

УДК 544.421

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОАКТИВИРОВАННОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА $O_2 \rightleftharpoons ZnO$ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2021 г. В. В. Титов^а, А. А. Лисаченко^{а, *}^аСанкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: a.lisachenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 21.08.2020 г.

Предложена теоретическая модель разложения взаимодействия газа O_2 с оксидом цинка по трем каналам: 1) фотоадсорбция, 2) обмен в газовой фазе (гомообмен) и 3) обмен оксид цинка–газ (гетерообмен), при проведении фотоактивированного изотопного обмена (ФИО) в проточном реакторе. По сравнению с использованными ранее предложенная методика учитывает фотоадсорбцию как увеличение скорости обновления смеси, что устраняет возможные искажения временных зависимостей вычисляемых скоростей. Приведены вывод формул и обработка экспериментальных данных на примере ФИО в системе O_2 – ZnO при освещении в областях межзонного и экситонного поглощения и поглощения дефектами структуры ZnO .

Ключевые слова: фотоактивированный изотопный обмен кислорода, оксид цинка, фотокатализ, фотоадсорбция, фотодесорбция, проточный режим, кинетические уравнения

DOI: 10.31857/S0453881121010123

Фундаментальные исследования изотопного обмена кислорода в системе $O_{2(\text{газ})}$ –оксид металла, выполненные школой акад. Г.К. Борескова, дали ключ к пониманию механизма каталитических редокс-реакций на оксидных катализаторах [1]. Моделирование процессов в значительной степени опирается на математический аппарат и вычислительные методы, развитые в работе [2]. Анализ кинетики фотоактивированного изотопного обмена (ФИО) кислорода является одним из эффективных методов исследования механизмов фотокаталитических редокс-реакций. С помощью ФИО были получены сведения о механизмах фотоактивации наиболее активных фотокатализаторов TiO_2 и ZnO в условиях, не осложненных присутствием исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции [3–5]. Изучаемая система O_2 –оксид металла является простейшей бинарной.

Для исследований обычно используют кислород газовой фазы, обогащенный изотопом ^{18}O , и оксид природного изотопного состава (99.75% ^{16}O). Газовая фаза состоит из молекул $^{16}O^{16}O$, $^{16}O^{18}O$ и

$^{18}O^{18}O$, имеющих массы 32, 34 и 36 а. е. м. соответственно.

Изотопный состав газа удобно определять тремя параметрами [6]: суммарное давление P и две безразмерные изотопные переменные α и Y (α – доля атомов ^{18}O в газовой фазе, Y – отклонение отношения давлений 32 : 34 : 36 от статистически равновесного $(1 - \alpha)^2 : 2\alpha(1 - \alpha) : \alpha^2$).

$$\alpha \equiv \frac{P_{34} + 2P_{36}}{2(P_{32} + P_{34} + P_{36})},$$

$$Y \equiv 2\alpha(1 - \alpha) - \frac{P_{34}}{P_{32} + P_{34} + P_{36}}.$$

Если проводить изотопный обмен в замкнутом объеме, гомомолекулярный обмен приводит смесь в состояние равновесия ($Y = 0$), после чего невозможно определять скорость гомомолекулярного обмена. Для снятия этого ограничения можно создать поток газа O_2 через реактор (рис. 1). При этом поступающая неравновесная смесь O_2 постоянно поддерживает неравновесность смеси в реакторе.

На рис. 2 приведен пример полученных на масс-спектрометре в такой системе показателей при $T = 300$ К и световых потоках 10–100 мВт (по-

Обозначения: ФИО – фотоактивированный изотопный обмен.

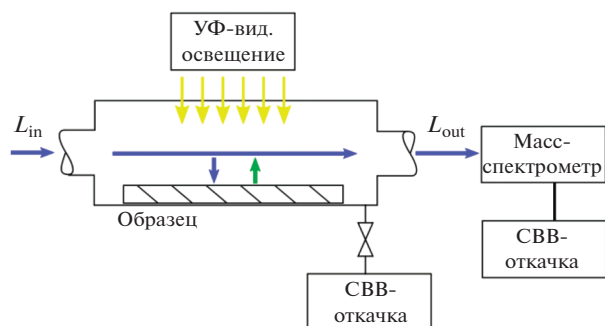


Рис. 1. Схема проточного режима. Поток газа O_2 L_{in} поступает в предварительно откаченный до сверхвысокого вакуума (СВВ) реактор идеального смешения. В нем газ взаимодействует с образцом ZnO. Объем реактора непрерывно вакуумируется через ионный источник масс-спектрометра. При этом измеряются количество выходящего газа L_{out} и его изотопный состав.

дробно условия измерений см. в [4, 7]). В отсутствие освещения оксид ZnO не влияет на протекающий поток O_2 , и масс-спектрометр регистрирует изотопный состав поступающего потока (L_0). Облучение ZnO светом с $\lambda = 365, 385, 405$ и 546 нм вызывает ФИО и фотоадсорбцию кислорода с разнообразными амплитудами, соотношениями и временными зависимостями.

Задача данной работы состояла в нахождении из измеренных зависимостей вытекающего пото-

ка и его состава от времени временных зависимостей скоростей фотоадсорбции, фотодесорбции и изотопного обмена двух типов.

Чтобы понять, как именно эти процессы влияют на состав газа в реакторе, построим модель, дадим определения процессов и укажем, как они меняют состав в реакторе идеального смешения.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ

1. Фотодесорбция

В газовую фазу выделяется $R_{PD}dt$ молекул O_2 . Изотопный состав заранее неизвестен, так как возможна десорбция как решеточного кислорода (природного изотопного состава), так и адсорбированного, частично или полностью обмененного с газовой фазой.

На наших образцах оксида цинка рост давления фиксировали только при очень низких давлениях ($\sim 10^{-7}$ Торр/ 10^{-5} Па).

2. Фотоадсорбция

Этот процесс забирает $R_{PA}dt$ молекул изотопного состава газовой фазы. К фотоадсорбции отнесем любое поглощение кислорода образцом оксида: как обратимое увеличение покрытия O_2 (O_2 можно выделить обратно облучением или на-

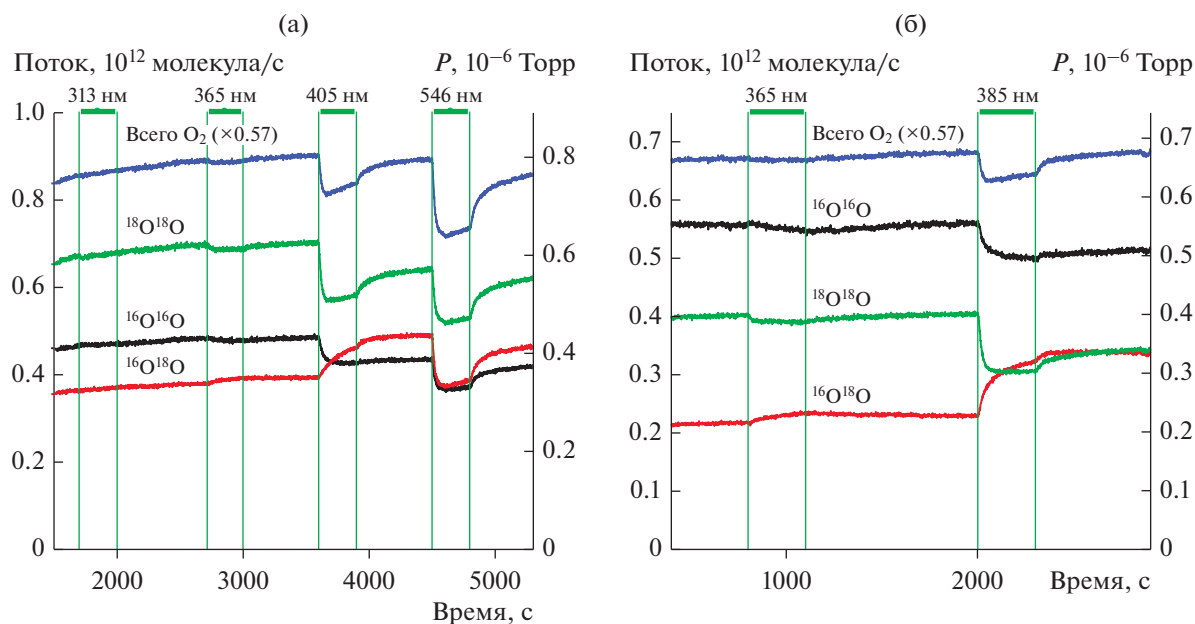


Рис. 2. а, б – Примеры изотопного обмена кислорода на ZnO при различных потоках газа. Освещение отмечено П-образными контурами (сверху указаны длины волн). Отчетливо видны одновременно значительная фотоадсорбция (падение суммарного давления), гомообмен (рост давления $^{34}O_2$ за счет падения давлений $^{32}O_2$ и $^{36}O_2$) и гетерообмен (различие скоростей падения $^{32}O_2$ и $^{36}O_2$). Условия эксперимента описаны в статьях [4, 7].

гревом), так и необратимое поглощение (например, фотореакция с превращением O_2 в другие соединения). В примере на рис. 2 фотоадсорбция необратима: при нагреве обратно выделялась лишь незначительная доля поглощенного O_2 (на рисунке не показано).

Фотоадсорбцию и фотодесорбцию регистрировали по падению или росту давления в газовой фазе соответственно. При их одновременном протекании скомпенсированные их доли отнесем к изотопному обмену. Тогда если давление растет, то это только фотодесорбция, а если падает, то это только фотоадсорбция.

3. Гомообмен

Такой процесс забирает $R_q dt$ молекул и возвращает $R_q dt$ молекул уравновешенного изотопного состава ($\alpha = \alpha_g$, но $Y = 0$). Размерность R_q – молекула/с.

4. Гетерообмен

Гетерообмен забирает $0.5R_x dt$ молекул из газа и отдает $0.5R_x dt$ молекул $^{16}O_2$ (т.е. $\alpha = 0^*$, $Y = 0$). Множитель $1/2$ добавлен для того, чтобы скорость имела размерность ат/с, а не молекула/с как в случае R_q . (*Для природного кислорода $\alpha \approx 0.002$. Но на фоне других неточностей (нелинейность, шум, разрешение масс-спектрометра, воспроизводимость состояния образца и т.д.) ошибка, вносимая округлением 0.002 до нуля, незначительна.)

На давление и состав газа в реакторе в проточном режиме влияют еще два процесса – натекание и откачка.

5. Входящий поток

Вносит $L_{in} dt$ молекул состава $\alpha = \alpha_0$, $Y = Y_0$.

6. Выходящий поток

Выносит $N dt / \tau$ молекул, где N – количество молекул O_2 в газовой фазе в реакторе, τ – постоянная времени откачки/обновления смеси (с). Именно этот поток измеряется масс-спектрометром.

В публикации [6] изотопный обмен дикислорода газовой фазы с твердым оксидом металла описан тремя скоростями – K_1 , K_2 и K_3 . K_1 связана с обменом атомами между молекулами газовой фазы без участия кислорода образца оксида. K_2 и K_3 описывают обмены между оксидом и газовой фазой, вовлекающие в одном акте один или два атома оксида соответственно. К сожалению, из

величин изменения парциальных давлений трех масс невозможно получить эти три скорости. Поэтому, учитывая специфику наших экспериментов, для обработки кинетик мы объединили K_2 и K_3 в одну скорость “гетерообмена” – R_x , а K_1 переобозначили как скорость “гомообмена” – R_q .

Формулы для получения скоростей процессов из экспериментальных кинетических кривых в проточном режиме ранее были выведены нами для TiO_2 [3] в предположении, что: (1) скорость гетерообмена много меньше скорости гомообмена ($R_q \gg R_x$) и (2) суммарное давление O_2 не меняется ($R_{PA} \ll L_{in}$). При таких предположениях R_x влияет исключительно на α , а R_q – на Y , что сильно упрощает обработку экспериментальных данных. В отличие от системы O_2 – TiO_2 в системе O_2 – ZnO скорости гетеро- и гомообмена могут быть сопоставимы, причем наблюдается интенсивная фотоадсорбция: давление кислорода над образцом ZnO существенно падает при освещении в УФ и видимой областях спектра (рис. 2). Поэтому нужны новые формулы, где эти предположения были бы сняты.

ВЫВОД ФОРМУЛ

Запишем уравнение изменения состава газа в реакторе в результате процессов 1–5. Уравнение имеет вид $dN =$ (молекулы, прибывшие за время dt) – (молекулы, убывшие за время dt) по одному уравнению на каждый вариант изотопного состава O_2 , т.е. всего 3 уравнения. Их удобно записать как одно уравнение в векторной форме.

$$\frac{d\vec{N}}{dt} = \vec{F}_{in} - \vec{F}_{out} - R_{PA} \frac{\vec{N}}{|\vec{N}|} + \vec{R}_{PD} + \frac{1}{2} R_x \left(-\frac{\vec{N}}{|\vec{N}|} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right) + R_q \left(-\frac{\vec{N}}{|\vec{N}|} + \begin{pmatrix} \alpha^2 \\ 2\alpha\bar{\alpha} \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \right). \quad (1)$$

Здесь:

– компоненты векторов – соответствующие величины для масс 32, 34, 36;

– модули векторов – суммы всех компонентов: $N \equiv |\vec{N}| \equiv N_{32} + N_{34} + N_{36}$;

– $\alpha = \frac{N_{36} + 0.5 \cdot N_{34}}{|\vec{N}|}$ – безразмерная, зависящая от времени изотопная переменная (“обогащение”), которая показывает долю изотопа ^{18}O среди всех молекул газовой фазы;

– $\bar{\alpha} \equiv (1 - \alpha)$ – (обогащение по ^{16}O) безразмерная, зависящая от времени величина;

– \bar{N} , R_x , R_q , \bar{F}_{out} , \bar{F}_{in} , R_{PA} – зависят от времени;

– \bar{N} – количество молекул O_2 в реакторе с массами 32, 34 и 36;

– \bar{F}_{out} – выходящий поток (молекула/с) ($\bar{F}_{\text{out}} = \frac{\bar{N}}{\tau}$), измеряется на масс-спектрометре;

– \bar{F}_{in} – входящий поток (молекула/с), задается в эксперименте.

Первые два члена правой части уравнения (1) отражают процессы 5 и 6 (проточный режим). Третий член представляет процесс 1 (фотоадсорбцию), четвертый – процесс 2 (фотодесорбцию), пятый – процесс 3 (гетерообмен) и шестой – процесс 4 (гомообмен).

Известно, что:

– \bar{F}_{out} измеряется масс-спектрометром. \bar{N} и $\frac{d\bar{N}}{dt}$ связаны с ним непосредственно как $\bar{F}_{\text{out}} = \frac{\bar{N}}{\tau}$ (τ измеряли независимо по падению давления после резкого перекрывания входящего потока);

– \bar{F}_{in} – величина постоянная, ее значение определяли по начальному участку \bar{F}_{out} .

Надо найти: R_{PA} , \bar{R}_{PD} , R_x и R_q .

Уравнение (1) – дифференциальное нелинейное. Однако величина под дифференциалом известна, а, следовательно, и ее производная, и уравнение становится алгебраическим.

В проведенных опытах фотодесорбцию не наблюдали, поэтому \bar{R}_{PD} считаем равным нулю.

R_{PA} легко получить, просуммировав все компоненты:

$$R_{\text{PA}} = -\tau \frac{dF_{\text{out}}}{dt} + F_{\text{in}} - F_{\text{out}}.$$

Подставив найденное и преобразовав уравнение, имеем:

$$\frac{d\bar{N}}{dt} - \bar{F}_{\text{in}} + \bar{F}_{\text{out}} + R_{\text{PA}} \frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} = \frac{1}{2} R_x \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right) + R_q \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} \bar{\alpha}^2 \\ 2\alpha\bar{\alpha} \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \right).$$

Левая часть интересна сама по себе. Обозначим ее как \bar{A} :

$$\bar{A} = \frac{d\bar{N}}{dt} - \bar{F}_{\text{in}} + \bar{F}_{\text{out}} + R_{\text{PA}} \frac{\bar{N}}{|\bar{N}|}.$$

\bar{A} содержит данные о скоростях перераспределения (молекула/с) между изотопами с массами 32, 34 и 36 а. е. м., не осложненные проточным режимом и фотоадсорбцией. Сумма компонентов \bar{A} равна нулю. Возможно рассчитать такую же величину для кинетики в замкнутом объеме, дальнейшие преобразования универсальны.

$$\bar{A} = \frac{1}{2} R_x \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right) + R_q \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} \bar{\alpha}^2 \\ 2\alpha\bar{\alpha} \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \right).$$

R_x легко получить, вычтя уравнение для изотопа 36 а. е. м. из уравнения для изотопа 32 а. е. м.

$$R_x = \frac{A_{32} - A_{36}}{\alpha}.$$

R_q получается из уравнения для изотопа 34 а. е. м.:

$$R_q = \frac{A_{34} + \alpha\bar{\alpha}R_x}{Y} - \frac{1}{2} R_x.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Итак, предложен следующий алгоритм:

$$R_{\text{PA}} = -\tau \frac{dF_{\text{out}}}{dt} + F_{\text{in}} - F_{\text{out}}, \quad (2)$$

$$\bar{A} = \frac{d\bar{N}}{dt} - \bar{F}_{\text{in}} + \bar{F}_{\text{out}} + R_{\text{PA}} \frac{\bar{N}}{|\bar{N}|}, \quad (3)$$

$$R_x = \frac{A_{32} - A_{36}}{\alpha}, \quad (4)$$

$$R_q = \frac{A_{34} + \alpha\bar{\alpha}R_x}{Y} - \frac{1}{2} R_x. \quad (5)$$

Все это справедливо, если предположить:

– *быструю диффузию газа по объему реактора*. Принципиально, чтобы изотопные составы газа над поверхностью оксида и на входе в масс-спектрометр совпадали (реактор идеального смешения). Это одна из двух главных причин, почему мы работаем при низких ($<10^{-3}$ Торр) давлениях, когда длина свободного пробега молекул порядка размеров реактора максимизирует скорость диффузии;

– *остаточный вакуум по O_2 в масс-спектрометре и в системе откачки много меньше давления*

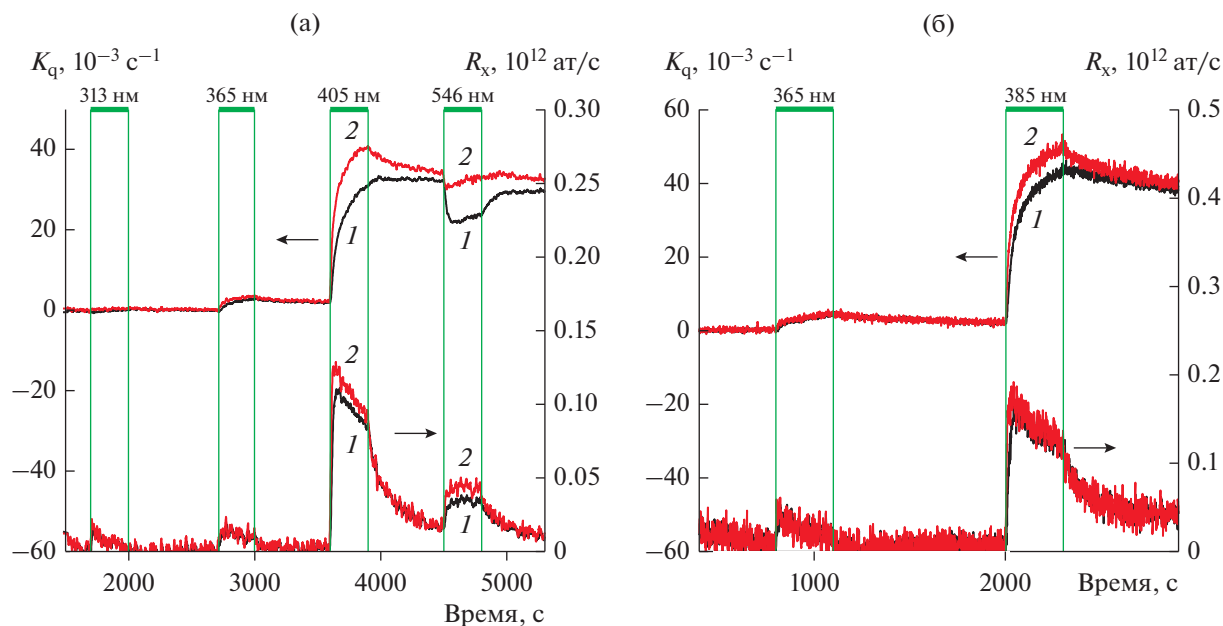


Рис. 3. а, б – Обработка кинетик, приведенных на рис. 2: 1 – по формулам из [3, 5] с использованием TiO_2 , 2 – по предложенному алгоритму, учитывающему фотоадсорбцию. Видно, что обработка по [3, 5] дает ложное падение скорости обмена при освещении при 546 нм (что вызывает сильную фотоадсорбцию).

в реакторе, что позволяет не учитывать обратные потоки;

– отсутствие фотодесорбции – $R_{PA} > R_{PD}$;

– образец оксида исходно содержит только кислород изотопа ^{16}O , что заложено в член (1,0,0) в формулах.

У нас на практике R_q обычно существенно больше R_x . Если $R_q \ll L$ и Y не стремится к нулю, то приближенно $R_q = \frac{A_{34}}{Y}$. Это эквивалентно ранее использованной упрощенной формуле в случае TiO_2 [3, 5].

“Константы скорости” обменов двух типов можно получить, разделив R_q и R_x на N : $K_{q,x} \equiv R_{q,x}/N$ [с⁻¹]. На графиках построены R_x и K_q . Такой выбор связан с тем, что разумно предположить (опираясь на механизм обмена для TiO_2), что R_x не зависит от давления, а R_q пропорциональна давлению, тогда R_x и K_q не зависят от рабочего давления и полученные скорости можно сравнить напрямую в экспериментах при разных давлениях.

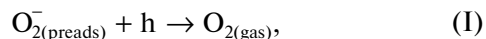
На рис. 3 показан результат обработки кинетик по формулам (2)–(5) (“новые” формулы), в сравнении со “старыми” формулами из [3, 5], в которых фотоадсорбцией пренебрегали. Хорошо

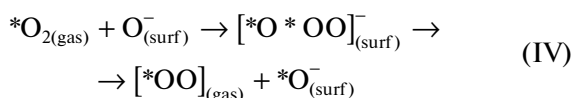
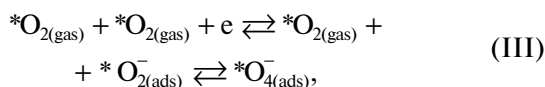
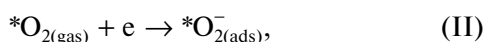
видна разница в кинетиках K_q в момент выключения освещения при 405 нм. По старым формулам кажется, что реакция на выключение света запаздывает, а после выключения скорость гомообмена не падает. По новым формулам, напротив, видно, что нарастание еще не закончилось, реакция на гашение света мгновенна и сразу начинается спад. При последующем освещении при 546 нм, вызывающем сильную фотоадсорбцию, скорость гомообмена K_q сильно падает во время освещения, если считать по старым формулам; форма падения практически повторяет скорость фотоадсорбции. По новым формулам K_q тоже понижается, но существенно меньше, и форма понижения не повторяет кинетику фотоадсорбции. Природа этого явления пока неясна.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реально, скорости гетеро- и гомообмена могут быть связаны различными способами со скоростями реальных процессов, происходящих на поверхности.

Рассмотрим примеры взаимодействия электронов и дырок на фотоактивированной поверхности ZnO с O_2 :





(*атомы O, перешедшие из газовой фазы).

Процесс (I) – фотодесорбция. Если это единственный процесс, то нарушается предположение об отсутствии десорбции и вычислять R_x и R_q бессмысленно. Вычисление R_{PA} даст отрицательную величину, равную скорости этого процесса.

Процесс (II) – фотоадсорбция. Если это единственный процесс, то в результате обработки R_{PA} даст скорость этого процесса, а R_x и R_q должны быть нулевыми.

Если процессы (I) и (II) идут одновременно, то: R_{PA} даст разность их скоростей, R_x будет равна удвоенной скорости процесса (I), а R_q должна остаться равной нулю.

Процесс (III) – это в чистом виде гомообмен. Он вносит вклад только в скорость R_q .

Процесс (IV) несколько сложнее. Рассмотрим два варианта его.

(IV)-1: обмен на одном центре, активируемый одним фотоном, однократен, а центров много. Тогда в начальный момент R_x равна скорости обмена, а R_q примет значение порядка R_x . По мере того как поверхность насыщается изотопом ^{18}O , R_x будет падать (при постоянной скорости процесса (IV)), а R_q будет стремиться к скорости процесса (IV). Когда поверхность полностью насытится изотопом ^{18}O , останется только скорость R_q .

(IV)-2: многократный обмен на одном центре от одного фотона (аналогично обмену на TiO_2 [3]). В этом случае первый цикл центра внесет вклад в скорость R_x , а последующие циклы центра будут давать вклад только в скорость R_q . В результате получается, что:

– R_x = скорость активации (количество центров в секунду, переходящих из состояния O_2^- в O^- за счет фотоактивации) в начальный момент; повторная фотоактивация того же центра вклада в R_x не даст;

– $R_q \approx$ частота циклов процесса (IV);

– $R_q/R_x \approx$ количество циклов на одном центре от его активации до дезактивации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный механизм разложения позволяет следить за изменением изотопного состава покрытия образца ZnO по R_x и наблюдать за скоростью каталитической пересборки молекул кислорода R_q . Эти скорости удобны для построения зависимостей (от давления, от состояния образца, от длины волны и интенсивности фотовозбуждения, температуры и т.д.). Сопоставляя R_x и R_q , можно судить о механизме обмена.

В предыдущей нашей работе [7] конечные формулы (2)–(5) были использованы для сравнения эффективности активации фотокатализатора ZnO в областях межзонного и экситонного поглощения. Приведенный в настоящей статье вывод и анализ системы уравнений, описывающих ФИО в системе O_2 –оксид цинка, позволяет количественно анализировать разнообразие каналов взаимодействия газовой фазы с поверхностью оксида и критически оценивать получаемые результаты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00754).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 152.
2. Слинко М.М., Макеев А.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 447.
3. Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A., Titov V.V. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 44. P. 23332.
4. Titov V.V., Lisachenko A.A., Akopyan I.K., Labzovskaya M.E., Novikov B.V. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 11. P. 2134.
5. Titov V.V., Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 38. P. 21986.
6. Boreskov G.K., Muzykantov V.S. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1973. V. 213. № 1. P. 137.
7. Titov V.V., Lisachenko A.A., Labzovskaya M.E., Akopyan I.K., Novikov B.V. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 45. P. 27399.

Modeling of the Kinetics of Photoactivated O₂ Isotope Exchange O₂ ⇌ ZnO in a Flow-Through Reactor

V. V. Titov¹ and A. A. Lisachenko^{1, *}

¹*Department of Physics, Saint-Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya, 1, Saint-Petersburg, 198504 Russia*

**e-mail: a.lisachenko@spbu.ru*

We suggest a three channels model to represent the interaction of the O₂ gas with zinc oxide: 1) photoadsorption, 2) exchange in the gas phase (homo exchange), and 3) exchange of zinc oxide–gas (hetero exchange) during the photoactivated oxygen isotope exchange (POIE) in a flow-through reactor. Compared to the previous methods, the proposed one considers the photoadsorption as an increase in the rate of mixture renewal, eliminating the possible distortions of the time dependences of the calculated rates. The formulas are derived and the experimental data are processed on the example of POIE in the O₂–ZnO system under the illumination in the regions of interband and exciton absorption and in the region of absorption by the defects of the ZnO structure.

Keywords: photo induced oxygen isotope exchange, zinc oxide, photocatalysis, photoadsorption, photodesorption, flow-through mode, kinetic equations