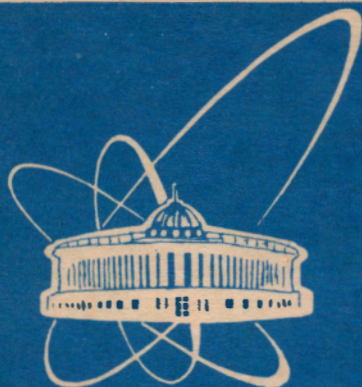


95-95



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P17-95-95

В.К.Федянин

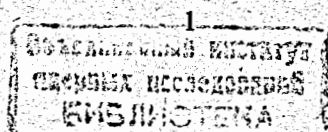
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СРЕДАХ
С АКТИВНОЙ КОМПОНЕНТОЙ

Доклад на Российской научной конференции «Математические модели нелинейных возбуждений, переноса, динамики, управления в конденсированных системах и других средах» (Тверь, 28—30 июня 1994 г.). Направлено в ЖФХ.

1995

1. Модель переходного состояния [1], постулирующая существование активированного комплекса в системе многих взаимодействующих частиц, позволила с единой точки зрения описать и процессы химического превращения и процессы переноса. Исключительная простота ее обусловлена, в первую очередь, заменой сложной квантостатической задачи задачей равновесия активированного комплекса (АК), рассматриваемого как частица, свойства которой задавались феноменологически, но в строгой постановке они конечно формируются системой реагентов и исходными компонентами среды. Первоначально эта идея была оформлена в теории абсолютных скоростей химических реакций [1]. Последующие исследования показали, что теория абсолютных скоростей реакций является хорошим приближением при описании выхода частиц из потенциальной ямы глубиной V_0 при условии $\beta V_0 \leq 5+7$ [2,3], $\beta = (k_B T)^{-1}$ (особо стоит отметить здесь работу Крамерса [2], результаты которой инициировали большое число разноплановых исследований по широкому спектру задач по теории переноса; они были частично подытожены в [4]). Для многих процессов переноса в объеме твердого тела и на его поверхности условие $\beta V_0 \cong 5+7$ выполняется. Поэтому, естественным образом, модель перехода через активированный комплекс нашла широкое применение для объяснения температурной зависимости коэффициентов диффузии и вязкости. Процесс случайного блуждания частицы при переходе из одной потенциальной ямы в другую формулировался как преодоление барьера в отсутствие влияния окружающих молекул [1,5,6]. Однако в наших работах [7] с использованием метода изложенного ниже это ограничение было снято. Ясно, что именно учет эффектов межмолекулярного взаимодействия в конденсированной среде и может объяснить формирование АК.

Представление об АК широко эксплуатировалось при описании хемисорбции, начиная с пионерских работ М.И.Темкина. В 1972 г. нами был предложен подход, в котором АК рассматривался как примеси (замещения или внедрения), равновесная концентрация которых определялась из условия полной изобарически-изотермической свободной энергии системы адсорбат — адсорбент: (открытая система) [8]. Гамильтониан такой системы был предложен ранее в наших работах (ссылки см. в [9]) и позволил рассчитывать все равновесные характеристики достаточно широкого класса систем как для хемисорбции, так и для физической сорбции. Хемисорбция характеризуется большими перепадами теплот



$$\Delta Q = q(\Theta \rightarrow 0_+) - q(\Theta \rightarrow 1_-) \cong 20+150 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad (1)$$

Θ — покрытие ($\Theta = \frac{\bar{N}_a}{N}$), и отталкиванием между ближайшими адатомами ($|\epsilon| \cong 0,1+0,2$ эВ), физическая сорбция — относительно небольшими $\Delta Q \sim 2+10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$; здесь $|\epsilon| \cong 0,01-0,5$ эВ и, как правило, налицо притяжение между ними $\epsilon_{\text{eff}} > 0$ (см. ниже). Параметр ϵ играет фундаментальную роль в процессах сорбции, определяя вклад корреляционных эффектов, и, как нами было показано, для эффективного гамильтониана (см. ниже) может быть определен из ΔQ по формуле [10]

$$(\Delta Q)_{\text{exp}}^{\text{def}} = q(\Theta \rightarrow 0_+) - q(\Theta \rightarrow 1_-) = nzN_A \epsilon; \quad (2)$$

z — координационное число ($d = 1, z = 2; d = 2, z = 3, 4, 6; d = 3$ — адсорбция $z = 6, 8, 12$), n — показатель диссоциации при сорбции, $A_n \rightarrow n[A]$, N_A — число Авогадро.

Здесь уместно отметить следующее. В основе теорий, использующих активированный комплекс как переходное состояние, определяющее направление протекания того или иного процесса перехода в системе взаимодействующих частиц, лежит квантовомеханически совершенно обоснованное представление о существовании единой потенциальной поверхности энергии. Топология ее и определяет возможные пути протекания процесса перехода в системе. Нахождение подобной поверхности в любой квантовомеханической системе и расчет спектра состояний в соответствующих локальных «ямах» на ней, параметров барьера, направлений наибоьстрейших спусков в любой содержательной задаче описания системы взаимодействующих частиц — дело безнадежное. (Надо помнить, конечно, что ситуация усугубляется необходимостью усреднения по квантостатистическим ансамблям). Но в ряде моделей, об одной из которых речь и пойдет ниже, это удается в том или ином приближении сделать.

2. Наш подход к вычислению $V_{\text{адс.}}$ и $V_{\text{дес.}}$ — в данной работе мы опишем кратко лишь переходы через АК в системе газ — поверхность твердого тела — стандартен [8,11,13]. Для двухцентровой адсорбции (диссоциативная адсорбция $AB \rightarrow [A][B]$: хемисорбция $O_2 \rightarrow 2[O]$; $H_2 \rightarrow 2[H]$; $N_2 \rightarrow 2[N]$, $CO \rightarrow [C] \cdot [O]$ и т.п. ($n = 2$) — на поверхности металла [116] N в (3) заменяется на $M = \frac{z}{2} N$ — полное число различных АК типа «гантели». АК полагаются помещенными в «центры» областей поверхности макроскопиче-

ских размеров и не взаимодействующими между собой [12,13]; $N_1 \ll N$ — последнее прекрасно выполняется для АК адсорбции [1].

Приведем некоторые формулы для \hat{H}_{eff} , δH и корреляционных функций открытой системы адсорбат — адсорбент как для идеальной регулярной структуры, так и для структуры с примесями, полученные нами в 1968—1980 гг. (ссылки на эти работы см. в [9,11,13]).

Будем открытую систему моделировать регулярной структурой размерности d ; $d = 1, 2, 3$. Причем $d = 1, z = 2$ описывает квазимерные системы (магнетики, полимеры, скажем, $(CH)_x$, AB — полимеры, α — спираль, молекула ДНК), $d = 2, z = 3, 4, 6$, межфазная граница (газ — поверхность, жидкость или раствор — поверхность, плоская граница раздела двух жидкостей); $d = 3, z = 6, 8, \dots$ (адсорбция в объеме кристаллов, цеолиты и т.п.). Будем считать, экспериментально это вполне оправданно [14], а теоретически подтверждается квантовомеханическими расчетами [15], что взаимодействуют адатомы на ближайших активных центрах (f, g), параметр взаимодействия ϵ , внутреннее состояние адатома описывается гамильтонианом h_a . При этом, естественно, можно рассматривать электронные и колебательно-вращательные возбуждения. Поскольку у нас открытая система, вводится химический потенциал μ_0 (для газа, например, $\mu_0 = \epsilon_0 + \beta^{-1} \ln(\beta p_0 / j_0(\beta)) \cong \beta^{-1} \ln(\beta p_0 e^{\beta \epsilon_0} / j_0(\beta))$). Для $A_n \rightarrow n[A]$, $\mu_{[A]} = \frac{1}{n} \mu_0$. Обобществленные электроны системы адсорбат — адсорбент играют основную роль в образовании хемисорбционной связи ϵ_0 , процессе переноса заряда $\Delta e = e(1 - \bar{n}_{f\uparrow} - \bar{n}_{f\downarrow})$, наведенного при адсорбции магнитного момента $\Delta \mu = \mu(\bar{n}_{f\uparrow} - \bar{n}_{f\downarrow})$, сдвига уровня Ферми $\delta \mu_f$. Достаточно полно эта проблема была изучена в рамках модифицированной модели Андерсона [16]. В H_{eff} ϵ_0 войдет как параметр. (Замечу, что одной из первых работ, обобщающей модель двумерного газа, обобществленных в приповерхностной области электронов М.И. Темкина, была работа [17]. Она приводила к линейному падению $q(\theta)$ при малых θ , что имеет место для многих адсорбционных систем, в особенности, цеолитах). Мне представляется, что это естественно: плотность электронов мала и результаты [17] адекватно описывают ситуацию именно при $\theta \ll 1$. Полный гамильтониан идеального адсорбата дается формулой

$$\hat{H}_a = \hat{h}_a \sum_f \hat{n}_f - \frac{\epsilon}{2} \sum_{(fg)} \hat{n}_f \hat{n}_g + \hat{H}_e, \quad n_f = 0, 1. \quad (4)$$

Электронная часть \hat{H}_e может быть отделена от «изинговой части», скажем, вариационным принципом Боголюбова [13,15].

3. Статистический оператор открытой системы дается формулой

$$\hat{\rho}_a = \exp \beta \left[G_0 + \mu \sum_f \hat{n}_f - \hat{H}_a \right]. \quad (5)$$

Усреднение по внутренним степеням свободы адатомов и электронной подсистеме проводится при фиксированном покрытии

$$\theta = \frac{1}{N} \langle \sum_f \hat{n}_f \rangle = \frac{\text{Sp}_{n_f, h_a, h_e} \left\{ e^{-\beta(\hat{H}_a - \mu \sum_f \hat{n}_f)} \cdot \hat{n}_f \right\}}{\text{Sp}_{n_f, h_a, h_e} e^{-\beta(\hat{H}_a - \mu \sum_f \hat{n}_f)}} = f(p_0, T, \varepsilon; j_0(\beta), \dots) \quad (6)$$

и приводит к эффективному гамильтониану адсорбции

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\nu \sum_f \hat{h}_f - \frac{\varepsilon}{2} \sum_{(fg)} \hat{h}_f \hat{n}_g \quad (7)$$

— первое слагаемое «считает» адатомы, второе — пары ближайших соседей,

$$\nu = k_B T \left[p_0 \frac{\exp \beta(\varepsilon_0 + \delta \mu_f) J_a^n}{k_B T J_0(\beta)} \right]^{1/n} = k_B T (ap_0)^{1/n}, \quad (8)$$

a — так называемый коэффициент адсорбции, $J_a = \text{Sp}_{(a)} e^{-\beta \hat{h}_a}$, $\varepsilon < 0$, $|\varepsilon| \sim 0,1 \div 0,2$ эВ отвечает хемисорбции, $|\varepsilon| \sim 0,01 \div 0,05$ — физической сорбции.

В работе [18] техникой функций Грина Боголюбова — Тябликова была получена точная алгебраическая система уравнений для равновесных средних (они были названы корреляционными функциями): $\langle n_f \rangle$, $\langle n_f n_{g_1} \rangle$, ..., $\langle n_f n_{g_1} \dots n_{g_p} \rangle$. Трансляционная инвариантность, пополнившая схему Боголюбова — Тябликова позволила получить точное решение этой системы для $d = 1$; в случае $d \geq 2$ были предложены аппроксимации [9,13], позволившие учесть с той или иной полнотой корреляционные эффекты в задачах адсорбции. Как упоминалось выше, их роль в описании равновесных аспектов адсорбции оказалось весьма существенной. Существенны они и в задачах кинетики (см. ниже).

В [9,12,13] было показано, что в примесной системе (примеси замещения, внедрения и т.п.) всегда можно построить гамильтониан также изинговского типа

$$H_p = H_{\text{eff}} + \delta H_p, \quad [H_{\text{eff}}, \delta H_p]_- = 0. \quad (9)$$

Для оператора плотности неидеальной системы

$$\begin{aligned} \rho_p &= \exp[\beta G_p - \beta \hat{H}_p], \quad \text{Sp} \hat{\rho}_p = 1, \\ e^{-\beta G_p} &= \text{Sp} \left[e^{-\beta(\hat{H}_{\text{eff}} + \delta \hat{H}_p)} \right] \frac{\text{Sp} \exp(-\beta \hat{H}_{\text{eff}})}{\text{Sp} \exp(-\beta \hat{H}_{\text{eff}})} = \\ &= e^{-\beta G_0} \frac{\text{Sp} [\exp(-\beta \hat{H}_{\text{eff}}) \exp(-\beta \delta \hat{H}_p)]}{\text{Sp} \exp(-\beta \hat{H}_{\text{eff}})} = e^{-\beta G_0} \langle e^{-\beta \delta H_p} \rangle_{H_{\text{eff}}} \\ G_p &= G_0 - \beta^{-1} \ln \vartheta_p, \quad \vartheta_p \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{-\beta \delta H_p} \rangle_{H_{\text{eff}}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Добавляя к G_p слагаемое $\varepsilon_k N_1 - \beta^{-1} \ln \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$ мы приходим к формуле (3). Формула (2) позволяет получить следующее выражение для любой корреляционной функции неидеальной системы, построенной на операторах n_f

$$K(p_0, T, \varepsilon, \dots) = \langle \hat{K}\{n_f\} e^{-\beta \delta H_p} \rangle. \quad (11)$$

Начиная с (11) $\langle \dots \rangle_{H_{\text{eff}}}$ мы будем заменять на $\langle \dots \rangle$. В нашем случае под термином «примесь» мы понимаем точечный дефект, регулярной структуры, локализованный N_1 на активном центре, взаимодействие которого с ближайшим адатомом ε_1 и статистическая сумма j_1 (для активного центра центра возникает дополнительно ε_k).

Формулы (10), (11) позволили построить термодинамику примесных систем [12,19].

Используя (3), (10), (11) и основные идеи теории абсолютных скоростей реакций [1], перейдем к построению кинетики.

4. Концентрация примесей получается по обычным формулам квантовой статистики с использованием (11)

$$n = 1. C_p = \frac{1}{N} \langle \sum_i^{N_1} n_i \rangle_H \equiv \sum_i \frac{\langle \hat{n}_i e^{-\beta \delta H_p} \rangle}{N \langle e^{-\beta \delta H_p} \rangle} =$$

$$= \frac{N_1 \langle \hat{n}_i e^{-\beta \delta H_p} \rangle}{N \langle e^{-\beta \delta H_p} \rangle} = \frac{N_1 \langle \hat{n}_i \hat{\vartheta}_p \rangle}{N \langle \hat{\vartheta}_p \rangle};$$

$$n = 2. C_p = \frac{1}{M} \langle \sum_{q=1}^{N_1} \hat{n}_f \hat{n}_{f'} \rangle = \sum_q \frac{\langle \hat{n}_f \hat{n}_{f'} e^{-\beta \delta H_p} \rangle}{M \langle e^{-\beta \delta H_p} \rangle} =$$

$$= \frac{N_1 \langle n_f n_{f'} e^{-\beta \delta H_q} \rangle}{M \langle e^{-\beta \delta H_q} \rangle} \equiv \frac{N_1 \langle n_f n_{f'} \hat{\vartheta}_q \rangle}{M \langle \hat{\vartheta}_q \rangle}. \quad (12)$$

В (12) индекс $i, i = 1, 2, \dots, N_1$ и индексы f, f' нумеруют одноцентровую и двухцентровую примесь, соответственно. Величину N_1/N мы найдем из требования $\partial G_f / \partial N_1 = 0$. Проводя несложные выкладки и воспользовавшись формулой Стирлинга, получаем

$$\frac{N_1}{N} \equiv \exp \left[-\beta \epsilon_k + \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \vartheta_p \right]. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (12), получаем

$$C_p = \left\{ \exp \left[-\beta \epsilon_k + \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \vartheta_p \right] \right\} \frac{\langle n_f \vartheta_p \rangle}{\langle \hat{\vartheta}_p \rangle}; \quad n = 1$$

$$\frac{\langle n_f n_{f'} \vartheta_p \rangle}{\langle \hat{\vartheta}_p \rangle}; \quad n = 2. \quad (14)$$

Для $n = 1$, $\hat{\vartheta}_p$ построен на операторах $n_p, n_f, n_{gi}, i = 1, \dots, z$ (см. ниже [11a]), для $n = 2$ на $n_p, n_f, n_{gi}, n_f, n_{gi}, n_{hk}$ [11b]. Далее мы рассмотрим детально одноцентровую кинетику [11a, 20]. Двухцентровой кинетике посвящена наша работа [21], результаты которой мы приведем в заключении.

Воспользовавшись очевидным соотношением

$$e^{\hat{a} \hat{n}_f} = (e^{\hat{a}} - 1) \hat{n}_f + 1, \quad \hat{n}_f^2 = \hat{n}_f \quad (15)$$

в нашем случае \hat{a} — c -числа и порядок не существенен и тем, что $\hat{n}_f^2 = \hat{n}_f$ после громоздких, но достаточно простых выкладок, мы получаем для $\hat{\vartheta}_m$ выражения

$$n = 1: \hat{\vartheta}_m = \prod_{p=1}^{N_1} \hat{\vartheta}_m(p), \quad \hat{\vartheta}_m(p) = 1 - \hat{n}_p + J'_m \sum_0^z \frac{x^k}{k!} \hat{F}_k(p),$$

$$x = \exp \beta(\epsilon_1 - \epsilon) - 1, \quad J'_m = \text{Sp}_{(m,a)} \exp[-\beta(\hat{h}_m - \hat{h}_a)]$$

$$\hat{h}_A = \hat{h}_1 + \delta v, \quad \hat{h}_D = \hat{h}_1, \quad [\hat{h}_m, \hat{h}_a]_- = 0,$$

$$n = 2: \hat{\vartheta}_m = \prod_{(p,p')=1}^{N_1} \hat{\vartheta}_m(p,p'), \quad \hat{\vartheta}_m(p,p') = 1 - (\hat{n}_p + \hat{n}_{p'}) + \hat{n}_p \hat{n}_{p'} +$$

$$+ (1 - \hat{n}_{p'}) e^{\beta \hat{h}_m} \sum_0^z \frac{y^k}{k!} \hat{F}_k(p) + (1 - \hat{n}_p) e^{\beta \hat{h}_m} \sum_0^z \frac{y^k}{k!} \hat{F}_k(p') +$$

$$+ \exp \beta(2\hat{h}_m - \delta) \sum_0^z \frac{y^k}{k!} \hat{F}_k(p) \sum_0^z \frac{y^n}{n!} \hat{F}_n(p'), \quad \delta = \hat{h}_1 + 2\epsilon_1 - \epsilon,$$

$$y = \exp[\beta(\epsilon_1 - \epsilon)] - 1. \quad (16)$$

Все обозначения по [11]: $m = A, D$, что отвечает АК адсорбции и десорбции; различие между \hat{h}_A и \hat{h}_D обусловлено тем, что АК адсорбции находится в равновесии с газовой фазой («молекула газа «приготовлена» к адсорбции»). АК адсорбции находится в равновесии с адсорбатом. Выражения (12), (14) и (16) в рамках вариационного принципа, усредненные с гамильтонианом (7) являются точными. Однако вычисление ϑ_m ($n = 1$) требует знания всех корреляционных функций первой координационной сферы примесного узла « p » и корреляционных функций с остальными примесными узлами; еще «хуже» обстоит дело с диссоциативным случаем ($n = 2$), но в этом нет необходимости. Наши расчеты характеристик неидеальных систем [19] показали, что вклад дальних корреляций $\sim 0(c)$ и всегда разумно, проводя, скажем, вычисление воспользоваться расщеплением

$$\langle \hat{\vartheta}_m \rangle = \left\langle \prod_{p=1}^{N_1} \hat{\vartheta}_m(p) \right\rangle \Rightarrow \prod_{p=1}^{N_1} \langle \hat{\vartheta}_m(p) \rangle =$$

$$= \langle \hat{\nu}_m(p) \rangle^N; \langle \hat{\nu}_m(p) \rangle = 1 - \Theta + J'_m \sum_0^z \frac{x^k}{k!} F_k(p) \quad (17)$$

выражение $\hat{\nu}_m(p) = \langle \hat{\nu}_m(p) \rangle$ нам, впрочем, не понадобится. Осторожность нужно соблюдать в области температур $z^{-1} \geq |1 - T_c/T| \geq \sqrt{c}$, $c = N_1/N$ для систем с притяжением, в которых возможен фазовый переход типа двумерной конденсации, там необходимо учитывать и вклад дальних корреляций [11а]. Если воспользоваться (17) мы получаем для C_m одноцентровой адсорбции простое выражение

$$C_m = \langle \hat{n}_f \hat{\nu}_m(f) \rangle e^{-\beta \epsilon_k} = J'_m e^{-\beta \epsilon_k} \sum_{n=0}^z \frac{x^n}{n!} F_n(\theta), \quad (18)$$

где $F_n(\theta)$ — симметризованные корреляторы, введенные в [18].

Согласно [1] выделяя из статистической суммы АК поступательное движение по «координате» реакции: $J'_m = J_m \delta / h \left(\frac{2\pi M_k}{\beta} \right)^{1/2}$, δ — длина активационного барьера и связывая скорость процесса с C_m по формуле $V_m = \frac{WC_m}{\delta \sigma}$, где $W = (2\pi M_k \beta)^{-1/2}$ — средняя скорость прохождения барьера, σ — площадь локализации адатома, получаем для скоростей процесса адсорбции ($m = A$) и десорбции ($m = D$), отнесенных к единице поверхности выражения:

$$V_m = r_m \phi(\Theta), \quad m = A, D;$$

$$r_A = \frac{J^* e^{-\beta \epsilon_k}}{h \sigma \beta} \frac{aP}{ap_0}, \quad r_D = \frac{J^* e^{-\beta \epsilon_k}}{h \sigma \beta J_a}, \quad J_a = \text{Sp } e^{-\beta \hat{h}_a}$$

$$\phi(\Theta) = \sum_0^z \frac{x^k}{k!} F_k(\Theta); \quad (18)$$

J^* — статистическая сумма АК (за вычетом $\frac{\delta}{h} \left(\frac{2\pi M_k}{\beta} \right)^{1/2}$), все величины определены выше, P — давление в адсорбционной системе. Поскольку мы рассматривали систему газ — «поверхность», то его можно брать, например, из уравнения $PV = n(x,t)RT$ $n(x,t)$ — число молей в точке (x,t) : мы, для определенности, берем случай протекания газа вдоль поверхности тру-

бы [20] радиуса R длины L . Кинетическое уравнение для «активной поверхности» дается формулой [20]

$$\partial_t \Theta = \mu_1 \left[\frac{aP}{ap_0} - 1 \right] \phi(\Theta), \quad \mu_1 = \frac{J^* e^{-\beta \epsilon_x}}{h \sigma \beta J_a} \quad (19)$$

$\phi(\Theta)$ в различных приближениях получено в [11а], $(ap_0)^{-1}$ в приближениях молекулярного поля, квазихимическом, полиномиальном расщеплении получено в наших работах (см. обзор [9] и [11а]). Заметим, что параметр μ_1 имеет размерность обратного времени; его логично назвать «химическим временем»: оно характеризует ситуации развития процесса адсорбции и десорбции по мере продвижения газа вдоль трубы; величина J_a и функция $\phi(\Theta)$, а также (aP/ap_0) безразмерны; (так же, как и $\Theta(x,t) = \langle \hat{n}_f \rangle$). Уравнением (19) необходимо дополнять любые уравнения, описывающие поток газа в трубе, что дает возможность количественно выявить, как влияет активная поверхность на процесс переноса вещества. Это было сделано в наших работах, где к (19) добавилось уравнение

$$\partial_t \nu = \partial_t \Theta = V_0 \partial_x \nu + D \partial_{xx} \nu \quad (20)$$

(V_0 — скорость переноса, D — коэффициент продольной диффузии, ν связано с давлением P простым образом: $P = \nu \frac{\Delta}{\vartheta_0} k_B T$, ϑ_0 — объем молекулы газа в потоке, Δ — геометрический фактор, учитывающий, что сорбция «идет» в приповерхностном слое $l \sim (5+10) \text{ \AA}$; $l/R \ll 1$, $\Delta \sim 1$. В этих переменных (19) переписется так

$$\partial_t \Theta = \tau_1^{-1} \left[(1 - \Theta) \nu e^{\beta z \epsilon} - \delta_1 \Theta \right] (1 + x\Theta)^z$$

$$\tau_1 = \frac{J_0 \vartheta_0 \sigma h}{J^* k_B T \Delta} e^{-\beta(\tilde{\epsilon}_0 - \epsilon_k)}, \quad \delta_1 = \frac{\vartheta_0 J_0 e^{-\beta \tilde{\epsilon}_0}}{J_a \Delta},$$

$$\tilde{\epsilon}_0 = \epsilon_0 + \delta \mu_f \quad (21)$$

мы выписали (21) в приближении молекулярного поля, как и в [20]. Заметим, что первое слагаемое в (21) связано с адсорбцией, второе — с десорбцией. Система (20), (21) должна быть дополнена начальными и граничными условиями:

$$v(x,0); \dot{v}(x,0); v(0,t) = v_0(t), v_x(0,t) = v_1(t) \quad (22)$$

Детальный анализ на ЭВМ системы (20, (21) проведен в [21]. Здесь в качестве начальных и граничных условий выбирались следующие:

$$v(\xi,0) = 0(\xi,0), \quad 0 \leq \xi \leq k_1 \text{ — «пустая труба»};$$

$$\text{и } v(0,\tau) = v_0, \quad v(k,\tau) + c \frac{\partial v(k,\tau)}{\partial \xi} = 0, \quad 0 \leq \tau \leq k_2. \quad (23)$$

Основным результатом можно считать возникновение волн концентрации для (подробнее см. [216]).

В [22] на основе (16) получено кинетическое уравнение для активной поверхности при диссипативной адсорбции ($n = 2$). Оно выглядит следующим образом:

$$\partial_t \Theta = \mu_2 \left(\frac{aP}{ap_0} - 1 \right) \phi(k_1 k_2), \quad \mu_2 = \frac{J^* e^{\beta(\epsilon - 2\epsilon_1 - \epsilon_k)}}{J_a^2 h \beta \sigma} \quad (24)$$

$\phi(k_1 k_2)$ достаточно громоздкая форма, которая в различных приближениях для $(a_2 p_0)^{-1}$ выписана в [116]; μ_2^{-1} также имеет размерность времени и также может называться «химическим временем». Мы не станем конкретизировать (23), как это сделано для (21), поскольку численный анализ безусловно важного случая $n = 2$ будет предметом наших дальнейших исследований.

Резюмируя заметим, что компоненты открытой системы, инициирующие сорбцию (адсорбцию и десорбцию), существенным образом влияют на протекание процессов в среде. Такими компонентами могут быть полимеры (полиацетилен, полиены, АВ-полимеры, молекулы РНК и ДНК), $d = 1$; поверхности различной геометрической формы, $d = 2$; адсорбирующий объект (металлы, полупроводники, цеолиты), $d = 3$ (d — размерность компонента).

Для описания влияния активного компонента необходимо дополнять систему уравнений переноса в среде (уравнений газо-, гидро-, магнитогидродинамики и т.п.) уравнением сорбции. В газодинамике

$$\partial_t \Theta = \tau_n^{-1} \left[\frac{aP}{ap_0} - \delta_n \right] \phi_n(\Theta, n_i), \quad n_i \text{ — параметры среды} \quad (24)$$

Здесь $\tau_n = \frac{\sigma h J_0 \delta_0}{k_B T J^* \Delta} \exp[\beta(\tilde{\epsilon}_0 - \epsilon_k^n)]$, $\delta_n = \delta_0 (J_1, J_2, \dots, J_n \Delta)^{-1} e^{-\beta \epsilon_0}$, Θ — покрытие, P — давление в адсорбционной системе, a — коэффициент адсорбции, p_0 — равновесное давление в адсорбате, $\tilde{\epsilon}_0, \epsilon_k^n$ — модифицированные энергии связи и комплексообразования АК, J_0, J_i, J^* — статистические суммы молекулы в газе, адсорбате, АК, $\phi(\theta, n_i)$ — корреляционные функции адсорбата $\langle n_i n_{gi} \dots n_k \rangle$. Выше рассмотрены случаи $n = 1, 2$ одноцентровая и двухцентровая адсорбция из газовой фазы. Включение (24) в систему уравнений переноса, которые можно брать в линейном приближении всегда приводит к системе нелинейных дифференциальных уравнений. В (24) возникает «химическое время» τ_n , что в зависимости от величины $\tau_n'/t = \epsilon$ может приводить к различному поведению решений системы в функции ϵ . Экспериментально это может наблюдаться, например, в виде концентрационных волн: резкого выбывания из потока хемисорбирующего компонента (последнее может иметь и практическое значение в процессах очистки).

Замечу, что в обширной монографии [23], содержащей впечатляющую библиографию (1193 ссылки), поверхность рассматривается просто как граничное условие ($V_n = 0$). Активная же поверхность, приводящая к уравнениям типа (21) — (24), даже в линейном приближении для уравнений переноса всегда а) приводит к физико-химически интересным ситуациям к нелинейной системе уравнений, б) возникновению «химического времени» (см. также [20]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. — Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948.
2. Kramers H.A. — Physica, 7, 284, 194.
3. Никитин Е.Е. — Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах», М., «Химия», 1970.
4. Hangi P., Talkner P., Borkovec M. — Rev. Mod. Phys., 62.251. 1990.
5. Шьюман П. — Диффузия в твердых телах. М.: ИЛ, 1966.
6. Берд Р., Стюарт В., Лайфут Е. — Явления переноса. М.: Химия, 1974.
7. Товбин Ю.К., Федянин В.К. — ЖФ, т.56, 12, 3127-3131, 3132-3136, 1980.
8. Fedyanin V.K. — Chem. phys. Lett., 1972, 46, No.1, p.119.
9. Федянин — ЭЧАЯ, 1978, 9, 659.

- Федянин — ЭЧАЯ, 1978, 9, 659.
10. Федянин В.К. — Кинетика и катализ, 1964, 10,6; 1971, 12,6.
 11. Товбин Ю.К., Федянин В.К. — а) Кинетика и катализ, т. XIX, вып. 4, 1978, с.989; вып. 5, с.1202, 1978. б) ФТТ, т. 22, в., 1980, с.1599.
 12. Тябликов С.В., Федянин В.К. — ФММ, 1967, 23, 999.
 13. Федянин В.К. — В сб.: Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973.
 14. Каминский М. — Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1967.
 15. Ли Бен Ир, Гавриленко Г.М., Федянин В.К. — ОИЯИ Р17-86-59, Дубна, 1986.
 16. Cardenas R., Gavrilenko G.M., Fedyanin V.K. — Surf. Sci., 1989, 217, p.468; Phys. Lett. A, v.131, 6, 1988.
 17. Тимашев С.Ф., Федянин В.К. — ФММ, 1970, 30, 4, ДАН, СССР, 1970, 191, 6, ФТТ, 1971, 13.
 18. Тябликов С.В., Федянин В.К. — ФММ, 23, 62, 1967 (см. также [13]).
 19. Федянин В.К. — ДАН СССР, 119, 1, 1971.
 20. Fedyanin V.K. — JINR Rapid Comm. 4[61]-93. Dubna, 1993.
 21. Fedyanin V.K., Puzynin I.V., Kholmuradov Kh.T. — JINR Rapid Comm., 1[64]-94; Dubna, 1994.
 22. Федянин В.К. — ОИЯИ Р17-94-349, Дубна, 1994 (направлено в ЖФХ).
 23. Колебания и бегущие волны в химических системах (под ред. Р.Филда и М.Бургера). М.: Мир, 1988, с.720.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 марта 1995 года.

Федянин В.К.

P17-95-95

Процессы переноса в средах с активной компонентой

В работе кратко изложен метод вывода эффективного гамильтониана открытой системы адсорбат — адсорбент. С привлечением выведенных нами ранее формул для скорости адсорбции и десорбции уравнения переноса дополняются уравнением, описывающим кинетику сорбции. Даже в линейном приближении для газо-, гидро-, магнитогиродинамики во всех нетривиальных задачах мы приходим к нелинейной системе дифференциальных уравнений. Возникновение в системе «химического» времени τ_n обуславливает наличие различных режимов в потоке: волны концентрации, например, при $\tau_n < t$. Подход подробно иллюстрируется на примере газодинамики и одноцентральной сорбции $A \rightarrow [A]$ и кратко на примере двухцентральной сорбции $A_2 \rightarrow 2[A]$ в приближении среднего поля для $d = 2$. Подход в достаточной мере просто может быть применен для квазиодномерных сорбентов (полимеры, α -спираль, АВ-молекула ДНК, где $V_{адс}$ и $V_{дес}$ нами вычислены точно) и $d = 3$ (адсорция кристаллами, меолитами).

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты №94-0101119 и №94-02-06653-А.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1995

Перевод автора

Fedyanin V.K.

P17-95-95

Transfer Processes for Media with an Active component

In this work the method is shortly described for obtaining the effective Hamiltonian for the adsorbate — adsorbent free system. With the help of the previously, by our group obtained, formulas for the absorbing and desorbing speeds, the transfer equation must be completed with the equation describing the sorption kinetics. Even in the linear approximation for the gas-, hydro-, magneto-hydrodynamics, in all non-trivial problems one has a deal with a nonlinear system of differential equations. The presence of the chemical time τ_n implies the existence of various regimes for the flux: concentrated waves for instance when $\tau_n < t$. The method is described in detail, for the gas-dynamics and single center sorption $A \rightarrow [A]$ and summary presented for the two center $A_2 \rightarrow 2[A]$ sorption in the approximation of the average field for $d = 2$. Without big complications, the method can be applied for quasi-one-dimensional sorbent (polymers, α -spiral, AB molecules, DNA, where V_{agc} and V_{gce} are exactly deducted) and $d = 3$ (crystals or meolits adsorption).

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics under the support of RFFI, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1995