

УДК 541.183.26;546.3;543.42

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ ЭМИССИОННОЙ МИКРОСКОПИИ *

В. М. Х. Захтлер

Изучение адсорбции на поверхности монокристаллов вольфрама таких газов, как ксенон, водород, азот, окись углерода, проведенное с помощью электронной и ионной эмиссионной микроскопии, дает принципиально новые возможности для фундаментальных исследований в области хемосорбции и гетерогенного катализа. С помощью этих методов открыты и объяснены такие важные явления, как ярко выраженная специфичность адсорбции на разных поверхностях, образование на одной и той же кристаллической грани нескольких разных адсорбционных комплексов при адсорбции газа, а также перестройка атомов поверхности в процессе хемосорбции. Библиография — 101 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	29
II. Электронная эмиссионная микроскопия	30
III. Ионная эмиссионная микроскопия	37
IV. Аналогичные методы	41
V. Примеры применения методов	42
VI. Заключение	50

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует большое число эффективных методов экспериментального изучения адсорбции газов на твердой поверхности. Например, адсорбционные комплексы могут быть исследованы с помощью ИК-спектроскопии¹. Как только в процессе адсорбции образуется упорядоченная поверхностная структура, она может быть идентифицирована по дифракционным картинам, полученным при дифракции электронов низкой энергии^{2, 3}. В случае адсорбции на окислах ценная информация об адсорбционных комплексах может быть получена методом ЭПР^{4, 5}, если адсорбат содержит нечетное число электронов или если на адсорбирующей поверхности имеются ионы переходного металла с незаполненными *d*-орбиталями. Изменение намагниченности пара- и ферромагнитных поверхностей в процессе адсорбции может регистрироваться магнетостатическими методами⁶⁻⁸. Для адсорбирующих металлов^{9, 10} и сплавов¹¹ изменение работы выхода, вызываемое адсорбцией, дает важные сведения о характере связей между адсорбиру-

* *Angev. Chem. internat. Edit.*, 7, 668 (1968). Перев. с англ. В. И. Найдич.

ющим металлом и адсорбатом. Изменение электропроводности металлических пленок в процессе адсорбции¹²⁻¹⁴ также дает возможность изучать явления адсорбции.

С течением времени были накоплены и обобщены доказательства того, что газ может адсорбироваться на поверхности металла различными способами^{15, 16} и на одной и той же поверхности могут образовываться несколько различных адсорбционных комплексов. В результате этого возрос интерес к экспериментальным методам, дающим информацию о процессах, в которых участвуют единичные атомы, и позволяющим точно характеризовать адсорбционные центры и адсорбционные комплексы. С этой точки зрения особенно полезными оказались два родственных метода — электронная и ионная эмиссионная микроскопия*, которые могут быть использованы в комбинации друг с другом. В настоящем обзоре, в связи с этим, описаны кратко возможности, основные ограничения и трудности этих методов в плане изучения адсорбционных комплексов, а также обсуждены экспериментальные результаты. Детальное изложение теории и применения методов электронной и ионной эмиссионной микроскопии читатель может найти в работах¹⁷⁻²⁰.

II. ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Потенциальная энергия электрона вблизи поверхности незаряженного металла в отсутствие внешнего поля схематически представлена на рис. 1 (кривая 1). С внутренней стороны поверхности металла при абсолютном нуле все энергетические уровни, вплоть до уровня Ферми, заполнены каждый двумя электронами; все вышележащие уровни пустые. Энергия уровня Ферми ниже энергии электрона в вакууме на величину ϕ ; эмиссия электронов не имеет места, пока не будет подведена некоторая энергия, например, в результате поглощения кванта света (фотоэмиссия) или столкновения с какой-либо частицей. При более высоких температурах энергетические уровни выше уровня Ферми также заняты, и в этом случае электрон может покинуть поверхность металла.

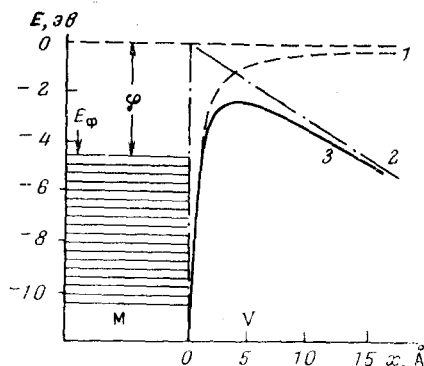
Когда приложено внешнее поле F с отрицательным полюсом на металле, потенциальная энергия eFx (кривая 2) суммируется с потенциальной энергией электрона в отсутствие поля. Результирующая кривая потенциальной энергии (кривая 3) имеет максимум. Видно, что электрон, находящийся достаточно далеко от поверхности металла, имеет меньшую потенциальную энергию, чем внутри металла. Таким образом, эмиссия электрона является экзотермическим процессом, который имеет место, если электроны смогут перейти слева направо через потенциальный барьер (рис. 1). Согласно теории, это может достигаться двумя путями: 1) над уровнем потенциального барьера (процесс с положительной энергией активации); 2) сквозь потенциальный барьер (квантово-механический туннельный эффект). При очень низких температурах и напряженности поля порядка 10^7 — 10^8 в/см ($0,1$ — $1,0$ в/Å) может представлять интерес, очевидно, только вторая возможность. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только туннельного эффекта.

Для данного металла автоэлектронная эмиссия резко возрастает с увеличением напряженности поля. При равной напряженности поля, но

* В русской литературе эти методы называют методами электронного и ионного проекторов. Сведения об их теоретических основах, аппаратуре и применении приведены также в статье Р. Хансена и Н. Гарднера в сборнике «Экспериментальные методы исследования катализа», Изд-во «Мир», Москва, 1972 (прим. ред.).

для разных металлов, она больше для металла с меньшей работой выхода. Соотношение между плотностью тока j , напряженностью поля F и работой выхода ϕ может быть выражено уравнением Фаулера — Нордхейма ²¹ ($\Phi-H$).

Рис. 1. Диаграмма потенциальной энергии электрона вблизи металлической поверхности. М — металл, V — вакуум; 1 — внешнее поле отсутствует, $E=e^2/4x$; 2 — наложено внешнее поле напряженностью $F=0,3$ в/А, $E=-eFx$; 3 — результирующая потенциальная кривая, полученная суммированием кривых 1 и 2 после наложения внешнего поля F



После некоторых преобразований уравнение $\Phi-H$ приобретает следующий вид ²²:

$$j = \frac{1,54 \cdot 10^{-6}}{t^2(y)} \cdot \frac{F^2}{\phi} \exp \left[-6,83 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} \delta(y) \right], \quad (1)$$

где $t(y)$ и $\delta(y)$ есть функции переменной:

$$y = 3,79 \cdot 10^{-4} \frac{F^{1/2}}{\phi}, \quad (2)$$

величины которых можно найти в таблицах.

Напряженность поля на поверхности зависит как от приложенного напряжения V , так и от геометрии поверхности. Эти величины связаны соотношением

$$F = \alpha V. \quad (3)$$

Существенно, что коэффициент α обратно пропорционален радиусу кривизны ρ испускающей поверхности. Из этого следует, что можно избежать необходимости применения поля высокой напряженности, если использовать эмиттер в форме острия с малым ρ . Существующие в настоящее время химические и электрохимические методы травления позволяют изготавливать острия с радиусом кривизны $\sim 10^{-5}$ см. Использование эмиттера такого типа не только делает возможным достижение требуемой напряженности поля при напряжениях, которые легко получить экспериментально (несколько киловольт), но и приводит к двум дополнительным следствиям.

а) Поскольку эквипотенциальные кривые параллельны поверхности эмиттера, а испускаемые электроны имеют траектории, перпендикулярные к эквипотенциальным линиям, образуется расходящийся лучок электронов. Таким образом, при столкновении электронов с флуоресцирующим экраном исследователь получает сильно увеличенное изображение испускающей поверхности. Увеличение определяется коэффициентом:

$$M = \frac{R}{\beta \rho}, \quad (4)$$

где R — расстояние между острием и экраном, β ($\sim 1,5$) — коэффициент, определяемый геометрией. При $R=15$ см и $\rho=10^{-5}$ см коэффициент

M имеет величину порядка 10^6 . Это означает, что 1 мм на экране соответствует 10 Å на поверхности эмиттера.

В 30-х годах это позволило Мюллеру²² сконструировать электронно-эмиссионный ЭЭ-проектор^{23, 24}, схема которого изображена на рис. 2. В принципе возможно увеличение коэффициента M до значений более 10^7 путем использования конструкций с большим R и малым β ; однако

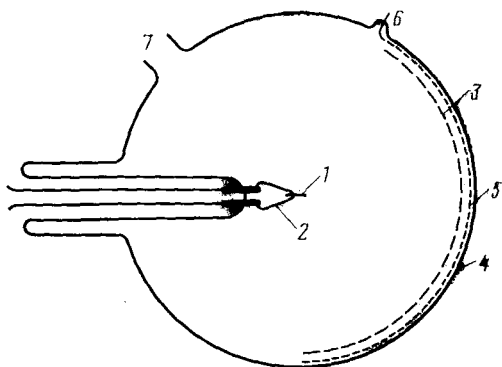


Рис. 2. Принципиальная схема электронного эмиссионного проектора: 1 — металлическое острие, 2 — нагревающая петля, 3 — флуоресцирующий экран, 4 — стеклянный баллон, 5 — проводящий слой, 6 — анод, 7 — к вакуумному насосу

нет смысла это делать, поскольку существуют естественные ограничения разрешающей способности установки. Эти ограничения обусловлены тем, что способность к туннелированию наибольшая у тех электронов, которые до эмиссии находились на верхних энергетических уровнях. Так как электроны в металле распределяются согласно статистике Ферми — Дирака, эти электроны обладают значительной энергией также и при абсолютном нуле, так что после эмиссии летящие электроны имеют, как правило, компоненту количества движения, перпендикулярную к градиенту поля, вдобавок к компоненте количества движения по направлению приложенного поля. Вследствие этого возникает нерезкость изображения, что делает невозможным хорошее разрешение в области атомных размеров. Это достигается, однако, в случае ионной микроскопии, где изображение получается с помощью частиц, не подчиняющихся статистике Ферми — Дирака (см. раздел III).

б) Так как радиус кривизны острия эмиттера меньше, чем величина кристаллов, образующих металлическую проволоку, острие почти всегда является частью монокристалла. Известно, что на поверхности макроскопического монокристалла, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, преобладают кристаллические грани с очень малыми индексами Миллера, тогда как менее стабильные грани образуются около ребер и углов. В случае микроскопических кристаллов равновесие достигается в том случае, когда форма поверхности наиболее близка к сферической. Таким образом, на поверхности острия в ЭЭ-проекторе, кроме стабильных и гладких граней, имеются также и нестабильные неровные участки поверхности.

Эффективная работа выхода различна для различных поверхностей* и, согласно (1), сильно влияет на величину тока эмиссии. В силу этого электронно-оптическое изображение состоит из темных и светлых областей, соответствующих распределению локальных значений рабо-

* Работа выхода, определенная с помощью ЭЭ-микроскопии, относится не к случаю удаления заряда в бесконечность, а к случаю удаления его в точки, которые близки к поверхности и имеют конечное значение потенциала по отношению к соответствующим точкам, близким к другой грани кристалла. Поэтому невозможно построить вечный двигатель, который работал бы за счет удаления электрона с поверхности металла с одной кристаллической грани и возвращения его на другую грань.

ты выхода на поверхности острия эмиттера. Так как кристаллическая структура металла эмиттера, как правило, известна, то легко определить из симметрии изображения, какой кристаллической поверхности соответствует данная область изображения.

Таким образом, ЭЭ-проектор дает сильно увеличенное электронно-оптическое изображение поверхности монокристалла, причем яркость каждой точки изображения определяется величиной работы выхода кристаллической поверхности, испускающей электроны. Кроме того, может быть проанализирована вольт-амперная характеристика, легко получаемая экспериментально.

Рассмотрим теперь возможности использования ЭЭ-проектора для исследования адсорбции.

1) Поскольку адсорбция любого вещества вызывает изменение работы выхода (повышение или понижение), можно визуально обнаружить наличие адсорбции и следить за ней по изменению яркости изображения на экране.

2) Каждое состояние адсорбции может быть количественно охарактеризовано с помощью вольт-амперной зависимости. Величину напряженности поля в уравнении (1) можно заменить напряжением согласно (3), а плотность тока j — величиной, пропорциональной силе тока. Тогда уравнение Φ — N приобретает более простой вид:

$$\lg iV^{-2} = \lg A - B\varphi^{3/2}V^{-1}. \quad (5)$$

Если константа B известна и остается постоянной в процессе адсорбции, параметры $\lg A$ и φ как до, так и после адсорбции могут быть определены соответственно из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, и наклона прямой в координатах уравнения Φ — N ($\lg(iV^{-2})$ — $-V^{-1}$). Зная работу выхода для чистого металла φ_0 , можно вычислить константу B из зависимости Φ — N для чистого металла. Так как параметры $\lg A$ и φ обычно существенно различны для чистого металла и металла, покрытого адсорбированным газом, каждое адсорбционное состояние характеризуется двумя параметрами:

$$\Delta \lg A = \lg A_{\text{адс.}} - \lg A_{\text{чист.}} \quad (6)$$

и

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{адс.}} - \varphi_{\text{чист.}} \quad (7)$$

Значение $\Delta \lg A$ легко определяется экспериментально, тогда как в теоретической интерпретации этой величины имеются противоречия^{20, 25–27}.

Обычно величину $\Delta \lg A$ называют предэкспоненциальным фактором, а $-\Delta \varphi$ (иногда $+\Delta \varphi$) — поверхностным потенциалом. Поверхностный потенциал двойного слоя связан с дипольным моментом μ и числом диполей n на 1 см^2 уравнением Гельмгольца²⁸:

$$-\Delta \varphi = 4\pi n\mu. \quad (8)$$

Положительный заряд диполя адсорбата при этом обращен к поверхности металла. В случае, если поверхность построена из атомов, моменты диполей, образованных атомами металла и атомами адсорбата, могут иметь различное направление. В этом случае μ есть проекция диполя на нормаль к поверхности. В случае адсорбции на поверхности очень небольшого числа атомов классическая модель двойного слоя Гельмгольца неприменима.

3) При небольшой степени заполнения адсорбат не распределяется на поверхности равномерно, а концентрируется на определенных гранях. При визуальном наблюдении такая специфичность адсорбции про-

является следующим образом: в начале адсорбции яркость некоторых граней сильно меняется, в то время как изображение других остается неизменным. В процессе адсорбции соотношение яркостей двух кристаллических граней может варьировать очень сильно, в некоторых случаях наблюдается повторяющаяся инверсия интенсивностей.

4) Количественно специфичность кристаллической грани с индексами Миллера (h, k, l) можно охарактеризовать параметрами $\Delta \lg A_{(hkl)}$ и $\Delta \Phi_{(hkl)}$. На практике это можно сделать только с помощью варианта ЭЭ-микроскопии — метода «выделения пучка». Он отличается от ранее описанного способа тем, что в флуоресцентном экране имеется неболь-

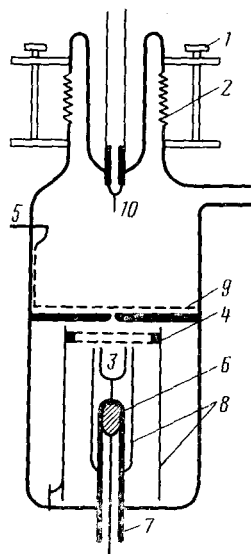


Рис. 3. Ионный эмиссионный проектор с выделением пучка: 1 — регулировочный винт, 2 — «гармошка» из нержавеющей стали, 3 — коллектор, 4 — двойная модулирующая сетка, 5 — уплотнение из металла, соединенное с флуоресцирующим экраном, 6 — стеклянная капля, 7 — трубка из кобальта, 8 — цилиндры из молибдена, 9 — флуоресцирующий экран, 10 — острое (катод)

шое отверстие, позади которого смонтирован «стакан» Фарадея (коллектор) и несколько вспомогательных электродов. Таким образом из общего потока выделяется доля эмиссионного тока, соответствующая данному элементу поверхности, и этот ток может быть измерен. Поскольку он также подчиняется уравнению $\Phi-H$, можно определить параметры $\lg A_{(hkl)}$ и $\Phi_{(hkl)}$ до и после впуска газа для той грани (h, k, l), которая испускает попадающий в «стакан» Фарадея пучок электронов. Мюллер^{29, 30}, Смирнов и Шуппе³¹, Ван Оостром²⁶ и Хольшер³² разработали варианты метода, которые позволяют направлять испускаемый пучок с любой грани непосредственно в «стакан» Фарадея. Это достигается или отклонением пучка магнитным полем, или механическим смещением эмиттера, например, с помощью вакуумированной «гармошки» из нержавеющей стали (рис. 3).

5) Теплота адсорбции — ΔH , в особенности удельная теплота адсорбции — ΔH_{hkl} данного газа на данной кристаллической грани изучаемого металла может быть измерена с помощью ЭЭ-проектора, который в этом случае не имеет себе равных. В принципе величина $-\Delta H_{hkl}$ определяется как измерениями в условиях равновесия, так и кинетически — путем измерения $E_{дес}$ и $E_{адс}$ для десорбции и адсорбции соответственно. В первом случае можно использовать уравнение термодинамического равновесия

$$\frac{\theta^z}{(1-\theta)^z p} = \exp \frac{\Delta S}{R} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (9)$$

где θ — степень заполнения поверхности, p — равновесное давление, ΔS — энтропия адсорбции, z — степень диссоциации; R и T имеют обычное значение. Величины θ , z и ΔS можно оценить теоретически, ΔH можно вычислить с помощью уравнения (9) для определенных значений p и T .

Другой, более простой путь основывается на предположении, что точки с одинаковой яркостью соответствуют одному и тому же значению θ , и необходимо определить экспериментально величины p и T , которые соответствуют одинаковой эмиссии. В этом случае уравнение (9) записывается как изохора адсорбции:

$$\ln p = \text{const} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{для } \theta = \text{const}), \quad (10)$$

из наклона которой рассчитывается величина $-\Delta H$.

Для определения теплоты адсорбции можно использовать известный метод, основанный на соотношении между калориметрическими и кинетическими величинами:

$$-\Delta H = E_{\text{дес.}} - E_{\text{адс.}} \quad (11)$$

Для систем, в которых адсорбция протекает без энергии активации, проблема упрощается до определения только энергии активации десорбции. Измерение проводят следующим образом. При низкой температуре получают определенную степень заполнения поверхности, затем температуру быстро повышают до значений, которые могут быть точно измерены, и определяют время, в течение которого эмиссионный ток и, следовательно, яркость рассматриваемого элемента поверхности достигают значений, известных для чистой поверхности. Вычисления можно проводить двумя способами: или не делать никаких допущений относительно энтропии активации и определять $E_{\text{дес.}}$ из температурной зависимости согласно закону Аррениуса, или использовать теорию абсолютных скоростей и вводить в уравнение для скорости приемлемые значения энтропии активации десорбции. В первом случае выражение для энергии активации десорбции может быть записано в виде:

$$E_{\text{дес.}} = -R \frac{d \ln r_{\text{дес.}}}{d(1/T)}, \quad (12)$$

где $r_{\text{дес.}}$ — скорость десорбции в произвольных единицах. Во втором случае используют общее уравнение:

$$r_{\text{дес.}} = \frac{kT}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^*}{R} \cdot \exp \left(-\frac{E_{\text{дес.}}}{RT} \right), \quad (13)$$

где r выражено в числе молекул на адсорбционный центр в секунду. Для идеального предельного случая $\Delta S^* = 0$ уравнение (13) превращается в уравнение Френкеля³³:

$$E_{\text{дес.}} = RT \ln(kT/h) \tau, \quad (13a)$$

где k и h — константы Больцмана и Планка соответственно, и τ — время протекания половины десорбции (в секундах). В большинстве случаев с почти одинаковой степенью точности можно использовать оба метода определения $E_{\text{дес.}}$, однако имеются системы, для которых предположение $\Delta S^* = 0$ недопустимо³⁴.

6) Упомянутая выше методика «выделения пучка» позволяет выделить из общего эмиссионного потока весьма малые области, которые соответствуют испускающей поверхности площадью 10×10 атомов.

При таких малых поверхностях, очевидно, построение и разрушение адсорбционного слоя не может больше описываться как непрерывный процесс, а представляет собой последовательность дискретных элементарных стадий адсорбции и удаления с поверхности индивидуальных молекул. На рис. 4 приведен вид зависимости эмиссионного тока от времени при остаточном давлении газа 10^{-8} торр, измеренного с помощью метода «выделения пучка»³². Из рисунка ясно видно, что адсорбция каждой молекулы газа вызывает скачок на кривой эмиссионного тока. Так как эти измерения не подчиняются правилам статистики, их воспроизводимость ограничена.

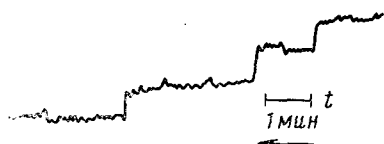


Рис. 4. Зависимость эмиссионного тока от времени, полученная в эксперименте с выделением пучка. Объект — вольфрам, грань (110). Газ — азот (10^{-8} торр), 300 К, 340 в, сила тока — от 10^{-13} до 10^{-12} а.

7) Выше упоминалось о возможности проведения кинетических измерений с помощью ЭЭ-микроскопии. Эти возможности не ограничиваются адсорбцией и десорбцией, но относятся также к диффузии адсорбированных атомов по поверхности острия.

Гомер²⁰ и Эрлих³⁵ направляли струю газа на боковую сторону эмиттера, который был охлажден до очень низкой температуры. Эмиссионная картина показала, что слоем адсорбированного газа была покрыта только сторона острия, обращенная к источнику газа. Как только температура была повышена до уровня, при котором возможна диффузия, адсорбат распространился по всей поверхности эмиттера со скоростью, которую можно было наблюдать и измерить.

По-видимому^{35, 36}, для диффузии существуют определенные предпочтительные направления. Широкие исследования поверхностной диффузии, при которых была определена энергия ее активации, были проведены Гомером²⁰, Эрлихом^{19, 35} и Дрекслером³⁶⁻³⁸, причем последний автор исследовал также зависимость энергии от приложенного поля.

Другие кинетические исследования посвящены процессам десорбции. В них не уделяется особого внимания определению $E_{\text{дес}}$, а в основном исследуется зависимость скорости десорбции от степени заполнения поверхности и от связанного с ней порядка реакции.

Так, Эрлих^{19, 35} нашел, что десорбция β -азота с поверхности вольфрама (см. ниже) имеет второй порядок. На основании этого автор сделал вывод, что азот находится на поверхности в виде атомов, поскольку в случае адсорбции молекул следует ожидать десорбции первого порядка.

Следует отметить, однако, что экспериментально найденное соотношение между скоростью десорбции и степенью заполнения поверхности может быть выражено таким простым способом только при условии, что энергия активации и энтропия активации десорбции действительно постоянны, т. е. совершенно не зависят от степени заполнения поверхности. Если же это условие не выполняется, наблюдающаяся экспоненциальная зависимость скорости десорбции от степени заполнения не отражает действительного влияния степени заполнения на порядок реакции. К сожалению, системы, в которых теплота адсорбции, а также энергия активации и энтропия десорбции действительно постоянны, встречаются крайне редко. В какой степени эти величины могут зависеть от степени заполнения, весьма наглядно иллюстрируют результаты, полученные в работе³⁹ на примере системы азот — железо.

8) Часто теплота адсорбции меняется с изменением степени заполнения поверхности не непрерывно, а дискретно. Это означает, что один и тот же газ находится на поверхности в нескольких «дискретных» состояниях. Если постепенно повышать температуру металла, покрытого газом, то наличие таких различных состояний подтверждается тем фактом, что десорбция протекает не непрерывно, а путем последовательных дискретных «извержений». Наиболее слабо связанные состояния, несомненно, десорбируются при более низких температурах. Такие состояния можно обнаружить, не прибегая к помощи ЭЭ-микроскопии — например, при кинетических измерениях зависимости давления — время⁴⁰⁻⁴². Этим методом, например, были зафиксированы α -, β - и γ -состояния азота на вольфраме.

Кроме того, все физические параметры, изменение которых в ходе хемосорбции можно измерить, пригодны для доказательства одновременного существования адсорбированного газа в различных состояниях. В частности, свидетельством этого может являться изменение электрического сопротивления¹⁶, работы выхода металлических пленок, а также намагничивания металлов, диспергированных на подложках⁴². Однако во всех этих случаях остается нерешенным вопрос, находятся ли различные состояния адсорбции на различных кристаллических гранях, или они могут сосуществовать на одной и той же грани. В отношении решения этого вопроса ЭЭ-микроскопия превосходит все ранее перечисленные методы, так как с ее помощью можно визуально установить, какой кристаллической поверхности соответствует неравномерное изменение того или иного адсорбционного параметра.

Забегаая вперед, сообщим наиболее важный результат: сосуществование нескольких состояний на одной и той же кристаллической поверхности в самом деле возможно^{43, 44}.

III. ИОННАЯ ЭМИССИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Ранее говорилось, что разрешающая способность ЭЭ-микроскопии в принципе ограничена, поскольку электроны в металле подчиняются статистике Ферми — Дирака. Улучшения разрешающей способности можно ожидать в том случае, если изображение на флуоресцентном экране будет вызвано частицами, кинетическая энергия которых (перпендикулярная к приложенному полю) много меньше, чем эта энергия у электронов, испускаемых металлом. Такими частицами могут быть ионы, образующиеся в поле при ионизации атомов, охлажденных до очень низкой температуры. Мюллер¹⁸ успешно реализовал эту идею с помощью ионного эмиссионного микроскопа (ИЭ-проектора), принципиальная схема которого приведена на рис. 5. ИЭ-проектор имеет внешнее сходство с ЭЭ-микроскопом. Основное различие состоит в том, что поле имеет обратную полярность, его напряженность выше на порядок, острие эмиттера охлаждается (например, жидким водородом), и трубка заполнена газом, обычно гелием, при давлении 10^{-3} торр. Вблизи поверхности атомы гелия подвергаются настолько сильному воздействию поля, что электроны этих атомов могут переходить на свободный энергетический уровень внутри металла в результате туннельного эффекта. Возникший таким образом ион He^+ движется под действием поля в сторону флуоресцентного экрана, где получается соответствующая точка изображения.

Для интерпретации изображения необходимо учитывать тот факт, что вблизи поверхности эквипотенциальные линии повторяют ее «атомный профиль». На больших расстояниях атомные «неровности» уже не оказывают влияния, и эквипотенциальная линия становится гладкой.

Далее, градиент потенциала над атомным ядром больше, чем над промежутком между атомами. При правильной регулировке (т. е. при использовании напряжения, дающего наилучшее изображение) вероятность ионизации атомов газа гораздо больше над ядром атома металла, чем над промежутком. Таким образом, результирующая картина дает изображение поверхностных атомов (рис. 6). Для этого необходимо,

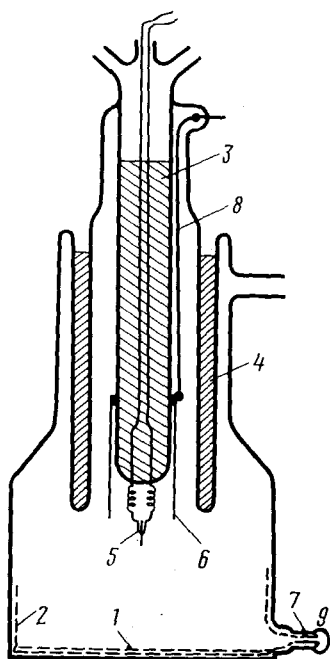


Рис. 5. Принципиальная схема ионного эмиссионного проектора: 1—флуоресцирующий экран, 2—проводящий слой, 3—внутренний сосуд Дьюара, 4—внешний сосуд Дьюара, 5—острие, 6—полированный металлический цилиндр, 7—трубка из кобальта, 8—платиновая проволока, 9—стеклянный шарик

конечно, чтобы траектории ионов, возникающих над соседними атомами поверхности, не пересекались. Это достигается охлаждением газа и острия до очень низкой температуры.

Мы не вдаемся в детали получения изображения, поскольку вследствие важности этого метода исследования металлов имеется большое число публикаций по этому вопросу. В отношении интересующей нас конкретной задачи — исследования адсорбционных комплексов — важны следующие моменты. В обычных условиях адсорбционный процесс протекает с серьезными осложнениями. Молекулы газа с постоянным или индуцированным дипольным моментом ускоряются по направлению к острию. Парциальное давление газа вблизи поверхности металлического острия может стать настолько большим, что острие покрывается слоями сжиженного или кристаллического газа. Этот факт использовали Инграм и Гомер^{46, 47} и Бекки^{48, 49} для изучения конденсированной фазы с помощью ИЭ-масс-спектрометрии. Кроме того, молекулы с постоянным дипольным моментом или с анизотропной поляризуемостью ориентируются в поле таким образом, что векторы диполя и поля противоположны друг другу. Наконец, молекулы газа с низким потенциалом ионизации ионизируются за счет туннельного эффекта до того, как они достигнут острия; вслед за ионизацией начинается ускорение ионов и таким образом они удаляются от поверхности острия.

Все три эффекта оказывают влияние на адсорбционный слой. При используемых обычно приложенных к трубке с гелием напряжениях,

необходимых для получения хорошего изображения, ионизация газов в основном происходит в области, близкой к поверхности, поскольку все газы имеют потенциал ионизации меньший, чем у гелия. Из этого следует, что при наличии поля лишь немногие молекулы газа успешно пересекают зону ионизации и достигают поверхности металла.

Кроме того, на частицы, которые были адсорбированы до включения поля, и на частицы, адсорбированные на обратной стороне острия и впоследствии диффундирующие в область, соответствующую изображению, также сильно влияет поле. Многие из них также ионизируются за счет туннельного эффекта. Этот процесс известен как десорбция в поле. Однако частицы, которые остались на поверхности металла при наличии поля и в отсутствие газа, дающего изображение, также могут десорбироваться в условиях получения изображения.

Это явление названо промотированной десорбцией в поле. Физическая его природа пока не имеет удовлетворительного объяснения. В литературе рассмотрены многие возможности. Например, отмечалось⁵⁰, что электрон, образующийся при ионизации под действием поля, приобретает кинетическую энергию на коротком отрезке пути от места ионизации до поверхности металла, так что поверхность бомбардируется электронами. Еще большей энергией обладают вторичные электроны, которые возникают при бомбардировке флуоресцентного экрана ионами He^+ и ускоряются по направлению к поверхности острия. Может быть значительной и бомбардировка острия нейтральными атомами гелия⁵¹. Так как предпочтительнее ионизируются атомы гелия с малой компонентой скорости, перпендикулярной к поверхности острия, неионизированные атомы гелия уже не находятся в состоянии максвелл-больцмановского равновесия, а имеют более высокую эффективную температуру. Таким образом, они также могут являться бомбардирующими частицами, вызывающими десорбцию. Наконец, было высказано предположение⁵², что сталкивающиеся с поверхностью атомы гелия могут образовывать короткоживущие комплексы с адсорбированными атомами. Эти комплексы, имеющие относительно низкий потенциал ионизации, могут весьма эффективно десорбироваться с поверхности острия. Мы не будем здесь обсуждать, какой из этих механизмов наиболее близок к действительности. Достаточно сказать, что промотированная десорбция в поле, достоверно установленная экспериментально, — серьезный вопрос для будущих дискуссий.

При рассмотрении изображения, полученного с помощью ИЭ-проектора, следует иметь в виду, что поверхность очищается за счет промотированной десорбции за время, значительно меньшее минимального

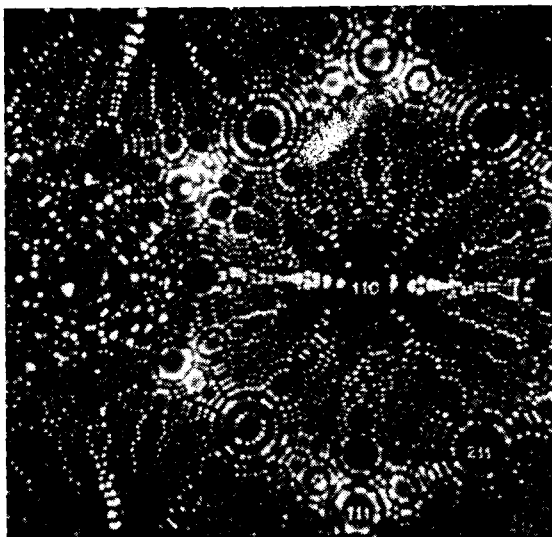


Рис. 6. Изображение поверхности вольфрама, полученное на ИЭ-проекторе после испарения в поле при 20 К и 10,5 кВ

времени, необходимого для получения изображения. Для многих целей это является преимуществом. Поскольку процессы десорбции в поле и промотированной десорбции очищают поверхность, можно использовать сравнительно сильно загрязненный гелий, не опасаясь отравления поверхности. Однако, для исследователя, который желает изучить адсорбцию газов на металлах, это является осложняющим фактором, так как при этом разрушается объект исследования, т. е. адсорбционный комплекс, причем за чрезвычайно малый промежуток времени.

В последние несколько лет, однако, на первый план были выдвинуты две новые точки зрения, которые открыли новые перспективы для изучения проблем адсорбции с помощью ИЭ-микроскопии:

1) На основании теоретических рассуждений было показано^{42, 53}, что состояние адсорбционного слоя, в котором атомы поверхности остаются в первоначальном положении в кристаллической решетке, не обязательно является наиболее выгодным энергетически. Например, в тех случаях, когда связь между металлом и адсорбатом сильно полярная, наиболее предпочтительное энергетическое состояние достигается тогда, когда атомы металла покидают свои места в кристаллической решетке. Это приводит к измененной кристаллической конфигурации с оптимальной координацией положительных и отрицательных ионов. То, что такая перегруппировка в самом деле возможна, следует из способности металлов к коррозии, а также из большого числа данных, полученных при повышенных температурах⁵⁴⁻⁵⁸. Происходит ли этот процесс при низкой температуре, зависит от его энергии активации. Эту энергию трудно точно предсказать, однако автор данной статьи отмечал ранее^{53, 58}, что энергия активации должна уменьшаться с увеличением степени заполнения поверхности, и что адсорбция газа X_2 на металле M сопровождается не только разрывом связи $X-X$ и образованием связи $M-X$, но и в значительной степени ослаблением связи $M-M$ поверхностных атомов.

Перегруппировки такого типа могут быть продемонстрированы с помощью ИЭ-микроскопа^{59, 60}. Если адсорбируемый газ достигает металлического острия в отсутствие внешнего поля, и условия, требуемые для получения изображения (напуск гелия, охлаждение острия до температуры жидкого водорода, наложение поля) выполняются только после вакуумирования, большинство адсорбированных атомов газа покидает поверхность металла в результате промотированной десорбции. Однако атомы металла, которые во время действия газа покинули свои места в кристаллической решетке, не могут вернуться назад, так как при температуре жидкого водорода они недостаточно подвижны. ИЭ-изображения острия до и после контакта с газом будут в таком случае различны. Если атомы металла, удаленные с их мест в решетке, отрываются от поверхности в результате промотированной десорбции, вакантные места, покинутые ими, также видны на ионном изображении^{52, 61}.

Если, однако, перегруппировка не имеет места и промотированная десорбция завершена, изображения до и после адсорбции идентичны. В этом случае существенно то, что трубка может использоваться также как ЭЭ-микроскоп, так что из эмиссионной характеристики можно заключить, имела ли место адсорбция.

2) Удаление адсорбированных частиц в условиях регулировки, необходимой для получения наилучшего изображения, может быть неполным. Если адсорбция сопровождается атомной перегруппировкой, атомы адсорбата могут внедряться в поверхность, подвергаться действию поля и таким образом участвовать в процессе промотированной десорбции. Это ставит вопрос о том, каковы же на самом деле свойства адсорбиро-

ванного атома неметалла на металлической кристаллической поверхности в условиях ИЭ-микроскопии.

Эрлих^{49, 55, 62} предположил, что такие атомы должны быть видны на изображении как дополнительные яркие пятна. Однако, по мнению Хольшера⁵², теоретически более вероятно, что металлоидные атомы проявляют себя в виде размытых мерцающих пятен, или даже затемняют атомы металлов, расположенные в непосредственной близости от них. Столь неясные предсказания теории указывают, таким образом, важное направление исследований методом ИЭ-микроскопии. Следует ожидать, что выяснение вопроса о том, как неметаллические атомы выглядят на изображении, прольет новый свет на проблему характера связи при хемосорбции. Хольшером⁵² получены данные, согласно которым хемосорбированные атомы азота проявляются на ИЭ-изображении как «мерцающие лоскуты». Эти результаты подтверждают мнение автора данной статьи, что связь при хемосорбции является локализованной связью, и что в процессе хемосорбции атомы поверхности металла лишаются их типичного металлического характера и поэтому не вносят существенного вклада в суммарные свойства металлического состояния^{43, 58}.

IV. АНАЛОГИЧНЫЕ МЕТОДЫ

Некоторое внимание необходимо уделить сходным с эмиссионной микроскопией методам, которые также могут давать значительную информацию о процессе адсорбции. Например, Менцель и Гомер²⁵ и Эрлих⁶³ использовали ЭЭ-проектор для изучения явлений, вызываемых бомбардировкой электронами адсорбционного слоя. В этих работах изучали появление новых состояний адсорбции и вопрос об эффективных поперечных сечениях адсорбированных молекул. Другие исследователи направили внимание на процесс десорбции в поле и сумели идентифицировать с помощью масс-спектрометрии атомы или атомные комплексы, отрывающиеся с поверхности под действием поля. В связи с этим необходимо особо отметить работы Инграма и Гомера⁴⁶, Шмидта^{64, 65} и Блока^{66, 67}. Использование принципа «времени полета» настолько повысило чувствительность масс-спектрометрических методов, что Мюллер⁶⁸ сообщил о создании моноатомного масс-спектрометра и привел первые полученные на нем результаты.

Еще один интересный метод — «испарение в поле»⁶⁹; это единственный способ получения поверхностей, которые, с одной стороны, чисты химически, с другой стороны, представляют собой почти идеальную решетку.

Наконец, следует упомянуть о важной роли катодов в исследованиях, в которых испускаемые электроны тормозятся замедляющим полем так, что их кинетическую энергию можно измерить. Поскольку электроны испускаются за счет туннельного эффекта, им не нужно преодолевать потенциальный барьер и поэтому они после компенсации ускоряющего напряжения замедляющим полем имеют точно ту же энергию, что и перед эмиссией. Если температура эмиттера равна 0 К, максимальная энергия, которой может обладать электрон, равна энергии уровня Ферми. Такие электроны способны проникать в поверхность металлического коллектора, если их потенциал выше потенциала эмиттера по крайней мере на величину $\phi_{\text{колл}}$. — работу выхода коллектора.

Этим методом можно определить экспериментально две важных величины. Хендерсон и Дальштрем⁷⁰ попытались измерить предельное напряжение, при котором испускаемые в поле электроны способны проникать внутрь коллектора, и таким образом — работу выхода коллектора $\phi_{\text{колл}}$. Метод не зависит от величины работы выхода эмиттера.

однако требует великолепной электронной оптики. Он применяется также для количественного определения работы выхода эмиттера по измерениям замедляющего поля, т. е. для выяснения распределения энергии электронов. Оно характеризуется полушириной, зависимость которой от температуры, работы выхода эмиттера $\phi_{эм}$ и константы B известна (см. уравнение (5)). Если известны полуширина и наклон графика зависимости Фаулера — Нордхейма, можно составить два уравнения, которые содержат две неизвестных величины B и $\phi_{эм}$, и вычислить их.

Метод замедляющего поля дает возможность определить абсолютные значения работы выхода как эмиттера $\phi_{эм}$, так и коллектора $\phi_{колл.}$. Янг и Мюллер⁷¹ использовали его в основном для определения распределения энергии электронов и $\phi_{эм}$. Ван Оостром²⁶ соединил метод замедляющего поля с техникой «выделения пучка» и определил работу выхода для различных кристаллических поверхностей ϕ_{hkl} . Хольшер развил возможности метода замедления полем для определения работы выхода коллектора и ее изменения в процессе адсорбции, и использовал этот метод для изучения тонких металлических пленок, осажденных при испарении в условиях очень глубокого вакуума. Этот метод в некоторых отношениях является наиболее удобным для определения работы выхода и поверхностных потенциалов (фотоэлектрическая эмиссия, термическая эмиссия, контактная разность потенциалов). Это в особенности относится к тем случаям, когда используется подвижный коллектор и имеется возможность сканировать весьма малые участки поверхности коллектора с помощью узкого электронного пучка. Таким путем определяются очень слабые неоднородности. Возможно даже изучение сплавов, если соблюдается условие, что концентрация одного из компонентов обладает боковым градиентом по поверхности эмиттера.

V. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ

В этом разделе будут проиллюстрированы возможности исследования процессов адсорбции методами эмиссионной спектроскопии, описанными в разделах II—IV, а также обсуждены полученные результаты. Подходящим примером является изучение физической адсорбции ксенона и хемосорбции окиси углерода, азота и водорода на поверхности вольфрама. Тот факт, что вольфрам наиболее часто используется в подобных исследованиях, обусловлен его высокой температурой плавления. Кроме того, он удобен в обращении: его легко очистить отжигом, он достаточно тверд, так что нет опасности разрыва наконечника при высокой напряженности поля. Однако следует подчеркнуть, что для этих целей подходят также металлы с высокой степенью ковкости, например, платина или никель. Гомер⁷³ исследовал даже кристаллы ртути в форме «усов», выращенные на вольфраме.

1. Система вольфрам — ксенон

Как было показано в разделе III, изучение такой системы с помощью ИЭ-проектора невозможно, поскольку потенциал ионизации ксенона значительно ниже потенциала ионизации любого используемого газа — наполнителя, служащего для получения изображения. Выбор газа-наполнителя ограничен требованием, чтобы он не конденсировался при низких температурах, используемых в эксперименте (20 К), и давлении 10^{-3} торр. Результаты, полученные в работах^{74, 75} методом ЭЭ-микроскопии, в основном хорошо согласуются с данными работы⁴³.

В противоположность распространенному мнению, что физическая адсорбция имеет малую специфичность по отношению к адсорбенту, при низких температурах она имеет ярко выраженную поверхностную специфичность. Поскольку адсорбция ксенона сильно уменьшает величину

работы выхода поверхности вольфрама, яркость эмиссионного изображения значительно увеличивается по мере адсорбции, что дает возможность наблюдать процесс визуально.

На рис. 7 приведены фотографии, полученные в процессе адсорбции ксенона при давлении 10^{-5} торр на вольфрамовом острие, которое после предварительного отжига было охлаждено до 78 К. На начальных стадиях адсорбции (рис. 7, в) сначала быстро заполняется поверхность между темными плоскостями (211) и (100), с резким фронтом диффузии, направленным, как это ни удивительно, от кромки внутрь. При визуальном наблюдении процесс представляется как развертывание ковра от кромки к плоскостям (211), что не может быть отображено статическими фотографиями. Покрытую газом площадь можно обозначить как (411) по индексу ее центрального атома. Это не означает, однако, что эта площадь является гладкой однородной кристаллической поверхностью; такое обозначение указывает на то, что расположение атомов этой поверхности подобно расположению атомов в плоскости (411).

Физическая причина, лежащая в основе явления «раскручивающегося ковра», ясна. Обширные области поверхности с индексами (111) и (211) являются областями захвата ксенона. Часть атомов газа после удара о поверхность упруго отражается, а те, которые остаются на поверхности, связываются непрочно. При обычно используемых температурах они могут быстро передвигаться по поверхности. Как только они переходят через границы этих областей в область (411), они задерживаются, так как для плоскости (411) теплота адсорбции выше, а скорость диффузии меньше. Таким образом, плоскости (111) и (211) заполняются атомами газа от внешней кромки внутрь. До тех пор, пока грани (411) не заполнены полностью, они действуют как насосы для перекачки на себя атомов ксенона, слабо адсорбированных на соседних областях. В результате они тоже постепенно заполняются ксеноном, но в значительно меньшей степени.

Правильность этих объяснений подтверждается измерениями Эрлиха при 20 К¹⁹. При этой температуре адсорбированный ксенон не может передвигаться по поверхности свободно. Поэтому грани (411) и (111)

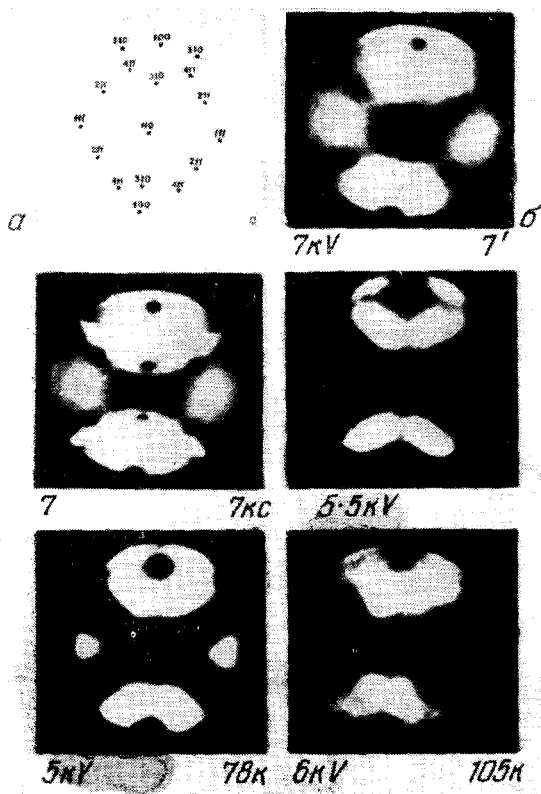


Рис. 7. Адсорбция ксенона на вольфраме при 78 К: а — грани кристаллической поверхности, б — чистый вольфрам, в — д — увеличение степени заполнения поверхности ксеноном, е — десорбция при 105 К

заполняются ксеноном с самого начала со сравнимыми скоростями (скорости не обязательно должны совпадать, поскольку коэффициенты прилипания могут различаться). В этом случае явление «раскручивающегося ковра» не наблюдается.

Как только при 78 К плоскость (411) полностью заполняется ксеноном, она перестает действовать как насос, и начинают заполняться области со следующей по порядку наибольшей теплотой адсорбции. На рис. 7, *г* показано состояние, в котором плоскости (411) практически заполнены. Эмиссия электронов из этих областей возрастает до такой степени, что чтобы избежать появления ореола на изображении, приходится уменьшать ускоряющий потенциал, при этом другие области становятся темными. Кажущееся потемнение является, таким образом, только косвенным следствием адсорбции ксенона. Заполнение вторичных плоскостей ((111) и прилежащие области) показано на рис. 7, *д*. Дальнейший напуск ксенона не приводит к изменениям в эмиссионной картине; наблюдаемые визуально темные пятна соответствуют областям, не покрытым ксеноном. К сожалению, не было проведено измерений методом выделения эмиссионных пучков, а это — единственный способ решить, действительно ли Φ —Н-параметры кажущихся незаполненных участков идентичны Φ —Н-параметрам тех же участков до впуска ксенона. Из измерений Φ —Н-графика для полного эмиссионного тока следует, что адсорбция ксенона в среднем уменьшает величину работы выхода на 1,4 эв.

Если температуру острия увеличить до 105 К, то плоскость (111) — быстро, а (411) — более медленно освобождаются от ксенона. Измеренное значение скорости десорбции и уравнения (13а) и (11) приводят к следующим величинам теплот адсорбции: 7,5 ккал/г-ат (в работе⁷⁴ — 8—9 ккал/г-ат) для области (411) и 5 ккал/г-ат (5 ккал/г-ат⁷⁴) для (111).

Абсолютное значение поверхностного потенциала и специфичность теплоты адсорбции на разных гранях представляют интерес с точки зрения их общности. Уменьшение работы выхода вольфрама при адсорбции ксенона обнаружено ранее Миньоле⁷⁶ при измерениях контактных потенциалов. Эти измерения подтверждают точку зрения, что знак поверхностного потенциала ($\Delta\phi$) должен совпадать со знаком разности ($\phi - \psi$), где ϕ — работа выхода адсорбирующего металла, ψ — электроотрицательность адсорбированного газа по Малликену^{77, 78}.

Однако, неизвестно, будет ли ЭЭ-микроскопия давать такие же значения поверхностного потенциала, как другие методы. Есть опасность того, что прикладываемое электрическое поле вызовет поляризацию адсорбированных атомов, и что индуцированный дипольный момент будет налагаться на истинный дипольный момент адсорбционной связи. Вследствие того, что острие ЭЭ-проектора заряжено отрицательно, а экран — положительно, отрицательный полюс индуцированного диполя будет направлен от поверхности металла. Так как дипольный момент связи металл — ксенон имеет противоположное направление, можно ожидать, что ЭЭ-микроскопия будет давать меньшие значения поверхностных потенциалов по сравнению с методом контактного потенциала, использованного Миньоле⁷⁶. Результаты показывают, однако, что это не так: значение 1,4 эв, полученное на ЭЭ-проекторе, даже несколько больше величины 1,14 эв, полученной Миньоле, что по-видимому, связано с различием в методах усреднения. Отсюда можно заключить, что поле напряженностью 0,4 в/А незначительно влияет на истинный дипольный момент адсорбционной связи. Это заключение очень важно с точки зрения возможности использования ЭЭ-микроскопии для изучения адсорбционных комплексов.

Полученные значения теплот адсорбции показывают, что при термодинамическом равновесии при 78 К и при небольшой степени заполнения поверхности (так, что атомы ксенона могут свободно выбирать место адсорбции) отношение степеней заполнения двух граней $\theta_{(111)} : \theta_{(111)} = 10^7 : 1$. Это хорошо согласуется с данными о том, что грань (111) остается практически пустой, в то время как (411) максимально заполнена. По-видимому, поверхностная специфичность теплот адсорбции не является следствием различий локальных величин работы выхода. Так как электроны адсорбированного ксенона поляризованы по направлению к металлу, можно было ожидать, что адсорбция будет энергетически более выгодной для областей с большей величиной работы выхода. Однако это не подтверждается экспериментально: работа выхода максимальна для плоскости (110).

С другой стороны, предпочтительную адсорбцию на грани (411) легко объяснить, рассмотрев геометрию ее адсорбционных центров. В этой области преобладает структура поверхности, показанная на рис. 8. Она имеет углубления, в которые атомы ксенона укладываются очень точно, причем в таком положении атом ксенона имеет контакт одновременно с шестью атомами вольфрама. Ни одна из других кристаллических граней вольфрама не имеет адсорбционных центров с таким высоким координационным числом. Следовательно, эти результаты подтверждают гипотезу, что при физической адсорбции прочность адсорбционных связей в значительной степени зависит от числа ближайших соседних атомов, с которыми непосредственно контактирует атом адсорбата. Этот принцип позволяет сделать количественные предположения о теплотах адсорбции ксенона на других поверхностях, которые действительно подтверждаются для плоскости (111) — единственной поверхности, для которой имеются экспериментальные данные.

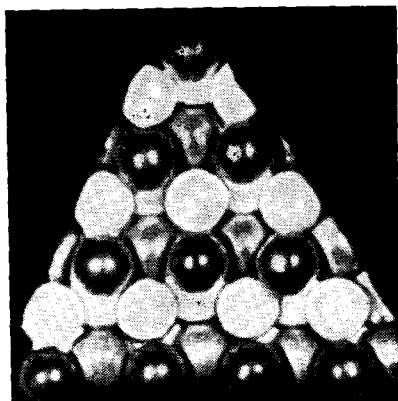


Рис. 8. Геометрия грани (411) вольфрама

Как известно, физическая адсорбция часто используется для определения величины поверхности твердых тел. В этом случае важно знать площадь, необходимую для адсорбции одного атома. В литературе имеется масса противоречивых данных. Например⁷⁹, для криптона приводятся значения от 14,6 до 21 Å²·атом⁻¹. Эти расхождения становятся менее удивительными с точки зрения результатов, обсуждаемых в этом разделе. Из них следует, что кажущаяся площадь, требующаяся на один атом ксенона, определяется структурой адсорбционного центра и, вследствие этого, может быть различной как для различных кристаллических поверхностей, так и для разных металлов. В этом плане необходимо отметить результаты, полученные Рикка⁸⁰.

2. Система вольфрам — окись углерода

Имеется мало систем, которые были бы исследованы так тщательно, как система W—CO, и для которых интерпретация почти всех экспериментальных результатов была бы столь противоречивой^{19, 35, 52, 61, 62, 81–89}. Эта система интересна тем, что в интервале нескольких сот градусов не

происходит диссоциации молекул СО, а в области низких температур можно различить по крайней мере три типа хемосорбции окиси углерода, к которым при более высоких давлениях и очень низких температурах добавляется физическая адсорбция. Разные типы хемосорбции отличаются друг от друга кинетикой десорбции, а также величинами параметров $\Delta\varphi$ и $\Delta \lg A$. Кроме того, известно, что по крайней мере некоторые стадии процесса адсорбции имеют поддающиеся оценке значения энергии активации.

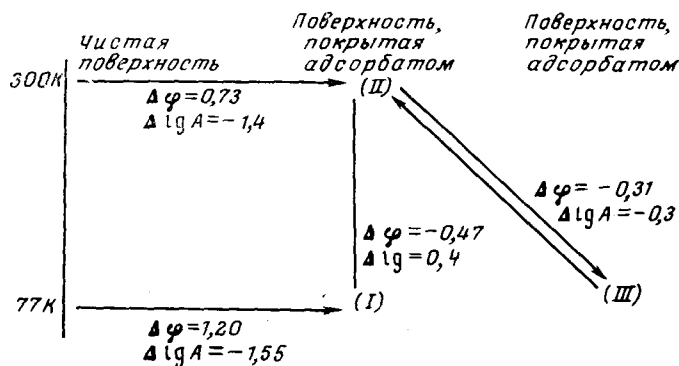


Рис. 9. Результаты, полученные для системы W—СО методом ЭЭ-микроскопии⁶¹; $\varphi_0 = 4,50$ эв, $\lg A_0 = -5,5$

Состояние, возникающее при адсорбции СО при 77 К на чистой поверхности вольфрама, значительно отличается от того, которое возникает в результате адсорбции СО при 300 К и последующего охлаждения наконечника до 77 К. С другой стороны, состояние, соответствующее 300 К, не зависит от способов его получения, т. е. идет ли адсорбция СО при 77 К, а затем происходит нагрев до 300 К, или адсорбция происходит сразу при 300 К (рис. 9).

Принципиально различные мнения возникают при интерпретации ИЭ-изображения. По мнению Эрлиха, все атомы металла в процессе хемосорбции остаются на своих местах в кристаллической решетке. Он предполагает, что яркие пятна на ИЭ-изображении дают хемосорбированные молекулы СО, которые не подвергаются промотированной десорбции. В противоположность этому мнению, Хольшер и Захтлер выдвигают следующие положения. 1) Большая часть молекул, адсорбирующихся на ненарушенной поверхности, удаляется за счет промотированной десорбции и не видна на ИЭ-изображении. 2) Хемосорбция СО, особенно при высоких температурах и степенях заполнения, приводит к перегруппировке атомов вольфрама. 3) Молекулы СО, которые могут избежать промотированной десорбции (особенно те, которые в результате перегруппировок внедрились в поверхность) не только не дают ярких пятен на ИЭ-изображении, но, наоборот, уменьшают вероятность ионизации сталкивающихся с поверхностью атомов гелия и тем самым уменьшают контрастность изображения.

Доказательством первого положения может быть тот факт^{52, 61}, что при небольшой степени заполнения и низкой температуре ИЭ-изображение не отличается от изображения чистой поверхности, хотя зависимость Φ —Н, измеренная непосредственно перед получением изображения, убедительно показывает, что поверхность до приложения напряжения была покрыта заметным количеством СО. Однако поскольку теплота адсорбции уменьшается с увеличением степени заполнения по-

верхности, непонятно, почему при небольшой степени заполнения сильно связанные молекулы СО должны удаляться с поверхности за счет промотированной десорбции, а при большем заполнении и в тех же условиях слабее связанные молекулы должны оставаться на поверхности. Если правильно первое утверждение, то едва ли можно возразить против второго, так как значительные изменения ИЭ-изображения после адсорбции СО, особенно при большой степени заполнения или при адсорбции при комнатной температуре, должны быть вызваны физическим изменением поверхности (рис. 10).

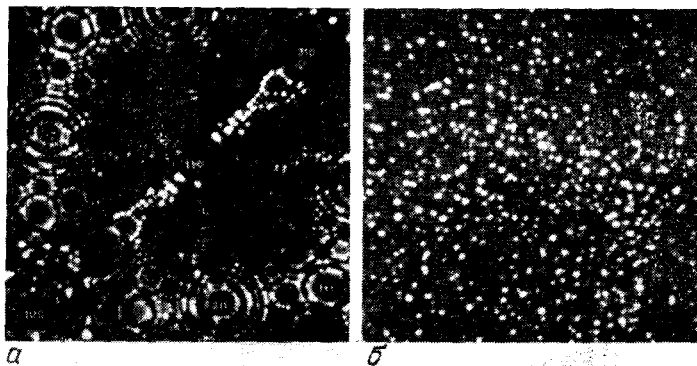


Рис. 10. Сравнение ИЭ-изображения вольфрама до (а) и после (б) хемосорбции СО при 300 К. Изображения получены при 77 К и 8,05 и 9,6 кВ соответственно

Независимым аргументом в пользу второго положения является усиление различий в получаемых изображениях при увеличении степени заполнения или повышении температуры. Этого можно было бы ожидать, так как процесс перегруппировки несомненно имеет положительную энергию активации, которая понижается с повышением степени заполнения, если верно предположение, что связь М—М на поверхности ослабляется в процессе адсорбции. Если, с другой стороны, адсорбированные молекулы ответственны за дополнительные светлые пятна, их число должно уменьшаться с повышением температуры.

Еще одним доказательством второго положения являются результаты эксперимента, в котором после хемосорбции атомы металла поверхности тщательно удаляются испарением в поле. Если атомы металла во время хемосорбции действительно покидают свои места в кристаллической решетке, то после перемещения они должны оставить большое количество вакантных мест. При не очень низких температурах эти вакансии проникают в глубину кристалла, так как на вакантное место перемещаются атомы из глубины решетки. Процесс хемосорбции, таким образом, приводит к появлению свободных мест внутри кристалла. Если поверхностные атомы удалять испарением в вакууме, снимая слой за слоем тонким «шелушением» до тех пор, пока не появится ненарушенная поверхность, то может быть подсчитано число слоев решетки, нарушенных в процессе хемосорбции.

Первое изображение рис. 11 соответствует исходной поверхности вольфрама, второе — состоянию непосредственно после хемосорбции. Напряженность поля затем скачком увеличивали (но фотографии были получены при одинаковых напряжениях). Точный анализ показывает, что для получения ненарушенной поверхности (см. последнее изображе-

ние) необходимо «снять» четыре слоя вольфрама. Таким образом, нарушения в решетке, вызванные хемосорбцией, при 300 К мигрируют на глубину четырех слоев.

Мы не будем вдаваться в обсуждение третьего положения о том, что хемосорбированные молекулы дают на изображении не яркие пятна, а «размытые лоскуты», так как широкое обсуждение этого вопроса приведено в работе⁹⁰. Достаточно сказать, что это утверждение следует из теоретических рассуждений и подтверждено экспериментально на системе вольфрам — азот; в этом случае «мерцающие пятна», как было показано, исчезают в процессе десорбции под действием поля.

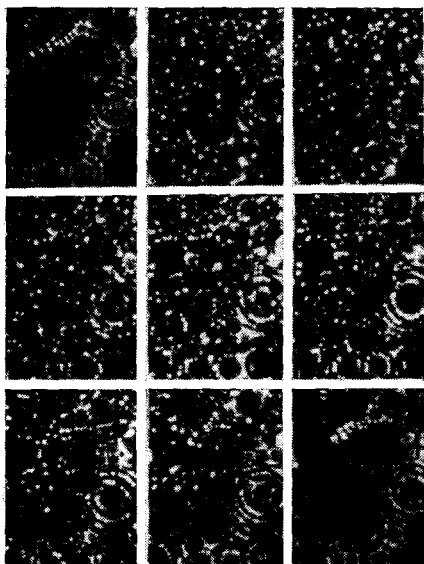


Рис. 11. Десорбция и испарение в поле поверхностных слоев вольфрама после хемосорбции СО при 300 К

Обобщение явлений, наблюдаемых при изучении системы W—СО, приводит к новой логической классификации явлений хемосорбции, заменяющей существующую (с греческими обозначениями параметров). В процессе хемосорбции мы выделяем:

а) Адсорбцию на ненарушенной кристаллической поверхности (химическая адсорбция).

б) Перегруппировку атомов, следующую за стадией (а) и приводящую к образованию высокостабильного состояния с наиболее благоприятным взаимным расположением. Из-за принципиального сходства с коррозией этот процесс назван «поверхностной коррозией» или «коррозионной хемосорбцией»⁹³.

в) Так как в процессе стадии (б) атомы или ионы металла, закрытые адсорбционным слоем на стадии (а), опять достигают поверхности, адсорбция начинается снова. Энергетические

стимулы для этого аналогичны случаю адсорбции на катионах на поверхностях окислов или хлоридов; ионы в этих случаях имеют тенденцию окружить себя оптимальным числом лигандов. Такую адсорбцию можно назвать «лигандной адсорбцией».

Существенно, что переход (а)→(б) может происходить до того, как будет полностью завершен процесс (а). Так как энергия активации этого перехода имеет различные значения для разных кристаллических поверхностей, атомная перестройка разных граней обычно происходит не одновременно. Проекция дипольного момента на нормаль к поверхности больше для процесса (а), чем для (б), потому что в стадии (б) диполи уже не направлены перпендикулярно к поверхности, а обладают значительной тангенциальной компонентой. Действительно, экспериментально было установлено, что работа выхода уменьшается при переходе (а)→(б).

В системе W—СО стабильное конечное состояние поверхностной коррозии (б) соответствует β-состоянию по ранее используемой номенклатуре. При 77 К в данной системе преобладают состояние (а) и физическая адсорбция СО; однако при высокой степени заполнения может быть обнаружено состояние (б). С другой стороны, при 300 К преобладают состояния (б) и (в).

3. Системы вольфрам — азот и вольфрам — водород

Хемосорбция азота на вольфраме исследовалась несколькими способами^{19, 26, 32, 35, 52, 62, 72, 89-92}. Как и в случае системы W—CO, ИЭ-изображения, полученные после хемосорбции при комнатной температуре, имеют очень небольшую степень упорядоченности; нарушения при 77 К еще более отчетливы, чем в случае CO, и это зависит, по-видимому, не только от степени заполнения поверхности, но и от скорости, с которой азот переносится к поверхности вольфрама. И в этом случае практически идентичные результаты по-разному интерпретируются разными авторами. Эрлих⁶² предположил, что яркие пятна на изображении соответствуют хемосорбированным атомам азота. В противоположность этому Хольшер⁵² полагает, что можно показать, что эти пятна появляются за счет атомов вольфрама после перегруппировки (причем аргументы аналогичны приведенным для системы W—CO). Стабильное состояние, которое, по мнению Хольшера, создается поверхностной коррозией, соответствует β -состоянию по прежней терминологии.

Может создаться впечатление, что поверхностная коррозия происходит при хемосорбции при комнатной температуре любого газа на любом металле. Но это мнение не совсем оправдано, что иллюстрируется на примере системы вольфрам — водород. В этом случае хемосорбция не приводит к каким-либо изменениям изображения⁵². Может возникнуть подозрение, что эффекты, найденные для N_2 и CO, относятся не к явлению хемосорбции вообще, а скорее к специфике ИЭ-проектора. Однако тот факт, что в системе W— H_2 не происходит перегруппировки, является важным аргументом в пользу того, что хемосорбция N_2 и CO сопровождается поверхностной коррозией. В то время как W может образовывать стабильные нитриды с N_2 и гексакарбонилы с CO, гидриды вольфрама, по-видимому, нестабильны; этим и можно объяснить отсутствие явлений коррозии.

Известно, что гидриды хрома, который является гомологом вольфрама, мало стабильны. При этом установлено, что образование гидридов не приводит к существенной перестройке атомов металла, решетка хрома только несколько расширяется. Такое явление имеет место при адсорбции H_2 на палладии — решетка не нарушается, только становится шире. В самом деле, согласно Полингу, стабильность этих гидридов в значительной степени обусловлена связями M—M. Отсюда на основании тех же химических аргументов, которые приводят нас к выводу о возможности перегруппировки атомов вольфрама в системах W—CO и W— N_2 , можно заключить, что в системе W— H_2 они исключаются. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают наши предположения.

Системы W— H_2 и W— N_2 исследовали с помощью ЭЭ-проектора^{26, 32, 43, 92-96}. Измерения методом выделения пучка были сделаны только для системы W— N_2 . Полученные результаты были на первый взгляд необычны: хемосорбция азота приводила к тому, что работа выхода вольфрама на одних кристаллических гранях увеличивалась, на других — уменьшалась. Такие результаты были получены Огури^{92, 93}, а также Хольшером^{32, 52}, Ван Оостромом²⁶, Дельхаром и Эрлихом⁹¹. Хотя численные значения $\Delta\phi_{hkl}$, полученные разными авторами, отличаются, различие в знаке для разных кристаллических граней не подлежит сомнению.

Интерпретация этих данных пока спекулятивна. В основном, предполагается, что это происходит не за счет свойств диполей элементарных связей, а за счет различной ориентации этих диполей относительно

нормали к поверхности. Согласно этому предположению, в зависимости от того, находится ли азот выше или ниже поверхности, компоненты вектора диполя относительно нормали к поверхности будут иметь различные знаки. Это мнение разделяет Эрлих⁹¹, который отвергает возможность перегруппировки атомов. Он полагает, что на неровной поверхности металла атомы азота могут проникать в «электронный газ», причем атомы вольфрама, которые остаются на своих местах в решетке, не мешают этому. Чтобы привести это предположение в соответствие с экспериментальными результатами, Дельхару и Эрлиху пришлось ввести ряд постулатов; например, что грань (100) можно считать гладкой, а (211) — неровной; далее, что атом азота должен быть положительным, а атом W — отрицательным концом диполя элементарной связи (хотя из соображения электроотрицательности результат должен быть противоположным). Кроме того, предположения авторов приводят к ряду серьезных трудностей, если их применять, например, к процессам адсорбции водорода на W или других металлах.

По нашему мнению, экспериментальные результаты могут быть интерпретированы более убедительно, если принять во внимание возможность поверхностной коррозии. То, что процесс коррозии может приводить к уменьшению «нормальной» компоненты вектора (т. е. проекции W—CO на нормаль к поверхности), уже было показано для системы W—CO. Нетрудно представить, что в случае N₂ (хемосорбция которого, в отличие от адсорбции CO, является диссоциативной), в процессе поверхностной коррозии атомы азота могут занимать места даже под атомами вольфрама.

Как уже говорилось, энергия активации таких перегруппировок должна быть поверхностно-специфичной. Если сделать простейшее предположение, что перегруппировка происходит быстрее на тех кристаллических поверхностях, где каждый атом W имеет наименьшее число соседних атомов W, можно понять, почему на гранях (110) и (611) диполи связей W—N направлены в обратную сторону. Эти связи поляризованы по типу W⁺—N⁻ в соответствии с правилом электроотрицательности, обсужденным выше^{77, 78}: $(-\Delta\phi) \approx (\phi - \psi)$.

VI. Заключение

Исследования методами ЭЭ- и ИЭ-микроскопии вносят существенный вклад в понимание многих явлений адсорбции и гетерогенного катализа. После многих лет качественных рассуждений по поводу таких понятий, как поверхностная специфичность, адсорбционные состояния, перестройка атомов, стали возможны их точные измерения. Пока экспериментальные данные относятся к одному металлу и к небольшому числу неорганических адсорбатов. Однако ясно, что дальнейшие исследования в этой области дадут возможность получить большое количество ценной информации.

Экспериментальные трудности исследований постепенно уменьшаются. Техника получения ультравысокого вакуума разработала стандартные методы изучения хемосорбции на металлах. Доступными являются источники постоянного тока достаточной стабильности, а также устройства, усиливающие изображение. Во многих лабораториях имеется жидкий водород, использующийся при других исследованиях. Следует отметить, что результаты, приведенные в этой статье, были получены без усилителя изображения, а ИЭ-изображения ненамного худшего качества могут быть получены и при температуре твердого азота.

Дальнейшее развитие этого направления задерживается сейчас скорее теоретическими, чем экспериментальными затруднениями. Например, при изучении адсорбции в некоторых системах разные исследователи получили практически одинаковые экспериментальные результаты, которые были, однако, интерпретированы совершенно по-разному. Это не удивительно, если учесть, что теоретическая основа исследований довольно бедна. Поэтому обзор данных о применении ЭЭ- и ИЭ-микроскопии для исследований хемосорбции на металлах лучше всего закончить обращением к теоретической физике. Даже теория работы выхода электрона находится в неудовлетворительном состоянии и не позволяет делать количественные оценки. Для работы выхода сплавов недостаточно и теоретических предпосылок и экспериментальных данных¹¹.

Очень важным для ЭЭ-микроскопии является тот факт, что работа выхода — это величина макроскопическая, которая, подобно поверхностному потенциалу или уравнению Гельмгольца, теряет свой смысл, если рассматривается адсорбция единичного атома на элементе поверхности, состоящем только из нескольких атомов. Кроме того, неизвестно, можно ли применять теорию металлического состояния к поверхности, покрытой адсорбатом — металлоидом. Как известно, многочисленные данные свидетельствуют о том, что в процессе адсорбции атомы поверхности теряют свои металлические свойства^{52, 53, 58; 97}.

В случае ИЭ-микроскопии, когда индивидуальный атом поверхности играет гораздо более существенную роль, чем в ЭЭ-микроскопии, встает вопрос о том, можно ли еще применять зонную модель металлического состояния. Определенно можно сказать, что приближение Зоммерфельда — квазисвободный электрон — неприменимо, поскольку в этой простейшей модели параметры атома сливаются с параметрами связи, тогда как ИЭ-микроскопия, напротив, разделяет металлический континуум на дискретные атомы. Описание в терминах зонной модели может применяться, следовательно, только в том случае, если оно основывается на приближении, в котором строго учитываются атомные ядра, введенные в «электронный газ».

Следует помнить также, что все теории металлического состояния, которые были упомянуты ранее, относятся к объему трехмерного металла. Дауден⁹⁸ и Бонд⁹⁹ считают, что экстраполяция к металлической поверхности наиболее обоснована, если она базируется на приближении, учитывающем пространственную ориентацию металлических связей. С этой точки зрения наиболее интересны предложенные в работах^{100, 101} модели, в которых пространственная ориентация связей в металле рассматривается как последовательность кристаллических полей.

До тех пор, пока не создана развитая теория молекулярных орбиталей для металлической поверхности и теория поверхности, демедализированной в результате хемосорбции, физико-химики вынуждены пользоваться той довольно слабой теоретической базой, с помощью которой ИЭ-микроскопия достигла современной степени развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Little, *Infrared spectroscopy of adsorbed species*, Acad. Press, London, 1966.
2. E. G. Bauer, *Colloques int. Centre nat. Rech. sci.*, 1965, 152.
3. J. W. May, *Ind. Eng. Chem.*, 57, 19 (1965).
4. D. E. O'Reilly, *Advances catalysis related subjects*, 12, 31 (1960).
5. L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, P. Cossee, D. M. Brouwer, *Proc. III Int. Congr. Catalysis*, Amsterdam, 1965, p. 828.
6. P. W. Selwood, *Adsorption and collective paramagnetism*, Acad. Press, London, 1962.
7. J. J. Broeder, L. L. van Reijen, A. R. Korswagen, *J. Chim. phys. et Phys.-chim. biol.*, 54, 37 (1957).

8. N. Hansen, W. Littmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 67, 970 (1963).
9. A. Eberhagen, Fortschr. Physik, 8, 245 (1960).
10. R. V. Culver, F. C. Tompkins, Advances Catalysis related subjects, 11, 68 (1959).
11. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, J. Catalysis, 4, 654 (1965).
12. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, J. physik. Chem. N. F., 25, 69 (1960).
13. R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann, G. Wedler, Z. physik. Chem. N. F., 20, 332 (1959).
14. V. Ponc, Z. Knor, S. Cerny, Proc. III Int. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 352.
15. J. C. P. Mingolet, Bull. Soc. chim. Belges, 67, 358 (1958).
16. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, Там же, 67, 465 (1958).
17. E. W. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss., 27, 290 (1953).
18. E. W. Müller, Advances Electronics Electron Physics, 13, 83 (1960).
19. G. Ehrlich, Advances Catalysis related subjects, 14, 252 (1963).
20. R. Gomer, Field emission and field ionization, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1961.
21. R. H. Fowler, L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 119, 173 (1928).
22. R. H. Good, E. W. Müller, Handbuch der Physik, 2nd Edit., Springer, Berlin, 1956, v. 21, p. 176.
23. E. W. Müller, Physik. Z., 37, 838 (1936).
24. E. W. Müller, Z. Physik., 106, 132 (1937).
25. D. Meuzel, R. Gomer, J. Chem. Phys., 41, 3329 (1964).
26. A. G. J. van Oostrom, Thesis, Amsterdam Univ., 1965.
27. A. A. Holscher, Thesis, Leiden Univ., 1967.
28. J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen, J. A. Barth, Leipzig, 1937, p. 50.
29. E. W. Müller, Z. Physik, 120, 26 (1943).
30. E. W. Müller, J. Appl. Physics, 26, 732 (1955).
31. B. G. Smirnov, G. N. Shuppe, Z. techn. Fiz., 22, 973 (1952).
32. A. A. Holscher, J. Chem. Phys., 41, 579 (1964).
33. J. Frenkel, Z. Physik, 26, 117 (1924).
34. L. A. Petermann, Nuovo Cimento, Suppl., 5, 364 (1967).
35. G. Ehrlich, Proc. III Int. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 113.
36. M. Drechsler, Z. Electrochem. Ber. Bunsenges physik. Chem., 58, 334 (1954).
37. M. Drechsler, Z. physik. Chem., N. F., 6, 272 (1956).
38. M. Drechsler, R. Vanselow, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem., 107, 161 (1956).
39. P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering, The mechanism of catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1959, p. 66.
40. G. Ehrlich, J. Appl. Phys., 32, 4 (1961).
41. G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 34, 29 (1961).
42. G. Ehrlich, Trans. New York Acad. Sci., 101, 722 (1963).
43. M. J. M. Rootsaert, L. L. van Reijen, W. M. Sachtler, J. Catalysis, 1, 416 (1962).
44. W. J. M. Rootsaert, L. L. van Reijen, W. M. Sachtler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 66, 722 (1962).
45. E. W. Müller, Z. Physik., 131, 136 (1951).
46. M. Ingram, R. Gomer, J. Chem. Phys., 22, 1279 (1954).
47. M. Ingram, R. Gomer, Z. Naturforsch., 10a, 863 (1955).
48. H. D. Beckey, Z. Naturforsch., 14a, 712 (1959).
49. H. D. Beckey, Bull. Soc. chim. Belges, 73, 326 (1964).
50. G. Ehrlich, F. G. Hudda, Philos. Mag., 8, 1587 (1963).
51. O. Nishikawa, E. W. Müller, J. Appl. Phys., 35, 2806 (1964).
52. A. A. Holscher, Thesis, Leiden University, 1967.
53. W. M. H. Sachtler, L. L. van Reijen, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 10, 87 (1962).
54. С. З. Рогинский, И. М. Тетряков, А. Б. Шехтер, ДАН, 91, 881 (1953).
55. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Там же, 91, 1353 (1953).
56. J. N. Wilson, H. H. Voge, D. P. Stevenson, A. E. Smith, L. T. Atkins, J. Phys. Chem., 63, 463 (1959).
57. K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 55, 824 (1959).
58. W. M. H. Sachtler, Trans. III Int. Vacuum Congr., 1965, Pergamon Press, Oxford, 1966, vol. 1, p. 41.
59. E. W. Müller, Structure and properties of thin films, Wiley, N.-Y.—London, 1959, p. 523.
60. S. Nakamura, E. W. Müller, J. Appl. Phys., 36, 3634 (1965).
61. A. A. Holcher, W. M. H. Sachtler, Disc. Faraday Soc., 41, 29 (1966).
62. G. Ehrlich, F. G. Hudda, J. Chem. Phys., 36, 3233 (1962).
63. W. Ernrich, Thesis, Technische Hochschule, Aachen, 1967.
64. W. A. Schmidt, Thesis, Freie Universität, Berlin, 1962.
65. R. Vanselow, W. A. Schmidt, Z. Naturforsch., 22a, 717 (1967).
66. J. Block, Там же, 18a, 952 (1963).

67. J. Block, Z. Physik. Chem. N. F., 39, 169 (1963).
68. E. W. Müller, 14th Field Emission Symp., Washington D. C., 1967.
69. D. G. Brandon, Philos. Mag., 14, 803 (1966).
70. J. E. Henderson, R. K. Dahlstrom, Phys. Rev., 45, 764A (1934).
71. R. D. Young, E. W. Müller, Там же, 113, 115 (1959).
72. A. A. Holscher, Surface Sci. (Amsterdam), 4, 84 (1966).
73. R. Gomer, J. Chem. Phys., 28, 457 (1958).
74. G. Ehrlich, F. G. Hudda, Там же, 30, 493 (1959).
75. G. Ehrlich, Brit. J. Appl. Phys., 15, 349 (1964).
76. J. C. P. Mignolet, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, 74, 685 (1955).
77. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, J. Chim. Phys. Phys.-chim. biol., 54, 27 (1957).
78. J. J. Broeder, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, G. C. Schuit, Z. Electrochem., Ber. Bunseng. physik. Chem., 60, 838 (1956).
79. Z. Knor, V. Ponec, Collect. czechoslov. chem. Commun., 26, 961 (1961).
80. F. Ricca, A. Bellardo, Z. Physik. Chem. N. F., 52, 318 (1967).
81. R. Gomer, J. Chem. Phys., 28, 168 (1958).
82. L. Swanson, R. Gomer, J. Chem. Phys., 39, 2813 (1964).
83. R. Gomer, Disc. Faraday Soc., 41, 14 (1966).
84. A. A. Bell, R. Gomer, J. Chem. Phys., 44, 1065 (1966).
85. J. W. May, L. H. Germer, J. Chem. Phys., 44, 2895 (1966).
86. B. J. Hopkins, S. Usami, Nuovo Cimento, Suppl., 5, 535 (1967).
87. T. E. Madey, J. T. Yates jr., Nuovo Cimento, Suppl., 5, 535 (1967).
88. J. Anderson, P. J. Estrup, J. Chem. Phys., 46, 563, 567 (1967).
89. G. Ehrlich, Discuss. Faraday Soc., 41, 7 (1966).
90. A. A. Holscher, W. M. H. Sachtler, 1968. Mol. Processes Solid Surface, Battelle Inst. Mater. Sci. Coloq., 3-d, 1968 (publ. 1969), p. 317.
91. T. A. Delchar, G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 42, 2686 (1965).
92. T. Oguri, J. Phys. Soc. Japan, 18, 1280 (1963).
93. T. Oguri, Там же, 19, 83 (1964).
94. T. W. Hickmott, J. Chem. Phys., 32, 810 (1960).
95. R. Gomer, R. Wortman, Там же, 23, 1741 (1955).
96. R. Wortman, R. Gomer, R. Lundry, Там же, 24, 161 (1956).
97. K. D. Rendulic, Z. Knor, Surface Sci. (Amsterdam), 7, 205 (1967).
98. D. A. Dowden, Coloquio sobre Quimica Fisica de Procesos en Superficies Solidas, Libreria Cientifica Madinaceli, Madrid 1965, p. 177.
99. G. C. Bond, Discuss. Faraday Soc., 41, 200 (1966).
100. J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical bond. Interscience, N.-Y. 1963.
101. W. R. Frost, Canad. J. Chem., 37, 460 (1959).

Лаборатория фирмы Шелл,
Амстердам