

УДК 541.128 : 537.311.33

ЭФФЕКТ «ПАМЯТИ» У ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ
И КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ **Ф. Ф. Волькенштейн и В. Г. Бару*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Эффект «памяти» при различных видах облучения	1685
II. «Память» при смещенном электронном равновесии	1687
III. «Память» при нарушенном электронном равновесии	1690

I. ЭФФЕКТ «ПАМЯТИ» ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ОБЛУЧЕНИЯ

Мы ограничимся рассмотрением полупроводников. Все дальнейшее, однако, может быть обобщено на случай диэлектриков. Между полупроводником и диэлектриком нет принципиальной разницы. Различие лишь в масштабе, который принимается при изображении энергетического спектра. Растигивая этот спектр, мы переходим от полупроводника к диэлектрику; сжимая его — наоборот, от диэлектрика к полупроводнику.

Говоря об облучении, мы будем пользоваться этим термином в самом широком смысле. Это может быть электромагнитное облучение: сюда относятся видимый и ультрафиолетовый свет, рентгеновы и гамма-лучи. Это может быть также корпускулярное облучение: бомбардировка нейтронами, электронами, протонами, альфа-частицами. Во всех этих случаях мы имеем дело с притоком энергии извне. Превращения, происходящие в твердом теле при всех этих различных типах облучения, часто и во многом схожи.

Облучение, как известно, действует на различные свойства полупроводника. Сюда относятся прежде всего электрические и оптические свойства: изменяются величина, температурный ход, а иногда даже тип проводимости; смещаются полосы поглощения; меняются спектр, яркость и законы затухания люминесценции. Механизм изменения всех этих свойств под влиянием облучения, связанный с возникновением радиационных дефектов в полупроводнике, достаточно понятен. Во всяком случае — с качественной стороны.

Гораздо менее понятен механизм влияния облучения на адсорбционные и катализитические свойства полупроводника, являющийся предметом настоящей статьи. Облучение — это есть операция, часто совершенно меняющая свойства полупроводника. Полупроводник, вовсе или почти не проявлявший катализитических свойств, часто выходит из этой операции активным катализатором. Полупроводник, на котором адсорбция практически вовсе не идет, после этой операции оказывается часто хорошим

* Доклад на Миллеровской конференции по радиационной химии (сентябрь, 1967 г., Варшава).

адсорбентом. Механизм этих изменений, несмотря на обилие экспериментальных работ, до сих пор остается нераскрытым. Некоторые возникающие здесь вопросы будут обсуждены в настоящей статье.

Перед исследователями, изучающими влияние облучения на адсорбционные и каталитические свойства полупроводников, стоит двоякая задача. Она состоит, во-первых, в том, чтобы понять механизм этого явления, а во-вторых, в том, чтобы научиться управлять свойствами полупроводника, изменяя их в нужной степени и в нужном направлении с помощью облучения.

Как только мы ставим вопрос об использовании облучения в качестве орудия для управления свойствами полупроводника, встает вопрос о «памяти» у полупроводника,— о том, насколько долго сохраняются в нем изменения, вызванные облучением, иначе говоря, насколько долго он «помнит» об облучении. Ответ на этот вопрос в различных случаях различен. Проблема памяти — это центральная проблема, которая рассматривается в данной статье.

Иногда полупроводник забывает об облучении моментально, сразу, как только облучение снимается. Это — предельный случай. Возможен и противоположный предельный случай, когда «память» об облучении остается у полупроводника навсегда. Часто мы имеем дело с промежуточным (более общим) случаем, когда полупроводник помнит об облучении некоторое время, а затем постепенно забывает о нем. Рассмотрим все эти три случая.

С первым случаем мы встречаемся тогда, когда действие облучения сводится к непосредственной ионизации, т. е. к созданию неравновесных носителей тока в полупроводнике. В этом случае полупроводник помнит об облучении лишь до тех пор, пока он находится под облучением. Внутренний фотоэлектрический эффект, вызываемый видимым или УФ светом, рентгеновскими или γ -лучами, служит здесь примером. В этом случае облучение нарушает электронное равновесие в полупроводнике. После прекращения облучения полупроводник, как правило, очень быстро, практически мгновенно, возвращается в исходное равновесное состояние. О некоторых исключениях из этого правила будет сказано в дальнейшем.

С другим предельным случаем, когда полупроводник, однажды подвергнутый облучению, запоминает это навсегда, мы имеем дело тогда, когда облучение вызывает ядерную реакцию в полупроводнике. В этом случае облучение выступает в роли фактора, обогащающего полупроводник примесью: на месте регулярных атомов решетки возникают чужеродные атомы. Это — необратимый процесс. Он сопровождается сдвигом электронного равновесия. Упомянем здесь о комбинации, в известном смысле этого слова, обоих этих предельных случаев, когда продукты ядерной реакции радиоактивны, и таким образом, полупроводник оказывается под действием собственного излучения.

Наконец, в общем случае, память об облучении сохраняется в полупроводнике некоторое время и постепенно исчезает. Это случай, когда облучение, не изменяя химического состава полупроводника, приводит к возникновению структурных дефектов, т. е. вызывает дополнительный (радиационный) «беспорядок» в решетке. Это выражается в смещении уровня Ферми, т. е. в смещении электронного равновесия, которое при этом сохраняется. Этот эффект вполне эквивалентен введению в полупроводник примесей, поскольку на языке физики полупроводников слова «дефект» и «примесь» являются синонимами. Все структурно-чувствительные свойства полупроводника немедленно откликаются на этот эффект.

Однако радиационный беспорядок, возникший при облучении, после прекращения облучения постепенно рассасывается. Этот процесс может быть ускорен нагреванием. Иначе говоря, нагревая полупроводник, мы заставляем его скорее забыть об облучении. «Примеси», возникшие в полупроводнике таким путем, с течением времени исчезают. Этим они отличаются от примесей, возникающих в качестве продуктов ядерных реакций.

Таким образом, наблюдая за «памятью» полупроводника, за тем, насколько быстро полупроводник забывает об облучении, мы до некоторой степени можем судить о том, что произошло в полупроводнике при облучении. Облучение, вообще говоря, вызывает в полупроводнике более и менее обратимые изменения. Иногда, когда облучение оказывает вредное действие на полупроводник, мы бываем заинтересованы в том, чтобы эти изменения были бы достаточно легко обратимы; в других случаях, когда мы используем облучение для управления свойствами полупроводника, мы заинтересованы, наоборот, в том, чтобы они были достаточно устойчивы.

Итак, облучение оказывает на полупроводник двоякое действие. Во-первых, оно приводит к созданию в полупроводнике структурных дефектов и химически чужеродных примесей. Во-вторых, оно вызывает непосредственную ионизацию. В первом случае мы имеем дело со сдвигом электронного равновесия, которое при этом можно считать сохраняющимся. Во втором случае — с нарушением электронного равновесия и с созданием неравновесных носителей. В первом случае полупроводник сохраняет память об облучении навсегда или на более или менее продолжительное время. Во втором случае он забывает об облучении почти мгновенно.

II. «ПАМЯТЬ» ПРИ СМЕЩЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ РАВНОВЕСИИ

Рассмотрим случай, когда в результате облучения электронное равновесие оказывается смещенным.

Прежде всего заметим, что адсорбционные и катализитические свойства полупроводника, являющиеся предметом нашего внимания, как правило связаны со свойствами совсем другого рода: с работой выхода полупроводника и его электропроводностью. Об этом свидетельствует большой экспериментальный материал, накопленный в настоящее время. Адсорбционная способность и катализитическая активность полупроводника, с одной стороны, а с другой стороны, работа выхода и электропроводность представляют собой две группы свойств, между которыми, как правило, осуществляется четкая корреляция. Происхождение этой корреляции раскрывается в электронной теории хемосорбции и катализа¹.

Смещение электронного равновесия (иначе говоря, смещение уровня Ферми) приводит прежде всего к изменению работы выхода и концентрации носителей в полупроводнике.

Согласно электронной теории, при увеличении работы выхода, т. е. при увеличении концентрации свободных дырок и уменьшении концентрации свободных электронов или, иначе говоря, при увеличении дырочной и уменьшении электронной составляющих электропроводности, адсорбционная способность поверхности по отношению к донорным молекулам возрастает, а по отношению к молекулам акцепторной природы, наоборот, падает.

Что касается катализитической активности, т. е. скорости катализитической реакции, протекающей на поверхности, то, с точки зрения элект-

ронной теории, все реакции можно разделить на два класса. К одному классу относятся те реакции, которые идут тем быстрее, чем больше работа выхода. Это так называемые донорные реакции, ускоряемые дырками и затормаживаемые электронами. Скорость таких реакций изменяется симбатно с дырочной и антибатно — с электронной проводимостью. К другому классу — акцепторных реакций — относятся реакции, идущие тем быстрее, чем меньше работа выхода. Это реакции, ускоряемые электронами и затормаживаемые дырками. В этом случае катализическая активность симбатна электронной проводимости и, наоборот, антибатна дырочной.

Таким образом, изменения электропроводности полупроводника вызывают изменения адсорбционной способности и катализической активности, и притом изменения симбатные или антибатные в зависимости от природы полупроводника (*p*- или *n*-полупроводник), от природы адсорбирующегося газа (донорный или акцепторный газ) и от природы реакции (донорная или акцепторная реакция). Для электронной теории, и это важно подчеркнуть, совершенно несущественно при этом, по каким причинам изменяется электропроводность. Корреляция сохраняется независимо от того, какие факторы вызывают смещение электронного равновесия. Таким фактором может быть примесь, вводимая внутрь полупроводника. Действительно, легирование полупроводника приводит, как известно, к изменению электропроводности, а вслед за нею к изменениям адсорбционной способности и катализической активности. Таким фактором может быть также облучение. Следовательно, по изменению электропроводности можно предвидеть, как будут изменяться адсорбционная способность и катализическая активность при облучении.

Этот общий вывод, вытекающий из электронной теории, мы проиллюстрируем на реакции разложения спирта, которая, как известно, может протекать в двух направлениях: дегидрирования и дегидратации. Рассмотрим прежде всего реакцию дегидрирования. Это, с точки зрения электронной теории, типично акцепторная реакция (см. § 6, б в¹), протекающая тем быстрее, чем больше концентрация электронов и чем меньше концентрация дырок в полупроводнике.

Об акцепторном характере этой реакции свидетельствует ряд фактов. Сошлемся для примера на работу Жабровой, Владимировой и Виноградовой², которые имели дело с дегидрированием изопропилового спирта на окиси цинка и исследовали изменения катализической активности и одновременно работы выхода при введении в катализатор различных (акцепторных и донорных) добавок. Была обнаружена четкая корреляция: чем меньше работа выхода, тем больше активность. Сошлемся еще на старую работу Мясникова и Пшежецкого³, которые исследовали ту же реакцию на окиси цинка, на поверхности которой предварительно хемосорбировался кислород, выполнявший в этих опытах роль поверхности примеси. Под влиянием кислорода происходило одновременное снижение как электропроводности, так и катализической активности. Для окиси цинка, являющейся *n*-полупроводником, такая симбатность в изменениях электропроводности и активности свидетельствует об акцепторном характере реакции дегидрирования спирта.

Влияние облучения на электропроводность и одновременно на катализическую активность исследовали Цецхладзе и Каландадзе⁴. В результате γ -облучения электропроводность окиси меди, изучавшейся авторами, увеличивалась на несколько порядков. Изменения были достаточно устойчивыми и, по-видимому, обусловливались смещениями, возникающими в образце при облучении. На тех же образцах проводили реакцию дегидрирования этилового спирта. Поскольку окись меди является типичным *p*-полупроводником, а реакция дегидрирования, как

мы уже говорили, типичной акцепторной реакцией, то можно было ожидать, что активность будет изменяться под влиянием облучения антибаттериальной электропроводности. Это ожидание оправдалось: согласно наблюдениям Цецхладзе и Каландадзе, предварительное облучение заметно затормаживало реакцию.

Обратимся теперь к реакции дегидратации. Обычно принято считать, что эта реакция протекает по кислотно-основному механизму, предполагающему присутствие на поверхности подвижного водорода (кислоты Бренстеда). В случае окисных и гидроокисных катализаторов наличие такого водорода обеспечивается OH-группами, удаление которых с поверхности приводит к прекращению реакции. Этот механизм, в полной мере аналогичный механизму гомогенного кислотно-основного катализа, не допускает, как принято считать, каких-либо корреляций между катализическими и электронными свойствами катализатора. Тем не менее такие корреляции были обнаружены в ряде работ и вряд ли могут считаться случайными.

Укажем для примера на уже цитированную работу Жабровой с сотр.², которые вводили в окись цинка добавки натрия (донор) и серы (акцептор) и наблюдали в первом случае уменьшение, а во втором — увеличение работы выхода. Одновременно исследовалась катализическая активность по отношению к дегидратации изопропилового спирта: введение натрия подавляло процесс, при введении же серы скорость реакции возрастила. Такая симбатная связь между работой выхода и катализической активностью, с точки зрения электронной теории, свидетельствует о донорном характере реакции.

Действительно, с точки зрения электронной теории, реакция дегидратации спирта как в случае чисто электронного, так и в случае кислотно-основного механизма принадлежит, как это можно показать, к классу донорных реакций. Это связано с тем, что как чисто электронный (см. § 6, б в¹), так и кислотно-основной механизмы, при котором катализатор и реагирующая молекула обмениваются протоном и при котором образуются оксоний-ион, а затем карбоний-ион в качестве промежуточных продуктов (см. ⁵), неизбежно предполагают участие дырок.

Спицын, Михайленко и Пикаева⁶ исследовали дегидратацию децилового спирта $C_{10}H_{21}OH$ на дисульфиде вольфрама WS_2 . Исследованные образцы обладали стехиометрическим недостатком серы и имели, как показали измерения термо-э. д. с., электронную (что и следовало ожидать) проводимость. Специально проведенные до начала реакции исследования показали отсутствие на поверхности водорода и гидроксильных групп. Таким образом, кислотно-основный механизм (в смысле Бренстеда) исключался, но дегидратация, тем не менее, происходила с заметной скоростью.

Образец помещали в ядерный реактор, где он облучался медленными нейтронами. В результате этого облучения в образце возникали радиоактивные изотопы вольфрама и серы, так что после прекращения нейтронного облучения образец оказывался под действием собственного достаточно медленно затухающего β - и γ -облучения. Облучение вызывало заметное снижение электропроводности образца. Во всей области исследованных температур (от 20 до 350°) электропроводность облученного образца была меньше, чем у необлученного. Уже сам этот факт свидетельствует о том, что действие облучения не сводится здесь к непосредственной ионизации. Действительно, если бы это было не так, то облучение могло бы привести лишь к увеличению проводимости.

Одновременно с электропроводностью на тех же препаратах изменили каталитическую активность. На основании донорного характера реакции можно было предвидеть, что активность будет изменяться антибатно с электропроводностью, т. е. будет увеличиваться при облучении. Действительно, во всей области температур облученный образец показывал большую активность, чем необлученный.

Мы видим, что в корреляции каталитической активности с электропроводностью, устанавливаемой электронной теорией, скрыта причина влияния облучения на активность. Облучение влияет на электропроводность полупроводника, а изменения каталитической активности послушно следуют за изменениями электропроводности, как этого требует электронная теория. Вопрос о механизме влияния облучения на электропроводность и вопрос о механизме влияния облучения на каталитическую активность представляют собой не два самостоятельных вопроса, а один вопрос. Осуществление при облучении четкой корреляции активности с электропроводностью позволяет снять второй из них, сохранив лишь первый.

Мы рассмотрели здесь случай, когда изменение адсорбционных и каталитических свойств обусловлено лишь смещением электронного равновесия и когда радиационные дефекты, вызывающие это смещение, сами не участвуют в адсорбционном и каталитическом актах. Мы имеем здесь дело с памятью, которая обязана радиационным дефектам, сохраняющимся в течение некоторого времени после прекращения облучения. До тех пор, пока сохраняются эти дефекты, электронное равновесие остается смещенным, электропроводность сохраняет память об облучении, и вместе с ней о нем помнит и каталитическая активность.

III. «ПАМЯТЬ» ПРИ НАРУШЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ РАВНОВЕСИИ

Обратимся теперь к случаю, когда облучение нарушает электронное равновесие в полупроводнике, вызывая появление неравновесных носителей, не приводя, однако, при этом к рождению структурных дефектов и примесей. Речь идет, иначе говоря, об ионизационном действии облучения. Это имеет место при электромагнитном облучении: видимым и УФ светом, рентгеновскими и γ -лучами. (Заметим, что γ -облучение может, однако, сопровождаться структурными нарушениями в качестве вторичного эффекта.)

В этих случаях полупроводник забывает об облучении практически сразу же, как только облучение прекращается. Таково общее правило. Достойны внимания, однако, те нередкие случаи, когда это правило нарушается и полупроводник сохраняет память об облучении на более или менее длительное время, хотя радиационные дефекты при облучении не возникают. Именно этой аномальной памяти, ее проявлениям и попытке разгадать ее природу будет посвящена настоящая часть статьи.

Эта память проявляется в следующем. Если облучить полупроводник УФ светом, затем выключить облучение и через некоторое время проводить адсорбцию, то в некоторых случаях темновая адсорбционная способность оказывается при этом увеличенной, а фотоадсорбционная способность, наоборот, сниженной по сравнению с тем, что было до облучения. Поверхность сохраняет память об облучении после того, как облучение уже снято, хотя возникновение в образце каких-либо радиационных дефектов при УФ облучении, конечно, полностью исключено. Эта память исчезает очень медленно. Ее можно полностью уничтожить лишь прогреванием образца. Такой эффект памяти наблюдал Солоницын⁷, изучавший адсорбцию O_2 на ZnO .

Эта память проявляется иногда в кинетике фотосорбции. Если при установившемся адсорбционном равновесии включить облучение, мы можем наблюдать дополнительную адсорбцию под облучением (фотоадсорбцию), которая продолжается как бы по инерции некоторое время и после выключения облучения. Этот эффект памяти, который можно было бы назвать также эффектом последействия или «пост-эффектом» наблюдали Кукальбергс с сотр.⁸, изучавшие влияние рентгеновского облучения на адсорбцию O_2 и CO на Al_2O_3 . Появление радиационных дефектов здесь, как и в опытах Солоницына, исключено. Повышение температуры и здесь приводит к снижению эффекта. При достаточно высокой температуре «пост-эффект» вовсе исчезает.

Некоторый свет на вопрос о происхождении этой памяти проливают многочисленные эксперименты последних лет, в которых исследуется природа адсорбционных центров, возникающих при предварительном облучении и сохраняющихся на поверхности после выключения освещения в течение достаточно длительного времени. Такими центрами являются неравновесные носители, созданные облучением, а затем осевшие на биографических дефектах поверхности, т. е. на дефектах, имеющих не радиационное происхождение.

Так, в работах Кона и Тейлора^{9, 10} было установлено, что γ -облучение Al_2O_3 сопровождается возникновением центров адсорбции для H_2 , представляющих собой дырки, локализованные на сверхстехиометрических атомах Al. В дальнейшем Боресков, Казанский, Мищенко и Парийский¹¹, убедились, что эти центры ответственны за катализическую активность в отношении реакции H_2 — D_2 -обмена. Лундсфорд и Джайн¹² установили, что УФ облучение MgO приводит к окрашиванию образцов и появлению сигнала ЭПР, обусловленному электроном, локализованным на анионной вакансии. Впоследствии CO_2 приводил к уничтожению окраски и изменению спектра ЭПР, причем новый сигнал соответствовал ион-радикалу CO_2^- . То же наблюдалось и при адсорбции молекулы O_2 , которая превращалась при этом в ион-радикал O_2^- . С адсорбцией на F -центрах, образовавшихся при предварительном облучении, имели дело также Бауэр и Штауде¹³, исследовавшие адсорбцию хинона на окрашенных кристаллах $AgBr$. Неокрашенные кристаллы не обнаруживали при этом никакой адсорбционной способности. Подобный же эффект наблюдала Ракитянская¹⁴, исследовавшая адсорбционную способность различных щелочно-галлоидных кристаллов до и после УФ облучения.

Все эти опыты свидетельствуют о том, что облучение может активировать поверхность, превращая ее биографические структурные дефекты в более или менее долго живущие адсорбционные центры. В этом — разгадка памяти, которую в данном случае обнаруживает поверхность. Мы имеем здесь дело с адсорбцией на локализованных носителях, которые, с точки зрения электронной теории, выступают в роли локализованных ненасыщенных валентностей. Эти центры возникают до адсорбции, если адсорбции предшествует предварительное облучение, или в самом процессе адсорбции, если адсорбция происходит при облучении. Задача об адсорбции на носителе, прилипшем к дефекту, квантовомеханически была рассмотрена еще в 1953 г. Бонч-Бруевичем¹⁵, затем с позиций Randschichttheorie рассматривалась Хауффе¹⁶, а с позиций электронной теории — Коганом и Сандомирским¹⁷ и одним из авторов настоящей статьи¹.

Закономерности адсорбции на центрах, концентрация которых изменяется при облучении, теоретически исследовались в работе¹⁸. Ионизация, сопровождающаяся затем локализацией электронов (или дырок) на дефектах, представляет собой перевод системы в метастабильное состоя-

ние, т. е. в такое возбужденное состояние, переход из которого в нормальное требует преодоления некоторого активационного барьера. Именно наличие такого барьера делает центры, создаваемые облучением, более или менее стабильными. Пока концентрация центров после прекращения облучения не рассосется, поверхность сохраняет повышенную адсорбционную способность. Это и наблюдал Солоницын, подвергая образец предварительному облучению. При этом, однако, фотоадсорбционная способность оказывается, как можно показать, пониженной по сравнению с той, которая была до предварительного облучения. Действительно, дополнительное облучение может теперь добавить лишь относительно небольшое число центров, поскольку основная их масса была создана в процессе предварительного облучения. Это и наблюдалось в действительности.

Вместе с тем появляется некая особенность в кинетике фотоадсорбции. Если скорость создания адсорбционных центров больше, чем скорость их заполнения газовыми молекулами, то после прекращения облучения заполнение центров будет продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие поверхности с газовой фазой. Тогда будет иметь место эффект последействия, который наблюдали Кукельбергс с сотр., и которому авторы в их интересной, уже цитированной выше работе, дают, однако, иное толкование.

Развивая теорию адсорбции на поверхности с переменным числом адсорбционных центров, мы приходим попутно к заключению о необратимости (или, лучше сказать, медленной обратимости) фотоадсорбции, к отрицательной энергии активации при фотоадсорбции и к ряду других заключений, находящихся в согласии с экспериментальными результатами.

Мы рассмотрели некоторые вопросы радиационной химии поверхности полупроводника. Центральным был вопрос о памяти, которую полупроводник сохраняет после облучения. Мы рассмотрели случай, когда облучение смещает электронное равновесие, и случай, когда оно его нарушает. Соответственно — случай, когда память обязана радиационным дефектам, возникающим при облучении и сохраняющимся достаточно долго, и случай, когда память обусловлена неравновесными носителями, локализованными на биографических дефектах и остающимися в таком состоянии также достаточно долго. Мы имеем здесь два типа памяти разного происхождения.

Во влиянии облучения на адсорбционные и катализитические свойства полупроводника особенно ярко проявляется электронный механизм хемосорбции и катализа. Электронная теория хемосорбции и катализа является здесь ключом к пониманию закономерностей, наблюдавшихся при облучении. В то же время эти закономерности служат базой для дальнейшего развития электронной теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
2. Г. М. Жаброва, В. И. Владимира, О. М. Виноградова, ДАН, 133, 1375 (1960).
3. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 175 (1955).
4. Т. В. Цецхладзе, Г. Ш. Калададзе, Тр. Ин-та физики ГрузССР, 6, 61 (1958—59).
5. М. Е. Уинфильд, Катализ в нефтехимич. и нефтеобраб. промышленности, Гос-топтехиздат, М., 1963, кн. III.

6. В. И. Спицын, Ф. Ф. Волькенштейн, И. Е. Михайленко, В. И. Пикаева, ДАН (в печати).
7. Ю. П. Солоницын, Кандид. диссерт., ЛГУ, Л., 1965.
8. R. Coekelbergs, A. Cusq, J. Decot, L. Degols, M. Randoux, L. Timmerman, *J. Phys. Chem. Soc.*, **26**, 1983 (1965).
9. H. W. Kohn, E. H. Taylor, II Congrès Intern. de Catalyse, Paris, 1961.
10. H. W. Kohn, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1588 (1960); *J. of Catal.*, **2**, 208 (1963).
11. Г. К. Боресков, В. Б. Казанский, Ю. А. Мищенко, Г. Б. Парийский, ДАН, **157**, 384 (1964).
12. J. H. Lunsford, J. P. Jaupé, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2189 (1965).
13. E. Bauer, H. Staude, *Berichte von Hauptjahrestagung* (1958); *Chemische Gesellschaft in der DDR*, 1959, стр. 129.
14. О. Ф. Ракитянская, Кандид. диссерт., Одесский гос. ун-т, 1966.
15. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ, **27**, 662, 960 (1953).
16. K. Hauffe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **67**, 417 (1958).
17. Ш. М. Коган, В. Б. Сандомирский, ДАН, **127**, 377 (1959); Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1681.
18. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Г. Бару, ЖФХ, **42**, 1317 (1968).

Институт физической химии
АН СССР

Институт радиотехники и электроники
АН СССР, Москва