

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА И НЕРАВНОВЕСНАЯ ДЕСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТИ (ТЕФЛОНА)

В. П. Гранкин^{a}, В. В. Стыров^{a**}, Ю. И. Тюрин^{b***}*

^a Приазовский государственный технический университет
87500, Мариуполь, Донецкая обл., Украина

^b Томский политехнический университет
634034, Томск, Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2001 г.

Методом модулированных молекулярных пучков исследован канал аккомодации энергии гетерогенной химической реакции (рекомбинации атомов водорода), связанный с колебательным $V-V$ -обменом между возбужденным продуктом химической реакции и молекулами адсорбционного слоя (H_2O , HDO , D_2O , H_2). Обнаружен колебательный режим химической реакции, за который ответственна неравновесность ее элементарных стадий. Участие адсорбированных молекул в аккомодации изучалось по эффекту неравновесной десорбции этих молекул. Наблюдался изотопный эффект в неравновесной десорбции. Обсуждаются кинетический механизм реакции и микромеханизм элементарного акта реакции, из которых вытекает «физический» механизм катализа в исследуемой системе.

PACS: 34.50.Dy, 68.43.-h, 82.65.+r

1. ВВЕДЕНИЕ

При реакционном столкновении атомной частицы с поверхностью твердого тела (адсорбция, рекомбинация атомов и т. п.) часто освобождается значительная энергия — до нескольких электронвольт на элементарный акт. Обычно эта энергия вначале сосредоточена на вновь образованной химической связи и имеет форму высоковозбужденного колебательного движения ядер. Неравновесное колебательное состояние с большими квантовыми числами затем релаксирует, отдавая избыточную энергию различным степеням свободы твердого тела и, возможно, продукта реакции (процесс аккомодации). При большой теплоте реакции (порядка 1 эВ) и обычных температурах Дебая твердых тел освобождаящаяся в акте реакции энергия велика по сравнению с энергией даже наиболее высокочастотных фононов (порядка 10^{-2} эВ), так что обмен теплоты реакции на фононы весьма затруднен. На поверхно-

сти в этом случае может образоваться долгоживущее (в масштабе времен жизни однофононных возбуждений) неравновесное колебательное состояние (вибратон) с временем жизни $\tau_v \gg 10^{-13}$ с. При наличии в колебательном спектре поверхности частот (например, за счет адсорбционного слоя), совпадающих или близких к частотам вибратора, последний может перемещаться вдоль поверхности с малым затуханием и проявлять свойства обычной квазичастицы (в двух измерениях). Большой продолжительности жизни вибратора, кроме его «высокочастотности», способствует простота структуры продукта реакции, поскольку малое число внутренних колебательных (и других) степеней свободы в продукте затрудняет распад вибратора на его «внутренние» возбуждения. Названным условиям соответствует, например, реакция гетерогенной рекомбинации атомов водорода, когда в акте рекомбинации $H + H_{ads} = H_{2(ads)}$ на поверхности возникает «гигантский» высокочастотный вибратор H_2^v с энергией около 4 эВ и $\hbar\omega_0 \approx 0.5$ эВ, связанный с весьма простой молекулой H_2 .

Заметим, что вибратор в общем случае взаи-

*E-mail: grankin@pstu.edu

**E-mail: svv@pstu.edu

***E-mail: tyurin@fmsm.tpu.edu.ru

модействует как с атомной (решеточной), так и с электронной подсистемами кристалла (продукта реакции) с переводом соответствующих подсистем в возбужденные колебательные и электронные состояния. Последний («электронный») канал аккомодации еще сравнительно недавно принципиально отвергался ввиду резкого различия масс электрона и атомной частицы [1]. Однако при большой колебательной неравновесности нельзя независимо рассматривать «тяжелую» (решеточную) и «легкую» (электронную) подсистемы кристалла в приближении Борна–Оппенгеймера, поскольку возникающее при движении ядер электронно-колебательное взаимодействие перемешивает электронные состояния и может инициировать неадиабатические электронные переходы. Известны и другие механизмы электронно-колебательного взаимодействия, актуальные в рассматриваемых ситуациях [2]. Электронная аккомодация наблюдается в ряде физических явлений, связанных с электронным возбуждением твердого тела в ходе гетерогенной химической реакции: неравновесная электрическая проводимость кристалла, на поверхности которого протекает реакция [3, 4], поперечный хемомагнитоэлектрический эффект (аналогичный эффекту Кикоина–Носкова при фотовозбуждении) [5], продольный хемовентильный эффект, аналогичный генерации продольной фотоэдс [6], люминесценция кристалла в видимой и других областях спектра [7], электронная эмиссия с поверхности [8, 9].

Решеточный канал аккомодации также ведет к ряду ранее неизвестных физических эффектов: эмиссия с поверхности в ходе реакции компонентов кристаллической решетки (атомов и ионов) [8], стимулированная реакцией диффузия примесных атомов с поверхности в объем кристалла [10] и др. Все эти эффекты открыты сравнительно недавно.

Таким образом, с точки зрения физики элементарный химический акт экзотермической реакции принципиально неравновесен. Эволюция во времени первичных возбуждений (вibrатонов), возникающих при перестройке электронных конфигураций (химических связей), может определять тонкие стороны и важнейшие характеристики реакции, в том числе (как мы покажем в данной статье) ее скорость.

В прикладном отношении рассматриваемая проблема актуальна как путь к управлению многими важными процессами в технике: ростом кристаллов и эпитаксиальных слоев, катализом, адсорбционным разделением изотопов (в том числе при лазерном воздействии), теплозащитой спускаемых косми-

ческих аппаратов¹⁾ и др.

Строгой постановки проблемы аккомодации в теории адсорбции и гетерогенных реакций в настоящее время не существует. Это связано, в частности, с тем, что микроскопические пути и механизмы аккомодации на поверхности недостаточно изучены экспериментально и теоретически.

В настоящей работе исследован малоизученный канал аккомодации, который актуален для систем газ–твердое тело, когда поверхность последнего в заметной степени заполнена адсорбатом. Участие адсорбированных молекул в аккомодации можно проследить по эффекту неравновесной десорбции этих молекул («своих» или «чужих») за счет поглощения ими энергии реакционных вibrатонов. Оказалось, что взаимодействие газ–адсорбированный слой ведет в исследованной системе к возникновению колебательного режима реакции. Встреча с реальным колебательным химическим процессом всегда поражает, несмотря на то что подобные явления становятся «обычными» для современной физики.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве объекта исследования выбрана система тефлон (с тем или иным адсорбатом)–атомарный водород. Тефлон характеризуется весьма малыми теплотами адсорбции молекул H_2O , H_2 и атомов H (частицы адсорбата в наших экспериментах), что способствует неравновесной десорбции этих частиц за счет энергетического эффекта реакции. Эффекту неравновесной десорбции в этой системе благоприятствует также весьма большое энерговыделение в реакции рекомбинации атомов H (больше 4 эВ на акт рекомбинации). Электронный канал аккомодации в изученной системе не реализуется, так как низшие электронно-возбужденные состояния тефлона и продукта реакции (молекул H_2) лежат на шкале энергий значительно выше теплового эффекта реакции.

Фактически единственным эффективным каналом аккомодации в этих условиях является процесс колебательной $V-V$ -релаксации в адсорбированном слое (этот процесс может протекать в условиях, близких к резонансным) и сопутствующий процесс $V-T$ -релаксации (неравновесная десорбция). При малых концентрациях адсорбированных частиц бла-

¹⁾ Разогрев этих аппаратов происходит как за счет трения о воздух, так и в результате рекомбинации на их поверхности свободных атомов (O , N) из диссоциированных ударной волной молекул атмосферы планеты.

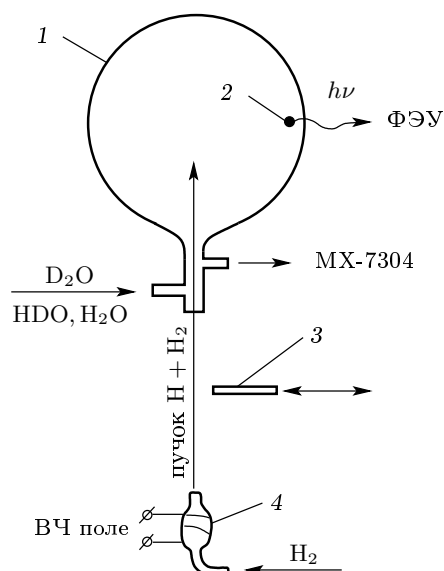


Рис. 1. Схема эксперимента (обозначения в тексте)

гоприятные условия для аккомодации отсутствуют, поэтому система тефлон–атомарный водород характеризуется уникально низкими коэффициентами рекомбинации атомов (это одна из причин использования данной системы в водородных лазерах [11]).

Измерения выполнены на установке с молекулярными пучками. Техника эксперимента описана в работе [12]. Здесь мы схематически представим только принципиальную схему измерений (рис. 1). В накопительную кварцевую колбу 1 от водородного лазера (диаметром 15 см), стенки которой покрыты пленкой тефлона (Ф-10), из источника специальной конструкции направлялся атомно-молекулярный пучок водорода $H + H_2$ с плотностью потока атомов H равной $j_1^0 \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и плотностью потока молекул H_2 равной $j_2^0 \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. На стенках колбы были предварительно адсорбированы молекулы тяжелой воды D_2O с примесью молекул HDO и H_2O (время адсорбции $t \approx 1$ мин, $P_{D_2O, HDO, H_2O} = 18$ Торр, $T = 300$ К). В эксперименте одновременно независимыми методами регистрировались (с момента «включения» пучка $H + H_2$) следующие кинетические зависимости: 1) интенсивность десорбции частиц с поверхности тефлона (масс-спектрометрически, спектрометр MX-7304); 2) концентрация n атомов водорода в колбе (по хемилюминесцентному отклику небольшой навески люминофора 2, светящегося в результате рекомбинации на нем атомов H , при этом интенсивность хемилюминесценции — I_{chl} в момент включения ато-

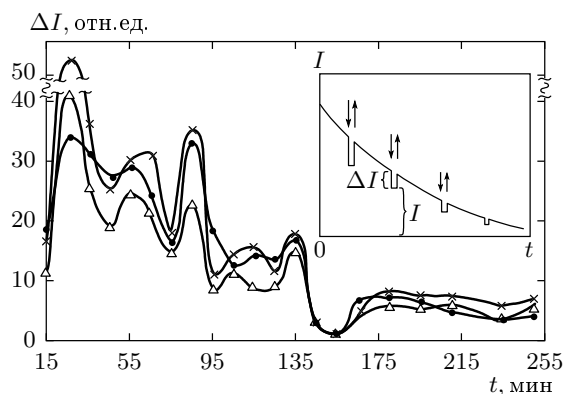


Рис. 2. Зависимость интенсивности неравновесной десорбции молекул D_2O (●), HDO (×) и H_2O (△) с поверхности тефлона Ф-10 от времени экспозиции в пучке $H + H_2$. На вставке приведена схема опыта, стрелками обозначены моменты выключения (↓) и включения (↑) пучка $H + H_2$ в процессе измерения интенсивности десорбции I молекул воды во времени. $T = 295$ К, $j_1 = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

мов строго пропорциональна n . I_{chl} регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-118); 3) коэффициент рекомбинации атомов H на тефлоне γ (по скорости убыли концентрации атомов H в колбе $n(t)$ после «выключения» пучка атомов, регистрируемой тем же хемилюминесцентным датчиком и ФЭУ). Под коэффициентом рекомбинации γ понимают отношение числа атомов, рекомбинирующих на поверхности (из числа падающих), к полному числу атомов, соударяющихся с поверхностью (например, за единицу времени). При рекомбинации атомов, налетающих из газовой фазы, с атомами, адсорбированными на поверхности $\gamma = \sigma_2 N_1$, где N_1 — поверхностная концентрация адсорбированных атомов, σ_2 — сечение реакции рекомбинации. При «выключении» пучка концентрация атомов n в колбе убывает вследствие их рекомбинации на стенках по закону [13]

$$n = n_0 \exp\left(-\gamma \frac{v_a k S}{4V} t\right),$$

откуда вычисляется γ (v_a — тепловая скорость атомов). Время измерения γ нашим методом мало (около 5 с), что позволяет исследовать долговременную кинетику $\gamma(t)$, определяемую медленными изменениями условий на поверхности.

Наряду с обычной равновесной (термической) десорбцией молекул воды (D_2O , HDO , H_2O) мы наблюдали неравновесную десорбцию при бомбардировке поверхности пучком $H + H_2$. Разделить обе компо-

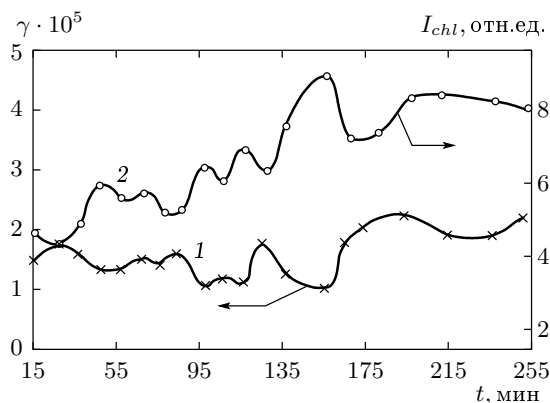


Рис. 3. Зависимости коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов водорода (кривая 1) и интенсивности гетерогенной хемилюминесценции зонда, помещенного в колбу (кривая 2), от времени экспозиции в пучке $\text{H} + \text{H}_2$, $T = 295 \text{ K}$, $j_1 = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

ненты удавалось с помощью модуляционной методики: при «выключении» атомов из пучка (выключение ВЧ-разряда, генерирующего атомы, или задвижка заслонки модулятора 3) наблюдалось скачкообразное уменьшение интенсивности линий D_2O , HDO , H_2O в масс-спектрах на величину ΔI . При этом остаточная интенсивность I была мерой потока равновесной десорбции, тогда как величина ΔI характеризовала неравновесную составляющую десорбции (рис. 2, вставка). Отношение $\Delta I/(I + \Delta I)$, или доля неравновесной десорбции, увеличивалось с течением времени воздействия пучком атомов H от нуля до величины (30–40)% при $t > 30$ мин. Чисто молекулярный пучок H_2 (без атомов) не вызывал эффекта неравновесной десорбции.

Необычными оказались зависимости от времени величин $\Delta I(t)$ и $\Delta I(t)/I(t)$ (последнюю из этих величин можно выбрать за меру или эффективность неравновесной десорбции молекул воды). Интенсивность неравновесной десорбции ΔI (так же как и $\Delta I/I$) осциллировала во времени (рис. 2) при неизменной интенсивности пучка. Колебания испытывали, кроме того, величина коэффициента рекомбинации атомов $\gamma(t)$ на поверхности тефлона (рис. 3) и концентрация атомов H в колбе $n(t)$ (мерой $n(t)$ является, как указывалось, интенсивность люминесценции хемилюминесцентного сенсора). При этом поток неравновесной десорбции ΔI , относительный поток $\Delta I/I$ и величина γ осциллировали почти синфазно, но находились в противофазе с колебаниями $n(t)$. Согласно нашей гипотезе, неравновесная

составляющая десорбции молекул обязана передаче колебательной энергии от образующихся на поверхности молекул $\text{H}_2^v\text{-L}^2$ (вибратонов) к предсорбированным молекулам воды ($V\text{-}V$ -обмен в адсорбционном слое) с их последующей неравновесной десорбцией ($V\text{-}T$ -обмен). Поскольку величина γ характеризует интенсивность реакции ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) рекомбинации атомов на поверхности (интенсивность реакции равна γj_1 , j_1 — плотность потока атомов H , попадающего на стенки колбы), эта гипотеза сразу объясняет синхронный характер изменения во времени γ и величин ΔI и $\Delta I/I$, так как последние также пропорциональны интенсивности реакции. В моменты наиболее интенсивной реакции на поверхности (максимумы ΔI , $\Delta I/I$ и γ) концентрация атомов в колбе достигает минимальных значений (при постоянном потоке j_1^0 атомов H в колбу из источника атомов).

Сами колебания также можно объяснить процессом $V\text{-}V$ -обмена, если считать, что вероятность рекомбинации атомов (а значит, и скорость реакции) определяется вероятностью стабилизации молекулы $\text{H}_2^v\text{-L}$, образующейся в акте рекомбинации, путем потери колебательной энергии, при этом последняя вероятность в свою очередь зависит от заполнения поверхности молекулами воды, которые отбирают избыточную по отношению к равновесной энергию. Речь, таким образом, идет о необычном каталитическом действии подложки с адсорбатом: «физическом» катализе посредством аккомодации адсорбата (катализатором) теплоты реакции (при этом возрастает сечение реакции рекомбинации σ_2 в формуле $\gamma = \sigma_2 N_1$, где N_1 — поверхностная концентрация адсорбированных атомов). Сама «голая» подложка гораздо менее эффективно стабилизирует продукт реакции $\text{H}_2^v\text{-L}$ (поглощает вибратор), так как последний в данном случае является носителем больших колебательных квантов (в свободной молекуле H_2 на нижних колебательных уровнях $\hbar\omega_0 \approx 0.5 \text{ эВ}$). Аккомодация «через подложку» представляет собой существенно многофононный (а поэтому и маловероятный) процесс: известно, что тефлон относится к самым плохим катализаторам реакции рекомбинации атомов H , $\gamma \sim 10^{-6}$. Напротив, в адсорбатах H_2O , H_2 и т. п., содержащих «легкие» атомы, могут иметься частоты с малым «дефектом резонанса» по отношению к вибратору $\text{H}_2^v\text{-L}$, что способствует эффективной аккомодации энергии «через адсор-

²⁾ Здесь L — символ поверхности твердого тела (от слова lattice — решетка).

бат»³⁾. При этом заполнение поверхности адсорбатом не должно быть слишком большим, так как для протекания реакции рекомбинации атомов на поверхности должно иметься еще достаточное число свободных центров адсорбции для атомов Н (достаточно большая величина N_1 в формуле $\gamma = \sigma_2 N_1$). С этой точки зрения колебательное развитие процесса рекомбинации атомов Н на поверхности тефлона с адсорбатом можно качественно представить следующим образом. При больших заполнениях поверхности молекулами воды поверхностная концентрация адсорбированных атомов N_1 мала, поэтому величина γ и интенсивность реакции рекомбинации γj_1 также малы. По мере десорбции молекул воды (как равновесной, так и неравновесной), растет заполнение поверхности атомами Н, т. е. растет N_1 . При этом заполнение поверхности молекулами воды все более приближается к оптимальному для эффективного $V-V$ -обмена между системами $\text{H}_2^2\text{-L}$ и $\text{H}_2\text{O-L}$. Возрастание N_1 и σ_2 ведет к росту γ , а с ним и скорости реакции с одновременным ростом интенсивности неравновесной десорбции (рост $\Delta I(t)$, $\Delta I/I$), а также к уменьшению концентрации атомов n и росту концентрации молекул воды в колбе⁴⁾. Однако одновременно включается механизм «торможения» реакции: вследствие неравновесной десорбции воды в результате $V-V$ -обмена заполнение поверхности адсорбатом (молекулами воды) уменьшается, все более удаляясь от оптимального (уменьшение σ_2 и γ). Интенсивность реакции γj_1 , а с ней и ΔI , $\Delta I/I$ также уменьшаются. При этом амплитуда колебаний ΔI должна уменьшаться во времени, так как концентрация молекул воды (в объеме колбы и на поверхности) уменьшается от цикла к циклу вследствие откачки, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 2). А амплитуда колебаний величины $\Delta I/I$ в проводимых опытах, напротив, росла, так как относительный вклад неравновесной десорбции увеличивался. Интересно, однако, что амплитуда колебаний $\gamma(t)$ не уменьшалась, как ожидалось, до нуля даже при больших временах экспозиции поверхности тефлона в пучке $\text{H} + \text{H}_2$ (более четырех часов), когда в масс-спектрах уже не

наблюдаются линии молекул воды (рис. 4). Это навело нас на мысль, что адсорбция «посторонних» молекул (в нашем случае — молекул воды) не является необходимым условием появления осцилляций коэффициента рекомбинации: за такие осцилляции может отвечать адсорбция и последующая неравновесная десорбция «собственных» молекул, в наших опытах — молекул H_2 . Были проведены специальные эксперименты по той же методике с атомно-молекулярным пучком $\text{H} + \text{H}_2$, но без предварительной адсорбции воды. Для освобождения от адсорбированных примесей поверхность тефлона специально прогревали в высоком вакууме и предварительно обрабатывали интенсивным потоком атомов водорода ($j_1 = 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) в течение часа (в диффузионном режиме подвода газа). Как и в опытах с адсорбцией воды, независимыми методами одновременно измерялись: интенсивность неравновесной десорбции $\Delta I/I$, в данном случае молекул H_2 (масс-спектрометрически), интенсивность хемилюминесценции люминесцентного зонда $I_{chl} \sim n$ (фотоумножителем) и коэффициент рекомбинации атомов Н на тефлоне. Из рис. 4 видно, что величины $\Delta I/I$ и $\gamma(t)$ осциллируют во времени, при этом осцилляции, как и в опытах с водой, происходят синфазно. Можно предположить, что и механизм осцилляций в обоих случаях имеет одну и ту же природу, но в отсутствие в адсорбате «посторонних» молекул (воды) роль адсорбата — катализатора — выполняют «собственные» молекулы (H_2), т. е. процесс протекает в режиме автокаталитических колебаний. Последние обусловлены колебаниями в заполнении поверхности адчастицами (H_2 и Н). Молекулы $\text{H}_2\text{-L}$ еще с большей эффективностью, чем молекулы $\text{H}_2\text{O-L}$, обеспечивают $V-V$ -обмен в адсорбционном слое, поскольку здесь наилучшим образом выполнены резонансные условия для передачи колебательной энергии.

Основываясь на экспериментальных данных, можно оценить эффективность неравновесной десорбции молекул H_2 в условиях опыта, т. е. число десорбированных молекул в расчете на акт рекомбинации атомов на поверхности. Если J_{H_2} — поток молекул из накопительной колбы в масс-спектрометр и ΔJ_{H_2} — неравновесная составляющая в этом потоке, то, очевидно,

$$\Delta J_{\text{H}_2} = \frac{\Delta I}{I} J_{\text{H}_2}. \quad (1)$$

Время жизни молекул в объеме колбы, определяемое вероятностью их газокинетического ухода через узкое отверстие, составляет в наших опытах 15 с,

³⁾ В работе [14] найдено, что налетающие из газовой фазы на поверхность тефлона возбужденные молекулы $\text{H}_2^{n=1}$ также успешнее аккомодируют в случае наличия на поверхности специально преадсорбированных молекул.

⁴⁾ Последнее связано с конструкцией установки: откачка молекул из колбы, хотя и идет непрерывно, но осуществляется через узкий капилляр, т. е. инерционно. Поэтому любое нарушение равновесия адсорбции — десорбция проявляется в изменении давления в колбе.

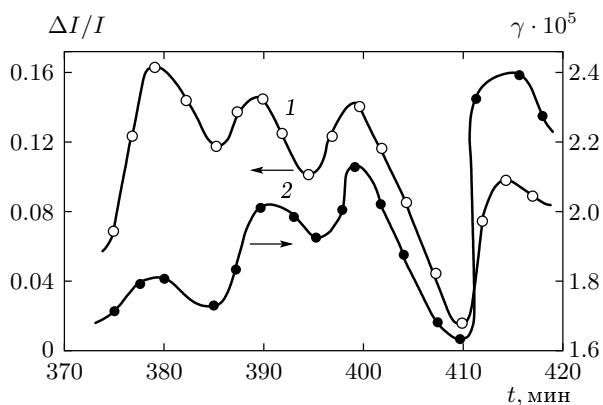


Рис. 4. Зависимости относительной величины неравновесной десорбции молекул H_2 (1) и коэффициента рекомбинации атомов H (2) на поверхности тефлона Φ -10 от времени экспозиции в пучке $H + H_2$ при $j_1 = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 298 \text{ К}$

что значительно меньше периода колебаний $\Delta I/I$. Таким образом, в колбе поддерживается квазистационарный режим: поток молекул в колбу из пучка $H + H_2$ равен обратному потоку молекул из колбы, т. е.

$$J_{H_2} = j_2^0 S_0,$$

где j_2^0 — плотность потока молекул, падающего на входное отверстие колбы, площадь которого S_0 . Подставив это значение J_{H_2} в (1), получим

$$\Delta J_{H_2} = \frac{\Delta I}{I} j_2^0 S_0. \tag{2}$$

Поток актов рекомбинации атомов H на тефлоновой поверхности колбы равен

$$J = \frac{1}{2} \gamma j_1 S, \tag{3}$$

где j_1 — по-прежнему, плотность потока атомов H на стенки колбы с площадью S . Эффективность неравновесной десорбции определяется отношением (2) к (3):

$$\alpha \equiv \frac{\Delta J_{H_2}}{J} = \frac{\left(\frac{\Delta I}{I}\right) j_2^0 S_0}{\frac{1}{2} \gamma j_1 S}. \tag{4}$$

Сделаем оценку: в условиях опыта $j_2^0 S_0 = 4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $j_1 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $S = 706 \text{ см}^2$, $(\Delta I/I)_{max} = 0.16$ (см. рис. 4, кривая 1), соответствующая величина $\gamma = 1.8 \cdot 10^{-5}$ (см. рис. 4, кривая 2), что дает по формуле (4)

$$\left(\frac{\Delta J_{H_2}}{J}\right)_{max} \approx 3.$$

Минимальная величина

$$\left(\frac{\Delta J_{H_2}}{J}\right)_{min} \approx 0.2.$$

Таким образом, одна образующаяся на поверхности молекула H_2^v-L вызывает неравновесную десорбцию до 3 молекул H_2 . При $\Delta J_{H_2}/J > 1$, очевидно, поток неравновесно десорбирующихся молекул (ΔJ_{H_2}) превышает поток молекул, пополняющих поверхность в результате рекомбинации атомов (последние молекулы в виде вибраторов достаточно долго живут на поверхности, иначе они не могли бы участвовать в $V-V$ -обмене). В этом режиме заполнение поверхности уменьшается во времени. В противоположном случае, $\Delta J_{H_2}/J < 1$, заполнение поверхности молекулами возрастает (эффект динамической блокировки поверхности молекулами, рождающимися на поверхности в ходе реакции). Колебание величины $\Delta J_{H_2}/J$ между значениями больших и меньших 1 и означает возникновение колебательного режима протекания гетерогенной реакции рекомбинации в накопительной колбе.

Качественные рассуждения о возникновении колебательного режима подтверждаются строгим кинетическим рассмотрением задачи (см. разд. 3).

Аналогичные экспериментальные оценки для случая неравновесной десорбции молекул воды в ходе реакции рекомбинации атомов H на поверхности также дают значение величины $\Delta J_{H_2O}/J$, колеблющееся между значениями большими и меньшими 1. И в этом случае максимальное значение $\Delta J_{H_2O}/J$ в наших опытах достигает 3.

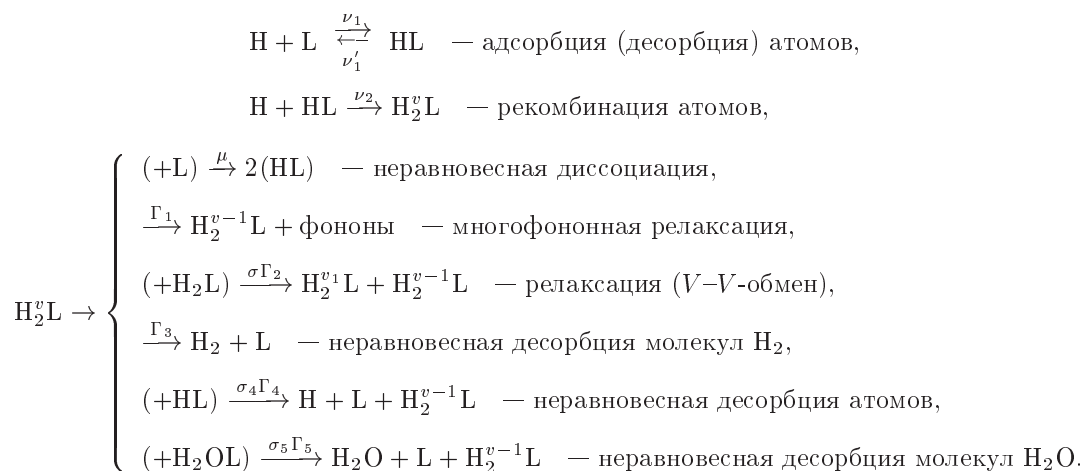
В ходе описываемых экспериментов обнаружен изотопический эффект в явлении неравновесной десорбции: относительная вероятность θ неравновесной десорбции молекул воды в акте рекомбинации атомов H зависит от изотопного состава молекул. Для молекул D_2O , HDO , H_2O соответствующие вероятности, найденные экспериментально, связаны между собой соотношениями: $\theta_1 : \theta_2 : \theta_3 = 1.6 : 1.8 : 2.0$. Эффективнее всего неравновесно десорбируются молекулы H_2O , обладающие самыми большими колебательными квантами (по сравнению с D_2O и HDO) и, следовательно, обеспечивающие наименьший дефект резонанса при $V-V$ -обмене с вибратором H_2^v-L .

Изотопический эффект в неравновесной десорбции — одно из прямых доказательств справедливости обсуждаемой модели. Адсорбционный слой при определенных условиях обеспечивает эффективный канал аккомодации энергии гетерогенной

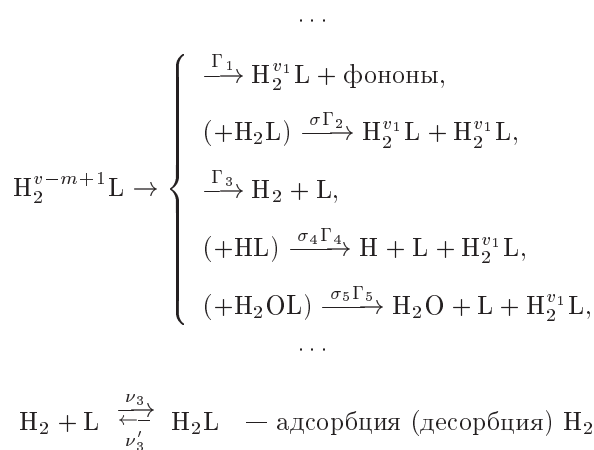
химической реакции, при этом необходимый для аккомодации адсорбционный слой может привноситься либо извне, либо автоматически формироваться самой реакцией (реагентами и продуктами реакции). Независимо от происхождения адсорбата на поверхности, каталитическая эффективность поверхности и скорость реакции являются функциями заполнения поверхности адсорбатом, при этом заполнение, в свою очередь, зависит от скорости реакции. В этих условиях можно ожидать в кинетике реакции проявления различных нелинейных эффектов.

3. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ Н И НЕРАВНОВЕСНОЙ ДЕСОРБЦИИ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Ниже мы рассмотрим задачу в наиболее общем виде с учетом того, что при рекомбинации атомов водорода на поверхности могут быть как «посторонние» молекулы (воды и т. п.), так и собственные частицы (Н, Н₂), причем все они могут участвовать в эффекте неравновесной десорбции. Кинетический механизм реакций в колбе включает следующие стадии:



Далее процесс повторяется с понижением номера заселенного колебательного уровня:



Над стрелками указаны отнесенные к единице времени вероятности ν_i , Γ_i и сечения σ_i соответ-

ствующих реакций. Значение номера колебательного кванта $v - m + 1$ соответствует $v = 2$, а ν_1 — символ, обозначающий молекулу на первом колебательном уровне $v = 1$. Для простоты в модели рассматривается адсорбированная вода без примеси тяжелой воды, величины типа $\sigma_i\Gamma_i$ — скорости обмена колебательными квантами.

Этой модели отвечает следующая система кинетических уравнений (с соответствующими поверхностными концентрациями⁵⁾ $\text{L} \rightarrow N(t)$, $\text{HL} \rightarrow N_1(t)$, $\text{H}_2\text{L} \rightarrow N_2(t)$, $\text{H}_2^v\text{L} \rightarrow N_2^v(t)$, $\text{H}_2^{v-k}\text{L} \rightarrow N_2^{v-k}(t)$, $\text{H}_2\text{OL} \rightarrow N_3(t)$:

$$\begin{aligned}
 \dot{N} = & -\nu_1 N - \nu_3 N + \nu'_1 N_1 + \nu'_3 N_2 - \mu N_2^v + \\
 & + (\sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \Gamma_3 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) \times \\
 & \times (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v1}) + \nu' N_3,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{N}_1 = & \nu_1 N - \nu'_1 N_1 - \nu_2 N_1 + 2\mu N_2^v - \\
 & - \sigma_4 \Gamma_4 N_1 (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v1}),
 \end{aligned}$$

⁵⁾ Например, концентрация свободных поверхностных центров $L(t)$ обозначена как $N(t)$.

$$\dot{N}_2^v = \nu_2 N_1 - (\mu + \Gamma_1 + \Gamma_3 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) N_2^v,$$

$$\dot{N}_2^{v-1} = N_2^v (\Gamma_1 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) - (\Gamma_1 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \Gamma_3 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) N_2^{v-1},$$

...

$$\dot{N}_2^{v-m+1} = N_2^{v-m+2} \times (\Gamma_1 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) - (\Gamma_1 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \Gamma_3 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) N_2^{v-m+1},$$

$$\dot{N}_2^{v_1} = N_2^{v-m+1} (\Gamma_1 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) + \sigma \Gamma_2 N_2 (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1}) - (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) N_2^{v_1},$$

$$\dot{N}_2 = \nu_3 N - \nu'_3 N_2 + (\Gamma_1 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) N_2^{v_1} - \sigma \Gamma_2 N_2 (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1}),$$

$$\dot{N}_3 = -\nu' N_3 - \sigma_5 \Gamma_5 N_3 (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v_1}).$$

Примем во внимание, что рассматриваемые поверхностные процессы характеризуются определенной иерархией времен. Так, величины $\Gamma_i \sim 10^3-10^8 \text{ с}^{-1}$ много больше характерных скоростей процессов адсорбции, десорбции и рекомбинации ν_i . В этом случае система находится в состоянии квазиравновесия:

$$\dot{N}_2^v = \dot{N}_2^{v-1} = \dots = \dot{N}_2^{v_1} = 0.$$

Из условия квазиравновесия получаем:

$$N_2^v = \frac{\nu_2 N_1}{a_1},$$

$$a_1 = \mu + \Gamma_1 + \Gamma_3 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3,$$

$$N_2^{v-1} = N_2^v \delta,$$

$$\delta = \frac{\Gamma_1 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3}{\Gamma_1 + \sigma \Gamma_2 N_2 + \Gamma_3 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3},$$

$$N_2^{v-m+1} = N_2^v \delta^{m-1},$$

$$N_2^{v_1} = N_2^v \delta^m + (A-1) B N_2^v,$$

$$N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v_1} = N_2^v A B,$$

$$A \equiv 1 + \frac{\sigma \Gamma_2 N_2}{\Gamma_1 + \Gamma_3 + \sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3},$$

$$B \equiv \frac{1 - \delta^{m+1}}{1 - \delta}.$$

Подставляя найденные соотношения в исходную систему уравнений, имеем:

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= \nu_1 N - \nu'_1 N_1 - \nu_2 N_1 + (2\mu - \sigma_4 \Gamma_4 N_1 B A) N_2^v, \\ \dot{N}_2 &= \nu_3 N - \nu'_3 N_2 + \nu_2 N_1 - (\mu + \Gamma_3 A B) N_2^v, \\ \dot{N}_3 &= -\nu' N_3 - \sigma_5 \Gamma_5 N_3 B A N_2^v. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь

$$N_1 + N_2 + N + N_3 = N_0$$

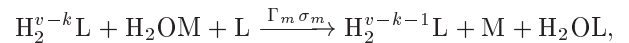
— полное число мест адсорбции на единице поверхности,

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{N_1 + N_2 + N_3}{N_0} \right).$$

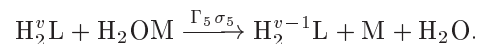
Поток неравновесно десорбирующихся с поверхности молекул H_2O пропорционален концентрации N_2^v и определяется скоростью рекомбинации атомов H :

$$\Delta I = \sigma_5 \Gamma_5 N_3 B A \left(\frac{\nu_2 N_1}{a_1} \right).$$

Возможно, что молекулы H_2O (или какие-либо другие примеси) адсорбированы (преадсорбированы) преимущественно на иных центрах поверхности — центрах M , тогда как атомы H — на центрах L . В этом случае рекомбинация атомов водорода может также стимулировать десорбцию молекул H_2O (или других примесей) с этих центров по описанному механизму. Помимо этого возможна и стимуляция поверхностной диффузии адсорбированных на центрах M молекул H_2O к центрам L , на которых происходит рекомбинация атомов H :



$$0 \leq k \leq v-1,$$



В этом случае приведенная выше система уравнений примет вид

$$\dot{N}_1 = \nu_1 N - \nu'_1 N_1 - \nu_2 N_1 + (2\mu - \sigma_4 \Gamma_4 N_1 B A) N_2^v,$$

$$\dot{N}_2 = \nu_3 N - \nu'_3 N_2 - (\mu + \Gamma_3 A B) N_2^v,$$

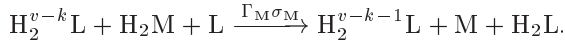
$$\begin{aligned} \dot{N} &= -\nu_1 N - \nu_3 N + \nu'_1 N_1 + \nu'_3 N_2 - \mu N_2^v + \\ &+ (\sigma_4 \Gamma_4 N_1 + \Gamma_3 + \sigma_5 \Gamma_5 N_3) B A N_2^v - \\ &- N_2^v A B \Gamma_m \sigma_m N_m \frac{N}{N_0} + \nu' N_3, \end{aligned}$$

$$\dot{N}_m = -\nu'_m N_m - N_2^v A B \Gamma_m \sigma_m N_m \frac{N}{N_0} - \sigma_5 \Gamma_5 N_m A B N_2^v,$$

$$\dot{N}_3 = -\nu' N_3 - \sigma_5 \Gamma_5 B A N_2^v + N_2^v A B \Gamma_m \sigma_m N_m \frac{N}{N_0}.$$

Здесь $H_2O-M \rightarrow N_m, \nu'_m$ — отнесенная к единице времени вероятность десорбции H_2O с центра M .

Полный сценарий поверхностных процессов должен учитывать возможность преадсорбции на центрах M не только «чужих» (молекулы воды), но и «своих» молекул (молекулы H_2). В этом случае реакция рекомбинации атомов H на центрах L поверхности может приводить к стимулированным переходам молекул H_2 с центров M на центры L :



Для простоты рассмотрим ситуацию, когда нет адсорбированных молекул воды $N_3 = N_m = 0$.

Система кинетических уравнений для этой модели имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= \nu_1 N - \nu'_1 N_1 - \nu_2 N_1 + \\ &+ (2\mu - \sigma_4 \Gamma_4 N_1 B A) N_2^v, \\ \dot{N}_2 &= \nu_3 N - \nu'_3 N_2 + \nu_2 N_1 - \\ &- (\mu + \Gamma_3 B A) N_2^v + N_2^v A B \Gamma_M \sigma_M N_{2M} \frac{N}{N_0}, \quad (6) \\ \dot{N}_{2M} &= \sigma_{2M} j_2 N_M - \nu'_M N_{2M} - \\ &- N_2^v A B \left(\Gamma_M \sigma_M \frac{N}{N_0} + \Gamma_3 \right) N_{2M}. \end{aligned}$$

Здесь приняты обозначения для поверхностных концентраций: $M \rightarrow N_M, H_2-M \rightarrow N_{2M}$, при этом σ_{2M} — сечение адсорбции H_2 на центре M , j_2 — плотность потока молекул H_2 на поверхность колбы.

Необходимо также записать кинетические уравнения, определяющие плотности потоков атомов и молекул водорода в накопительной колбе. В кинетическом режиме ($\sigma_2 N_1 R / 2D < 1$, где R — радиус колбы, D — коэффициент диффузии атомов), который реализуется в установках с молекулярными пучками, имеем, например, для атомов:

$$\begin{aligned} \frac{4R}{3v_a} \frac{\partial j_1}{\partial t} &= \left(\frac{S_0}{4\pi R^2} j_1^0 + \nu'_1 N_1 \right) + \\ &+ \left(\sigma_4 \Gamma_4 A B \frac{\sigma_2 N_1^2}{a_1} - \sigma_2 N_1 - \sigma_1 N - P \frac{S_0}{4\pi R^2} \right) j_1. \quad (7) \end{aligned}$$

Поскольку $3v_a / 4R \sim 10^5 \text{ с}^{-1}$, то имеет место квазиравновесие между заполнением поверхности и концентрацией атомов в накопительной колбе:

$$\begin{aligned} j_1 &= \left(\frac{S_0}{4\pi R^2} j_1^0 + \nu'_1 N_1 \right) \times \\ &\times \left(P \frac{S_0}{4\pi R^2} + \sigma_1 N + \sigma_2 N_1 - \sigma_4 \Gamma_4 A B \frac{\sigma_2 N_1^2}{a_1} \right)^{-1}. \quad (8) \end{aligned}$$

Здесь P — вероятность выхода атома из колбы при попадании его в подводящий канал накопительной колбы мазера.

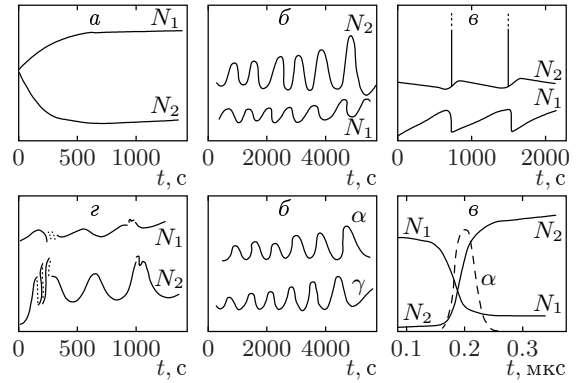


Рис. 5. Изменение заполнения поверхности атомами N_1 , молекулами N_2 , коэффициента рекомбинации γ и числа неравновесно десорбирующихся молекул на акт рекомбинации α : *a* — без проявления колебаний, *б* — периодические изменения с нарастающей амплитудой, *в* — релаксационные колебания («рекомбинационный взрыв»), *г* — стохастические колебания. Компьютерное моделирование

Полученная система кинетических уравнений (5)–(7) была численно решена методом Рунге–Кутты с шагом на временной сетке $\Delta t = 10^{-9}$ – 10 с с учетом требования выполнения критерия устойчивости решения системы уравнений.

При компьютерном исследовании модели мы обнаружили автоколебательное изменение со временем концентраций N_1, N_2 , коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов γ , интенсивности неравновесной десорбции молекул воды, H_2 , а также атомов H (рис. 5). Эффективность неравновесной десорбции (число неравновесно десорбирующихся частиц на акт рекомбинации атомов водорода) была близка к наблюдаемой в опыте. Учет полной вероятности газокинетического ухода десорбирующихся частиц из реакционного объема (см. уравнение (7)) приводит к тому, что от времени зависят также концентрации атомов и молекул водорода в реакционном объеме.

Период колебаний определяется плотностями потоков атомов и молекул, сечениями реакции адсорбции σ_1 и рекомбинации σ_2 и начальными условиями. Аналитическое условие возникновения колебаний, вытекающее из полученного кинетического механизма, определяется следующими неравенствами (достаточное условие):

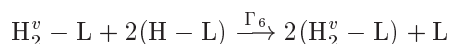
$$\frac{2\mu - a_1}{a_1} \nu_2 - (\nu_1 + \nu'_1 + \nu_3 + \nu'_3) \geq 0,$$

$$\frac{a_1 - \mu + \Gamma_M \sigma_M N_{2M}}{a_1} \nu_1 \nu_2 - \nu_3 \nu_1 - (\nu_3 + \nu'_3)^2 > 0.$$

Для возникновения колебаний в данном случае

необходимыми являются процессы неравновесной диссоциации H_2^{ν} ($\mu \neq 0$) и стимулированной диффузии H_2M ($\Gamma_{\text{M}} \neq 0$).

В результате численного решения системы (5)–(7) получено, что наложение нелинейностей разных типов приводит к сложному поведению системы. Возможны несколько типов качественно различающихся решений. Это монотонные зависимости от времени величин γ и α и заполнений поверхности N_1 , N_2 (рис. 5а), а также периодические колебания и квазипериодическое поведение (периодические колебания, в свою очередь, могут быть с постоянной амплитудой, с нарастающей амплитудой (рис. 5б) и затухающие). Были найдены и более сложные варианты поведения заполнений поверхности N_1 , N_2 и величин γ , α . Например, возможны периодические колебания типа релаксационных колебаний («рекомбинационный взрыв»), приведенные на рис. 5в. «Рекомбинационный взрыв» — это резкое изменение параметров N_1 , N_2 , α за очень короткое время (в нашем случае за время меньше 10^{-6} с). Для реализации этого режима в схему процессов дополнительно вводится реакция стимулированной рекомбинации



с константой скорости реакции Γ_6 порядка $10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При больших значениях Γ_2 возможны варианты поведения модели, соответствующие множественности решений с переходом в стохастические колебания (рис. 5з).

Скорости соответствующих процессов можно оценить на основе их микроскопических моделей.

4. МИКРОМЕХАНИЗМЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДЕСОРБЦИИ ПРИ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ (V-V- И V-T-ОБМЕНЫ)

Рассмотрим процесс передачи колебательного кванта от адсорбированной молекулы $\text{H}_2^{\nu}-\text{L}$ (вibrатона) молекуле воды $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ (или другому реципиенту) на поверхности. Скорость многоквантового перехода в первом порядке теории возмущений с передачей k колебательных квантов от молекулы $\text{H}_2^{\nu}-\text{L}$ и возбуждением молекулы $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ с нулевого на $k'-k_0$ колебательный уровень равна

$$\nu^* = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle v-k, k'|W|v, 0 \rangle|^2 \rho(E),$$

где $\rho(E)$ — плотность энергии конечных состояний.

Взаимодействие между $\text{H}_2^{\nu}-\text{L}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$, по всей вероятности, является квадруполь-дипольным. Энергия взаимодействия в этом случае равна

$$W = \frac{\chi}{\varepsilon R^4} \dot{D}(r_0) \dot{\mu}(Q_0) r Q = W_0 r Q,$$

где R — расстояние переноса энергии, r , Q — смещения в квадруполье и диполе от положения равновесия, χ — ориентационный множитель, \dot{D} , $\dot{\mu}$ — значения производных от дипольного и квадрупольного моментов в положении равновесия,

$$W_0 = \frac{\chi}{\varepsilon R^4} \dot{D}(r_0) \dot{\mu}(Q_0).$$

Вычислим матричный элемент для скорости перехода. Подставляя в выражение для $\langle \text{конеч. } |W| \text{ нач.} \rangle$ величину W , получаем:

$$\langle v-k, k'|W|v, 0 \rangle = W_0 \langle v-k|r|v \rangle \langle k'|Q|0 \rangle.$$

Рассмотрим процесс релаксации в молекуле $\text{H}_2^{\nu}-\text{L}$ через один или два колебательных уровня. В этом случае для колебаний в ангармоничном потенциале Морзе имеем

$$\langle v-k|r|v \rangle = \begin{cases} \left(\frac{\hbar v}{2m\omega_0} \right)^{1/2}, & k=1, \\ \left(\frac{\hbar v}{2m\omega_0} \right)^{1/2} \left(\frac{v-1}{4S} \right)^{1/2}, & k=2. \end{cases}$$

Соответственно, для возбуждения с нулевого на первый колебательный уровень в молекуле $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ найдем второй сомножитель матричного элемента взаимодействия:

$$\langle k'=1|Q|0 \rangle = \left(\frac{\hbar}{M\omega} \right)^{1/2}.$$

Здесь m , M — приведенные массы осцилляторов, ω , ω_0 — их циклические частоты.

Плотность энергий конечных состояний $\rho(E)$ в H_2O можно оценить величиной:

$$\rho(E) = (\hbar\omega)^{-1}.$$

В этом случае скорость квадруполь-дипольного обмена колебательными квантами равна

$$\nu^* = \frac{\pi |W_0|^2 v}{mM\omega^2\omega_0}.$$

Для H_2 величина $\dot{D}(r_0) = 2.9 \text{ Д}/\text{Å}$, для H_2O в качестве оценки возьмем величину $\dot{\mu}(Q_0) = 1 \text{ Д}$, $R \approx 10 \text{ Å}$ (заполнение H_2O равно 10^{14} см^{-2}), отсюда получаем $\nu^* = 10^5 \text{ с}^{-1}$. В общем случае

$\nu^* = 10^5 (N'/10^{14})^4 \text{ с}^{-1}$, где N' — сумма концентраций адсорбированных молекул H_2O и H_2 . Величина скорости переноса быстро растет в процессе заполнения поверхности молекулами $\text{H}_2\text{O-L}$, $\text{H}_2\text{-L}$. Вероятность десорбции колебательно-возбужденной молекулы ($\text{H}_2\text{O-L}$, $\text{H}_2\text{-L}$) из адсорбционного потенциала глубиной q за счет внутримолекулярных неравновесных колебаний частоты ω также оценим в первом порядке теории возмущений. В качестве потенциала, учитывающего корреляцию внутренних колебаний (координата Δr) с адсорбционными (Δz), выберем взаимодействие в виде (линейная аппроксимация потенциала Морзе)

$$U = 2\alpha^2 q \Delta z \Delta r.$$

Скорость неравновесной десорбции молекулы в непрерывный спектр свободных состояний равна

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{2\pi}{\hbar} (2\alpha q)^2 \int dE F(E) |\langle 0 | \Delta r | 1 \rangle|^2 \times \\ &\quad \times \frac{3U}{(2\pi\hbar)^3} \int 4\pi p^2 \delta(E - q) \times \\ &\quad \times \frac{(\hbar\alpha)^2 |\langle \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar) | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2}{M^2(E + q)^2} dp \approx \\ &\quad \approx 192\pi^{3/2} \left(\frac{\omega_i}{\omega}\right)^3 \omega_i (2S + 1)^{1/2}. \end{aligned}$$

Здесь ω_i — частота колебаний молекулы как целого в адсорбционном потенциале глубиной q , ω — частота внутримолекулярных колебаний, $2S + 1$ — число уровней в этом потенциале до границы непрерывного спектра, $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор импульса, \mathbf{p} — импульс десорбирующейся молекулы. Скорость неравновесной десорбции при $\omega = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\omega_i = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $2S + 1 \approx 10$ равна $\Gamma \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$. Найденная величина скорости десорбции вполне поддается измерениям и отвечает по порядку величины нашим экспериментальным данным.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для исследования неравновесных процессов на поверхности применен модифицированный вариант установки Рамзея с молекулярными пучками, предложенный им для накопления в объеме колбы атомных частиц в заданном квантовом состоянии при построении водородных мазеров. Эффект накопления реализуется благодаря тому, что атом водорода из пучка, попав в колбу, оказывается как бы в ловушке: он не гибнет при столкновении со стенками (малый коэффициент рекомбинации) и не покидает колбу из-за малости входного отверстия. При этом атом за «время жизни» в

колбе успевает совершить до 10^5 столкновений со стенками, а само время жизни короткоживущих в обычных условиях атомных частиц возрастает до макроскопических масштабов и составляет несколько секунд. Это позволило повысить точность измерений в наших опытах до пяти порядков величины и не только выявить неравновесные процессы на границе раздела фаз, но и разработать, по-видимому, самый чувствительный и точный на сегодня способ определения коэффициента рекомбинации атомов γ на поверхности, знание которого необходимо для исследования неупругих столкновительных процессов на границе газ–твердое тело. Этот способ свободен от «приборного» вмешательства в исследуемую систему и благодаря своей малой инерционности позволяет физическим методом измерять зависимость γ от времени в ходе развития реакции (нам не известен другой способ измерения кинетической зависимости $\gamma(t)$). Именно измерение кинетики $\gamma(t)$ позволило нам обнаружить колебательный режим скорости реакции рекомбинации. Надежность регистрации колебаний обеспечивается тем, что колебания наблюдались одновременно для следующих величин: концентрации атомов водорода в накопительном объеме, коэффициента рекомбинации атомов на стенке колбы, интенсивности неравновесной десорбции молекул с поверхности тефлона, измеряемых независимо действующими приборами.

Рассмотренная в работе система (рис. 1) представляет собой простейшую открытую диссипативную систему, находящуюся вдали от термодинамического равновесия. Эта система, которую во многих отношениях можно считать модельной, обладает всеми замечательными свойствами диссипативных систем. В соответствии с принципами синергетики [15, 16] в исследуемой системе при описанных выше экспериментальных условиях мы обнаружили элементы самоорганизации: при непрерывном поступлении в систему вещества и энергии в системе спонтанно образуется временная структура в виде незатухающих автоколебаний (система как бы «оживает»), при этом поступающая из внешнего (неколебательного) источника энергия компенсирует диссипативные потери в системе⁶⁾. Для возникновения предельного цикла (колебательного процесса) уровень поступления энергии (уровень «накачки») должен превосходить некоторую критическую величину.

С помощью этой простейшей модельной систе-

⁶⁾ Было бы преувеличением утверждать, что мы ожидали этот эффект еще до постановки опытов.

мы можно изучать различные режимы ее поведения (от полностью стохастических до когерентных) и, в частности, наблюдать (в компьютерных экспериментах) развитие флуктуаций, ведущих к потере устойчивости системы и к бифуркационным переходам в одно из множества ее возможных состояний (см. рис. 5). В полном объеме это предстоит еще сделать в дальнейших исследованиях.

В известном смысле данная динамическая система может служить прообразом более сложных открытых систем (например, биологических), так как колебательные химические процессы («химические часы») в своих общих чертах моделируют соответствующие биологические процессы («биологические часы»), где незатухающие автоколебания также поддерживаются за счет энергии неколебательного внешнего источника, обеспечивающего питание биоорганизма, и при этом возникает взаимная синхронизация в поведении многих осцилляторов (клеток). В биологических системах, как и в рассматриваемой системе, существует иерархия времен различных процессов от достаточно медленных, проявляющихся в процессах обмена с окружающей средой (в нашей установке этому соответствует время ухода молекул из колбы — 15 с), до очень быстрых, ответственных за внутренние превращения в системе.

Наконец, в рассмотренной системе удалось, по-видимому, впервые в чистом виде выделить «физический» механизм катализа: скорость реакции рекомбинации атомов лимитируется процессом аккомодации энергии, т. е. физическими условиями релаксации высоковозбужденного продукта реакции⁷⁾. Анализируемый механизм катализа имеет весьма общий характер (по крайней мере, для простых гетерогенных реакций), хотя в случае сложных реакций может влиять другими факторами, вносящими вклад в скорость реакции. Это не умаляет его значения, поскольку число практически важных «простых реакций» достаточно велико — от роста эпитаксиальных слоев в технике полупроводников до реакций, определяющих разогрев спускаемых космических аппаратов в атмосфере планет (см. Введение).

Изученная нами система пополняет список систем с колебательными химическими реакциями (см., например, [17–21]), известных со времени открытия реакции Белоусова–Жаботинского [22].

⁷⁾ Обычный химический механизм катализа заключается, как известно, в повышении скорости реакции (термодинамически возможной в данных условиях) за счет понижения высоты энергетических барьеров на «пути» реакции (снижение энергии активации).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Шайтан, Ж. физ. хим. **51**, 586 (1977).
2. Ю. И. Тюрин, Поверхность **9**, 115 (1986).
3. В. В. Стыров, В. М. Толмачев, ДАН СССР **218**, 1150 (1974).
4. В. П. Гранкин, В. В. Стыров, Письма в ЖЭТФ **31**, 403 (1980).
5. А. Е. Кабанский, В. В. Стыров, ЖЭТФ **76**, 1803 (1979).
6. А. Е. Кабанский, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин, Письма в ЖТФ **5**, 833 (1979).
7. Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов, *Радикалорекомбинационная люминесценция полупроводников*, Наука, Москва (1976), с. 278.
8. В. В. Стыров, Письма в ЖЭТФ **15**, 242 (1972).
9. В. П. Гранкин, Н. А. Савинков, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин, ЖЭТФ **98**, 226 (1990).
10. В. И. Меняйло, О. М. Горбань, Укр. физ. ж. **44**, 375 (1989).
11. N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Clarendon Press, Oxford (1985), p. 466.
12. В. П. Гранкин, Н. А. Савинков, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин, Ж. физ. хим. **68**, 2032 (1994).
13. В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин, Н. Н. Говорунов, ДАН СССР **228**, 652 (1976).
14. О. В. Крылов, Б. Р. Шуб, *Неравновесные процессы в катализе*, Химия, Москва (1990), с. 288.
15. Г. Николис, И. Пригожин, *Самоорганизация в неравновесных системах*, Мир, Москва (1979).
16. Г. Хакен, *Синергетика: иерархия в неустойчивых самоорганизующихся системах и устройствах*, Мир, Москва (1985), с. 419.
17. А. И. Иванова, Г. А. Фурман, В. И. Быков, Г. С. Яблонский, ДАН СССР **242**, 872 (1978).
18. В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН СССР **211**, 1373 (1973).
19. М. Г. Слинько, М. М. Слинько, Успехи химии **49**, 561 (1980).
20. Г. С. Яблонский, В. И. Быков, А. Н. Горбань, *Кинетические модели каталитических реакций*, Наука, Новосибирск (1983), с. 254.
21. Д. А. Франк-Каменецкий, *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, Наука, Москва (1967), с. 491.
22. А. М. Жаботинский, *Концентрационные автоколебания*, Наука, Москва (1974).