

在非均匀固体表面上单一气体的低压吸附

强 游 译

引 言

近50年来,单一气体在真实非均匀固体表面上的低压吸附一直引起很多科学家的极大兴趣。真空获得技术的迅速发展,尤其是低温泵的发展近20年来更是引人注目。这是因为在很低压强下,气——固界面相互作用的性质是决定希望获得的真空度的基本因素之一。

所以,人们一直想建立一种吸附方程,它能够包括在非常低的压强范围内所得到的吸附数据。尽管在某些方面已有些进展,但问题一直未得到解决,争论仍然存在。本文的目的是对所有这些工作给出一个综述,主要是我们自己最近的研究成果,可以解释很多现存的问题。

从理论的观点来看,这是属于物理吸附的范围,被吸附分子间的相互作用可以忽略。低温范围内的吸附从技术角度来说是最感兴趣的,所以在我们进一步考虑中可以采用理想定域吸附模型。真空技术所关心的是单一气体,如氧和氮(空气)。鉴于此,后面我们仅考虑轻气体分子的吸附,并假定一个吸附质分子仅占据一个吸附位置。这样我们就回到了著名的朗谬尔吸附模型。利用它可以解释真实气——固界面的能量不均匀性。

朗谬尔吸附等温方程发表不久^[1],人们就发现了按照这个吸附等温方程推算的结果与真实吸附系统存在着很大的偏差。为了解释所观察到的吸附等温线,建立了各种经验方程式,首先是弗利德利希吸附等温式^[2-4],它给出了双对数坐标 $\log N \sim \log P$ 的线性吸附等温线,式中 N 是吸附量, P 是在平衡态时气相吸附质压强。

弗利德利希吸附等温式曾被许多科学家观察到^[5-11],并由Halsey进行了分析^[12],而Ray等人给出的数据^[13],由Coble等人进行了讨论^[14]。

由Sips等人所做的理论工作表明^[15-21],弗利德利希方程可以与朗谬尔吸附模型联系起来,而表面的能量非均匀性可以用吸附能的指数分布来表征。

50年代到60年代,超高真空技术的迅速发展把真实吸附系统的某些固有特性进一步弄清楚了。

利用新的真空技术,Hobson发现^[22]:当吸附质压强低于 10^{-3} 托时,氩在派力克斯——康宁7740(玻璃)上的吸附等温线不再是弗利德利希 $\ln N \sim \ln P$ 的线性形式。大约在同一时间,Hobson发表了氩、氮、氦在铝上的吸附数据^[23],和Hobson的结果趋向一致。Hobson根据Polanyi理论处理了数据,结果表明与 $\ln^2(P/P_0)$ 的关系符合得很好^[24]。 P_0 是吸附质的饱和蒸气压。这就意味着,它们遵循D-R方程。D-R方程原是在微孔炭上的吸附数据基础上得来的^[25]。Endow等人也报道了相同的结果^[25-27]。

然而,进一步仔细地研究表明D-R线性关系的严重偏离却普遍存在着。Ricca证明^[28,29]在某些情况下,当 P_0 被认为是固体吸附质的蒸气压时,可获得较好的线性关系。对于这些偏

离,特别是在非常低的吸附质的蒸气压时,可获得较好的线性关系。对于这些偏离,特别是在非常低的吸附质压强下有时候出现的严重负向偏离,至今没有给出普遍的解释^[30]。

与D-R方程有关的另一个至今仍不清楚的争论点就是用它来计算单层吸附能力。一般说来,由D-R方程计算的单层吸附能力与BET的计算不一致^[31]。

还有一个争论是吸附系统中, Henry 定律的表现形式服从D-R方程的问题。

本文的目的就是重新推出朗谬尔吸附模型。并对上述问题给出普遍的解释。

理 论

在定域吸附模型中,假定被吸附分子失去了在气相平衡态中所具有的三维位移自由度,吸附过程使得三维位移自由度变成三维振动自由度,平行表面的振动为 (x, y) ,垂直表面的振动为 (z) 。我们忽略掉某个旋转自由度转变成振动自由度所引起的复杂性。被吸附分子在气——固势 $U(x, y, z)$ 的定域极小值 U_0 的位置附近振动,这个定域极小值称为吸附位置或吸附中心。

我们先写出在假设均匀表面上吸附的朗谬尔方程(局部表面复盖度 θ)。

$$\theta(U_0, \mu) = \left[1 + \frac{1}{q_v} \exp\left(\frac{U_0 - \mu}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

式中: q_v 是被吸附分子振动位置的函数, μ 是吸附质的化学势, k 和 T 分别是波尔兹曼常数和温度。

在定域吸附模型中,一个基本概念是称之为“吸附能”的物理量,以后用 ε 来表示,定义如下:

$$\varepsilon = -(U_0 + E_{v,0}) \quad (2)$$

式中: $E_{v,0}$ 是量子力学振动能的第一能级。

因为此处考虑的是低压吸附,我们可写作:

$$\mu = \mu_0 + kT \ln P \quad (3)$$

利用此式,由(1)式可得:

$$\theta(\varepsilon, P) = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

$$\text{式中: } \varepsilon_c = -kT \ln P - E_{v,0} - \mu_0 - kT \ln q_v \quad (5)$$

常数 K 定义为:

$$kT \ln K = -E_{v,0} - \mu_0 - kT \ln q_v \quad (6)$$

通常称 K 为“朗谬尔常数”。(4)式中物理量的精细确定对在真实固体能量非均匀表面上的吸附尤其重要。这种能量不均匀性(多相性)主要是由于在各种吸附位上势垒 U_0 深度的变化而引起的(由真空固体表面的不规则结构和化学结构所致)。 U_0 随着 $E_{v,0}$ 确切的改变而改变,这是由局部气——固表面势从一个吸附位置到另一个吸附位置的变化而引起的。

在典型非均匀表面的情况下,必须处理吸附能值 ε_i 的密度谱。为此,可以利用连续函数 $\chi(\varepsilon)$ 按照吸附能的大小描述吸附位置的不同分布,这个函数称为“吸附能分布函数”简称“分布函数”。经常用归一化形式。

从几个明显的物理因素来看,一定存在着吸附能的极小值和极大值 ε_L 和 ε_m 。实验测得的吸附等温线 $N(P, T)$ 将由下列平均值给出:

$$N(P, T) = N_0 \int_{\varepsilon_L}^{\varepsilon_m} \left[1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{kT} \right) \right]^{-1} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7)$$

式中: N_0 是非均匀表面上吸附位的总数。用分部积分法进行代换:

$$t = \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{kT} \quad (8)$$

得:

$$U(P, T) = \frac{\phi(\varepsilon)}{1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{kT} \right)} \bigg|_{\varepsilon_L}^{\varepsilon_m} - \int_{(\varepsilon_L - \varepsilon_c)/kT}^{(\varepsilon_m - \varepsilon_c)/kT} \frac{e^{-t}}{(1 + e^{-t})^2} \phi(t) dt \quad (9)$$

式中: $U(P, T)$ 是局部表面复盖度 N/N_0 , 而 $\phi(t)$ 是不定积分:

$$\phi(t) = \int x(\varepsilon) d\varepsilon \quad (10)$$

用 I_1 和 I_2 分别表示 (9) 式右边的第 1, 第 2 项。现在来计算积分 I_2 , 将 $\phi(\varepsilon)$ 在 $\varepsilon = \varepsilon_c$ 附近展开成泰勒级数:

$$I_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(kT)^n}{n!} C_n \left(\frac{d^n \phi}{d\varepsilon^n} \right)_{\varepsilon_c} \quad (11)$$

式中: C_n 是积分 $I_c^{(n)}$ 的值

$$I_c^{(n)} = \int \frac{t^n e^{-t}}{(1 + e^{-t})^2} dt \quad (12)$$

在区间 $(\varepsilon_L - \varepsilon_c)/kT$ 和 $(\varepsilon_m - \varepsilon_c)/kT$ 内积分, $I_c^{(n)}$ 的头两项如下:

$$I_c^{(0)} = \frac{1}{1 + e^{-1}} \quad (13)$$

$$I_c^{(1)} = \frac{-te^{-t}}{1 + e^{-t}} - \ln(1 + e^{-t}) \quad (14)$$

我们的数值计算表明, 在较低温下, 按照这种方法计算 I_2 , 仅只保留 (11) 式前三项之和就可得很高的精度^[32]。函数

$$W(t) = \frac{e^{-t}}{(1 + e^{-t})^2} \quad (15)$$

是一个非对称函数, 在中心点 $t = 0$ 处极大值半宽等于 3.52, 所以在低的、但不是非常低的吸附压强下, 当下列关系式得以满足时:

$$(\varepsilon_c - \varepsilon_L)/kT \gg 1.76, \quad (\varepsilon_m - \varepsilon_c)/kT \gg 1.76 \quad (16)$$

可用区间 $(-\infty, \infty)$ 的积分可靠地计算出 C_n 来。这样就可给出解析的积分形式, 因此有下列结果^[33]:

$$C_n = \begin{cases} 1 & (n=0) \\ 0 & (n=2m+1) \\ 2(2^n - 1)\pi^n B_n & (n=2m) \end{cases} \quad (17)$$

式中 B_n 是白努利数。

当 $T \rightarrow 0$ 时, 朗谬尔吸附等温线就简化成阶梯函数 θ_{CA} :

$$\theta_{CA} = \begin{cases} 0 & \varepsilon < \varepsilon_c \\ 1 & \varepsilon \geq \varepsilon_c \end{cases} \quad (18)$$

此处, θ_{CA} 的导数——函数 (W/kT) 变成狄拉克 δ 函数 $\delta(\theta)$ 。尽管 (18) 式在绝对零

度的极限温度下是真实的,但人们还是经常在低温范围内使用它。由(18)式表示的近似称为CA模型^[34-36](凝聚近似)。现在函数 $\theta_{CA}(\varepsilon)$ 在变量 ε 的全域内不连续,所以分部积分就不能进行,吸附等温式 $U(P,T)$ 必须按下式:

$$U(P,T) = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_m} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (19)$$

计算。经过积分可得:

$$U(P,T) = \phi(\varepsilon_m) - \phi(\varepsilon_c) \quad (20)$$

分布函数的归一化条件可写成:

$$\phi(\varepsilon_m) - \phi(\varepsilon_L) = 1 \quad (21)$$

因为对 $\varepsilon > \varepsilon_m$, $\phi(\varepsilon) = \phi(\varepsilon_m)$ 对应于CA近似的整个吸附等温线就可写为:

$$U(P,T) = \begin{cases} 0 & \varepsilon_c > \varepsilon_m \\ \phi(\varepsilon_m) - \phi(\varepsilon_c) & \varepsilon_m \geq \varepsilon_c \geq \varepsilon_L \\ 1 & \varepsilon \leq \varepsilon_L \end{cases} \quad (22)$$

换句话说,这个近似表明实验上的吸附等温线 $N(P,T)$ 在相当低的吸附压强下应有一个阶跃降低。这一点在以前的理论研究中没有给予足够的认识,因为他们的积分上限是无穷大(为了数学上的方便)。

现在来考虑非对称高斯能量分布的情况^[37]:

$$\chi(\varepsilon) = 2\beta(\varepsilon - \varepsilon_L) \exp[-\beta(\varepsilon - \varepsilon_L)^2] \quad (23)$$

它被认为是许多非均匀表面系统的典型情况。(23)式中 β 是非均匀性参数,它描述分布函数的概率密度,在特殊情况下,CA模型可得:

$$U(P,T) = \exp[-\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_L)^2] + \exp[-\beta(\varepsilon_c - \varepsilon_L)^2] \quad (24)$$

当表面极不均匀,即当条件:

$$\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_L) \gg 1 \quad (25)$$

成立时,(24)式的第一项就可略去。进而,当吸附压强较低,但不非常低,而(16)式的条件又满足,则(24)式中第二项就可简化为著名的D-R方程:

$$U_{DR}(P,T) = \exp(-\beta\varepsilon_c^2) \quad (26)$$

此式不能在中等和较高压强范围内应用。然而,在这个范围内,被忽略掉第一项的(24)式可以应用。我们可将它写成如下形式:

$$\ln U(P,T) = -\beta\varepsilon_L^2 + (2\beta\varepsilon_L)\varepsilon_c - \beta\varepsilon_c^2 \quad (27)$$

现在,假定我们能够知道朗谬尔常数K的值,则我们可以做出对数曲线 $\ln N(P,T) \sim \varepsilon_c^2$ 。因此,(27)式右边第二项就是在较高吸附压强下线性吸附等温线出现正向偏离的源。

然而,除了事实上预先估计朗谬尔常数K的值有困难外,“传统”的对数D-R方程是按 $\ln N(P,T) \sim \ln^2(P/P_0)$ 函数形式做的,就是说,按照下式:

$$\begin{aligned} \ln N(P,T) = & \ln N_0 + \beta\varepsilon_L\varepsilon_{c,0} - \beta(\varepsilon_{c,0} + \varepsilon_L^2) - 2\beta kT(\varepsilon_L \\ & - \varepsilon_{c,0})\ln(P/P_0) - \beta(kT)^2\ln^2(P/P_0) \end{aligned} \quad (28)$$

来处理实验数据的。式中:

$$\varepsilon_{c,0} = kT \ln(K/P_0) \quad (29)$$

于是,根据 $\ln(P/P_0)$ 一次项中 ε_L 或 $\varepsilon_{c,0}$ 的忽略,在较高吸附压强下,将观察到对线性的正向或多向偏离。正如Stoeckli等人最近所指出的那样^[38,39],负向偏离也可能部分地是由于

被吸附分子间的相互作用而引起的。然而, Stoeckli 等人还表明^[38], 即使计入吸附分子间的引力作用, 也还弥补不了全部负向偏离。

直到现在给出真实的能量分布函数的精确形式仍是很复杂的问题。最近, Cerofolini 指出: 非对称高斯分布函数仅是这种一般表示形式。应该描述典型的非均匀表面更为一般表示式的非分布的特殊形式:

$$\chi(\varepsilon) = [\alpha + 2\beta(\varepsilon - \varepsilon_L)] \exp[-\alpha(\varepsilon - \varepsilon_L) - \beta(\varepsilon - \varepsilon_L)^2] \quad (30)$$

当不均匀度参数 $\alpha=0$ 时, 这个分布函数就简化为非对称高斯分布函数。另一方面, 当不均匀性参数 $\beta=0$ 时, 这个分布函数又简化为指数型能量分布函数。这正好对应于吸附系统的弗利德利希情况。

按照吸附能量分布的更一般形式, 我们获得了下列方程:

$$\ln N(P, T) = A_0 - A_1 \ln(P/P_0) - A_2 \ln^2(P/P_0) \quad (31)$$

式中:

$$A_0 = \ln N_0 + \alpha \varepsilon_L + (2\beta \varepsilon_L - \alpha) \varepsilon_{c,0} - \beta(\varepsilon_{c,0}^2 + \varepsilon_L) \quad (32)$$

$$A_1 = kT[2\beta(\varepsilon_L - \varepsilon_{c,0}) - \alpha] \quad (33)$$

$$A_2 = \beta(kT)^2 \quad (34)$$

这样, 我们就可以得出下列因素可能是在较高吸附压强下传统D-R方程线性偏离的原因:

(1) 极小吸附能 ε_L 的存在; (2) 朗缪尔常数 K 和饱和蒸气压 P_0 的不等价性; (3) 被吸附分子之间的相互作用; (4) 真实能量分布函数的指数特性的影响。然而, 研究仅建立在吸附等温式数值分析上是困难的。(31)式与实验得到的吸附等温线相吻合给我们提供了系数 A_0 , A_1 和 A_2 的值。根据这些系数, 人们还不能够确定四个参数 N_0 、 α 、 β 和 $\varepsilon_{c,0}$ 。

作为 $\ln(P/P_0)$ 的函数, $\ln N(P, T)$ 的行为经常表现为 $\ln(P/P_0)$ 和 $\ln^2(P/P_0)$ 的复合形式。于是, 可以设想是如下的函数形式:

$$\ln N(P, T) = B_0 - B_1 \ln^r(P/P_0) \quad 1 \leq r \leq 2 \quad (35)$$

式中, B_0 和 B_1 是常数。这个函数将很好地复现出(31)式所预言的性质。而(35)式正好就是著名的Dubinin—Astakhov半经验方程^[41]。

对Dubinin得到的苯在活性炭AG上的吸附数据^[42], 取 $r=1.8$; 对环己烷在活性炭AG上的吸附^[43], 取 $r=1.7$; 水在分子筛NaX上的吸附^[42], 取 $r=1.4$; 则这些数据都可用(35)式很好的描述。进而, Rand^[44]做了195K下, 在一系列经900K炭化, 800K活化的聚二乙烯苯为原料的炭上的吸附。结果表明 r 从1.7(燃烧率为16%)变到1.0(燃烧率为91%)。最后我们还要指出, 在Paniego等人的文章中报道了石蜡在硅胶上的吸附也出现了偏离D-R方程线性的情况^[45]。

现在, 考虑由传统D-R曲线推出的单分子层容量 N_0 的问题。在前面所有的估算中, 认为系数 A_0 等同于 $\ln N_0$, 而包含 $\ln(P/P_0)$ 的第二项不计入内。(32)式表明, 这个计算过程常常可能是很不正确的。假设能量分布是一个纯非对称高斯分布, 人们也只能在 ε_L 和 β 非常小时采用这个计算过程。一般来说, 这就是在极其不均匀表面上的情况。

现在, 重新修证我们用粗糙的CA近似得到的(31)式。此外, 在忽略了(20)式右边第一项的基础上, 还采用了简化形式。毫不奇怪, 这样就使这个方程仍然具有严重的缺陷。缺点之一就是在非常低的压强范围内观察到了对传统D-R方程线性度的严重负向偏离。这些负向偏离不能靠(31)式来解释。这个方程也不能够预言非均匀表面吸附系统中Henry区

域的存在。尽管CA近似为很多科学家广泛使用,然而,必须用更精确但简单的近似来代替它。这个近似就是我们所提供的(9-11)式。

我们仅用保留(11)式的第一项的近似,它接近CA近似。同时这个近似可以推出在有限温度下,理论上是准确的下列表达式:

$$U(P,T) = \frac{\phi(\varepsilon_m)}{1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_m)/kT]} - \frac{\phi(\varepsilon_L)}{1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_L)/kT]} - \phi(\varepsilon_c) \left[\frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_m)/kT]} - \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_L)/kT]} \right] \quad (36)$$

在中等吸附压强下,(16)式是满足的,则(36)式右边表达式就接近 $-\phi(\varepsilon_c)$,即接近于由最粗糙的CA近似所给出的结果。在较低吸附压强下,这时 ε_c 仍小于但不远小于 ε_m ,则原则上应该应用(36)式的整个式子。

最后,讨论非常低的压强下吸附问题。此时 $\varepsilon_c > \varepsilon_m$,因此,必须认识到:

$$\phi(\varepsilon_c) = \phi(\varepsilon_m) \quad \varepsilon_c > \varepsilon_m \quad (37)$$

(36)式就简化为:

$$U(P,T) = [1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_L)/kT]]^{-1} \quad (38)$$

在极限 $P \rightarrow 0$,即 $\varepsilon_c \rightarrow \infty$ 时,(38)式简化为Henry定律:

$$U(P,T) = P/K' \quad (39)$$

$$\text{其中: } K' = K \exp(-\varepsilon_L/kT) \quad (40)$$

60年代超高真空技术的急剧发展,提出了在低的和中等吸附压强下,表示为D-R性质的吸附系统中Henry定律存在的问题。

Hobson等人所做的78K下在派力克斯玻璃上的吸附不是线性的下降到最低吸附压强 10^{-9} 托^[22]。Fedorova^[46]报道了在4、20.4和80K下在 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ 托吸附压强范围内 H_2 和 D_2 在几种炭上的非线性吸附等温线。Lopez等人的研究表明^[47],在78和90K下,氮和氩在某种矿物石墨上的吸附等温线在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 托之间满足Henry定律,但在更低的压强下却是非线性的。

然而,Hobson^[48]以及后来的Schram^[49]首先提出在足够低的气压下由D-R转变到Henry范围。在多孔银上吸附的现象使得Hobson提出了由D-R转变为Henry吸附等温线的经验吸附等温线方程。我们的理论近似似乎是第一个严格表明Henry区域一定会在整个吸附系统中出现,这与某些基本的热力学预言是一致的。再进一步还可以假设吸附剂的准确结构。

数值结果与讨论

根据我们在前面所得到的结论,把 $U(P,T)$ 方程写成下列形式:

$$\frac{N(P,T)}{N_0} = \begin{cases} \frac{\phi(\varepsilon_m) - \phi(\varepsilon_c)}{1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_m)/kT]} - \frac{\phi(\varepsilon_L) - \phi(\varepsilon_c)}{1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_L)/kT]} & \varepsilon_c < \varepsilon_m \\ \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_c - \varepsilon_L)/kT]} & \varepsilon_c \geq \varepsilon_m \end{cases} \quad (41)$$

现在必须认识到吸附数据与压强关系的所有数值的分析都与一些严格的限制有关。这样的数值分析绝不会导致对(41)式中 N_0 、 α 、 β 、 ε_L 、 ε_m 和 K 所有参数的独立估算。为了说明这一点,把 $\phi(\varepsilon)$ 写成下面的等价形式:

$$\phi(\varepsilon) = -r \exp\{-\beta[\varepsilon - (\varepsilon_L - \alpha/2\beta)]^2\} \quad (42)$$

其中 $r = 2\beta \exp(\alpha^2/4\beta)$ (43)

这个函数与非对称高斯能量分布函数属于同一类，但有不同的归一化系数。这就是说，参数 α 、 β 、 ε_L 、 ε_m 和 N_0 是相关的。根据 (5, 6, 41) 式参数 K 和 ε_L 也是相关的。然而，若此值 $(\alpha^2/4\beta)$ 确定，人们就可唯一地确定 $\chi(\varepsilon)$ 的形式。所以仅仅只有 K 和 ε_L 两个参数之一必须事先定好，就可以独立获得其他全部参数。

在极不均匀表面情况下，必须处理一大堆吸附能谱。似乎有理由假设在多数情况下， ε_L 是趋于零的。以下，在数值分析中均采用 $\varepsilon_L = 0$ 。因为事先必须确定 $(\alpha^2/4\beta)$ 之比值，假设所建立的吸附系统完全具有非对称高斯能量分布的特点，换句话说，就是在此假设 $\alpha = 0$ 。

作为实例，选取了几个实验吸附系统，它们都显示了对 D-R 方程线性度的不同形式的偏离。

例一为 SF_6 在炭 U-02 上的吸附系统，它是由 Stoeckli 等人共同研究的^[51]。实验值表明在较高和低的压强下，出现了线性度的正向偏离。图 1 给出了我们的数值分析结果，估算的参数收集在表 1 中。

图 2 表明 Donnet 等人所做的 CO_2 在活性炭上的吸附^[52]与根据 (41) 式做的数值分析的结果。这个系统展现了一段非常短的线性区，但在较高吸附压强下出现了线性度的正向偏离，而在非常低的气压下出现了负向偏离。似乎在这种情况下，(41) 式也能给出满意地理论描述。

最后，考虑这样一个吸附系统，它在出现很大一段线性区之后，又出现了严重的负向偏离。我们选用了 CO_2 在 13x 分子筛上的吸附作为例子。这个吸附系统是由 Lamond 等人^[30]做的实验。图 3 给出了这个系统的数值分析的结果。

利用不均匀性参数 β 和 ε_m ，我们对所研究的三个吸附系统计算了它们的相关能量分布函数，如图 4 所示。

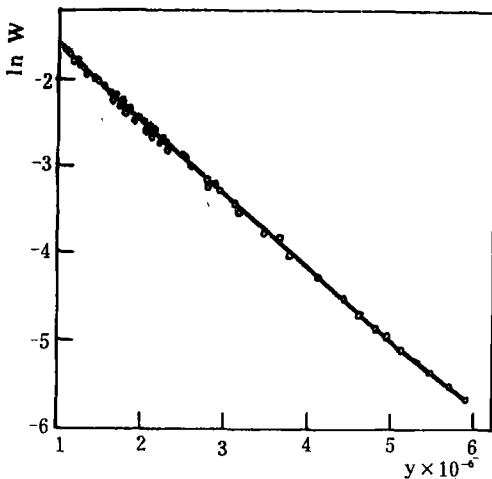


图 1 Stoeckli 等研究的^[51]273K 下 SF_6 在炭 U-02 上的吸附。(000) — 试验点，(—) — 方程 (41) 的理论曲线。坐标系与 Stoeckli 论文中相同： $Y = (T/0.56)^2 \lg^2(P/P_0)$ ， w 是吸附量，单位是厘米³/克

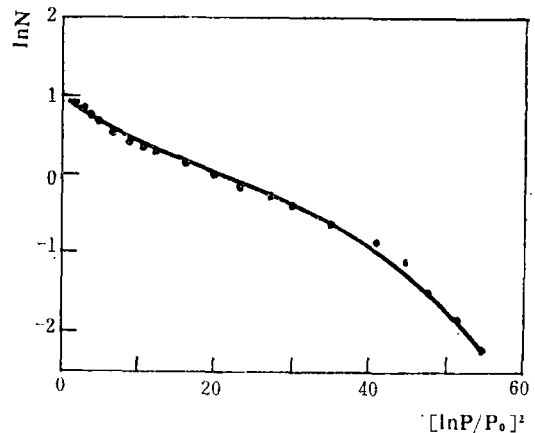


图 2 Donnet 等研究^[52]的 195K 下 CO_2 在炭 NO4 上的吸附。(000) — 试验点 (—) — 方程 (41) 的理论曲线， N 是吸附量，单位为毫摩尔/克

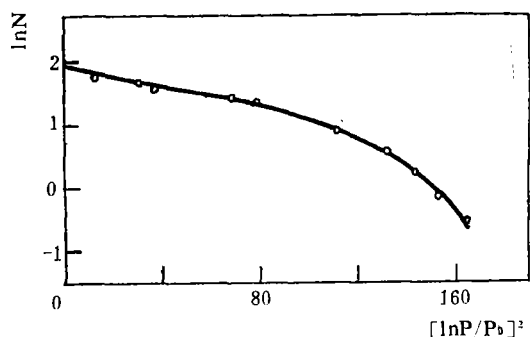


图3 Lamond和Marsh^[30]研究的195K下CO₂在13x分子筛上的吸附。注解与图2相同。

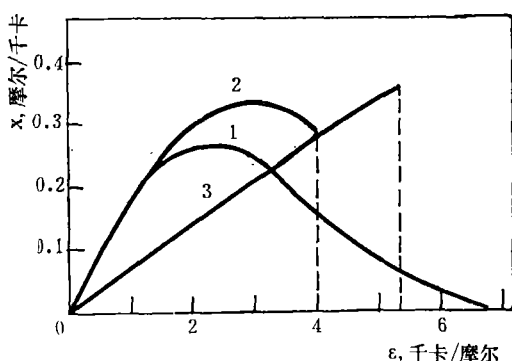


图4 用表1中参数计算的能量分布函数，
(1) —SF₆在炭U-02上吸附系统
(2) —CO₂在炭NO4上吸附系统
(3) CO₂在13x分子筛上吸附系统

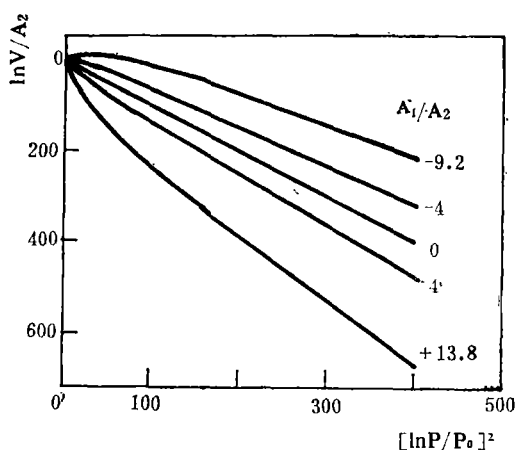


图5 具有方程(31)特性的模型研究曲线

最后，另外我们还做了某种模型研究，这个模型研究是以(31)式为基础的，它在中等和较高吸附压强下与精确的(41)式表现出很好的近似。这里只用了其简化了的形式 $\ln(V)/A_2 \sim A_1/A_2$ 。它给出了具有一般性质的图形，如图5所示。

表1 满足(41)式的试验值作为最好的参数

吸 附 系 统	参数 β (千卡) ⁻²	参数 ϵ_m (千卡)	参数K (以P ₀ 为单位)	图 号
273K下, SF ₆ 在炭U-02上的吸附	0.0977	8.65	12.09	1
191K下, CO ₂ 在炭上的吸附	0.0602	4.02	10.60	2
195K下, CO ₂ 在13x分子筛上的吸附	0.00142	3.57	1.00	3

(参考文献略, 译自 Vacuum 8 (1982), 陈正全校, 原文作者 W. Rudzinski 等人)