

活性中心理論的 物理和数学基础

Н. И. 柯波捷夫著

31
9
1849

科学出版社

活性中心理論的物理和数学基础

Н. И. 柯波捷夫著

徐 康 譯

科 学 出 版 社

1962年5月

內 容 簡 介

本書是关于活性集团理論的綜合介紹,系譯自作者在1956年發表于苏联化学成就雜誌(Успехи химии, 25, 545)的一篇論文,比較詳細地、用通俗的方式介紹了該理論的主要內容。在催化研究方面,俄国和苏联的學者們做出了巨大的貢獻,他們提出了幾種不同的催化理論,本書所介紹的即為這方面的理論之一。本書對於化學方面的教師和研究人員甚有參考價值。對於物理化學和催化方面的研究工作人員來說,更值得一讀。

本書第一部分介紹了上述理論的主要論點和主要實驗證據;第二部分重點地討論了催化活性中心的本性問題,作者用各種不同方法所得到的數據証實了活性中心為原子性的而非結晶性的;第三部分討論了此理論應用到結晶體催化劑或是復蓋度大的担體荷載催化劑時的情況。通過理論的推算,最後認為該理論在上述二種情況下也能滿意地解釋實驗的結果。第四部分討論了復蓋度特別小時(超稀薄層時)的異常現象。共引用文獻112種。

活性中心理論的物理和數學基礎

Н. И. 柯波捷夫著

徐 康 譯

科學出版社出版 (北京朝陽門大街117號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

科學出版社上海印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958年9月第一版

書號:1375 字數:100,000

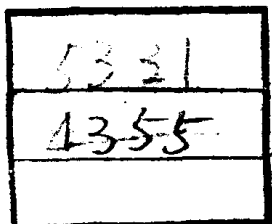
1958年9月第一次印刷

開本:850×1168 1/32

(滬)0001-1,984

印張:3 3/4

定價:(10) 0.65 元



目 录

第一章	活性集团理論	1
	理論的物理和数学基础	3
	活动范围	11
	理論的實驗驗證	15
	加氫催化作用和鍵的本性(原子催化劑)	22
	担体与活性中心	32
第二章	活性中心的原子本性	34
	催化劑原始形态的影响	35
	催化劑的中毒	36
	催化現象中的空間因素	39
	荷載型催化劑的吸附性質	40
	催化劑的半熔	41
	研究活性中心的物理方法	44
	分子和离子催化劑	52
第三章	濃縮層中的催化作用和結晶催化劑的热力学	61
	稀薄層和濃縮層中活性中心的动力学特性	63
	結晶相的催化活性	65
	在濃縮層中理論的复杂化	67
	結晶的原子化和結晶催化劑的活性	70
	集团理論与多位理論	76
第四章	超稀薄層中的催化作用	80
	超稀薄層中的催化异常現象	81
	催化作用和冷光作用	87
	催化作用与磁学	89
	混合層中的催化作用	92
	催化作用与电子过程	97

半导体催化剂	102
結論	110
文献	111
譯后記	115

第一章 活性集团理論

在催化範圍內的各式各样复杂的任务之中,确定活性中心物理本性是中心的理論問題。所有其他問題的解决在相当程度上是与此問題的解决有关的。

事实上,当催化活动部分的性質还没有弄清楚之前,不可能真正地去建立催化剂制备的理論、中毒理論、半熔理論、基本催化作用(элементарный каталитический акт)理論;也就是不可能建立一般的催化理論。

也不应忘記:人工的催化——实验室的和工業的——并不是催化的全部。在生物現象中催化起着更大的作用;虽然無生物催化与生物催化之間的相互关系尚不十分清楚,但是無疑地,將來的一般催化理論也應該是生物催化的理論。

因此,無机催化剂活性中心理論只是更加一般的理論——催化活性結構理論——的一部分;而这一般的理論应包括着各种催化——从無机的接触物質一直到天然的酵母。

为建立这个一般理論所必要的第一步,是要建立普通無机催化剂——金屬、氧化物、鹽类——的活性中心的理論。此地應該考虑到:在这門科学已走上成熟的阶段时,即已从經驗走向理論的时候,那些在这門科学發展早期是合适的和必要的东西,例如定性的假說、类似的比拟、近似的和簡化的圖解是不够的。同时,催化停留在定性的和近似的概念阶段的时间是太久了,在这方面是相当大地落后于物理化学的其他部分的。甚至于可以进一步地講:在催化中还存在着与 20 世紀的科学非常不相称的自然哲学作风(即是用一般的观念来代替物理的概念)。所以無疑地,催化理論應該由这一阶段中走出来,它應該具有近代物理理論的一切特点:即有着关于对象本身——关于活性中心和催化作用——的确定的和可靠的物理概念,以及对这些概念的定量的和数学的加工。

在催化方面累积下的事实和想法使我们能够开始进行这一巨大和迫切的工作的第一步：建立活性中心的物理和数学理论。这一理论的基础就是本文要谈到的主要问题。

从 Дэви, Доберейнер, Faraday 等人工作的时代到今天已经过了 140 年了。他们的工作应该算是催化作用的科学发现。在这些年代中我们有关催化方面的知识大大地增加了。催化几乎进入到化学的所有部分,并变成有力的合成方法。但是关于引导催化过程的表面特殊催化活动部分的物理本质的问题(这是中心的问题)还在争论之中。不能轻视解决此问题中的困难。多相催化剂都不是以全部物质参加反应,催化作用永远是只被一小部分特别活动的表面部分所引导而进行的。因此活性中心是在催化剂全部物质所形成的巨大的“背景”上作用着的。用来研究活性中心的所有物理方法,都必然要与这个占绝对压倒优势的“背景”相遇。催化理论也必然会与此“背景”相遇,因为任何催化理论不可避免地不但要与活性中心发生关系,而且也要与和活性部分相交界的部分发生关系。可以提出下面的例子来说明这种“背景”的大小:即使在非常活动的合成氨用的铁催化剂中,表面的原子只占全部催化剂原子的 $\frac{1}{200}$,而活性中心部分还要比它小 10 倍,即为 $\frac{1}{2000}$ 或 0.05%。

因此很明显,即使催化活动相 (каталитически активная фаза) 的物理性质与催化剂结晶母体物质的物理性质非常不同,那也不可能对催化剂的整个物理性质有特别显著的影响。

应该说:这种性质的困难不只是在催化现象中遇到。例如在结晶磷光体(кристаллофосфор)(即是固体的发冷光现象)方面,物理理论也遇到类似的困难和类似的任务——要把发冷光的活性中心,即发光中心,从整个结晶体物质分出来。这个任务目前基本上是完成了,提出了大家公认的,广泛证实了的说法,即是如果结晶格子整个吸收光能时,冷光是由个别的原子或离子发光中心发出的;如此即可证实结晶磷光体的发光中心是单个的、在一定程度上与晶格隔离的活化剂离子或原子。至于发光的机理本身方面,则还存在着严重的分歧

和模糊。

在研究照相过程理論时，也遇到类似的任务。此地要弄清照相活性中心的本性，也就是照相时潜像和可見像形成的中心。在这一問題上也得到了比較确定的結論：潜像形成的最小中心是不大的一些由几个銀原子組成的原子集团*。

由此可見，在上述的兩個与催化活性中心有許多类似情况的領域中，科学已經得到了一定的成就，得到了一些大家公認的觀點。可以看到，在活性点本性的問題上催化是远远落后于上述二領域的。但是此地應該考虑到下列的重要情况：在結晶磷光体發光方面，發光中心有着很重要的信号以表示其作用，即是放出光量子——具有一定的光譜和強度的輻射；而在形成潜像的时候，形成的中心根本与母体（鹵化銀）在物理上和化学上都不相同；而在催化現象中我們却没有上列兩種优点：活性中心一方面一般地是与催化剂母体化学上完全相同的，另一方面也没有什么物理的“信号”以表示其作用，这些中心只是引起化学过程，而这些过程又是許多此种中心总和作用的宏觀結果。

由此可以理解催化理論所遇到的困难，以及在这一領域中的若干基本概念上所引起的尖銳爭論。

理論的物理和数学基础 虽然有着上述的許多困难，但是也不应認為在此問題上不存在任何有成果的觀點，而只有一些局部的假說。事实上远非如此。

在 Успехи химии 这一杂志上已多次地刊登了催化方面綜合性理論的概述^[2-6]。在本文中將談到我和我的同事在莫斯科大学所研究的对活性中心問題的理論觀點，以及在有关活性中心的本性、其人

* 認為在初次吸收光后，生成大量銀的單原子中心，看起來是和 Schottky 型缺陷相近的。經過了 10^{-4} 秒之后他們改組成為由 8—10 個銀原子組成的較複雜的集团，這就是潜像的中心。

Кириллов 等人^[1]在感光的乳膠中發現有相當于吸收光帶為 480 毫微米的銀原子集团。Крылова^[6]在我們實驗室中証實了 Кириллов 的結果，她發現輕度感光的鹵化銀具有明顯的順磁性。這現象只能由于原子銀才能引起，因為銀的其他形式——離子或結晶——都是逆磁性的（見后）。

工的制备及其物理性質的研究中,这种观点所帶來的結果。

我們希望能說明:活性集团理論^[7-11]可以提供一种方法,它能在研究活性中心性質时克服占压倒优势的結晶母体的影响,而可以用催化剂的吸附模型(адсорбционная модель)为基础来建立活性中心的数学和物理理論*。为此我們下面將要这样地討論:先討論抽象的形式,然后再討論实在的物理化学实验的形式。

我們可以想像:表面是被分成为差不多相同的小格子,像棋盤上的格子似的。我們假設:在这种分格的表面上通过吸附,“蒸發”,噴濺等方式,帶上了某种粒子,例如催化剂的原子(見圖 1, A)。

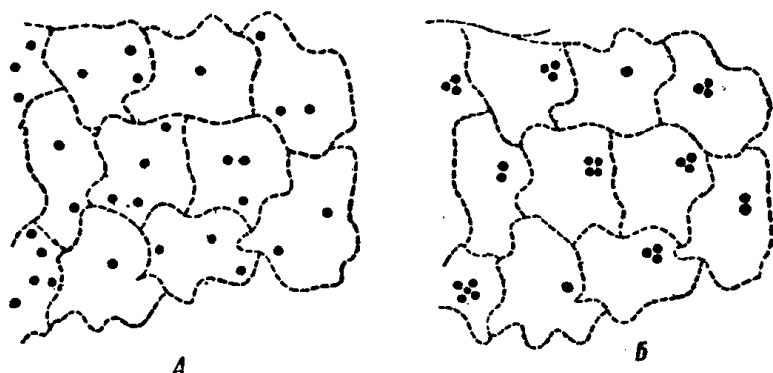


圖 1. A——在担体微孔式的表面上催化剂原子在活动范围之間的起伏分布;
B——落在同一格子中的顆粒結合成为原子集团。

在每一个格子中落入了若干个粒子,由于格子的平均物理等同性,所以这些粒子的分布是服从或然率規律的。在这种区域内粒子(或任何东西)分布的問題是早已被 Смолуховский 在他的起伏現象(флюктуация)理論中解决了的。Смолуховский 得到了下列公式;用这公式可以得到当每个格子平均分攤到的粒子是 ν 个时,格子中含

* 此地我認为可以不來敘述和討論那些已經存在着的 Taylor, Шваб-Питч(Schwab-Pitch), Берк(Berk), Поляны(Polanyi), Баладин 等人的理論。理由有下面几点:一来它們已多次地被敘述过了;二来它們主要地都只是具有定性的性質,而与本文的主要命題不合;三来所有这些理論都是以催化中結晶物体的作用为出發点,本文則正是对这一点表示怀疑,而引出了我們看来是相当有根据的結論:就是要推翻这一点,并在完全新的基础上建立活性中心的理論。

所以認为最好不与每一个“結晶”理論进行爭論,而只是批判地來討論一下它們总的物理基础——催化中結晶体的作用。本文中对此問題作了相当多的討論。

有 n 个粒子的或然率。

$$W_n = \frac{\nu^n \cdot e^{-\nu}}{n!}. \quad (1)$$

需要强调指出,当每一格子中含有的粒子数無論怎样小时(直到 $n=1$ 或 0)这公式也是适用的,只要表面上这种格子的总数相当大即可。在实际的表面上,这一条件当然永远是存在的。

于是,当在某种分格的或嵌镶式的表面上帶上了催化剂原子时(而真正的表面永远是不均一的和嵌镶式的),就可以根据上面的公式准确地計算出这些格子被充滿的情况;也就是算出当这种原子在表面上的平均复盖度为 α 时,有多少格子中有着某一数目的催化剂原子。結果就可得到下列公式:由此公式可求出当表面复盖度为 α ,而格子的平均大小为 p 时(格子大小單位为原子面积),在全数格子中(Z^0)有多少格子(Z_n)里有着 n 个催化剂原子:

$$Z_n = Z^0 \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha}. \quad (2)$$

那么被荷載的催化剂原子的命运又如何呢?

真正的表面当然不是由簡單的格子或是有着一定几何形状的区域所構成的,而是有着一定能量的起伏;在这上面个别的格子有着能量的“洞穴”或“漏斗”的形状(如图 2 所示)。很明显,落入这种能量

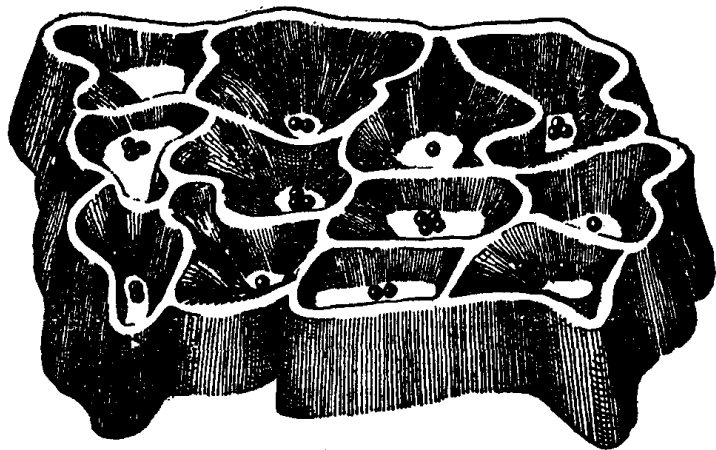


图 2. 担体表面上的能量起伏。活动范围好像是能量漏斗,在其底部形成了集团。

漏斗中的顆粒，按照势能或自由能減小的法則，應該聚集在漏斗的底部，也就是聚集在對這些顆粒吸附能勢最高的地方（見圖 1, B 和圖 2）。

因此，表面上的每一個格子就是一個“活動範圍”（миграционная область），按照或然率落入同一格子中的顆粒在此範圍內移動，最後它們聚集成為一個群團——成為 n -原子集團。

現在可以提出下面的問題：如此構成的層的催化活性 (A) 與表面復蓋度 (α)，（即是原子在担體表面上分配的平均密度）的關係如何呢？此地可能有幾種情況，不能預言到底那一種在實驗中實現。

作為第一個概念，可以假設催化劑原子的活性，不管它參加那一個集團，都是相同的（圖 3，第 I 種可能）。在這種情況下，全層的活性顯然應該與復蓋度成簡單的比例：

$$A = r\alpha. \quad (3)$$

第二種可能（圖 3，第 II 種可能的 α 和 β ）是相當於這樣的假設：集團的催化活性由某一臨界值開始，例如從含有 n 個原子開始，而以後就與其組成無關了。在這種情況下催化層活性作為復蓋度的函數將是一條趨向飽和的曲綫，如 Langmuir 等溫綫的樣子；因為在表面復蓋度達到一定的大小之後，所有的格子中實際上都已具有了這一臨界值的集團或更複雜的結構，而催化劑層的活性就成了常數：

$$A = rZ^0 \left[1 - e^{-p\alpha} \left(1 + \frac{(p\alpha)}{1} + \frac{(p\alpha)^2}{1 \cdot 2} + \dots + \frac{(p\alpha)^{n-1}}{(n-1)!} \right) \right]. \quad (4)$$

最後，第三種，最有興趣並最與實驗符合的情況，就是只有某一組成的集團才具有活性，例如含有 n 個原子的，或是組成在一個狹窄範圍內由 n 到 m 個原子（而 n 很接近於 m ）的集團才具有活性。

為了便於分析起見，假設（如我們在下面看到的那樣，這種假設是與實際相當符合的）某種有 n -個原子的集團是最活動的（其活性大到這樣的程度，以至其他集團的活性作為一次近似來說可以略去不計）。於是，如果知道這種集團的數目 [可以按公式 (2) 來計算]，並且也知道表面的大小 (S)，活動範圍 (p, A) 和復蓋度 (α)，那就可以求出這種催化劑層的總活性 (A) 作為活性物質表面復蓋度的函數關係。

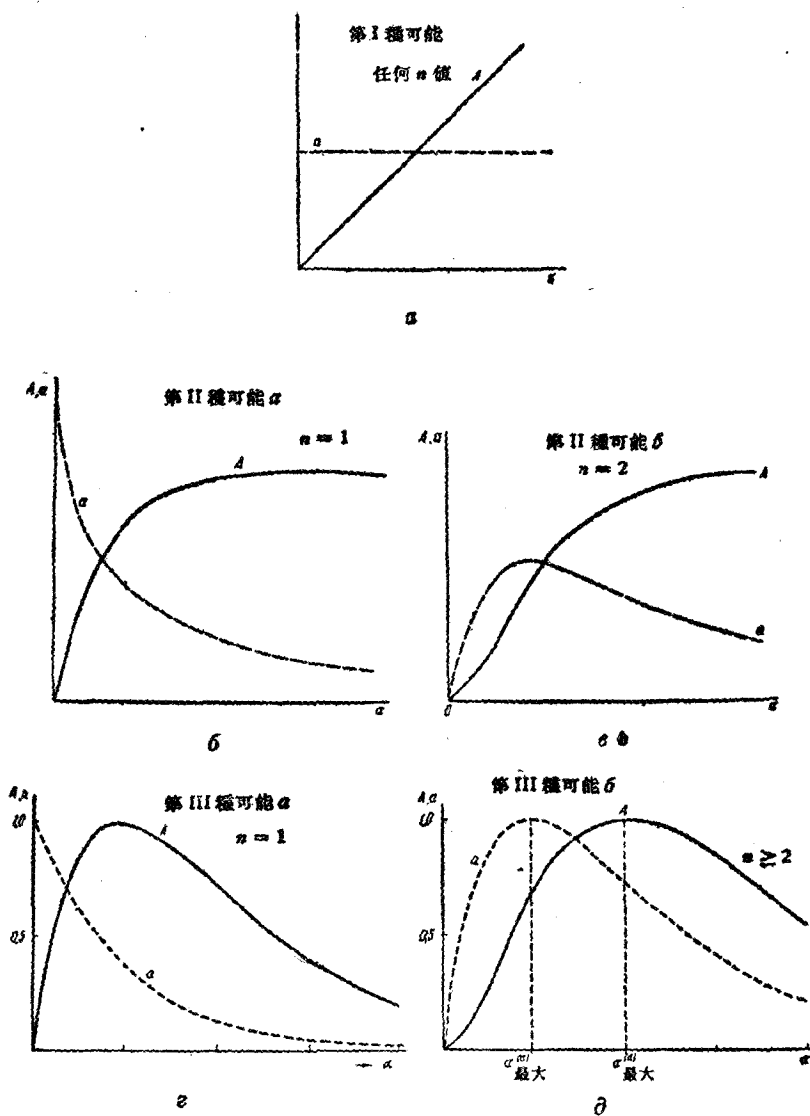


圖3. 总活性(A)和比活性(a)与活性物質表面复杂度 α 的关系的理論曲綫。

这个活性集团理論的基本关系的形式如下：

$$A = rZ_n = rZ^0 \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha}, \quad (5)$$

此地， r ——一个集团的活性，

$$Z^0 = \frac{S}{\Delta} = \frac{S}{p\sigma},$$

σ ——一个原子的面积(約为 10^{-15} 厘米²)， Δ ——活动范围(以厘米²表示)， p ——同前，但为用原子面积数目来表示。

按这一公式所画出的活性曲綫，在某一复盖度 $\alpha_{\text{最大}}^A$ 时有着最大值。

現在我們引入一个对催化剂重要而有特征性的数值——催化剂層的比活性(a)。它是等于用層复盖度(α)来除总活性，也就是表示着在这种表面复盖度时催化剂的活性，这活性是与包含在單分子層中物質的数量相当的。

对上述三种可能，比活性可用下列各式表示：

第 I 种可能

$$a = r = \text{常数}; \quad (6)$$

第 II 种可能

$$a = \frac{rZ^0}{\alpha} \left\{ 1 - e^{-p\alpha} \left[1 + \frac{p\alpha}{1} + \frac{(p\alpha)^2}{1 \cdot 2} + \dots + \frac{(p\alpha)^{n-1}}{(n-1)!} \right] \right\}; \quad (7)$$

第 III 种可能

$$a = rZ^0 \frac{p^n \alpha^{n-1}}{n!} e^{-p\alpha}. \quad (8)$$

在圖 3 中画出了总活性和比活性在上述的各种可能下作为复盖度(α)的函数的曲綫。这些曲綫的圖形性質可以用这些函数的数学分析来証实。

第三种可能，也就是某一定成分(由 n 原子組成)的集团有活性的情况，能引导出最有趣和最多样化的現象。如 $n > 1$ ，也就是說，催化作用是由某些多原子集团所引起的，那么总活性和比活性在一定的复盖度 $\alpha_{\text{最大}}^A$ 和 $\alpha_{\text{最大}}^a$ 时都有着最大值。这两个复盖度可以在 A 和 a 函数的最大时求出：

$$\alpha_{\text{最大}}^A = \frac{n}{p};$$

$$\alpha_{\text{最大}}^a = \frac{n-1}{p}. \quad (9)$$

这两个关系式可以使我們很容易地求出在活性結構(集团)中的原子数(n)和活动范围的大小:

$$n = \frac{\alpha_{\text{最大}}^A}{\alpha_{\text{最大}}^A - \alpha_{\text{最大}}^a} \quad \text{和} \quad p = \frac{1}{\alpha_{\text{最大}}^A - \alpha_{\text{最大}}^a}. \quad (10)$$

由于总活性和比活性的最大值表示的單位不同, 所得到的 p 的單位亦不相同. 如这些最大是用表面复盖度, 即荷載着的原子的面积与担体全部表面积的比例来表示的話, 那么所得的 p 有着物理上最方便的單位——原子面积数, 也就是如果催化剂原子在一个活动格子中排滿时它們的数目.

在單原子集团 ($n=1$) 有活性时, 在第三种可能下总活性的最大仍然保存, 而比活性的最大就消失了, 而是單調地(指数地)随复盖度的增加而下降(圖 3, ν , 第三种可能 a). 因此这一种个别的但对催化作用是十分重要的情况很容易由观察其比活性曲綫的形狀而与其他情况区别开来. 其比活性可用下式表示:

$$a = r Z^0 p e^{-p\alpha} = r \frac{S}{\sigma} e^{-p\alpha}, \quad (11)$$

如用对数的形式則可得下列直綫公式:

$$\ln a = \ln r \frac{S}{\sigma} - p\alpha. \quad (12)$$

需要強調指出, 除了第三种可能之外, 任何其他种类的活性集团都沒有总活性的最大.

在第二种可能中(即活性从某一临界的 n -原子集团开始, 而以后就与成分無关的情况), 总活性的曲綫永远沒有最大, 而趋向于飽和(見圖 3, 第 II 种可能 a 和 b). 至于比活性的曲綫則与第三种可能相似, 即是: 对多原子集团比活性有着最大, 而对單原子集团則为單調地下降的曲綫(見圖 3, 第 II 种可能 a 和 b).

但是在这种情况下最大的条件有着完全另一种形式, 可以用超

越式来表示:

$$e^{-p\alpha_{\text{最大}}^a} \left[1 + p\alpha_{\text{最大}}^a + \frac{(p\alpha_{\text{最大}}^a)^2}{2} + \frac{(p\alpha_{\text{最大}}^a)^3}{1 \cdot 2} + \dots + \frac{(p\alpha_{\text{最大}}^a)^n}{(n-1)!} - \frac{(n-2)(p\alpha_{\text{最大}}^a)^{n-1}}{(n-1)!} \right] = 1, \quad (13)$$

由此式中不能明显地看出 $\alpha_{\text{最大}}^a$ 的解。在第二种可能中, 当 $n=1$ 时曲线下降的规律也与第三种可能所具有的指数函数有着本质上的区别。

因此, 虽然在第二和第三种可能下, 比活性的曲线有着部分的相似, 它们能够很明显地被区别开来。但是对于这两种情形可以得到下列同样的结论: 如果吸附层的比催化活性曲线有着最大值, 那么活性结构有着多原子集团的性质; 如果曲线在复盖度增加时单调地下降, 那么活性结构就是单原子集团。

第一种可能有着直线上升的总活性和固定的比活性, 与其他情形有很大的不同, 看来这种情形与经验是不相符合的(可能除开一个例子之外)。

因此, 实际情况必居于第二种和第三种可能之一, 而它们是相当于两种不同的关于活性中心构造的概念的。

在第二种可能下, 当 $n > 1$ 时, 不能提供一个寻求 n 数值的方法, 也就是不能确定最小的活性集团的本性。

而第三种可能却相反, 它可以提供在任何 n 值时, 活性中心中的原子数目, 即是可以按(2) — (10)公式求出。

除了上述的关系外, 活性集团理论又可提供由总活性和比活性与 α 的关系曲线中求 n 和 p 的一些其他方法。例如, 这两个数值可以用代数法由相当于两种复盖度时的比活性和总活性数值中求出来:

$$p = \frac{\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}{\alpha_{\text{最大}}^a \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2.3}}. \quad (14)$$

$$n = 1 + p\alpha_{\text{最大}}^a. \quad (15)$$

但是除了上式之外, 最简单的是用图解法测定这两个数值。活

性的函数可以用下式表示：

$$\ln \frac{A}{\alpha^n} = \ln \frac{r \cdot Z^0 p^n}{n!} - p\alpha. \quad (16)$$

如果取的 n 值是正确的话，那么 $\ln \frac{A}{\alpha^n}$ 对 α 的函数应该成为一条直线；由此直线中很容易找出 Z^0 , p 和 r ，也就是找出吸附型* 催化剂的全部主要指标。

由上所述，可以很明显地看出，按照总活性和比活性曲线来实际地区分第二种和第三种可能，以及单值地确定催化层活性中心结构是可能的。

由上面所导出的关系可见，当总活性有最大，而 $\ln \frac{A}{\alpha^n}$ 对 α 成直线函数[(16)式]时，无论如何也不会是第二种可能的。如果总活性最大值的发生是由于某些其他的原因，而不是由于一定的活性集团结构的缘故，那么按比活性最大和总活性最大分别求出来的 n 值，自然不应该相合。

最后，活性集团理论又给我们一个重要的指标，那就是比活性和总活性的所谓“综合曲线”(обобщенные кривые)公式，此地表示了活性是最大活性的多么大一部分：

$$\frac{A}{A_{\text{最大}}} = \left(\frac{e}{n}\right)^n (p\alpha)^n e^{-p\alpha} \quad \text{和} \quad \frac{a}{a_{\text{最大}}} = \left(\frac{e}{n-1}\right)^{n-1} (p\alpha)^{n-1} e^{-p\alpha}. \quad (17)$$

由上式可见，这两个相对的数值作为 $p\alpha$ 的函数时，有着很优越的性质——与催化剂的本性、过程的性质和反应条件(温度、压力等等)都没有关系，而单值地决定于 n 的大小。因此，综合曲线对于所有具有相同结构活性集团的催化过程应该是相同的。

如上所见，有着足够的方法以便区别第二种和第三种可能(两种最接近和最重要的情况)，而如此即可以解决活性中心本性的问题。

活动范围 在转入到介绍按上述方法得到的实验材料之前(也就是在转入到在担体表面格子内制作活性中心之前)，应该较详细地

* 原文为 абсорбционный катализатор; 疑为 адсорбционный катализатор 之误——译者。

談一談格子式、嵌鑲式表面的物理形狀。這是上述的論點和活性集團理論的基礎。

實際表面的嵌鑲性概念可以直接由真實結晶的近代理論中引導出來。還在1914年，Darwin^[12]以X-射線反射的性質為基礎，提出了結晶嵌鑲理論。他指出大多數實際的結晶是由嵌鑲式結構組成的；這種結構是由長 10^{-6} 到 10^{-4} 厘米的小塊組成的。後來這些結果被Иоффе^[13]，Goetz^[14]，Smekal^[15]，Zwicky^[16]等人所發展和証實。

很明顯，物質體內的嵌鑲結構必定會引起表面上大小相似的嵌鑲式結構。因此，認為被吸附的原子的活動限制在一定的區域內，這並不是什麼特殊的假設，而是真實結晶嵌鑲結構的直接結果。

我和O. M. Полторах所進行的分析指出了下列結論：如果認為顆粒是集中在那些因能量或幾何高峰而限制出來的格子中而形成集團（例如，如圖4中A和B所表示的），或認為是由于顆粒落入能量非均一表面上的“吸附陷阱”——落入“能量洞穴”（見圖4，B）而生成集團，對顆粒在表面上分布的數學規律來說是沒有什麼差別的。

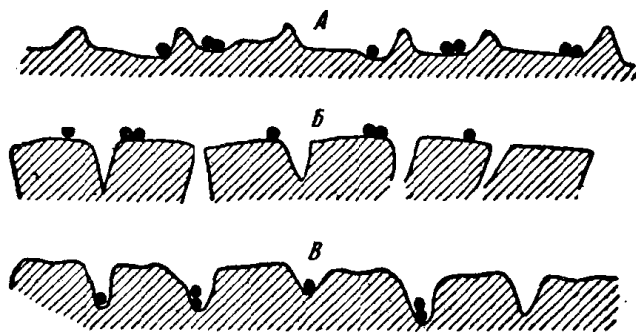


圖4. 催化劑表面的起伏。

A——能量高峰； B——幾何高峰； B'——能量洞穴

在所有這些情況下，生成集團的可能性都是用Poisson-Смолуховский[(1)式]法則來表示的，其中包含有活動範圍(p)。在前兩種情況下， p 是表示被吸附顆粒運動的平均範圍，在後一種情況下則是表示吸附劑表面上相應於一個吸附陷阱（“能量洞穴”）的平均面積。

從本質上來講，在這些情況之間沒有原則上的差別，因為它們