

化学吸附的量子力学绘景

张 辉 刘士阳 张国英 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书着重从微观角度——即从量子力学的角度,较完整地介绍了化学吸附的全过程。从化学吸附的基本概念入手,介绍了化学吸附的各种宏观物理量及目前常见的实验手段和实验过程;以量子力学为理论基础,重点描述了不同衬底的表面态密度和局域态密度,并对其化学吸附的性质进行了有效分析;针对化学吸附模型的建立,给出各种数学处理的方法和计算机模拟的手段,并将这些模型和手段直接应用到各种实际的化学吸附系统之中,使理论形式更为具体,同时也可加深对理论的理解。从结构上,本书力求做到由浅入深、由表及里、由现象到本质,逐层深入地对化学吸附内容进行阐述,以符合广大读者的认知规律。

本书可供高等院校表面物理、表面化学等专业的教师和研究生参考阅读,尤其适用于从事化学吸附研究的科研人员。

图书在版编目(CIP)数据

化学吸附的量子力学绘景/ 张辉,刘士阳,张国英著.—北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-013539-3

I. 化… II. ①张…②刘…③张… III. 量子力学-化学吸附
IV. O647.32

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 050547 号

责任编辑:黄 海 / 责任校对:钟 洋
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 6 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2004 年 6 月第一次印刷 印张: 14 1/2

印数: 1—2 500 字数: 283 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

化学吸附是表面研究领域中的一个非常重要的分支,它在催化(尤其是异相催化)、腐蚀、电解、晶体学、金属学及冶金学等众多方面都有着重要的应用。人们对化学吸附的研究也是较早的,但是早期的研究由于实验的限制,只能停留在基础研究上。又因理论得不到实验的证实,使得早期的化学吸附研究发展很慢。

20 世纪 60 年代以后,由于固体物理学的发展和成熟以及各种电测技术、超高真空技术及与之相关的表面及薄膜制备技术的迅速发展,各种能谱仪、质谱仪、衍射仪和显微仪器不断出现并日臻完善,使得人们有条件在原子、分子水平上去研究化学吸附现象。从而使得化学吸附的研究得到迅速的发展:在理论上,建立了一系列的模型;在实验上,获得了大量的实验数据。

目前,在国内还没有系统地介绍化学吸附理论的专著,有鉴于此,作者着手把多年来在化学吸附研究中所积累的资料以及对化学吸附理论的认识进行系统的整理分析,形成本书。

化学吸附的研究可分为宏观理论、微观理论、统计理论三个方面。本书着重从微观角度应用量子力学的方法对化学吸附研究进行介绍,因为它可以使人们从更深的层次去认识化学吸附的反应机制,从而使在这方面的研究不但具有理论意义,同时也具有很重要的实际意义。

本书的专业性很强,所以要求读者对相关理论要有一定的了解,如固体物理、表面物理、量子力学方面的知识是阅读本书所必要的。另外,格林函数也是处理化学吸附问题的基本手段,如读者对其有一定的了解,阅读本书会事半功倍。

为使对化学吸附的介绍符合认知规律,本书首先从宏观角度对表面和化学吸附的相关的实验进行了介绍,以使得读者从定性的角度对化学吸附有所认识。表面是化学吸附反应媒介,因此在第二章我们对表面的基本理论做了一定的介绍,给出了表面物理中处理问题的基本方法,章末还对密度泛函理论进行了介绍。第三章对不同的衬底及在其表面的化学吸附进行了简要的介绍,但涉及的理论不多。第四章为本书的核心,它在前几章的基础上建立了化学吸附体系各种简化模型,其中包括 Newns-Anderson 的化学吸附理论模型, Einstein-Schrieffer 的化学吸附模型以及 Davison 的化学吸附模型,通过这些模型最终从理论上推导出一些重要参量的结果。在本章还介绍了一些化学吸附理论中常用到的基础知识,如 Hatree-Fock 方程,格林函数方法和复能面积分技术。第五章介绍了研究化学吸附中所涉及的一些常用的数学方法,如 VCA 方法、ATA 方法、CPA 方法和 CFT 方法。章末还介

绍了应用计算机模拟研究化学吸附的方法。第六章将前面介绍的理论应用于不同的化学吸附体系中,包括过渡金属原子的化学吸附的处理,无序二元合金表面的化学吸附的处理,含杂质的化学吸附系统的处理,通过上面的一系列应用相信可以深化读者对化学吸附理论的认识。

鉴于作者的能力和知识水平有限,书中难免有不当甚至错误之处,希望广大读者给予批评指正。

目 录

前言

第一章 化学吸附的宏观物理量及实验过程	(1)
§ 1.1 化学吸附的基本概念	(1)
§ 1.1.1 吸附的种类及其区别	(1)
§ 1.1.2 描述吸附的物理量	(4)
§ 1.1.3 平衡吸附规律的描述	(8)
§ 1.1.4 化学吸附的表面结构	(10)
§ 1.2 表面分析概述	(15)
§ 1.2.1 如何获得表面信息	(15)
§ 1.2.2 表面探针的选择	(16)
§ 1.2.3 相关的测量仪器	(16)
§ 1.3 电子衍射及应用	(17)
§ 1.3.1 引言	(17)
§ 1.3.2 由 LEED 图像直接推断表面的二维结构	(17)
§ 1.3.3 LEED 实验装置	(19)
§ 1.3.4 清洁表面和有序化学吸附层结构的部分测量结果	(21)
§ 1.4 俄歇电子谱(AES)	(24)
§ 1.4.1 俄歇电子发射的机理	(24)
§ 1.4.2 俄歇电子谱仪的结构	(25)
§ 1.4.3 AES 的应用	(27)
§ 1.5 光电子谱(PES)	(32)
§ 1.5.1 光电子谱(PES)的发展和分类	(32)
§ 1.5.2 光电子谱(PES)的基本原理	(33)
§ 1.5.3 光电子谱(PES)的实验装置	(34)
§ 1.5.4 X 射线光电子谱(XPS)的应用	(37)
§ 1.5.5 光电子谱(PES)的实验结果	(41)
§ 1.6 场发射显微镜(FEM)和场离子显微镜(FIM)	(46)
§ 1.6.1 场致电子发射的基本原理	(46)
§ 1.6.2 场发射显微镜(FEM)	(47)
§ 1.6.3 场发射显微镜(FEM)的应用	(48)

§ 1.6.4	场离子显微镜(FIM)·····	(50)
§ 1.7	扫描隧道显微镜(STM)·····	(51)
§ 1.7.1	STM 工作原理·····	(51)
§ 1.7.2	STM 仪器装置·····	(52)
§ 1.7.3	STM 特点与测量举例·····	(54)
§ 1.8	其他能谱技术·····	(56)
参考文献	·····	(58)
第二章	化学吸附的量子理论基础·····	(59)
§ 2.1	表面态理论概述·····	(59)
§ 2.2	理想简单金属表面电子结构·····	(60)
§ 2.2.1	金属体内的电子状态·····	(60)
§ 2.2.2	有效体态密度、表面态密度、局域态密度和积分态密度·····	(62)
§ 2.2.3	金属表面电子态——准自由电子气模型·····	(64)
§ 2.3	理想半导体的表面态·····	(67)
§ 2.3.1	NFE 模型中的电子状态·····	(68)
§ 2.3.2	晶体中的实数 k 能带和表面区的复数 k 能带·····	(72)
§ 2.3.3	基于 NFE 模型的窄禁带半导体表面态的形成·····	(74)
§ 2.3.4	窄禁带半导体表面态密度·····	(78)
§ 2.4	密度泛函理论简述·····	(80)
§ 2.4.1	Hohenberg-Kohn 定理·····	(80)
§ 2.4.2	局域密度近似(LDA)·····	(82)
参考文献	·····	(83)
第三章	不同衬底表面的化学吸附简述·····	(84)
§ 3.1	小分子在胶体(简单金属)表面的化学吸附·····	(84)
§ 3.1.1	线性响应理论·····	(84)
§ 3.1.2	有效单电子薛定谔方程·····	(85)
§ 3.1.3	计算结果与讨论·····	(87)
§ 3.2	半导体表面的化学吸附·····	(91)
§ 3.2.1	半导体表面的一般性质·····	(91)
§ 3.2.2	半导体清洁表面与化学吸附表面的计算方法·····	(93)
§ 3.2.3	计算结果与讨论·····	(96)
§ 3.3	d 能带金属表面的化学吸附·····	(99)
§ 3.3.1	d 能带金属表面的特点·····	(99)
§ 3.3.2	简单的理论处理方法·····	(100)
§ 3.3.3	自洽处理的理论方法·····	(104)

参考文献	(113)
第四章 化学吸附系统模型的建立	(116)
§ 4.1 Hatree-Fock 近似	(116)
§ 4.1.1 Hatree 方程	(117)
§ 4.1.2 Hatree-Fock 方程	(117)
§ 4.1.3 开壳无约束 Hatree-Fock(UHF)近似	(119)
§ 4.1.4 开壳有约束 Hatree-Fock(RHF)近似	(120)
§ 4.2 格林函数方法简述	(121)
§ 4.2.1 格林函数的定义及与之相关的物理量	(121)
§ 4.2.2 Dyson 方程	(123)
§ 4.3 两种常见的数学处理	(126)
§ 4.3.1 Kramers - Kronig 关系	(126)
§ 4.3.2 复能面积分技术	(127)
§ 4.4 纽恩斯-安德森(Newns-Anderson)化学吸附模型	(129)
§ 4.4.1 P.W.Anderson 能量哈密顿量	(129)
§ 4.4.2 Newns-Anderson 模型理论框架	(131)
§ 4.4.3 Newns-Anderson 模型的进一步讨论	(134)
§ 4.5 爱因斯坦-施里弗(Einstein-Schrieffer)化学吸附模型	(136)
§ 4.5.1 衬底和表面吸附原子的波函数	(136)
§ 4.5.2 ES 理论模型框架	(139)
§ 4.5.3 基本方程进一步讨论	(142)
§ 4.6 戴维森(Davison)化学吸附模型	(147)
§ 4.6.1 一维轨道链模型	(147)
§ 4.6.2 Davison 模型理论框架	(149)
§ 4.6.3 基本方程的进一步讨论	(152)
参考文献	(153)
第五章 数学方法和计算机模拟手段	(155)
§ 5.1 虚拟晶体近似(VCA)	(155)
§ 5.1.1 有限数目杂质的处理	(155)
§ 5.1.2 无限数目杂质的处理	(157)
§ 5.1.3 VCA 近似	(157)
§ 5.2 平均 T 矩阵近似(ATA)	(158)
§ 5.3 相干势近似(CPA)	(160)
§ 5.3.1 相干势近似(CPA)的原理	(160)
§ 5.3.2 CPA 方法的改进——BPA	(162)

§ 5.4 连分数方法(CFT)	(164)
§ 5.4.1 连分数方法(CFT)的理论基础	(165)
§ 5.4.2 CFT 方法与 CPA 方法的对比	(166)
§ 5.5 计算机模拟的簇原子模型方法	(167)
§ 5.5.1 簇原子模型的理论基础	(167)
§ 5.5.2 簇原子模型在化学吸附中的应用	(171)
参考文献	(172)
第六章 化学吸附理论的应用	(174)
§ 6.1 过渡金属原子在衬底表面的化学吸附	(174)
§ 6.1.1 一般处理方法	(174)
§ 6.1.2 去耦合方法	(177)
§ 6.1.3 应用去耦合方法所得结果与讨论	(183)
§ 6.2 无序合金表面的化学吸附	(184)
§ 6.2.1 合金衬底的特点及其处理方法	(184)
§ 6.2.2 化学吸附系统模型的建立	(185)
§ 6.2.3 理论处理方法	(188)
§ 6.2.4 不同化学吸附系统的结果与讨论	(191)
§ 6.3 杂质对化学吸附的影响	(198)
§ 6.3.1 含杂化学吸附系统模型的建立	(199)
§ 6.3.2 理论处理方法	(200)
§ 6.3.3 杂质在不同的化学吸附系统中的处理结果与讨论	(204)
§ 6.4 载体催化剂表面的化学吸附	(208)
§ 6.4.1 载体催化剂化学吸附系统模型的建立	(208)
§ 6.4.2 理论处理方法	(210)
§ 6.4.3 不同载体催化剂的理论处理结果与讨论	(212)
§ 6.5 计算机模拟方法在化学吸附中的应用	(215)
§ 6.5.1 自洽电荷 EHT 的基本理论简述	(215)
§ 6.5.2 簇模型的建立和选取	(217)
§ 6.5.3 计算结果与讨论	(220)
参考文献	(222)

第一章 化学吸附的宏观物理量及实验过程

§ 1.1 化学吸附的基本概念

表面吸附是指在固/气或液/气两相系统中,分子或原子从气相到固/气或液/气交界面上的堆积。对于固/气系统,产生吸附的原因在于当气体与固体接触,气体的分子会不断地撞击固体的表面,其中有的分子立刻弹回气相,有的则会在表面滞留一段时间后才返回气相,吸附就是这种滞留的结果。吸附是发生在材料表面的重要现象,它是固体表面的特征之一,对固体表面性质有很重要的影响。如吸附可以改变表面的结构,使表面的组分发生变化等等。本节将从以下几个方面对吸附尤其是化学吸附进行介绍:吸附的种类、描述吸附的物理量、平衡吸附规律的描述、化学吸附表面的结构,以达到对吸附尤其是化学吸附的初步认识,为后面进一步介绍化学吸附理论模型奠定基础。

§ 1.1.1 吸附的种类及其区别

1. 吸附的种类

原子或分子吸附在固体的表面可分为下面几种方式。

(1) 物理吸附(physisorption) 分子或原子吸附在固体表面是靠它们与表面间的吸引力,如果分子或原子是通过 van der Waals 力吸附在表面上的,这种吸附作用叫物理吸附。由于这种作用力为超距力,因此在较高的压力下,可形成多层吸附。这种吸附的多少主要决定于温度、压力和表面的大小,而与表面微观结构的关系不大。

(2) 化学吸附(chemisorption) 如果吸附的分子、原子或原子团是通过化学键与表面原子相互结合的,这种吸附作用叫化学吸附。化学吸附可视为吸附质(adsorbate)分子或原子——即吸附在表面上的分子或原子与吸附剂——即吸附吸附质分子或原子的物质(这里是固体的表面原子)通过一个或多个电子轨道的重叠,而进行的一种化学反应。化学吸附具有极高的方向性,一般限制在表面单层。化学吸附的多少不仅取决于温度、压力和表面的大小,而且还与固体表面的微观结构密切相关。

(3) 共吸附(coadorption) 共吸附是指两种气体 A 和 B 在表面上吸附时的情况,分为两种:一是协和吸附,表面上出现的是有规则的混合相。例如,CO 分子在 Pd 金属上吸附时可得到 $\text{Pd}(110) \times (2 \times 2) - \text{CO}$ 结构,如果部分覆盖 CO 的

Pd(110) 表面再在 H_2 中暴露, 那么, 将得到一种全新的 (1×3) 结构, 认为这是由混合吸附物的复合物构成的。另一种极端情况为竞争吸附, 两种分子在表面上完全不能互溶。在这种情况下, 它们有在不同微区内积聚的趋向, 即在一个微区内只有 A 而在另一个微区内则只有 B, 两种分子竞争相同的自由吸附部位。

(4) 吸收 (absorption) 吸收是指吸附原子扩散到固体内部的行为, 小原子如氢、氮、碳等最容易发生此行为, 由于原子必须通过扩散进到固体内部, 因此吸收过程是一种热激发过程。

(5) 形成化合物 (compound formation) 当吸附原子与固体表面的键结强过固体内部的键结时, 吸附原子将与表面原子形成化合物, 例如氧化层的生成。化合物的形成也是一种热激发过程, 因为在形成化合物的过程中必须打断固体的键结。

2. 物理吸附和化学吸附的区别

在前面介绍的五种吸附形式中, 我们最关心的是化学吸附。而化学吸附和物理吸附间有很大的区别, 有必要对之进行介绍。

勒纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 模型能为我们提供最为直观的认识, 其模型如图 1.1 所示。图中, (a) 是物理吸附随距离的变化; 图 (b) 是化学吸附随距离的变化。其中 ΔH_a^c 是化学吸附热; ΔH_a^p 是物理吸附热; E_A 是吸附激活能; E_D 是脱附激活能; D 是分子解离能。从图中, 我们可以看到:

① 化学吸附热 ΔH_a^c 比物理吸附热 ΔH_a^p 大得多;

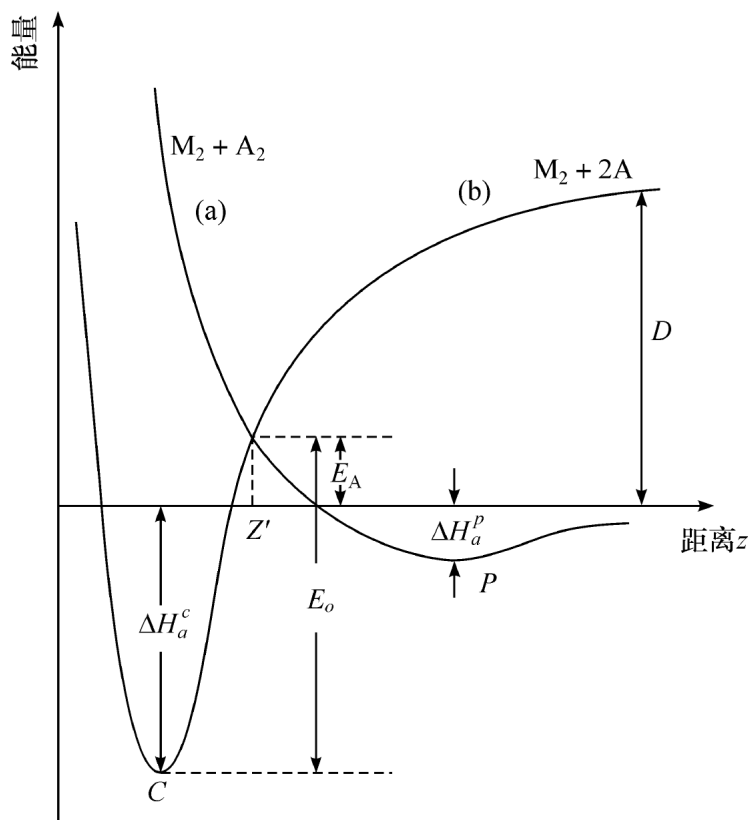


图 1.1 物理吸附与化学吸附的 Lennard-Jones 曲线

② 化学吸附时,吸附质与表面的距离比物理吸附时近。当分子 A_2 接近表面时,首先吸附于 P 点,分子进一步接近表面时由于电子间的互斥使势能急剧上升。只有能量达到 Z' 点的分子才有可能由物理吸附转变为化学吸附。化学吸附时,势能进一步降至 C 点,此点的势能远低于 P 点的。对于非活化的化学吸附, Z' 点的势能将是零或负值。由此可见,物理吸附是化学吸附的前奏,而且很可能是化学吸附进行的重要原因。

从上面的讨论中,可以看到,在发生化学吸附前,必须对系统馈送一定的能量,以便使吸附物发生化学转变,即使其结构发生变化。这个馈送的能量,就是产生化学吸附的活化能。从图中还可以看到,化学吸附的脱附活化能是吸附活化能 E_A 和化学吸附热 ΔH_a^c 的和。还应该注意的,上面的模型不可理解得太死板,有的分子发生化学吸附时并不分解,但仍需要一定的活化能。

下面再具体地分析化学吸附和物理吸附的区别,大致包括下面几个方面:

(1) 二者的热效应不同 在前面的 Lennard-Jones 模型中我们已经看到,物理吸附热要小于化学吸附热。物理吸附热的数量级为 $\Delta H_a^p \leq 0.2 \text{ eV/mol}$ (相当于 20 J/mol),化学吸附热与化学反应热同数量级,约为 $\Delta H_a^c > 0.5 \text{ eV/mol}$ 。另外,物理吸附的脱附温度,一般在气体的沸点附近;而化学吸附脱附的温度,要比同种气体的物理吸附脱附温度高。

(2) 物理吸附和化学吸附的速率不同 物理吸附类似于凝聚现象,一般不需活化能,所以吸附、脱附都很快。化学吸附类似化学反应,也是一个活化过程,需要一定的活化能,因而吸附、脱附的速率要比物理吸附慢。但有些化学吸附不需要活化能,其吸附和脱附速率也很快。

(3) 吸附的选择性 化学吸附出于其化学本性,具有选择性,即高度的专属性。一种固体表面只能吸附某些气体,而不吸附另外一些气体。而物理吸附则不然,它不具选择性,任何气体在任何固体表面上在沸点温度附近都可以吸附。

(4) 吸附层的厚度 化学吸附仅限于单分子层或单原子层;而物理吸附可以是单层的,也可以是多层的。

(5) 吸附态光谱 物理吸附只能使吸附分子的原特征吸收光谱发生某些位移,或使原吸收峰强度发生改变。而化学吸附会在紫外、红外或可见光的光谱区,产生新的吸收峰。

(6) 吸附的压力范围 对于物理吸附,相对压力 p/p_0 (p_0 是吸附温度下的饱和蒸气压)一般要超过 0.01 时才有较显著的吸附,形成单分子层饱和吸附的 p/p_0 约在 0.1 左右;而化学吸附时相应的压力要低得多。

(7) 可逆性 物理吸附是可逆的。但化学吸附因形成的化学键很强,致使吸附实际上成为不可逆的,只有在较高的温度、低压的条件下才能脱附,但往往脱附物已和原来的分子不同了。即便如此,也常不能使吸附物完全脱附。

§ 1.1.2 描述吸附的物理量

1. 吸附量

在研究化学吸附时,有一个量是非常重要的,它就是覆盖度。覆盖度是用来描述化学吸附量的多少的,通常用 θ 来表示,把它定义为:

$$\theta = \frac{N}{N_t} \quad (1.1.1)$$

式中: N 是单位面积上的吸附分子数, N_t 是吸满一层时的 N 值。对于化学吸附,满足:

$$\theta = \tau \frac{dN_s}{dt} \approx 2.6 \times 10^{20} \frac{p\tau_0}{(MT)^{1/2}} \exp(\Delta H_d^c / RT) \quad (1.1.2)$$

式中: τ 表示气体在表面上的滞留时间,它通常表示为:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H_d^c / RT) \quad (1.1.3)$$

式中: τ_0 为相互作用产生势阱中一次摆动的时间, ΔH_d^c 为吸附热, R 为摩尔气体常量。 dN_s/dt 为每秒钟碰撞到 1cm^2 表面的气体分子数,由气体运动理论有

$$dN_s/dt = (N/V)(v_z) \quad (1.1.4)$$

式中: N/V 为气相中每 cm^3 空间内所含气体的分子数, v_z 为气体分子在 z 方向的平均热速度,由气体分子的麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布算出,这样

$$dN_s/dt = \left[\frac{N}{V} \right] \left[\frac{k_B T}{2\pi M} \right]^{1/2} \approx 2.6 \times 10^{20} \frac{p}{(MT)^{1/2}} (\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1.1.5)$$

式中: p 为以 Pa 为单位表示的压强; M 为相对分子质量,而 T 为热力学温度。

举个例子,如果取 $T = 300\text{K}$, $M = 28$ (氮气),并假定单层覆盖度为每 cm^2 有 3×10^{14} 个分子,这样,方程式成为 $dN_s/dt \approx 10^6 p$ (单层/s)。可见,在一般真空 $133.332 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 的条件下,形成单层的时间只要 1s,这是假设每个碰撞分子都被沾在平面上。对大多数表面和气体来说,粘附系数 S ——碰撞分子变成吸附物的概率接近等于 1,所以需要远远低于 $133.332 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 的压力,才能维持清洁的表面。如果粘附系数为另一数值,那么,获得单层覆盖的时间 τ_c 可写成:

$$\tau_c = \frac{1}{S(dN_s/dt)} \approx \frac{10^{-6}}{Sp} \quad (1.1.6)$$

如果在 1h 内完成实验,而且 $S = 1$,压力就必须为 $p = 133.332 \times 10^{-10} \text{Pa}$,这一压力范围称为超高真空(UHV),这就是说,在压力低于该值时,表面就算得上是原子水平的洁净表面了。

2. 吸附热

吸附热数据是了解固体表面与吸附分子之间结合力强弱的重要依据,这类研

究还可提供有关表面不均一性和吸附原子相互作用的知识。吸附热的大小直接反映了吸附剂和吸附质分子之间的作用力性质。化学吸附的吸附热大说明吸附键强,反之,说明吸附键弱。吸附热可分为积分吸附热和微分吸附热。

积分吸附热是在吸附平衡时,已经被气体覆盖的那部分表面的平均吸附热。它反映了吸附过程中,一个较长的时间内热量变化的平均结果。用它可以区分物理吸附热和化学吸附热。若吸附 a mol 吸附质后,放出的总热量为 Q ,则积分吸附热 Q_i 为:

$$Q_i = \left[\frac{Q}{a} \right]_{T, V^g} \quad (1.1.7)$$

式中:下标 V^g 表示与吸附剂相接触的吸附质气体,在吸附过程中的体积不变。

微分吸附热 Q_d 是在吸附剂上再吸收少量的气体 da mol 所放出的热量 dQ ,它反映了吸附过程中某一瞬间的热量变化。由于固体表面的不均匀性,吸附热随表面覆盖度 θ 的不同而改变,因此在吸附过程中,在某一瞬间的 Q_d 并不相同。据此, Q_d 定义为:

$$Q_d = \left[-\frac{Q}{a} \right]_{T, V^g} = \left[-\frac{Q}{\theta} \right]_{T, V^g} \quad (1.1.8)$$

所以积分吸附热实际上是不同覆盖度下微分吸附热的平均值。

还有一种所谓的等量吸附热,可自不同温度的等温线在吸附量相等时应用 Clausius-Clapeyron 公式求出,吸附热还可用量热计直接测定。

下面我们来考虑一下吸附热的计算,若对吸附键型作一定的假设,就可能从理论上计算吸附热。因作这类计算时一般不考虑质点之间的相互作用,故应将计算值与起始吸附热(或低覆盖度时的吸附热)的实验值作比较。

设吸附剂是金属,吸附时形成的是离子键;如碱金属原子吸附在钨上时,钨得到电子,吸附的碱金属原子形成正离子层。起始吸附热 q_0 可近似的按下式计算

$$q_0 = \Phi - I + N_A \frac{e^2}{4 r_0} \quad (1.1.9)$$

式中: Φ 和 I 分别代表金属的电子功函数和吸附原子的电离势; r_0 是吸附原子与金属表面的平衡距离,可近似地当作吸附原子的离子半径; N_A 是 Avogadro 常量。当金属吸附电荷为 e 的离子时,由诱导效应而引起的静电映象力是 $e^2/4r^2$,故离子由无限远移到平衡距离 r_0 时释放的热为 $e^2/4r_0$ 。若表面是给出电子的,则

$$q_0 = A - \Phi + N_A \frac{e^2}{4 r_0} \quad (1.1.10)$$

式中: A 是吸附原子的电子亲和能。

对于形成共价键的化学吸附,可自吸附前后键能的变化计算吸附热。例如氢在碳上的吸附可表示为 $2C + H_2 \rightarrow 2CH$ 。设化学吸附时碳原子间的键未破坏,则吸

附热可根据下式计算

$$q_0 = 2 E_{C-H} - E_{H-H} \quad (1.1.11)$$

式中: E 代表键能。

吸附热和前面介绍的覆盖度间存在一定的关系, 吸附热通常随覆盖度的增加而下降。对 q 随 θ 的下降有三种解释:

(1) 表面的不均一性 这是 F.H.Constable^[1] 和 H.S.Taylor^[2] 最早提出的。若表面是不均一的, 则不同位置的活性不同, 吸附将首先发生在活性最大的位置上; 而且只要吸附层是流动的, 那么即使原来吸附在活性低的位置上的分子也会通过扩散或从动转移到活性大的位置上。但随着吸附量的增加, 吸附将逐渐发生在活性较小的位置上, 结果吸附热随吸附量的增加而下降。

(2) 吸附质点之间的排斥 这是由 J.K.Roberts^[3] 首先提出的。这种排斥作用可以是偶极子之间的静电排斥, 有可能延伸达 100 Å 左右; 也可以是吸附质点之间因电子云重叠而引起的短程排斥。随着吸附量的增加, 排斥作用逐渐变得重要, 结果导致吸附热的下降。

(3) 电子的转移 这是由 D.D.Eley^[4] 和 G.M.Schwab^[5] 所提出的, 他们考虑到形成表面化学键时有电子的转移。无论吸附分子是给电子的或是形成表面共价键的, 结果都是电子进入固体。因为晶体有能带, 进入的电子将首先占据最低的能级, 然后再占据能量较高的能级。反之, 倘若吸附分子将电子自固体拉出, 则首先拉出最高能级上的电子, 然后在拉出较低能级上的电子。这两种情况的结果都是使吸附热随吸附量的增加而减小。

事实上, 第三种解释对于金属不适用, 因为金属晶体的电子能级数远远大于吸附层给予或接受的电子数, 化学吸附所涉及的能级差微不足道。但这种解释对于某些氧化物的化学吸附可能有用, 例如: 由于缺陷或非化学计量的杂质产生数目有限的电子能级, 这时化学吸附如果应用了这些能级, 就会导致吸附热随吸附量的增加而降低。第二种解释, 即吸附质点之间的排斥, 虽然存在, 但一般占的比重不大。例如氢在钨上吸附时, 假设所形成的偶极子的偶极矩为 0.3D, 则 θ 自 0→1 时偶极子相互排斥对吸附热下降的贡献约为 2.4 kJ/mol, 而实际吸附热下降超过 160 kJ/mol。又如氢在镍上, 设所成偶极子的偶极矩为 0.2D, 排斥力对吸附热下降的贡献约为 4 kJ/mol, 占实际下降的 5%。可见吸附热下降主要是表面不均一的贡献。

3. 吸附曲线

吸附曲线主要反映固体吸附气体时, 吸附量和温度、压力的关系。实验证明, 对于一定的吸附气体来说, 吸附量 θ 和温度及气体压力有关, 即 $\theta = f(T, p)$ 。在一定温度下, 改变气体的压力并测定相应压力下的平衡吸附量, 作 $\theta-p$ 曲线, 此曲线称为吸附等温线(adsorption isotherm)。作出不同温度下的吸附等温线, 并固定

某一压力,作 $\theta-T$ 曲线,此曲线称为吸附等压线(adsorption isobar)。固定某一吸附量,作 $p-T$ 曲线,此曲线称为吸附等量线(adsorption isochore)。可见这三种曲线是相互联系的,其中任何一种曲线都可以用来描述吸附作用的规律,实际工作中使用最多的是吸附等温线,我们把几种常见的等温线绘在图 1.2 中^[6]。

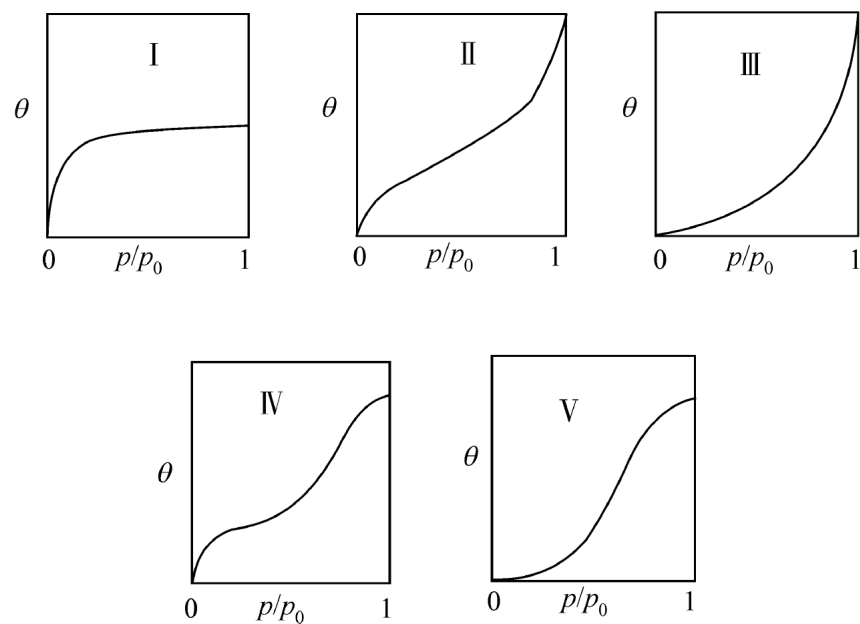


图 1.2 实际观察到的等温线

4. 其他概念

(1) 粘附系数 气体分子在碰撞表面时有可能被吸附住,每一次碰撞中被吸附住的概率为粘附系数(sticking coefficient),用 S 表示。粘附系数的大小与气体分子的种类和表面的成分有关,也与温度和覆盖度有关,通常感兴趣的是化学吸附的粘附系数。这一粘附系数的测量可以通过覆盖度与暴露量的关系来实现。

(2) 暴露量 暴露量(exposure)是指分子碰撞表面的总次数,它可以表示为

$$E = \int F dt \tag{1.1.12}$$

式中: t 是时间;而 F 是分子碰撞表面的通量,

$$F = N_A p / (2\pi R T M)^{1/2} \tag{1.1.13}$$

在许多场合中,暴露量 E 的定义也稍有不同

$$E = \int p dt \tag{1.1.14}$$

在测出 $\theta-E$ 关系后, S 就可以由下式得到:

$$S = N_t \cdot \frac{\theta}{E} \tag{1.1.15}$$

这里 N_t 是吸附分子的最大面密度,而 E 是按(1.1.12)、(1.1.13)式定义的。

(3) 滞留时间(residence time) 已吸附的分子由于热扰动总有脱附的概率,一个分子被吸附住的平均时间 τ 称为滞留时间。 $1/\tau$ 就是每个吸附分子在单位时

间内脱附的概率,可表示为

$$1/\tau = \nu_0 \exp(-E_D/kT) \quad (1.1.16)$$

式中: ν_0 是吸附分子的振动频率; E_D 是脱附所需的最小激活能,在物理吸附时 $E_D = \Delta H_a^p + E_A$,而在化学吸附时 $E_D = \Delta H_a^c + E_A$ 。因此

$$\tau = \tau_0 \exp(E_D/kT) \quad (1.1.17)$$

式中: $\tau_0 = 1/\nu_0$ 。对于物理吸附的分子只有极短的停留时间,化学吸附则不然,一旦吸附后就不易脱附。

(4) 表面扩散 一个分子在表面上的势能是随位置变化的,对物理吸附来说,这个势能沿表面的变化很微弱,也就是说分子扩散时的激活能 E_{diff} 很小,表面扩散易于进行,表面扩散系数满足:

$$D \propto \exp(-E_{diff}/kT) \quad (1.1.18)$$

所以物理吸附的扩散系数是很大的。

化学吸附的前驱状态不是固定在某位的物理吸附分子,而是在不断移动扩散着的分子。研究表明,化学吸附往往在某些活性位置形成,物理吸附分子扩散到活性位时就转化为化学吸附。一个物理吸附的分子在遇到活性位之前需移动的直线距离 R ,这由活性位的分布决定。而另一方面分子在滞留时间内也只能扩散一定的距离,在脱附前分子移动的平均直线距离称为扩散长度 l 。扩散长度 l 对 R 的相对大小和化学吸附速率都有重要的影响。

扩散长度可用一维模型来估计,在扩散达稳定后表面分子密度 n 满足的方程是:

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = \frac{n}{\tau D} \quad (1.1.19)$$

如果在 $x=0$ 处维持一定的密度 n_0 ,而令 $x \rightarrow \infty$ 时, $n=0$ ($x>0$ 处无源)则可解得:

$$n = n_0 \cdot \exp(-x/\sqrt{\tau D}) \quad (1.1.20)$$

可见扩散长度

$$l \approx \sqrt{\tau D} \quad (1.1.21)$$

在 $R < l$ 情况下,物理吸附分子在脱附前多数都转化为化学吸附,这时化学吸附速率基本上由物理吸附决定,粘附系数 S 与化学吸附覆盖度关系不大。

$R > l$ 情况下,物理吸附分子只有少数能转化成化学吸附,这时化学吸附速率由活性位的数目决定,因此 S 强烈依赖于化学吸附的覆盖度 θ 。

§ 1.1.3 平衡吸附规律的描述

1. 可逆吸附与不可逆吸附

首先,我们考虑可逆吸附与不可逆吸附。在吸附达到平衡时, $\theta \sim p$ 满足

$$\theta = \frac{p}{p + b^{-1}} \quad (1.1.22)$$

在压强很小时,满足

$$\theta = bp \quad (1.1.23)$$

式中: $b = K_a / K_d$, K_a 、 K_d 分别为吸附和脱附速率常数。 b 是与 θ 、 p 无关的常数,但是依赖于温度,它满足

$$b = N_A \sigma \tau_0 (2\pi R T M)^{-1/2} \exp(\Delta H_d / k T) \quad (1.1.24)$$

式中: N_A 是 Avogadro 常量; σ 是吸附分子的截面积; τ_0 是吸附分子的振动周期, M 是相对分子质量。在 p 一定时, θ 与 T 的关系称为吸附等压线(isobar)。由式(1.1.23)绘出的等压线如图 1.3^[7]所示,其中 P 是物理吸附(ΔH_a^p 很小), C 是化学吸附,两者的实线段是可以实际测得的。在较低的温度下,物理吸附由于无激活能而易于进行。在较高的温度下,化学吸附易于进行,而物理吸附量很小。在中间的温度区,化学吸附率不大并且常由于活化能 E_a 随 θ 增大而增大,在吸附量达到一定程度后,就停止化学吸附而开始化学脱附了,但并未达到平衡状态,所以这一区域的化学吸附常是不可逆的。

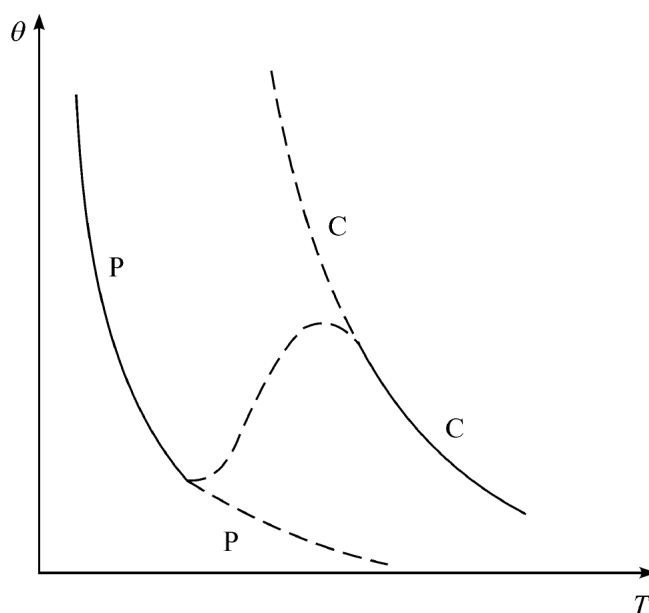


图 1.3 吸附等压线

2. 吸附速度和脱附速度的定量描述

设气压为 p , 气体分子的质量为 m , 由分子运动论可知, 分子撞在单位面积上的速度为 $p / (2\pi mkT)^{1/2}$ 。但在化学吸附中, 只有活化分子撞上表面才有被吸附的可能, 这种活化分子的数目与 $\exp(-E_d / RT)$ 成比例。由于分子只有撞上有效的表面时才有可能被吸附, 这种有效表面显然与表面覆盖度 θ 有关, 以 $f(\theta)$ 表示这种有效表面的分数。但由于分子的立体结构等原因, 即使是活化分子撞在有效表面上也不一定被吸附, 这种碰撞成功的概率叫凝聚系数, 用 i 表示。由此可得化