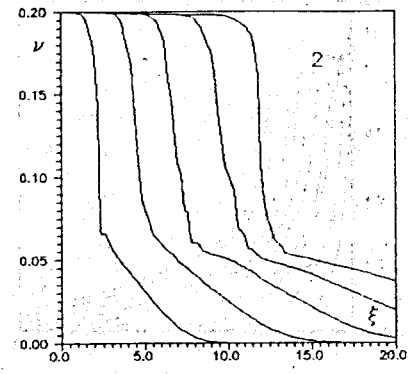
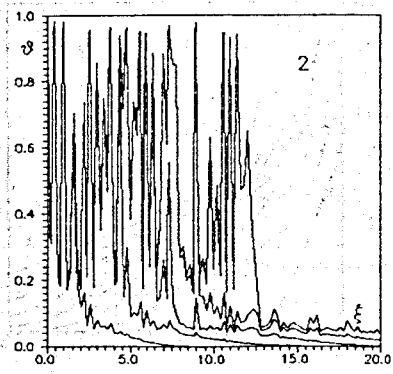
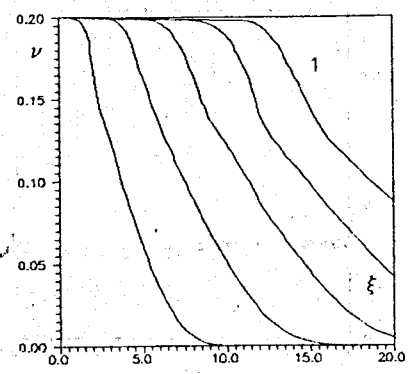
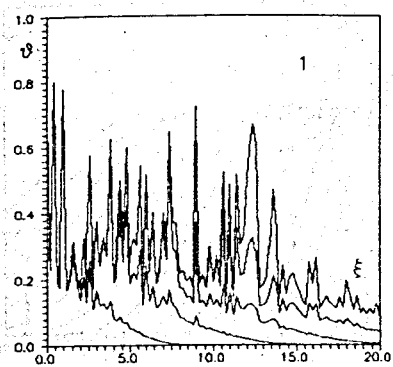


Рис.4. Эволюции $\nu(\xi, \tau)$ и $\theta(\xi, \tau)$ при случайных пространственных изменениях параметров взаимодействия адатом — адатом $\beta\epsilon$ и адатом — активированный комплекс $\beta \cdot \delta\epsilon$ ($\beta\epsilon_0 = 1,0$ (1), $1,5$ (2), $2,0$ (3) и $\beta \cdot \delta\epsilon_0 = 0,5$)

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedyanin V.K. // JINR Rapid Comm. 1993. N 4-61. P.30.
2. Fedyanin V.K., Puzynin I.V., Kholmurodov Kh.T. // JINR Rapid Comm. 1994. N 1-64. P.26.
3. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. // Журн. физ. хим. 1995. Т.69. N 3. С.492.
4. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. // Журн. физ. хим. 1995. Т.69. N 8. С..
5. Федянин В.К. // Журн. физ. хим. 1995. Т.69. N 7. С..
6. Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Кинетика и катализ. 1978. Т.19. Вып.5. С.1202.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. // Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1978. 673 с.
8. Мозольков А.Е., Федянин В.К. // Докл. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т.219. С.393.
9. Hamilton K.G. // Comp. Phys. Comm. 1993. V.75. P.105.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 сентября 1995 года.