

prikazi knjiga

Alexander Morose

The Electronic Theory of Chemisorption and Catalysis

National Technical University of Ukraine,
Kiev Politechnical Institute, str. 273, tvrdi uvez,
NTUU 'KPI', 2008 - 277 c ISBN 5-7763-2644-3.

Mehanizam djelovanja katalizatora u heterogenoj katalizi još uvijek je predmet otvorenih znanstvenih rasprava u pogledu uzročno-posljedičnih fenomena u toj interakciji. Izučavanjem elektronskih stanja u kristalnoj strukturi katalizatora komplementarnim modelima, baziranim na teorijskim osnovama, moguće je korelacijskim metodama objasniti suštinu katalize. Bitne fizikalno-kemijske discipline koje upravljaju heterogenom katalizom su termodinamika, kinetika reakcije i difuzivnost kao dostupne mjerljive komponente u procesu.

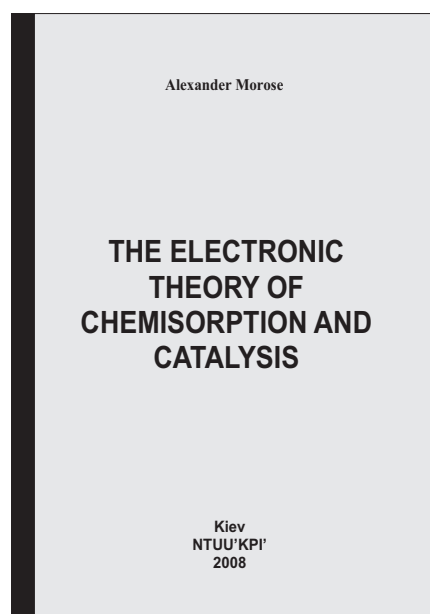
Matematički modelni pristup u složene mehanizme heterogenih katalitičkih procesa polazi od već poznatih teorija međufaznih prijenosa tvari i topline. U knjizi se opisuju novije elektronske teorije adsorpcije i kemosorpcije. Osnovna je autorova postavka da se aktivna površina katalizatora ponaša kao električni poluvodič, jer aktivirani kemosorpcijski centar djeluje kao akceptor odnosno donor elektrona, već prema prirodi atoma ili funkcionalne skupine u kristalnoj rešetki. Pri sorpciji dolazi do pomaka elektrona i šupljina u energijskim razinama na efluentu i poluvodiču što uzrokuje binarno kemijsko vezivanje na granici faza. Predloženi matematički modeli proučeni su lokacijski u makroskopskom sustavu: plin–poluvodič; u mikroskopskom elektrodinamičkom sustavu: elektron–šupljina (kao par nosilaca naboja) te u kristalnoj jediničnoj rešetki: atom–praznina. Veza između mikroskopskih i makroskopskih veličina postignuta je na izoliranom mnoštvu nosilaca naboja u stanju ravnoteže uz pretpostavku da su vremenske srednje vrijednosti jednake statističkim srednjim vrijednostima.

Matematičke relacije su temeljene na suvremenim tumačenjima prirode elektronskih stanja kod realnih i idealnih površina te reaktanata i njihovih elektronskih prijelaza na razmatranom interakcijskom području.

S obzirom da poluvodiče obrađuje elektrotehnička znanost, opis zakonitosti, nazivlja i fizikalne veličine izraženi su po elektrotehničkim normativima.

Matematički su modeli izvedeni prema radovima sljedećih izvornika:

- 1) theory of Shottki, Kreger, which describes the statics of the system {gas}–{binary connection} in state of thermodynamics equilibrium.
- 2) theory of electronic processes on the surface of semiconductor at chemisorption of F. F. Wolkenshtein and encyclopaedic works of S. R. Morrison.
- 3) theory of surface no equilibrium processes in the semiconductor of A. V. Sachenko.
- 4) theory of Garret-Brattayn and attempts of followers to extrapolate this approach on more wide spectrum of tasks.
- 5) actually traditional course of semiconductors physics.



Knjiga obuhvaća dvanaest poglavlja u kojima se sustavno analiziraju matematičkim pristupom svi čimbenici koji sudjeluju u ovladavanju složenih mehanizama heterogene katalize. Svako poglavlje razmatra odgovarajuće područje, koje čini zaokruženu cjelinu, pa se može proučavati i samostalno kao odvojena interdisciplina.

I. poglavlje: Conceptual Model of System Gas-Semiconductor

Za razvijanje konceptualnog rada potrebno je razmatrati sustav klasificirati, sistematizirati i opremiti suvremenim senzorskim pomagalicama. Za kvantitativno određivanje kinetičkih i termodinamičkih koeficijenata potrebno je poznavati statističku raspodjelu naboja po energijskim razinama u neravnotežnom stanju. U tu svrhu najprije je obrađena fizika čvstog tijela s naglaskom na energijske razine, potom elektro-fizikalne strukture potencijalno katalitički aktivnih metala, osobito metalnih oksida, a pogotovo kemosorpcijska sposobnost njihovih površina. Razmatra se njihovo aktiviranje katalitičkih centara pomoću dotiranja primjesa kompleksiranjem s pogodnim reagensima te njihova termička obradba. U mjerni (senzorski) sustav ubrajaju se primjena kinetičkih, termodinamičko-prijenosnih i difuzijskih koeficijenata. Lokacije promatranja su na granici zrna i na aktivnoj površini poluvodiča. Zasebno su izvedene jednadžbe za gustoću nosilaca naboja između plinske faze i elektron–šupljina u kristalnoj rešetki.

Ovim poglavljem ostvaren je prijelaz iz apstraktnog stanja razmatranog objekta u realno oblikovan matematički model.

II. poglavlje: Phenomenological Mathematical Model of System Gas-Semiconductor

Energija sustava sastoji se od nekoliko oblika: rotacijska, vibracijska, translacijska i energija elektronskih gibanja.

Promatraju se samo elektronska gibanja na površini čvrstog katalizatora koju čini granica dviju faza tj. plinske faze i poluvodičkog kristala. Budući da elektronske razine imaju različite energije, svaki se slučaj razmatra posebno. To poluvodičko međufazno područje može se izučavati kao zaseban objekt te postaviti realne modele uspoređujući ih s modelima srodnih grana. S obzirom da su centri aktivirani različitim metodama, razlikujemo više tipova aktivnih površina. Stoga su izvedeni takvi modeli koji prate tu raznolikost, a ujedno udovoljavaju kinetičke i termodinamičke zahtjeve. Ovime je energijski konceptualni sustav preveden u karakteristični matematički jezik, to jest u jezik matematičke korelacije.

III. poglavlje: Statistics of Electrons and Holes are in Volume of Metal Oxide Semiconductor

Karakter pojedinačnih energijskih stanja određuje statističko stanje mnoštva (zahtijeva velik broj mjerenja), pa se jedino na taj način mogu povezati međudjelovanja i statistika. Stacionarno stanje je povoljniji način razmatranja nabojnih izmjena u obujmu primjesnih centara poluvodiča. Kao odraz elektronskog stanja u poluvodičkom sloju javlja se elektrostatički potencijal. Predočeni matematički modeli opisuju cjelokupnu nabojnu koncentraciju u obujmu katalitičkog centra i njihovu cjelokupnu raspodjelu u strukturi sloja. Modelima se proučavaju kvazi-kemijske reakcije na plošnom dijagramskom modelu. Predstavljene modeli mogu se primijeniti u poznatoj Fermi-Diracovoj statističkoj jednadžbi.

IV. poglavlje: Statistics of Electrons and Holes on Surface of Semiconductor

Stacionaran način procesiranja nabojnih promjena na aktivnoj površini zahtijeva poznavanje elektronskog ponašanja na monoatomarnom sloju poluvodiča. U tu svrhu izračunati su koeficijenti kvazi-kemijske reakcije metodom ubacivanja ili izvlačenja odgovarajućih koeficijenata. Za slučaj ne uopćenih poluvodiča parametri heterogenih kvazi-kemijskih reakcija utvrđeni su na površinskom predočenom modelu. Svi izrazi pokazuju da se mogu primijeniti u Fermi-Diracovoj elementarnoj statičkoj jednadžbi.

V. poglavlje: The Identity of the Generalized Fermi-Dirac Statistics

Izučavanjem difuznih i kinetičkih parametara u matematičkim modelima identificira se, preko energijskih stanja, valjanost uopćene Fermi-Diracove statističke jednadžbe. Nizom teorema izvode se modeli za interakciju u obujamnom primjesnom centru odnosno za više nabojne površine elektronskog stanja. Svi izvedeni modeli u konačnici se izjednačavaju.

Dobiveni iznosi mogu korisno poslužiti za daljnja razmatranja, ali mogu se upotrijebiti i kao nezavisne vrijednosti.

VI. poglavlje: Decision of One Dimension Regional Task for Poisson Equation in Case of Semiconductor with Multicharge Admixture Centers

Iz metrološkog opisa tankog sloja metal-oksidge senzora nije moguće izravno izračunavanje kinetike procesa. Priroda elementa u strukturi poluvodičkog sloja utječe na multinabojni primjesni centar bilo na površinsku odnosno na obujamnu kristalnu strukturu.

Zbog toga se primjenjuje Poissonova jednadžba koja objedinjuje postojeće koncentracije nosilaca naboja.

Za jednostavne slučajeve analitička korelacija opisuje diobu potencijala na plohi poluvodiča u submikroskopskoj veličini.

VII. poglavlje: Electrical Conductivity of Semiconductor Material

Poluvodiči s primjesnom provodnošću imaju redovito i vlastitu (unutrašnju, intrisektnu) provodnost. Tip nosioca naboja (elektron ili šupljina), koji je u poluvodiču u većoj koncentraciji zove se većinski nosilac, a onaj kojemu je koncentracija manja manjinski nosilac. Zbog toga nastaje strujanje većinskih nosilaca (difuzijska struja) naboja u akceptorsku šupljinu. Između tih naboja uspostavlja se električno polje kojemu je smjer suprotan smjeru difuzijske struje. To polje uzrokuje struju, tzv. driftnu, a moguće je, preko modela, korelatno izračunati strujnu vodljivost. Postavljeni su matematički modeli za izračunavanje provodne veličine na čistim i dotiranim poluvodičkim kristalima.

VIII. poglavlje: Calculation Methods of Electro-Physical Performances of Sensible Element Material

Utjecaj primjesa na svojstva poluvodičkog materijala ovisi o vrsti i koncentraciji primjese. Primjese uvode nove energijske razine u zabranjeni pojas pa tako utječu na provodnost poluvodiča. U poluvodičima s mnogo primjesa energijske razine tih primjesa mogu postati i same pojase i preklopiti s vodljivim pojasom. Takvi poluvodiči jesu degenerirani poluvodiči i njihova svojstva su vrlo slična svojstvima metala. Proučeni su matematičkim izrazima na primjeru oslojavanja čistim metal-oksidge materijalom i čistim tankoslojnim oksidge.

Pored toga primjese utječu na stvaranje potencijalnih barijera koje su uzročnici smanjenja vodljivosti poluvodiča.

IX. poglavlje: Analysis Of Static Performances of Semiconductors Gas Sensors

Teorijske veze između termodinamike i energijskih stanja sudionika kemosorpcije iskazane su statičkim metodama. Ispitana je aktivnost plina na površini poluvodiča, ponašanje u izotermnim uvjetima kao i senzibilnost. Analizirani su i matematički izvodi za izračunavanje rijetkih kemosorpcijskih procesa.

X. poglavlje: An Analysis of Sensitiveness of Surface Potential of Semiconductor to Extraneous Matters

Elektrostatički gradijent potencijala na samoj površini poluvodiča ovisi o količini, raspodjeli i vrsti stranih tvari u kristalnoj strukturi poluvodiča. Dokazano je da male količine stranih primjesa koje se nalaze dotirane ili kompleksno vezane na površini katalizatora povećavaju osjetljivost razmatranog sustava. Debljinom sloja i jakim dotiranjem može se utjecati na aktivnost i selektivnost katalizatora. Osjetljivost senzorskog plina analizirana je usporedbenim modelima kada su akceptorskog, donorskog i amorfne strukturnog tipa. Za tu analizu primijenjena je eksperimentalna kemosorpcijska metoda ispitivanja.

XI. poglavlje: Influencing of Illumination on Adsorption and Catalytic Properties of Oxide

U dosadašnjim razmatranjima govorilo se o generaciji nosilaca para unutar kristala samo dovođenjem energije izvana u obliku topline.

Osvjetljivanje površine poluvodiča svjetlošću određenih frekvencija uzrokuje poremećaje elektronske ravnoteže i adsorpcijske kinetike. Elektroni i šupljine stvaraju unutrašnji potencijal, a time i usmjereno gibanje elektrona. Stoga su zbog apsorpcije fotona sljedeći slučajevi proučeni matematičkim modelima: a) apsorpcija kvanta svjetla u obujmu poluvodiča, b) apsorpcija fotona u obujmu poluvodiča s primjesom i c) apsorpcija kvanta svjetla na aktivnu površinu s primjesom. Isto tako su uspostavljene ravnotežne jednadžbe na makrostrukturne materijale s obzirom na nosioce naboja u elektrostatskom polju: a) vlastita apsorpcija kvanta svjetla u obujmu poluvodiča; b) apsorpcija kvanta svjetla u obujmu poluvodiča s primjesom i c) apsorpcija kvanta svjetla u elektronskim poluvodičkim pojasevima.

XII. poglavlje: Kinetics of the System Oxygen – a Binary Semiconductor Oxide

Traženi mehanizam heterogene katalize objašnjen je kinetičkim kriterijima. Za ispitni model kemisorpcijskog procesa odabran je kisik kao fluidna komponenta na oksidnom poluvodiču.

Tu su izvedene podudarne jednadžbe na čistim i složenim poluvodičkim strukturama, na monomolekulskom i složenom sloju, na površinskom i prostornom oksidnom sloju i na parcijalnim i cjelovitim prijenosnim funkcijama za masu i za prostorne naboje.

Parcijalni rezultati uopćeni su u neovisnom sustavu diferencijalnih i diferencijalnih eksponencijalnih jednadžaba. Iz konceptualnih navoda prijenosnih spoznaja prevedena je u jasni matematički znanstveni jezik.

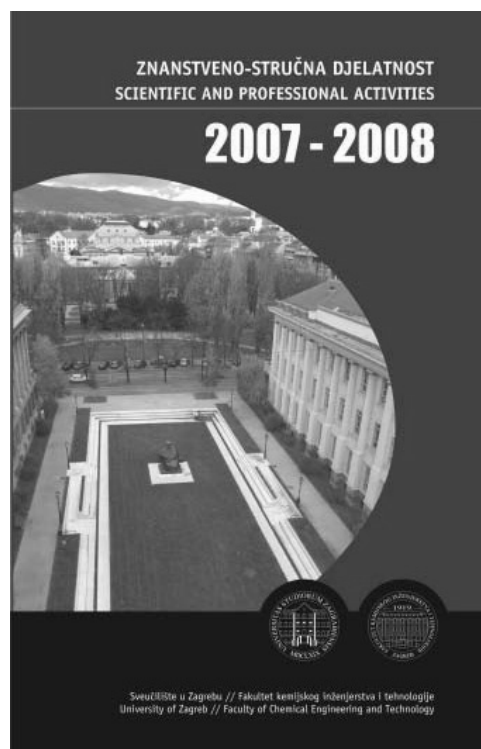
Dobiveni rezultati opsežnih korelacijskih analiza pokazuju uglavnom da ova istraživanja istinski obogaćuju novim spoznajama fiziku i fizikalnu kemiju poluvodiča. Daljnja korist od tih modelnih izraza je ta što nam je tim analizama omogućeno učinkovitije vođenje katalitičkih procesa. Usavršavanjem tehnologije oslojavanja različitim metalima izradit će se kvalitetni katalizatori, koji će udovoljiti vrlo zahtjevnim kriterijima aktivnosti i primjerene selektivnosti.

Dalmiro Grgurić

društvene vijesti

Proslava Dana Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, 24. listopada 2008.

U velikoj dvorani Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na Marulićevom trgu 19 u petak 24. listopada svečano je proslavljen Dan Fakulteta, odnosno 89. obljetnica Kemijsko-inženjerskog studija Sveučilišta u Zagrebu, što je bila prigoda da se podsjetimo na događanja u protekloj akademskoj godini, ali i da se predstavimo gostima kako bi nas bolje upoznali. Dan Fakulteta tradicionalno se obilježava 20. listopada u znak sjećanja na dan kad je prof. Vladimir Njegovan održao prvo predavanje na Kemičko-inženjerskom odjelu Tehničke visoke škole u Zagrebu. Svečana proslava Dana Fakulteta ujedno je bila sjajna prigoda za okupljanje uglednih gostiju iz šire znanstvene i stručne javnosti, predstavnika instituta, gospodarstva i privrede, bivših i sadašnjih studenata te prijatelja kemijsko-inženjerskog studija. Na početku proslave nazočne je pozdravio dekan fakulteta, prof. dr. sc. Antun Glasnović, a nakon toga skupu su se nadahnutim riječima obratili visoki uzvanici. Prorektor Sveučilišta u Zagrebu, prof. dr. sc. Tonko Čurko, podsjetio nas je na zajedničke početke tehničkih fakulteta, a osvrnuo se i na probleme s kojima se u novije vrijeme susrećemo u sveučilišnoj zajednici. Državni tajnik MZOŠ-a prof. dr. sc. Dražen Vikić-Topić donio nam je izuzetno lijepu vijest, najavivši da će nam uskoro biti odobreni novi znanstveni novaci. Ravnatelj Instituta Ruder Bošković prof. dr. sc. Žinić, i sam bivši student ovog fakulteta, ukazao je na potrebu promicanja znanja iz kemije i kemijskog inženjerstva i isticanja njihove važnosti u razvoju društva znanja. Predsjednik HDKI-a prof. dr. sc. Ratimir Žanetić govorio je o FKIT-u kao žarištu obrazovanja i podizanja kvalitetnih stručnjaka u području šire regije, a posebice je istaknuo potrebu daljnjeg intenziviranja aktivnosti usmjerenih na donošenje Zakona o hrvatskoj komori inženjera i tehnologa. U znak zahvalnosti na dosadašnje oblike suradnje između HDKI-a i FKIT-a prof. dr. sc. Žanetić je Fakultetu poklonio sliku, rad akademske slikarice Zorice Turkalj. Od visokih



Publikacija pripremljena povodom obilježavanja Dana FKIT-a