

УДК 541.128.13

## ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА И ЭКСПЕРИМЕНТ\*

*Ф. Ф. Волькенштейн*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1277
2. Некоторые старые факты в новом освещении . . . . .	1278
а. «Индукционная» неоднородность . . . . .	1278
б. Физическая природа «функции распределения» в теории неоднородных поверхностей . . . . .	1280
в. Активные центры . . . . .	1281
г. Обратимая и необратимая формы хемосорбции . . . . .	1282
3. Некоторые подтвержденные прогнозы . . . . .	1283
а. Связь катализитической активности с электропроводностью . . . . .	1283
б. Связь катализитической активности с работой выхода . . . . .	1283
в. Изменения работы выхода и электропроводности при адсорбции . . . . .	1284
г. Фотоадсорбционный эффект . . . . .	1284
д. Электроадсорбционный эффект . . . . .	1285
4. Некоторые прогнозы, ожидающие подтверждения . . . . .	1286
а. Роль внешнего электрического поля . . . . .	1286
б. Роль магнитного поля . . . . .	1287
в. Роль освещения . . . . .	1288
г. Роль примеси . . . . .	1289
д. Полупроводниковый чехол на металле. Роль дисперсности . . . . .	1291
е. Связь между дифференциальной тепловой адсорбции и работой выхода . . . . .	1291

## 1. Введение

В настоящей статье я позволю себе говорить об электронной теории катализа не с позиций теоретика, принимающего участие в ее развитии, а с позиций экспериментатора, использующего ее результаты. Речь будет идти об экспериментальном материале, на котором базируется теория. Иначе говоря, о том материале, из которого вытекает теория, и о том, который, в свою очередь, вытекает из теории.

Между физической теорией и экспериментом вообще (и в области катализа — в частности) существуют простые взаимоотношения, которые могут быть выражены банальными словами: теория, оторванная от эксперимента, довольно бессмыслена; эксперимент же, лишенный теории, слеп. Эксперимент является той питательной средой, в которой произрастает теория; теория же в свою очередь, подобно театральной рампе, освещает эксперимент.

Электронная теория катализа имеет перед собой двоякую цель: раскрытие элементарного механизма каталитического акта и, в то же время — вскрытие связей между хемосорбционными и каталитическими свойствами поверхности, с одной стороны, и электронными характеристиками кристалла в целом, — с другой. Электронная теория катализа, как правило, не находится в противоречии с другими существующими тео-

\* Лекция, прочитанная на заседании Бельгийского химического общества в Льеже, а также на заседании Польского химического общества в Кракове.

риями катализа, отличаясь от них самим подходом к проблеме катализа: ее интересует элементарный (электронный) механизм явления, и она подходит к вопросам катализа именно с этой точки зрения.

Электронная теория катализа явилаась той дверью, через которую современная теория твердого тела и теория химической связи (вместе с характерным для них аппаратом квантовой механики и квантовой статистики) вышли в область катализа. Подобное вторжение физики на территорию химии не раз имело место в истории науки. Примером может служить теория химической связи, которая еще 50 лет тому назад не имела в своих руках ничего, кроме валентных черточек. Квантовая механика наполнила эти черточки физическим содержанием и тем самым раскрыла физическую природу химических сил.

Во взаимоотношениях электронной теории катализа с экспериментом (рассмотрению этих взаимоотношений и посвящена настоящая статья) можно различать две стороны дела:

Во-первых, теория дает объяснение уже известным экспериментальным фактам. Это могут быть *старые* факты, так или иначе укладывающиеся в рамки старых теорий. В электронной теории они получают, однако, новое освещение. Это могут быть *новые* факты, выходящие за рамки старых теорий. В электронной теории они впервые обретают некоторую теоретическую интерпретацию.

Во-вторых, электронная теория приводит к ряду экспериментальных прогнозов. В ней, как во всякой теории, содержится в явном или в скрытом виде закономерности и связи, которые могут быть и должны быть из нее извлечены и проверены экспериментально.

Представляется полезным и интересным собрать в одно целое тот основной экспериментальный материал, который хорошо интерпретируется электронной теорией и может быть записан в ее актив.

В то же время кажется особенно интересным собрать и проанализировать все те следствия, которые вытекают из электронной теории и ждут экспериментальной проверки. Такова цель настоящей статьи.

Она построена из следующих трех неодинаковых по своему объему и своему значению частей: 1) прежде всего остановимся (достаточно кратко) на некоторых хорошо известных экспериментальных фактах, получивших в электронной теории новое освещение; 2) затем напомним (тоже достаточно кратко) о некоторых уже подтвержденных прогнозах электронной теории; 3) и, наконец (и это будет составлять основную часть статьи), дадим своего рода сводку теоретических прогнозов, ожидающих экспериментального подтверждения.

## 2. Некоторые старые факты в новом освещении

а. «*Индукционная*» неоднородность. Если говорить об экспериментальных фактах давно и хорошо известных, которым, однако, электронная теория дала новое освещение, то следует отметить прежде всего следующее свойство реальных поверхностей: их нежелание подчиняться ленгмировским адсорбционным закономерностям.

Классическая теорияправлялась с этим фактом, вводя представление о неоднородности поверхности или о взаимодействии между адсорбированными частицами. Электронная теория, как известно, к этим двум альтернативам прибавила еще третью: особого рода «взаимодействие», передающееся через электронный газ, когда каждая хемосорбированная частица чувствует наличие остальных при отсутствии прямого силового взаимодействия между ними<sup>1, 2</sup>. Это — эффект, появляющийся как ре-

зультат того, что свойства и характер связи каждой отдельной частицы с поверхностью определяются состоянием всей системы (адсорбент+адсорбат) в целом. Мы имеем здесь дело в то же время с особого рода «неоднородностью», поскольку в каждый данный момент для частиц одного и того же сорта осуществляются различные формы связи с поверхностью. Это то, что Будар впоследствии назвал (не очень удачно) «индуцированной неоднородностью»<sup>3</sup>.

Учет этого особого рода «взаимодействия» или этой особого рода «неоднородности» (здесь оба понятия сливаются) приводит, как это в свое время было показано<sup>4</sup>, к появлению уровня Ферми в выражении для дифференциальной теплоты адсорбции  $q$ . Действительно, согласно электронной теории<sup>1</sup>, мы имеем:

$$q = q^0 - kT \ln(1 - \eta), \quad (1)$$

где  $q^0$  — энергия связи хемосорбированной частицы, находящейся в электрически нейтральном состоянии, с решеткой адсорбента, а  $\eta$  — относительное содержание на поверхности заряженной формы хемосорбции. Величина  $\eta$  имеет вид:

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp[\pm(\varepsilon_s - v)/kT]}, \quad (2)$$

так что, подставляя (2) в (1), для  $q$  получаем:

$$q = q^0 + kT \ln\{1 + \exp[\mp(\varepsilon_s - v)/kT]\} \quad (3)$$

Смысл принятых здесь обозначений ясен из рис. 1, на котором представлена энергетическая схема полупроводника и через  $FF$  обозначен уровень Ферми, а через  $A$  — поверхностный локальный уровень адсорбированной частицы. В формулах (2) и (3) следует брать верхний или нижний знак в зависимости от того, является ли адсорбированная частица соответственно акцептором или донором. Если  $\eta=0$ , т. е. все частицы находятся в одном и том же (электрически нейтральном) состоянии, то, как это видно из (1), имеем  $q=q^0$ , т. е. получаем классический результат.

Вместе с теплотой адсорбции  $q$  уровень Ферми  $\varepsilon$  попадает в уравнение изотермы:

$$\theta = \frac{1}{1 + (b/p) \exp(-q/kT)}, \quad (4)$$

где  $q$  имеет вид (3). Существенно, что положение уровня Ферми на поверхности кристалла  $\varepsilon_s$  само оказывается зависящим от степени заполнения поверхности  $\theta$ , т. е.

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s(\theta). \quad (5)$$

Таким образом, уравнение (4) еще не является уравнением изотермы, поскольку в (4) зависимости  $\theta$  от  $p$  остается неявной. Решая уравнение (4) относительно  $\theta$  можно получить различные (при различных приближениях) неленгмюровские изотермы, действительно наблюдающиеся на опыте. Это было сделано еще в 1959 г. Коганом и Сандомирским<sup>5</sup>.

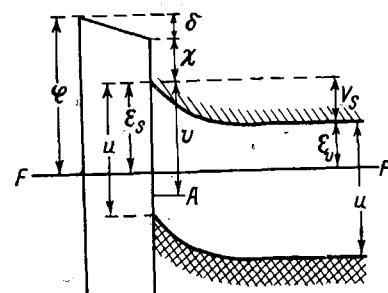


Рис. 1

Таким путем электронная теория приводит к неленгмюровским изотермам на поверхности, однородной (с классической точки зрения), и при отсутствии взаимодействия (в классическом смысле этого слова) между адсорбированными частицами.

б. *Физическая природа «функции распределения» в теории неоднородных поверхностей.* «Индуцированная неоднородность», представление о которой столь характерно для электронной теории, не исключает, конечно, обычной неоднородности поверхности. Феноменологическая теория адсорбции на неоднородных поверхностях, развитая в работах Рогинского и его школы<sup>6</sup>, вполне может быть уложена в рамки электронной теории. Более того, некоторые понятия при этом получают новое освещение. Примером такого понятия, центрального в теории Рогинского и в то же время лишенного в теории Рогинского какого-либо физического содержания, является понятие о «функции распределения», которая служит характеристикой неоднородности поверхности.

Представим себе поверхность, «неоднородную по теплотам адсорбции  $q$ ». Это значит, что поверхность состоит из различных участков, отличающихся значениями  $q$ . «Функция распределения по теплотам адсорбции  $q$ », которую мы обозначим через  $F(q)$  (здесь  $q$  меняется в некотором интервале от  $q_{\min}$  до  $q_{\max}$ ) дает нам долю поверхности, характеризующуюся заданным  $q$ . Мы имеем по определению:

$$F(q) = ds/dq, \quad (6)$$

где  $ds$  — доля поверхности, для которой  $q$  лежат в интервале от  $q$  до  $q+dq$ .

Если на различных участках поверхности  $\varepsilon_s$  различно, то поверхность будет вести себя, согласно (3), как неоднородная в отношении теплоты адсорбции  $q$  даже в том случае, когда энергия связи  $q^0$  для всех точек поверхности одна и та же. Напомним, что величина  $\varepsilon_s$ , т. е. глубина залегания уровня Ферми под зоной проводимости в плоскости поверхности, при прочих равных условиях, определяется концентрацией примеси на поверхности и внутри кристалла. Поэтому  $\varepsilon_s$  будет различным в различных точках поверхности в том случае, когда примесь в кристалле размещена неравномерно, т. е. когда имеется некоторый градиент примеси вдоль поверхности (это может быть примесь одного и только одного определенного сорта и притом сама по себе вовсе не участвующая в адсорбционном акте; важно лишь одно — чтобы примесь была размещена неравномерно).

Тому или иному характеру размещения примеси будет соответствовать та или иная «функция распределения»  $F(q)$ . Таким образом, «функция распределения» наполняется неким физическим содержанием. Задача недавно рассматривалась Пешевым совместно с автором<sup>7</sup>. Приведем в качестве примеров некоторые результаты:

Первый пример. Функция распределения

$$F(q) = ds/dq = \text{const}, \quad (7)$$

т. е. равномерное распределение участков поверхности по теплотам адсорбции может быть осуществлена, как это можно показать, гауссовым размещением примеси по поверхности (вокруг некоторой точки, выбранной за начало координат):

$$N(r) = C \exp(-r^2/r_0^2), \quad (8)$$

где  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ , причем координатные оси  $x$  и  $y$  лежат в плоскости поверхности,  $N$  — концентрация примеси на поверхности.

Второй пример. Экспоненциальная функция распределения

$$F(q) = ds/dq = \alpha \exp(-\beta q) \quad (9)$$

получается при параболическом размещении примеси:

$$N(x) = C(x - x_0)^\gamma, \quad (10)$$

где  $\beta$  и  $\gamma$  однозначно связаны.

Таким образом, то или иное неравномерное размещение примеси порождает ту или иную «функцию распределения». Это — не единственно возможное, но одно из возможных происхождений «функций распределения».

*в. Активные центры.* Другим понятием, очень широко распространенным в учении о катализе и лишенным физического содержания еще в большей степени, чем понятие «функции распределения» в теории адсорбции на неоднородных поверхностях, является понятие «активных центров». Так называют особые точки поверхности, на которых идет катализическая реакция в отличие от всей прочей поверхности, каталически инертной.

Представление об «активных центрах», без раскрытия физического смысла этого понятия, является достаточным для построения феноменологических теорий катализа. Остается скрытой, однако, физическая природа таких активных центров. В теории ансамблей Н. И. Кобозева в роли таких центров выступают те или иные комбинации (парные, тройные и т. д.) атомов катализатора, нанесенного в виде аморфной фазы на инертный в катализическом отношении носитель. Мультиплетная теория А. Л. Баландина вовсе обходится без этого понятия. Как правило, однако, понятие об «активных центрах» имеет хождение среди каталистиков, лишенное какого-либо конкретного физического наполнения.

Согласно электрошаровой теории<sup>1</sup> катализическая активность поверхности определяется, как известно, тем, какая доля из общего числа хемосорбированных молекул находится в реакционноспособном состоянии. При этом реакционноспособными считаются те молекулы, которые сидят на поверхности в виде радикалов или ионо-радикалов, в отличие от молекул, находящихся в валентно-насыщенном состоянии, которые в первом приближении рассматриваются как реакционно неактивные. И здесь, как и в других теориях катализа, в игру вступают «активные центры». Молекула реакционноспособна, когда она сидит на «активном центре». Ее привязывание к «активному центру» — это то, что делает ее реакционноспособной.

Такими «активными» центрами в электронной теории служат свободные (ненасыщенные) валентности поверхности. Это могут быть валентности, свободно блуждающие по поверхности, уходящие с поверхности в объем кристалла и приходящие из объема на поверхность. Это могут быть валентности, застрявшие (локализовавшиеся) на тех или иных структурных дефектах поверхности. В роли ненасыщенных валентностей выступают, как это можно показать, свободные электроны и дырки кристаллической решетки. Именно они, таким образом, выполняют в электронной теории функции «активных центров».

Такая природа «активных центров» предопределяет и некоторые их свойства. Эти центры, вообще говоря, не неподвижны: странствуя по поверхности, они находят хемосорбированные молекулы, связываются с ними и тем самым локализуются. При этом связь молекулы с поверхностью, как можно показать, упрочняется, причем молекула превращается в ионорадикал (делается реакционноспособной). Вместе с тем «активный центр», проведя некоторое время в связи с молекулой, может ее

бросить и вновь уйти странствовать по поверхности. Оставшаяся на поверхности молекула теряет при этом свою реакционную способность, переходя из ионорадикального в валентнонасыщенное и притом электрически нейтральное состояние. Концентрация таких «активных центров» на поверхности не фиксирована: не только в процессе приготовления катализатора, но и в процессе самой реакции они могут поставляться из объема полупроводника или, наоборот, поглощаться объемом.

Таким образом, в электронной теории понятие «активного центра» наполняется конкретным физическим содержанием и тем самым проясняются свойства этих центров и характер их работы.

г. *Обратимая и необратимая формы хемосорбции.* В качестве еще одного примера того, как в свете теории старые факты приобретают новый смысл, рассмотрим вопрос об обратимой и необратимой формах хемосорбции, существование которых является, по-видимому, характерным для полупроводников.

С точки зрения электронной теории, частицы, хемосорбированные на поверхности полупроводника, могут находиться, как известно, в электрически заряженном и нейтральном состояниях. В условиях электронного равновесия относительное содержание тех и других строго фиксировано. Однако электронное равновесие в ряде случаев может оказаться нарушенным.

Оно никогда не соблюдается в начале адсорбции; оно может быть разрушено в ходе десорбции. Этот случай был подробно исследован в недавней работе Пешева и автора<sup>8</sup>.

В этом случае при десорбции с поверхности практически сходит лишь нейтральная форма хемосорбции. И лишь затем, по мере разряжения, поверхность покидают частицы, находившиеся в заряженном состоянии. Таким обра-

зом, затрудненность электронных переходов может затормаживать процесс десорбции. Если десорбция заряженной формы протекает достаточно медленно, ее можно рассматривать как практически необратимую. Требуется существенное повышение температуры, чтобы снять с поверхности полностью весь адсорбат.

Таким образом, при определенных условиях нейтральная и заряженная формы хемосорбции могут выступать, как мы видим, в роли соответственно обратимой и необратимой форм. Тем самым раскрывается возможное происхождение обратимой и необратимой форм хемосорбции. Это, опять-таки, не единственно возможное, но одно из возможных происхождений этих двух форм, хорошо знакомых экспериментаторам.

Заметим в заключение этой части статьи, что существование на поверхности нейтральной и заряженной форм хемосорбции является одним из центральных выводов электронной теории. При этом, однако, всегда следует иметь в виду (это замечание относится к экспериментаторам, «подтверждающим» или «опровергающим» электронную теорию), что при заданных условиях практически почти все хемосорбированные частицы находятся на поверхности в нейтральном, или почти все — в заряженном состоянии. Случай, когда обе формы представлены в сравнимых количествах, можно считать довольно экзотическим.

Это видно из рис. 2, на котором изображена, согласно статистике Ферми, зависимость относительного содержания заряженной формы

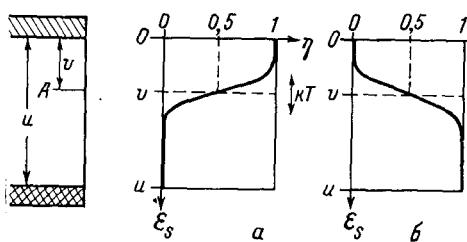


Рис. 2

(обозначенное через  $\eta$ ) от положения уровня Ферми  $\epsilon_s$  в условиях электронного равновесия для акцепторных (рис. 2, а) и для донорных (рис. 2, б) частиц;  $A$  — локальный уровень хемосорбированных частиц. Мы видим, что величина  $\eta$  практически отлична от нуля или от единицы только в том случае, когда уровень Ферми лежит достаточно близко от уровня  $A$  (на расстоянии менее или порядка  $kT$ ).

Таким образом, смещающая уровень Ферми (т. е. изменяя условия, в которых находится образец, или меняя его биографию) можно нейтральную (обратимую) форму хемосорбции превратить в заряженную (необратимую) или наоборот.

### 3. Некоторые подтвержденные прогнозы

*a. Связь каталитической активности с электропроводностью.* Обращаясь теперь к прогнозам электронной теории, уже прошедшим к настоящему времени экспериментальную проверку, надо прежде всего, конечно, отметить связь между каталитической активностью полупроводника и его электропроводностью. Здесь имеется в виду корреляция между этими двумя характеристиками образца, теоретически предсказанная еще в 1950 г.<sup>9</sup>, когда еще не существовало экспериментальных работ в этой области.

В настоящее время мы имеем уже целую серию работ, в которых действительно экспериментально обнаружена такая корреляция: ряд авторов измеряли электропроводность и каталитическую активность различных образцов, различающихся своей биографией, и обнаружили симбатность или антибатность в изменениях этих двух характеристик полупроводника при переходе от образца к образцу.

Нет необходимости перечислять здесь все эти достаточно хорошо известные работы. Отметим в качестве примера лишь несколько из них. Кейер, Рогинский и Сазонова<sup>10</sup> изучали реакцию окисления окиси углерода на различных образцах окиси никеля, отличающихся содержанием примеси (в качестве примеси вводили литий). Была установлена четкая антибатная связь между активностью и электропроводностью: чем больше была исходная проводимость образца, тем меньшей оказывалась его активность. На той же окиси никеля с различным содержанием добавки алюминия Ринекер<sup>11</sup> исследовал реакцию разложения закиси азота. Им была обнаружена симбатная связь в изменении электропроводности и активности. Такой же результат был получен Хэкельсбергом, Кларком и Бейли<sup>12</sup> при исследовании реакции дейтероводородного обмена на окиси цинка с разными добавками.

*б. Связь каталитической активности с работой выхода.* Другая величина, помимо электропроводности, также являющаяся физической характеристикой полупроводника и, согласно электронной теории, связанная с каталитической активностью (и притом более непосредственным образом, чем электропроводность), это — термоэлектронная работа выхода.

Действительно, электропроводность фиксируется величиной  $\epsilon_o$  (глубиной залегания уровня Ферми под зоной проводимости внутри кристалла, см. рис. 1), в то время как адсорбционная способность и каталитическая активность определяются величиной  $\epsilon_s$  (глубиной залегания уровня Ферми в плоскости поверхности), однозначно связанной с  $\epsilon_o$ . Однако связь между  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_o$  в ряде случаев может оказаться разорванной или завуалированной и, таким образом, корреляция между электропроводностью и активностью — нарушенной. Что же касается работы выхода  $\varphi$  (см. рис. 1), то она (в пренебрежении дипольной составляющей

$\delta$  и с точностью до постоянного слагаемого  $\chi$ ) равна  $\varepsilon_s$  по самому определению ( $\varphi = \varepsilon_s + \chi + \delta$ ), и, следовательно, однозначно связана с адсорбционной способностью и каталитической активностью.

Корреляция между каталитической активностью и работой выхода (т. е. симбатность или антибатность в изменении этих двух величин) была предсказана в теоретических работах еще 1948—1950 гг.<sup>2</sup>. Сейчас мы имеем ряд экспериментальных работ, подтверждающих этот теоретический прогноз. Нет необходимости давать здесь полную сводку этих работ. Мы приведем лишь два примера. Марголис с сотрудниками<sup>13</sup>, исследовавшая окисление пропилена на окиси меди с различными добавками, наблюдала антибатную связь активности с работой выхода: образцы с меньшей работой выхода обладали большей активностью по отношению к реакции полного окисления. Подобную же корреляцию наблюдали Жаброва, Владимирова и Виноградова<sup>14</sup>, изучавшие реакцию дегидрирования изопропилового спирта на образцах окиси цинка, различающихся добавками.

*в. Изменения работы выхода и электропроводности при адсорбции.* Когда говорят о связи работы выхода и электропроводности полупроводника, с одной стороны, с его адсорбционной способностью и каталитической активностью,— с другой, часто имеют в виду не корреляцию в изменениях двух величин (при переходе от одного образца к другому, иначе приготовленному), а изменение работы выхода и электропроводности образца, происходящее в самом процессе адсорбции или в ходе каталитической реакции. Этот эффект является результатом заряжения поверхности при адсорбции и происходящего при этом сдвига уровня Ферми и изменения концентрации свободных электронов и дырок в приповерхностном слое полупроводника.

Заряжение адсорбированных частиц, обусловленное локализацией на них свободных электронов или дырок кристаллической решетки, было показано еще в теоретических работах 1948—1951 гг.<sup>2, 9, 15</sup>. Сейчас этот эффект экспериментально достаточно подробно исследован на разнообразных системах. Он часто служит в руках экспериментаторов методом для определения природы (акцепторной или донорной) адсорбата, если известна природа адсорбента (полупроводник *n*- или *p*-типа). Он может служить также методом для определения природы адсорбента, если известна природа адсорбата.

Мы здесь вовсе не будем останавливаться на многочисленных экспериментальных работах, посвященных этому эффекту. Их много и они достаточно хорошо известны. Более того, я хочу попросить извинения у читателя за то, что в этой части своей статьи касаюсь фактов столь хорошо известных.

*г. Фотоадсорбционный эффект.* Говоря о тех случаях, когда теория не следовала за экспериментом, а наоборот, ему предшествовала и в известной мере вела его за собой, необходимо упомянуть о фотоадсорбционном эффекте. Этот эффект (он может быть положительным или отрицательным: увеличение или уменьшение адсорбционной способности образца под влиянием освещения) был открыт и впервые изучен еще в 30-х годах А. Н. Терениным с сотрудниками, а также Хедвэллом. Однако вопрос о происхождении знака эффекта (вопрос о том, от чего зависит знак эффекта) долгое время оставался неисследованным.

При первых попытках построения теории фотоадсорбционного эффекта на базе электронной теории хемосорбции (в 1958 г.<sup>4</sup>) было показано, что знак эффекта, при прочих одинаковых условиях, зависит от биографии образца и, таким образом, может быть изменен при соответствующей его обработке. Вскоре Фуйита и Кван<sup>16</sup> в Японии действительно

получили для кислорода на окиси цинка инверсию знака эффекта при изменении степени нарушения стехиометрии в образце.

Дальнейшее теоретическое исследование, проведенное совместно с Карпенко<sup>17</sup>, показало, что знак эффекта определяется положением уровня Ферми  $\epsilon_v$  внутри кристалла и степенью загиба зон  $V_s$  (рис. 1). На рис. 3, заимствованном из цитированной работы<sup>17</sup>, представлена для случая акцепторных частиц на  $n$ -полупроводнике (например,  $O_2$  на  $ZnO$ ) область возможных значений  $\epsilon_v$  и  $V_s$ , в которой обеспечивается большемановское распределение свободных носителей во всем объеме кристалла. Прямая  $AA'$  рассекает всю эту область на участки положительного и отрицательного эффектов, обозначенные на рисунке различной штриховкой. Отрезок  $v$  (ср. с рис. 1) характеризует положение в энергетическом спектре кристалла поверхностного локального уровня, соответствующего адсорбированным частицам рассматриваемого сорта; отрезок  $V_s$  характеризует первоначальный загиб зон, имеющий место при отсутствии на поверхности адсорбированных частиц и обусловленный, следовательно, поверхностными состояниями неадсорбционного происхождения; через  $u$  обозначена ширина запрещенного участка между зонами. Мы видим, что при смещении уровня Ферми  $\epsilon_v$  или при изменении степени загиба зон  $V_s$  (или, наконец, при изменении обоих этих параметров одновременно) можно перейти из области положительного в область отрицательного фотоадсорбционного эффекта, или — наоборот.

В связи с этим теоретическим прогнозом интересно упомянуть новые данные Квана<sup>18</sup>, который исследовал эффект при адсорбции кислорода на образцах окиси цинка, содержащих в качестве добавки литий или алюминий. В первом случае наблюдался положительный, а во втором случае — отрицательный эффект, что и следовало ожидать на основании рис. 3, поскольку замена акцепторной добавки (лития) донорной добавкой (алюминием) всегда означает сдвиг уровня Ферми вверх и, следовательно, может сопровождаться переходом на рис. 3 из области положительного в область отрицательного эффекта.

В согласии с рис. 3 находятся также новые данные Габера и Ковальской<sup>19</sup>, которые исследовали ту же систему (кислород на окиси цинка). При окислении поверхности авторы наблюдали смену положительного эффекта на отрицательный, что и должно было быть согласно рис. 3. Действительно, окисление поверхности сопровождается увеличением  $V_s$ , что влечет за собой перемещение на рис. 3 слева направо, например, из области положительного в область отрицательного эффекта.

д. Электроадсорбционный эффект. Остановимся еще на одном явлении, теоретически предсказанном еще в 1958 г. и экспериментально обнаруженном лишь совсем недавно. Речь идет об явлении, которое мы предложили назвать «электроадсорбционным эффектом».

С точки зрения теории следует ожидать изменения адсорбционной способности полупроводника при наложении внешнего электрического поля, нормального к адсорбирующй поверхности. Этот эффект, обусловленный смещением уровня Ферми под влиянием поля, был рассчитан Сандомирским совместно с автором<sup>20</sup> для случая, когда полупроводник помещен между двумя пластинами конденсатора и, таким образом, при

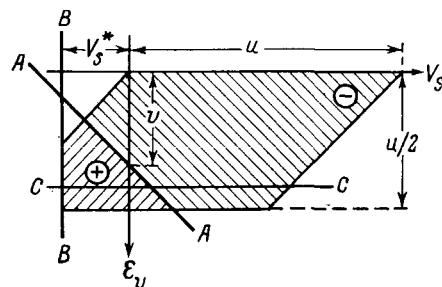


Рис. 3

наложении поля сохраняет электрическую нейтральность. Применительно к методике эффекта поля, когда исследуемый полупроводник служит одним из электродов и, таким образом при наложении поля приобретает индуцированный заряд, расчет был проведен автором совместно с Бару<sup>21</sup>.

Заметим, что метод эффекта поля, широко используемый в полупроводниковых исследованиях и весьма перспективный для изучения роли электронных факторов в хемосорбции и катализе, в лабораториях делает лишь свои первые робкие шаги. Здесь возникают специфические методические осложнения. Так, например, работа с монокристаллом (что является обычным для исследований по эффекту поля) чрезвычайно затрудняет или даже вовсе исключает прямые адсорбционные измерения. Об адсорбции приходится судить по косвенному эффекту: изменению поверхностной проводимости. Электрический заряд в газовой фазе, возникающий при не слишком малых давлениях и при достаточно больших напряженностях поля, является другим осложнением. Здесь надо проявлять осторожность, чтобы ожидаемый новый эффект не спутать с тривиальными электрохимическими эффектами.

Из экспериментальных работ отметим работу Ляшенко, Серба и Степко<sup>22</sup>, а также работу Михеевой и Кейер<sup>23</sup>, которые действительно наблюдали ожидаемое изменение адсорбционной способности поверхности и под влиянием внешнего электрического поля (адсорбция акцепторных и донорных газов на германии) в первом случае — прямым адсорбционным методом (по изменению давления в адсорбционном объеме), во втором случае — по изменению электропроводности.

#### 4. Некоторые прогнозы, ожидающие подтверждения

Теперь мы переходим к заключительной и в то же время основной части статьи. Речь будет идти о некоторых прогнозах, содержащихся в электронной теории, но еще не полностью извлеченных из нее и еще не прошедших экспериментальной проверки.

а. *Роль внешнего электрического поля*. Здесь прежде всего следует указать на явления, связанные с воздействием внешнего электрического поля на свойства поверхности.

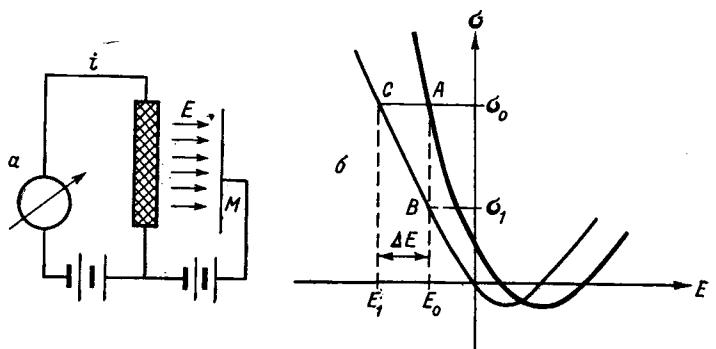


Рис. 4

Метод эффекта поля, о котором шла речь выше, может служить в качестве нового и весьма чувствительного метода для определения содержания на поверхности заряженной формы хемосорбции и может

быть использован для измерения адсорбции на монокристаллах. Электрическая схема в методе эффекта поля изображена на рис. 4, а; измеряется сила тока  $i$ , как функция напряженности поля  $E$ ; исследуемый образец на рис. 4, а заштрихован.

На рис. 4, б представлены обычные кривые эффекта поля (зависимость поверхностной проводимости  $\sigma$  от  $E$ ): жирная кривая соответствует образцу, находящемуся в вакууме; тонкая кривая — тому же образцу в газовой среде (рисунок относится к случаю, когда адсорбент является  $n$ -полупроводником, а адсорбат имеет акцепторную природу). Пусть мы находимся в точке  $A$  на жирной кривой; впуск газа опускает нас в точку  $B$ , что означает падение проводимости от значения  $\sigma_0$  до значения  $\sigma_1$ ; изменим теперь напряженность поля на величину  $\Delta E$  (от значения  $E_0$  до значения  $E_1 = E_0 + \Delta E$ ) так, чтобы из точки  $B$  переместиться по тонкой кривой в точку  $C$ , т. е. возвратиться к исходному значению проводимости  $\sigma_0$ .

По величине  $\Delta E$  мы можем судить о величине заряда, приобретенного поверхностью при адсорбции. Мы имеем:

$$\Delta E = -(4\pi e/\kappa) N^-, \quad (11)$$

где  $N^-$  — поверхностная концентрация хемосорбированных частиц, находящихся в заряженном состоянии,  $e$  — абсолютная величина заряда электрона,  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость газовой среды.

Таким образом, по «компенсирующему» полю  $\Delta E$  и по зависимости  $\Delta E$  от  $E_0$  может быть однозначно определено как заполнение поверхности заряженной формой  $N^-$ , так и «электроадсорбционный эффект», т. е. изменение этого заполнения под влиянием внешнего поля, т. е.  $N^-$ , как функция  $E_0$ :

$$N^- = N^-(E_0).$$

Этот простой «компенсационный метод» является наиболее прямым методом для измерения влияния внешнего поля на адсорбционную способность поверхности.

Что касается влияния поля на каталитическую активность (ускорение или замедление каталитической реакции при наложении поля), то этот эффект (назовем его «электрокаталитическим эффектом»), также вытекающий из теории и по тем же причинам, остается до сих пор теоретическим прогнозом, все еще ожидающим экспериментальной проверки. Экспериментальные исследования влияния внешнего электрического поля на хемосорбционные и каталитические свойства поверхности полупроводника еще только начинаются. Можно ожидать, что они развернутся в ближайшие годы.

б. *Роль магнитного поля.* Подобно электрическому полю должно действовать так же и магнитное поле. Представим себе плоско-параллельную пластину полупроводника, в которой приложены одновременно электрическое и магнитное поля, параллельные адсорбирующему поверхности, но при этом перпендикулярные друг другу (см. рис. 5). Вследствие Холл-эффекта одна из поверхностей окажется обедненной, а другая во столько же раз обогащенной носителями тока. В результате адсорбционная способность образца в целом, как мы в этом сейчас убедимся, окажется увеличенной.

Действительно, пусть  $N_0$  — концентрация хемосорбированных частиц на каждой из поверхностей при отсутствии магнитного поля, а  $\Delta N_1$  и  $\Delta N_2$  — добавки, вызванные магнитным полем, соответственно, на одной

и на другой из двух адсорбирующих поверхностей. Мы имеем, как это можно легко показать<sup>21</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta N_1}{N_0} &= \eta_0 \left[ \exp \left( -\frac{\Delta V_s}{kT} \right) - 1 \right], \\ \frac{\Delta N_2}{N_0} &= \eta_0 \left[ \exp \left( +\frac{\Delta V_s}{kT} \right) - 1 \right], \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

где  $-\Delta V_s$  и  $+\Delta V_s$  — суть изменения поверхностного потенциала  $V_s$  (см. рис. 1) на соответствующих поверхностях, вызываемые магнитным полем, а  $\eta_0$  — относительное содержание на поверхности заряженной формы хемосорбции в отсутствие магнитного поля.

Очевидно,

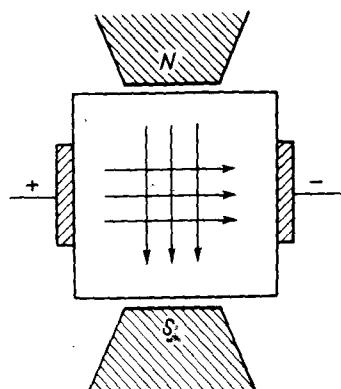


Рис. 5

$$\left. \begin{aligned} \text{если } \frac{\Delta N_1}{N_0} < 0, \text{ то } \frac{\Delta N_2}{N_0} > 0, \\ \text{если } \frac{\Delta N_1}{N_0} > 0, \text{ то } \frac{\Delta N_2}{N_0} < 0. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Для относительного изменения адсорбционной способности образца в целом будем иметь, согласно (12):

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{\Delta N_1}{N_0} + \frac{\Delta N_2}{N_0} = 4\eta_0 \sinh^2 \frac{\Delta V_s}{kT} \geq 0. \quad (14)$$

Увеличение адсорбционной способности может быть обнаружено не прямыми адсорбционными измерениями (проведение которых в условиях такого опыта может оказаться затруднительным), а по изменению электропроводности, происходящему при адсорбции. Это изменение при наличии магнитного поля должно быть больше, чем при его отсутствии (если, конечно, все прочие условия остаются тождественными).

Заметим (это можно показать), что одновременно с увеличением адсорбционной способности магнитное поле будет вызывать также увеличение каталитической активности по отношению к любой, идущей по электронному механизму, каталитической реакции.

в. *Роль освещения*. Возвратимся теперь еще раз к фотоадсорбционному эффекту, о котором уже шла речь раньше. Величину эффекта будем характеризовать величиной

$$\Phi = \frac{\Delta N}{N_0}, \quad (15)$$

где  $N_0$  — концентрация адсорбированных частиц при отсутствии освещения,  $\Delta N$  — световая добавка к концентрации. Величина  $\Phi$  представляет собой относительное изменение адсорбционной способности поверхности под влиянием освещения. Очевидно,  $\Phi$  может быть положительным (фотоадсорбция) и отрицательным (фотодесорбция).

На рис. 6 представлена теоретическая кривая, дающая зависимость величины фотоадсорбционного эффекта  $\Phi$  от положения уровня Ферми  $\epsilon_F$  внутри кристалла (ср. рис. 1). Этот рисунок, заимствованный из работы автора совместной с Карпенко<sup>24</sup>, относится к тому случаю, когда адсорбированные частицы имеют акцепторную природу. Через  $u$  на рис. 6 обозначена ширина запрещенного участка между зонами, через  $V_s$  — степень загиба зон, через  $v$  — глубина залегания локального

уровня  $A$  хемосорбированной частицы под зоной проводимости (смысл обозначений ясен из сравнения рис. 6 и 1).

Из рис. 6 видно, что следует ожидать корреляции между величиной фотоадсорбционного эффекта и исходной темновой проводимостью полупроводника, которая фиксируется величиной  $\epsilon_v$ : чем больше  $\epsilon_v$ , тем меньше электронная и тем больше дырочная проводимость в полупроводнике. Мы видим, что при прочих одинаковых условиях фотоадсорбционный эффект по своей алгебраической величине должен быть тем больше, чем меньше темновая проводимость образца. Это относится (что также видно из рис. 6) как к  $n$ -, так и к  $p$ -полупроводнику: в первом случае мы находимся в верхней половине рис. 6 (случай  $\epsilon_v < u/2$ ), в то время как во втором случае имеем дело с нижней его половиной (случай  $\epsilon_v > u/2$ ). Представляла бы интерес экспериментальная проверка этого прогноза. Было бы также интересно исследование фотоадсорбционного эффекта в комбинации с эффектом поля, т. е. исследование совместного действия на полупроводник освещения и внешнего электрического поля. Дело в том, что внешнее поле позволяет варьировать в очень широких пределах степень загиба зон  $V_s$ , оставляя при этом величину  $\epsilon_v$  неизменной. Это значит, что при изменении напряженности внешнего поля мы перемещаемся на рис. 3 по горизонтальной прямой (например, по прямой  $CC'$ ), что может привести, как это видно из рис. 3, к перемене знака фотоадсорбционного эффекта. Иначе говоря, следует ожидать, что в определенных случаях на одном и том же образце и при одних и тех же условиях может осуществляться как фотоадсорбция, так и фотодесорбция в зависимости от величины и направления приложенного к образцу внешнего электрического поля.

г. Роль примеси. Электрическое поле, магнитное поле, освещение являются факторами, воздействующими на хемосорбционные и катализитические свойства полупроводника, в конечном счете, по одному и тому же механизму. Они вызывают изменение концентрации электронного и дырочного газа на поверхности кристалла. В этом — механизм их влияния на хемосорбционную способность и каталитическую активность поверхности.

Еще одним фактором, действующим по тому же механизму, являются примеси, вводимые в объем кристалла. Здесь имеются в виду примеси, содержащиеся в кристалле в виде атомарных вкраплений, но ни в коем случае, конечно, не образующие самостоятельной фазы. Влияние примесей на каталитическую активность (промотирование и отравление катализаторов) известно давно, и в настоящее время хорошо изучено экспериментально и теоретически, в том числе и с позиций электронной теории.

Значительно менее исследовано влияние примесей на адсорбционные свойства поверхности. Речь идет о примесях, введенных в глубину кристалла, и вовсе не обязательно присутствующих на его поверхности. Примеси, попавшие на поверхность, могут играть роль центров адсорбции или, наоборот, могут блокировать центры адсорбции. Имеется в виду сейчас не этот примитивный механизм воздействия примесей, а их воздействие на свойства поверхности через вызываемое ими изменение

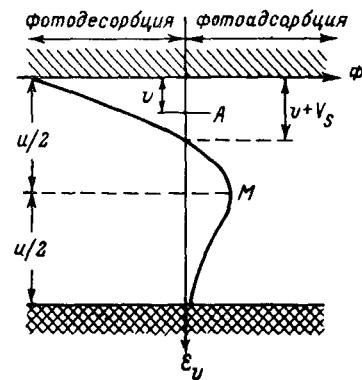


Рис. 6

электронного состояния системы в целом, без непосредственного контакта примеси с адсорбатом.

С точки зрения электронной теории следует ожидать уменьшения адсорбционной способности поверхности по отношению к акцепторному газу и ее увеличения по отношению к донорному газу при введении в кристалл акцепторной примеси. Донорная примесь должна действовать противоположным образом. Здесь надо помнить, однако, что примесь является акцепторной или донорной не только в зависимости от своей природы, но и в зависимости от природы кристалла, в который она внедряется, а при заданной природе того и другого — в зависимости от характера ее внедрения в кристалл. В то же время следует помнить, что адсорбированные молекулы выполняют функции акцепторов или доноров не только в зависимости от их природы, но и в зависимости от природы центров, на которых они адсорбируются. Однозначным критерием акцепторной или донорной роли примеси является характер ее влияния на электропроводность (увеличение или уменьшение электронной и дырочной составляющих проводимости). Однозначным критерием акцепторной или донорной роли адсорбированных молекул является характер их влияния на работу выхода (соответственно увеличение или уменьшение работы выхода).

Сравнивая адсорбцию одного и того же газа при одинаковых условиях на различных образцах одного и того же полупроводника, различающихся содержанием примеси, мы должны получить семейство изотерм, подобное изображенному на рис. 7, на котором изотермы перенумерованы в порядке возрастания (или в порядке убывания) количества содержащейся в кристалле примеси.

Одновременно следует ожидать корреляции между адсорбционной способностью образцов и их электропроводностью, подобной той корреляции, которая существует между каталитической активностью и электропроводностью (см. § 3, a). В случае *n*-полупроводника адсорбционная способность по отношению к акцепторному газу должна изменяться симбатно, а по отношению к донорному газу — антибатно с электропроводностью. Для *p*-полупроводника — наоборот.

Конечно, такая корреляция может ожидаться лишь в том случае, когда введение примесей в объем полупроводника не меняет сколько-нибудь существенно системы поверхностных состояний. Критерием того, что это так, может служить сохранение корреляции между электропроводностью и работой выхода.

Примеси, изменяя относительное содержание на поверхности нейтральной и заряженной форм хемосорбции, тем самым изменяют относительное содержание обратимой и необратимой хемосорбции. Можно ожидать, что при откачке на образцах с различным содержанием примеси будет оставаться различное количество необратимо адсорбированного газа (при одной и той же природе газа и при прочих одинаковых условиях).

Экспериментальное изучение влияния примесей, растворенных в объеме полупроводника, на адсорбционные свойства его поверхности представляет большой интерес. На этом пути, однако, неизбежно встают методические трудности. Для исследования ожидаемого эффекта в

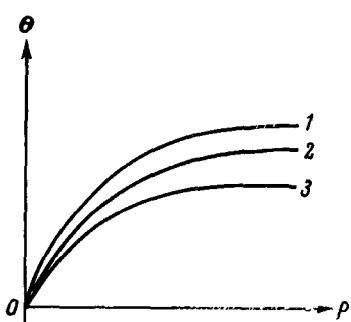


Рис. 7

чистом виде желательно обеспечить введение примесей внутрь полупроводника по возможности без сохранения их на поверхности.

д. *Полупроводниковый чехол на металле. Роль дисперсности.* Остановимся на результатах еще одной теоретической работы, допускающих и ждущих экспериментальной проверки. Автором совместно с Сандомирским и Кузнецовым<sup>25</sup> были исследованы адсорбционные и катализические свойства тонкой полупроводниковой пленки, покрывающей поверхность металла. Хорошо известно, что многие металлы в большинстве случаев бывают покрыты пленкой бинарного соединения, т. е. оказываются одетыми в полупроводниковый чехол. Когда говорят о катализическом действии металла, часто имеют дело в действительности с катализическим действием этого полупроводникового чехла. Это неоднократно подчеркивал Рогинский<sup>26</sup> и другие авторы. Если, однако, толщина такого чехла мала по сравнению с длиной экранирования, то его адсорбционные и катализические свойства оказываются зависящими, как это было показано, от его толщины и от свойств металла, служащего подложкой (характеристики металла как бы «просвечивают» сквозь чехол).

В большинстве случаев, с которыми мы имеем дело на практике, полупроводниковый чехол возникает как результат окисления металла, и толщиной этого чехла часто можно в известной мере управлять. Примером может служить слой закиси меди, выращенный на материнской меди. Варьируя толщину чехла, можно до известной степени управлять адсорбционной способностью, катализической активностью и селективностью образца. Этот эффект является следствием того, что в таком чехле положение уровня Ферми оказывается зависящим от его толщины. Представляло бы интерес исследование адсорбционных и катализических свойств полупроводниковой пленки, покрывающей металл, и их изменений, происходящих в процессе ее наращивания.

Другим эффектом, имеющим в конечном счете то же происхождение, является зависимость удельных (т. е. рассчитанных на единицу поверхности) адсорбционной способности и катализической активности высокодисперсных материалов от степени дисперсности, т. е. от размеров зерен. Этот последний эффект еще четыре года назад был теоретически исследован Коганом<sup>27</sup>. Вот еще одна тема экспериментальной работы. Еще один выход теории в эксперимент.

е. *Связь между дифференциальной теплотой адсорбции и работой выхода.* Теперь возвратимся к формуле (3), выражающей зависимость дифференциальной теплоты адсорбции  $q$  от положения уровня Ферми  $\epsilon_s$  на поверхности кристалла, и вместе с тем к рис. 1. Из этого рисунка мы видим, что термоэлектронная работа выхода, обозначенная на рис. 1 через  $\varphi$ , связана с уровнем Ферми  $\epsilon_s$ , по самому своему определению, следующим образом:

$$\varphi = \epsilon_s + \chi + \delta, \quad (16)$$

где  $\delta$  — так называемая «дипольная составляющая» работы выхода (т. е. дополнительный скачок потенциала на поверхности кристалла,

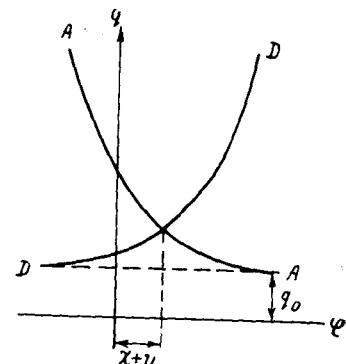


Рис. 8

обусловленный поляризацией адсорбированных молекул), а  $\chi$  — константа, характеризующая решетку адсорбента (энергия сродства идеальной решетки к свободному электрону), и тем самым дифференциальная теплота адсорбции  $q$  оказывается однозначно связанной с работой выхода  $\phi$  (если пренебречь дипольной составляющей  $\delta$ , как это обычно делают).

Таким образом, следует ожидать в определенных условиях корреляции между дифференциальной теплотой адсорбции и работой выхода. Так, по мере заполнения поверхности дифференциальная теплота и работа выхода должны изменяться параллельно и притом симбатно, если адсорбат является донором, и антибатно, если он является акцептором [соответственно нижнему и верхнему знаку в формуле (3)]. На рис. 8 схематически изображен характер связи между  $q$  и  $\phi$  для случая адсорбата донорной (кривая  $DD$ ) и акцепторной (кривая  $AA$ ) природы (в предположении  $\delta=0$ ).

Вот еще один теоретический прогноз, доступный экспериментальной проверке.

На этом мы прервем список прогнозов, извлекаемых из теории, которые теория передает в руки экспериментаторов и к которым она хотела бы привлечь их внимание. Мы прерываем этот список не потому, что он исчерпан, а, наоборот, потому, что в рамках одной статьи было бы нереальным пытаться его исчерпать.

\* \* \*

В заключение я хотел бы остановиться на некоторых возражениях, которые могли бы быть сделаны в связи с настоящей статьей. Иначе говоря, я хотел бы вступить в полемику с воображаемыми оппонентами. Можно предвидеть три сорта возражений (это — еще один, последний «теоретический прогноз»).

Во-первых, может быть указано, что предложенные эксперименты сложны и может быть даже с трудом осуществимы по тем или иным причинам. Замечу, однако, что в настоящей статье не предлагалось никаких методических рецептов; были предложены лишь идеи некоторых экспериментов, и притом с единственной целью — привлечь к ним внимание экспериментаторов. Приведенный список теоретических прогнозов (схематизированный и укороченный) представляет собой список тех остановок в развитии теории, на которых теоретик хотел бы встретиться с экспериментатором.

Во-вторых, в противовес фактам, которые были более или менее удачно интерпретированы теорией, может быть предъявлен список фактов, остающихся теорией необъясненными. Такие факты могут быть — и более того, они вновь и вновь будут рождаться. Эти факты — это питательная среда, за счет которой теория продолжает развиваться, корректироваться и может быть даже видоизменяться в отдельных своих частях.

И, наконец, в-третьих, могут быть предъявлены факты, якобы находящиеся в противоречии с теорией. Конечно, эксперимент является судьей теории. Мы всегда из него исходим и всегда к нему возвращаемся. Однако, как показывает опыт, к экспериментальным работам «опровергающим» (так же, впрочем, как и к некоторым работам «подтверждающим») электронную теорию, следует относиться с большой осторожностью. Часто эти работы, вопреки мнению авторов, ничего не «опровергают» и ничего не «подтверждают», являясь плодом недостаточно критического обращения с теорией.

Что же могут ждать друг от друга экспериментатор и теоретик, встречающиеся на территории катализа? Экспериментатор может ждать от электронной теории не предсказаний, конечно же, численных значений тех или иных физических величин, а раскрытия физического механизма наблюдаемых закономерностей и предсказания новых закономерностей и связей. При этом надо помнить, что в области катализа (как впрочем всюду) действительность неизмеримо сложнее любой теории и не устает бросать вызов нашему пониманию. Теоретик же вправе ждать от экспериментатора не случайных наблюдений, а таких экспериментов, в которых ставился бы четкий вопрос природе и слышен был бы ее ответ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 22, 311 (1948); 24, 1068 (1950); В. Л. Бонч-Бруевич, Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 28, 1219 (1954).
3. M. Bou d'ag t, J. Am. Chem. Soc., 74, 1531 (1952).
4. Ф. Ф. Волькенштейн, Ш. М. Коган, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1536.
5. Ш. М. Коган, В. Б. Сандомирский, ЖФХ, 33, 1709 (1959).
6. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, О. Пешев, Кинетика и катализ (в печати).
8. Ф. Ф. Волькенштейн, О. Пешев, Там же, 6, 95 (1965).
9. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 24, 1068 (1960); 25, 1244 (1951).
10. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 183 (1957).
11. G. Riepäcker, Chem. Techn., 1959, № 5, 1.
12. L. E. Heckelsberg, A. Clark, G. C. Bailey, J. phys. Chem., 60, 559 (1956).
13. Л. Я. Марголис, Э. Х. Еникеев, О. В. Исаев, А. В. Крылов, М. Я. Кущнеров, Кинетика и катализ, 3, 181 (1962).
14. Г. М. Жаброва, В. П. Владимирова, О. М. Виноградова, ДАН, 113, 1376 (1960).
15. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, 26, 1462 (1952).
16. Y. Fujita, T. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 379 (1958).
17. Ф. Ф. Волькенштейн, И. В. Карпенко, Кинетика и катализ, 3, 72 (1962).
18. Т. Кван (Частное сообщение).
19. J. Návág, A. Kowalska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 7, 463 (1965).
20. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Б. Сандомирский, ДАН, 118, 980 (1958).
21. В. Г. Бару, Ф. Ф. Волькенштейн, ДАН, 167, 1314 (1966).
22. В. И. Ляшенко, О. А. Серба, И. И. Степко, ДАН УССР, 1962, № 3, 350.
23. Э. П. Михеева, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, 5, 748 (1964).
24. Ф. Ф. Волькенштейн, И. В. Карпенко, ДАН, 165, 1101 (1965).
25. Ф. Ф. Волькенштейн, В. С. Кузнецов, В. Б. Сандомирский, Кинетика и катализ, 3, 712 (1962).
26. С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 4, 187 (1940).
27. Ш. М. Коган, Там же, 10, 52 (1960).
28. Т. I. Bagru, Deuxième Congrès International de Catalyse, Paris, 1960, доклад № 72.
29. A. N. Terenin, Y. P. Solonitzin, Disc. Faraday Soc., 28, 28 (1959).
30. F. Romero-Rossi, F. S. Stone, Deuxième Congrès International de Catalyse, Paris, 1960, доклад № 70.
31. G. M. Schwab, J. Block, Ztschr. phys. Chem., 1, 42 (1954).
32. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., 74, 1194 (1952); 75, 1448, 1452 (1953).

Ин-т физической химии  
АН СССР, Москва