

气固表面多原子分子振动能量传递过程的新模拟法

袁 伟

(北京化工学院应用化学系, 北京)

本文对气固表面分子相互作用过程进行了新的考察。在表面吸附量少时, 能量分布形式为 $\frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T}$, 在表面吸附量多时为 $g e^{-E/k_B T}$ 。当解吸位阱的解吸能为 E_d 时, 可以分别得到相应于两种分布的一次相遇反应概率表达式

$$P_m = \int_0^\infty \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} dE / \int_{E_d}^\infty \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} dE$$

和

$$P_d = \int_0^\infty g e^{-E/k_B T} dE / \int_{E_d}^\infty g e^{-E/k_B T} dE.$$

能量传递效率随温度升高而降低是分子能量分布转变的自然结果, 催化作用的起因是深的解吸位阱的存在, 振动能量调节系数的数值可以大于1。新处理法在定性和定量方面都是成功的。

在多晶表面上以单分子反应为手段研究多原子分子的振动能传递过程具有理论和实际意义。通常的处理方法是将与热表面相遇后的分子能量分布矩阵 N^1 和起始能量分布矩阵 N^0 用一个碰撞概率矩阵 U 关联起来,

$$N^1 = U N^0 \quad (1)$$

U 矩阵的形式及矩阵元数值则用试差法确定。此法计算量大, 预见性差, 物理意义也不明确。由于它采用以热表面温度所表征的 Boltzmann 分布为参考标准, 计算的能量传递效率随表面温度升高而降低, 并且不能就气固表面反应的表现活化能普遍比气相反应的数值低的实验事实给出合理的解释。

吸附在表面的分子可以处于化学吸附和预吸附两种状态。化学吸附态分子应取固体表面位点的能量分布形式。预吸附态分子的能量分布在表面吸附量少时决定于表面位点的分布, 表面吸附量多时, 因分子碰撞, 呈 Boltzmann 分布。在预吸附态分子能量大于解吸位阱的解吸能 E_d 时, 即离表面而去。本文提出了适用性广泛的气固传能过程处理法。

气固表面传能过程新处理法的基本假设

其一, 固体表面位点的能量分布服从以表面温度 T 所表征的二维 Maxwell 分布。

$$F_M(E) dE = \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} dE \quad (2)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 常数。固体表面上能量大于 E 的位点所占比例为 $e^{-E/k_B T}$, 其位点能量的平均值为 $k_B T$ 。

其二, 化学吸附态分子同固体表面的能量交换过程能够瞬时达到平衡, 并取表面位点的能量分布形式。

除了固体热容量大和自由电子参与作用^[1]的因素外, 化学吸附态分子中振子的非谐振动性和强耦合作用会使分子内部能级密度进一步增大, 甚至形成连续谱, 从而有助于气体分子同固体表面之间的双向能量传递。

由第二项假设直接得到的一个推论是分子起始能量分布形式不应影响传能过程。

气固单分子反应体系的一次相遇反应概率计算

在探究气固表面能量传递效率时, 最方便的数值指标是气体分子在同表面发生一次相遇过程后的反应概率 P 。只要单分子反应对时间呈一级速率特性, 就可以由实验得到的表观速率常数 k 直接换算得到一次相遇反应概率的实验值 P_e ,

$$P_e = 4kV/CS \quad (3)$$

式中 V 为反应器体积, S 为热表面面积, C 为以冷表面温度为表征的平均平动速度。

在反应达到稳态时, 表面的出射分子数同入射分子数相等, 而出射分子的能量均高于解吸能 E_d 。因此, 当表面吸附量少时, 一次相遇反应概率的理论值为

$$P_m = \frac{\int_{E_0}^{\infty} \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} dE}{\int_{E_d}^{\infty} \frac{1}{k_B T} e^{-E/k_B T} dE} = e^{-(E_0 - E_d)/k_B T} = e^{-E_b/k_B T} \quad (4)$$

式中 E_b 是反应的表现活化能。 E_b 等于 E_0 和 E_d 之差, 它简洁地阐明了气固反应活化能降低的原因。

在表面吸附量多时, 逸出分子的能量分布取 Boltzmann 型, 其一次相遇反应概率的理论值为

$$P_d = \frac{\int_{E_0}^{\infty} g e^{-E/k_B T} dE}{\int_{E_d}^{\infty} g e^{-E/k_B T} dE} \quad (5)$$

式中 g 为分子的能级简并度。表现活化能 E_b 的表达式为

$$E_b = \frac{\int_{E_0}^{\infty} E g e^{-E/k_B T} dE}{\int_{E_0}^{\infty} g e^{-E/k_B T} dE} - \frac{\int_{E_d}^{\infty} E g e^{-E/k_B T} dE}{\int_{E_d}^{\infty} g e^{-E/k_B T} dE} \quad (6)$$

如果 E_d 很小, 可得 P_d 的极限形式 P_s ,

$$P_s = \frac{\int_{E_0}^{\infty} g e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^{\infty} g e^{-E/k_B T} dE} \quad (7)$$

P_s 常称为强碰撞反应概率。以往认为分子同热表面相遇后至多取以热表面温度表征的 Boltzmann 分布, 因此 P_s 被用作判别反应体系是否发生催化现象的标准, 现在看来是不恰当的。

从上述新观点出发, 可以定性地得出以下推论:

表征气固表面相互作用强弱的解吸能 E_d 对一次相遇反应概率和振动能量调节系数的大小起关键作用。这同原来的观点一致, 但有了明确的物理指标。Rosenblatt^[2] 在室温下测得甲烷、正丁烷和正辛烷在铁上的振动能量调节系数分别为 0.36、0.72 和 0.90, 这可以用沸点高的分子同铁表面相互作用较强来解释。Collussi^[3, 4] 发现正丁烷、正辛烷和 1-氯丁烷在铂上的振动能量调节系数比在石英上的要大 1.4—1.8 倍, 这可以用金属表面同气体分子相互作用较强来解释。这种作用赋予人们钝化或敏化某一化学反应的有力手段。

随着表面温度的升高, 一次相遇反应概率和振动能量调节系数的实验值同以热表面温度表征的 Boltzmann 分布的计算值比较越来越小。以往用能量传递效率随温度升高而减小来解释, 然而按照新观点, 由于传能过程迅速达到平衡, 传能效率是恒定的。其实质在于温度升

高, 能量分布形式由 Boltzmann 型逐步转为 Maxwell 型, 而后一种分布中的 $1/k_B T$ 因子又是随温度升高而减小的. 于是, 传能效率随温度升高而变小的假象就可以用能量分布形式的变化来解释. Foner^[5] 在 1273 K 下用分子束技术测得正丁烷在铂丝上的振动能调节系数出奇地小, 仅为 0.05, 但是按新观点, 根据 Boltzmann 能量均分定理, 有 36 个自由度的正丁烷分子的平均能量为 $18 k_B T$, 而根据二维 Maxwell 分布, 其平均能量为 $k_B T$, 故其调节系数为 $1/18$ (即 0.056), 与实验值相合.

从上述理论计算公式可知, P_d 值不会小于 P_s 值, 当 E_d 大时, P_m 值会大于 P_s . 因此用 P_s 值同 P_s 比较来判别催化作用是否存在是不恰当的. 进一步说, 催化现象很可能不是由于反应途径的改变, 而是由于存在解吸位阱的缘故. 由此可将催化反应同普通动力学反应统一起来, 用同一种方法来处理. 这种观点并不排斥已用原位红外等技术鉴定的表面化学吸附态的真实性, 根本的差异在于: 分子不是在表面上完成反应, 而是象纯动力学反应那样^[6], 在解吸后于飞行途中完成的. (用飞行时间反应器已证明环氧丙烷在石英表面的单分子催化裂解反应的反应概率随飞行距离的减小而降低).

既然催化现象与纯动力学现象没有本质的区别, 那末根据能量调节系数原有定义计算的数值就有理由大于 1.

若干体系的反应概率实验值同理论值的定量比较

本文提出的新理论处理方法, 不仅能处理纯动力学体系, 也能处理旧法无能为力的催化体系. 由于实验数据较完整且易于再处理, 选用一次相遇法的结果进行模拟, 概括了迄今为止的实验成果. 图 1—6 表明新法在定性和定量两方面都令人满意. 表 1 给出了相应的参考数据.

前三个反应体系的 P_s 值比 P_s 值低, 系纯粹的动力学体系, 但是后三个体系的 P_s 值要比

表 1 比较体系的参考数据

图 号	反 应 体 系	反应阈能 $E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	反应活化能 $E_b/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	理论模拟形式	文 献
1	环丁烯-金	133.8	62.7	P_m	[7]
2	环丁烯-石英	133.8	69.4	P_m	[8]
3	1-甲基环丁烯-石英	143	56.8	P_m	[9]
4	硝基甲烷-金	227.4		P_d	[10]
5	环氧丙烷-银	237.8	75.2	P_m	[11]
6	环氧丙烷-银(汞)	237.8	46.4	P_m	[11]

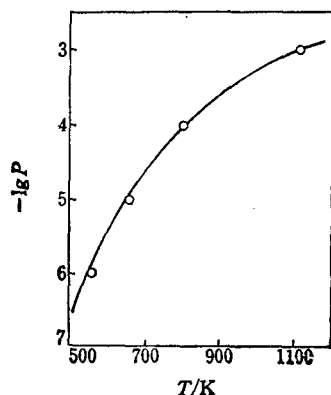


图 1 环丁烯-金体系的理论和实验 P 值的比较

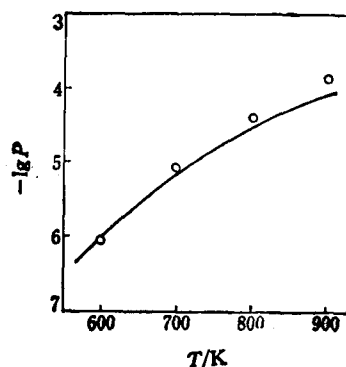


图 2 环丁烯-石英体系的理论和实验 P 值的比较

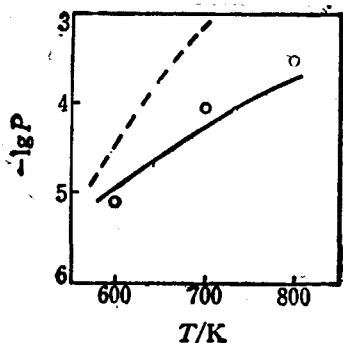


图3 1-甲基环丁烯-石英体系的理论和实验 P 值

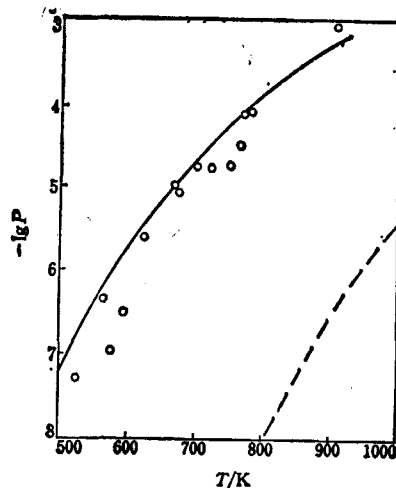


图4 硝基甲烷-金体系的理论和实验 P 值

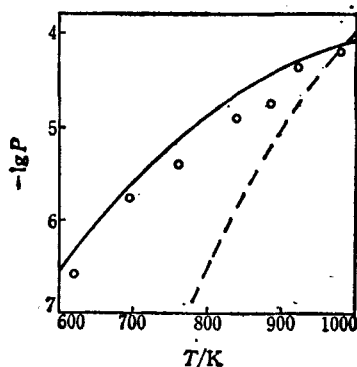


图5 环氧丙烷-银体系的第一组 P 值

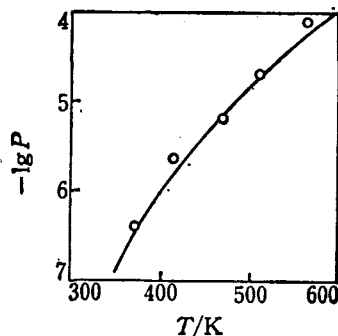


图6 环氧丙烷-银体系的第二组 P 值

○— P_s , — P_d , --- P_s

P_s 值大几个数量级, 属于催化反应范畴, 以往是无法处理的。环氧丙烷的第一个反应步骤是异构化反应, 而硝基甲烷则是碳—氮键的裂解反应, 正好代表了单分子反应的两类型。硝基甲烷分子同表面相互作用很强, 若假定其解吸能 E_d 为 $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则可以用 P_d 来很好地模拟。

讨 论

P_m 和 P_d 的引进只代表了两种极端状况。(全程模拟并不困难, 但需要准确的反应压力数据, 此处从略。)上述讨论说明, 只要恰当地分析分子的能量分布形式, 则气固表面相互作用的各种现象可以获得统一而简单的解释。这种理论处理法的最大优点是在模拟过程中无须引入任何调节参数, 唯一用到的与气固反应的动力学实验有关的参数 E_d 也是从实验数据中直接得到的, 因而是一种绝对模拟法。

由于用纯粹动力学方法能够解释催化反应的结果, 这就使人们考虑到两者之间的相通性。催化作用的起因不一定是因为改变反应途径, 从而降低反应阈能所致。它可以是因为解吸位

阱的存在而平移地提高全体逸出分子的能量所致,这种激活手段比提高 Boltzmann 分布中的温度参数更为有效。

为了显示解吸位阱的作用及说明当解吸能 E_d 大时反应速率会大于均相反应的数值而呈现“催化”效应,图 7 给出了对分布函数为

$$F_M = e^{-E/k_B T} \quad (8)$$

而解吸能为 E_d 时环氧丙烷分子同固体表面相遇后的分子能量分布函数图,同时显示了 300 和 800 K 下的 Boltzmann 分布函数。

最后,就气体分子的起始能态分布对反应概率无影响的问题作一些说明。直接调节分子起始能量分布的实验较少,Prada-Silva^[10]在云母表面上研究了环丙烷的异构化反应,得出起始温度高则反应概率大的结论。然而其实验安排未能消除均相反应,所得表观活化能也近于均相反应的数值。在用变动相遇法(VEM法)^[10,13]来调节分子同热表面的碰撞次数时,可以求得经 m 次相遇后的平均一次相遇反应概率 $P(m)$ 。 $P(m)$ 值随 m 的增大而增大,很可能是分子空间碰撞激活的结果,其表观活化能均近于气相反应的活化能也可作为佐证。计算表明,即使在 10^{-4} Torr 的真空度下,空间碰撞仍是不可忽略的,当起始分子能量大时,空间碰撞激活的概率也越大。至于 1-甲基环丁烯-石英体系^[9],在外壁温度很高时也确实引起反应概率增大,但其外壁面积要比内壁约大百倍,温度升高时外壁对反应的贡献将同内部热面积的贡献持平甚至超过,实验误差是很大的。值得注意的是在外壁温度由 300 K 升到 400 K 时,反应概率呈略微下降的趋势,这同我们最近在飞行时间反应器中对环氧丙烷-石英体系的研究结果一致。

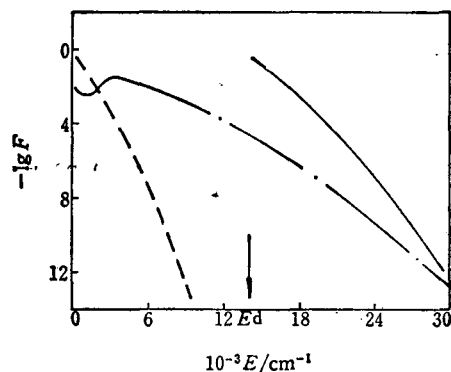


图 7 环氧丙烷三种能量分布形式的比较

--- 300 K 下的 Boltzmann 分布;
- · - 800 K 下的 Boltzmann 分布;
— 800 K 下的分布 (F_M, E_d)

本文系中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] Kozhushner, M. A.; Kustarev, V. G., *Dokl. Phys. Chem. (USSR)*, **1977**, *237*, 1148.
- [2] Rosenblatt, G. M., *Acc. Chem. Revs.*, **1931**, *14*, 42.
- [3] Amorebleta, V. T.; Collussi, A. J., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 3058.
- [4] Amorebleta, V. T.; Collussi, A. J., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4284.
- [5] Foner, S. N.; Hudson, R. L., *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 4727.
- [6] Yuan Wei; Rabinovitch, B. S., *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 1687.
- [7] Yuan Wei; Rabinovitch, B. S., *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2167.
- [8] Arakawa, R.; Kelley, D. F.; Rabinovitch, B. S., *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 2384.
- [9] Arakawa, R.; Rabinovitch, B. S., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 4772.
- [10] Yuan Wei; Rabinovitch, B. S.; Tosa, R., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2796.
- [11] 袁 伟, 物理化学学报, **1988**, *4*, 436.
- [12] Prada-Silva, G.; Löffler, O.; Halpern, B. L.; Haller, G. L.; Fenn, J. B., *Surf. Sci.*, **1979**, *83*, 453.
- [13] Flowers, M. C.; Wolters, F. C.; Barton, B. D.; Rabinovitch, B. S., *Chem. Phys.*, **1980**, *47*, 189.

A New Method for Simulating the Vibrational Energy Transfer Process of Multi-atomic Molecules at Solid Surfaces

Yuan Wei

(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

Abstract

A new procedure for the energy transfer process at the gas-solid surface has been proposed. According to the new viewpoint the energy distribution mode of molecules at solid surface is changed from two dimensional Maxwellian to Boltzmannian depending on the surface coverage. At low coverage the reaction probability can be expressed as $\exp[-(E_0 - E_d)/k_B T]$ and at high coverage its expression is

$$\int_{E_0}^{\infty} g \exp(-E/k_B T) dE / \int_{E_d}^{\infty} g \exp(-E/k_B T) dE.$$

Both chemical and catalytic reactions can be theoretically simulated by this unique theory successfully. The new method has been proved quite satisfactory with many examples selected from references. A discussion and explanation have also been given to the efficiency of energy transfer, the essence of catalysis and the definition of accommodation coefficients.