

УДК 541.128; 541.125; 546.21

**ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ  
В СИСТЕМАХ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ***Мясников И. А., Григорьев Е. И., Цивенко Б. И.*

Рассмотрены процессы образования, эмиссии и дезактивации электронно-возбужденных атомов и молекул в системах твердое тело — газ. Обсуждены механизмы этих процессов и влияние природы твердого тела на их протекание.

Библиография — 175 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	161
II. Образование и эмиссия электронно-возбужденных атомов и молекул в газовую фазу с поверхности твердого тела . . . . .	162
III. Дезактивация электронно-возбужденных атомов и молекул на поверхности твердого тела . . . . .	177

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы значительно повысился интерес к изучению возбужденных состояний на поверхности и, в частности, электронно-возбужденных атомов и молекул в гетерогенных системах. Это связано с развитием плазмо- и радиационной химии, лазерной техники, фотокаталитических процессов, в которых участие электронно-возбужденных атомов и молекул очевидно, хотя и недостаточно исследовано [1]. Кроме того, имеются экспериментальные данные об образовании электронно-возбужденных молекул в термических гетерогенных процессах. В частности, некоторые реакции протекают по гетерогенно-гомогенному механизму, т. е. в ходе реакции происходит эмиссия электронно-возбужденных атомов и молекул в газовую фазу. Из сказанного ясно, что для понимания механизма многих гетерогенных реакций в системе твердое тело — газ важно знать свойства и поведение электронно-возбужденных атомов и молекул.

В обзоре речь пойдет прежде всего о долгоживущих частицах. Большие излучательные времена жизни некоторых электронно-возбужденных атомов и молекул в газовой фазе позволяют предположить, что и на поверхности твердых тел их стабильность будет достаточна для того, чтобы они смогли принять участие в таких поверхностных процессах как люминесценция адсорбированных молекул, образование и эмиссия электронно-возбужденных атомов и молекул с поверхности твердых тел под влиянием света, химического, механического и других факторов. Большой интерес представляют результаты исследования дезактивации электронно-возбужденных атомов и молекул на поверхности твердых тел

различной природы. Процесс дезактивации обусловлен обменом энергией возбуждения с твердым телом или с адсорбированным слоем, а также химическим взаимодействием с поверхностью адсорбента (хемосорбция) и с адсорбированными частицами — молекулами и радикалами.

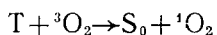
В литературе содержится разнохарактерная информация о поведении различных электронно-возбужденных атомов и молекул на поверхности раздела твердое тело — газ. Экспериментальные данные носят как правило качественный характер. Наибольшее число публикаций в этой области посвящено электронно-возбужденным молекулам кислорода (синглетному кислороду  $^1\text{O}_2$ ), имеются также некоторые сведения об электронно-возбужденных молекулах азота, атомах металла, метастабильных атомах инертных газов.

## II. ОБРАЗОВАНИЕ И ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В обзорах последних лет [1—11] содержатся разрозненные сведения об образовании электронно-возбужденных атомов и молекул и их эмиссии с поверхности твердых тел. В последние годы были получены новые данные [12, 13] о механизме фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода в системах твердое тело — сенсibilизатор — кислород, не вошедшие в вышеупомянутые обзоры. Кроме того в работах [15—18] было обнаружено, что эмиссия синглетного кислорода с поверхности твердых тел происходит во многих темновых и фотогетерогенных процессах. Для возбуждения поверхности и адсорбционных слоев применяли различные способы: химическую реакцию атомов кислорода с оксидами металлов [17, 19—21], механо-химические процессы [15], термический распад катализаторов [16, 23], освещение катализаторов, легированных ионами переходных металлов [18, 24, 25] и др.

### 1. Фотосенсибилизированное образование электронно-возбужденных молекул кислорода в гетерогенных системах

Идею об образовании синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) при взаимодействии триплетной молекулы красителя с кислородом путем передачи энергии триплетного возбуждения впервые высказал Каутский [26]. Он наблюдал одновременное тушение кислородом фосфоресценции адсорбированного на силикагеле триафлавина и окисление адсорбированных на других зернах силикагеля лейкооснования малахитового зеленого. Окисление происходило в узком диапазоне давлений —  $1,56\text{—}3,12 \cdot 10^{-3}$  гПа кислорода. Автор предположил, что в окислении участвуют электронно-возбужденные молекулы кислорода, которые образуются по реакции:



где  $T$ ,  $S_0$  — триплетно-возбужденное и основное состояние молекулы красителя соответственно, а  ${}^3\text{O}_2$  и  ${}^1\text{O}_2$  — основное и синглетно-возбужденное состояние кислорода. Так как сенсibilизатор и окисляемый субстрат были пространственно разделены, синглетный кислород мог вылетать в газовую фазу. Следует, однако, отметить, что при увеличении расстояния между зернами с адсорбированным красителем-сенсibilизатором и окисляемым субстратом до нескольких миллиметров окисление прекращалось.

Дискуссия о природе окисляющего агента в подобных системах продолжалась много лет. Так, согласно гипотезе Вейсса [27] окисляющим агентом может быть анион-радикал кислорода  $\text{O}_2^-$ . Позднее Вейсс присоединился к точке зрения Франка и Ливингстона [28], которые предположили образование в этом процессе пероксида водорода. Анион-радикал отрывает атом водорода либо от красителя-сенсibilизатора [28], либо от молекулы воды, адсорбированной на силикагеле [29]. Однако, как указал Теренин [30], анион-радикал  $\text{O}_2^-$  по энергетическим сооб-

ражениям не в состоянии окислить лейкосоединения, а образование пероксида водорода должно приводить к необратимому химическому изменению красителя-сенситизатора. Энергия триплетного уровня триафлавина (48 ккал/моль) недостаточна для отрыва протона от адсорбированных на силикагеле молекул воды [31]. По мнению авторов [32, 33] реакционноспособная частица представляет собой метастабильный комплекс (молекулид), образованный триплетной молекулой красителя с кислородом. Однако в условиях эксперимента Каутского такой комплекс не в состоянии покинуть поверхность и достичь окисляемого субстрата.

Розенберг с соавт. [34, 35] изучили влияние газов на тушение кислородом фосфоресценции адсорбированного на силикагеле триафлавина и предположили, что при взаимодействии кислорода с триплетной молекулой сенситизатора образуется колебательно-возбужденная молекула кислорода.

В последнее время ряд исследователей интерпретируют данные, полученные при исследовании подобных систем, с точки зрения образования синглетного кислорода.

Так, в [29, 36] фотосенсибилизированное красителями (в том числе триафлавином) уменьшение прочности текстильных волокон автор объяснил участием в этом процессе синглетного кислорода. Этот эффект наблюдался в отсутствии воды при давлении кислорода  $10^{-3}$  гПа, причем сенситизатор (пленка красителя или окрашенное волокно) находился на расстоянии нескольких миллиметров от окисляемого текстильного волокна.

В [37] изучалось фотосенсибилизированное красителями (эозином и метиленовым голубым) окисление кислородом дифенилантрацена и рубрена, отделенных от сенситизатора слоями стеарата бария или кадмия различной толщины (до 500 Å). По мнению авторов, в этом случае образуется синглетный кислород, который может диффундировать через слой стеарата и окислять молекулы субстратов.

В [38] изложены результаты фотосенсибилизированного красителями (бенгальская роза, эозин, флуоресцеин и др.), нанесенными на хлорметилованный полистирол, окисления различных органических веществ в растворе. На основании анализа полученных продуктов был сделан вывод, что окисление происходит образующимся при взаимодействии триплетной молекулы красителя с кислородом синглетным кислородом.

В [39] авторы наблюдали окисление антрацена и 2-метил-2-бутана в растворе, фотосенсибилизированное бенгальской розой и эозином, нанесенными на ионообменную смолу Амберлит IRA-400, и метиленовым голубым, нанесенным на Амберлит IRC-200. На основании идентичности полученных соединений с продуктами окисления синглетным кислородом, авторы делают вывод об участии в реакции синглетного кислорода.

В [40] изучено фотосенсибилизированное окисление тетраметилэтлена, 1,3-дифенилизобензофурана и др. в растворах, при сенситизации бенгальской розой и метиленовым голубым, адсорбированными на силикагеле и алюмогеле. Эффективность окисления в гетерогенных и гомогенных системах была примерно одинакова. Были также повторены опыты авторов работы [26] с использованием в качестве сенситизатора адсорбированной на силикагеле бенгальской розы, а в качестве окисляемого субстрата — 9,10-дифенилантрацена, адсорбированного на других зернах силикагеля. При пропускании кислорода (давление 6 гПа) через «кипящий слой» катализатора и освещении ксеноновой лампой в течение 2,5 ч, степень окисления составила 50%. Авторы предположили участие в реакции окисления синглетного кислорода.

В работе [41, 42] обнаружено фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода при использовании в качестве сенситизатора тонкой пленки бенгальской розы. Вывод об образовании синглетного кислорода был сделан на основании анализа продуктов окисления рубрена.

В работе [43] изучали фотоокисление поверхности монокристалла антрацена в атмосфере кислорода. Состав продуктов указывал на протекание реакции под действием синглетного кислорода.

Из изложенного выше ясно, что вывод об определяющей роли синглетного кислорода при фотосенсибилизированном окислении в гетерогенных системах твердое тело — краситель — кислород был сделан на основании идентичности продуктов фотосенсибилизированного окисления и прямого воздействия синглетного кислорода. Для растворов подобное сравнение было впервые сделано в [44, 45]. В работах [46, 47] исследовали окисление веществ, нанесенных на различные подложки (целлюлозу, силикагель и др.) синглетным кислородом, который получали различными способами. Так в [46] различные вещества, адсорбированные на силикагеле, окисляли синглетным кислородом, образующимся при нагревании аддукта трифенилфосфитозона. Были также идентифицированы продукты окисления адсорбированных на силикагеле триптофана, тимина и урацила синглетным кислородом, полученным в радиочастотном разряде. В работе [47] для окисления 9,10-диметилантрацена и др. веществ, адсорбированных на целлюлозе и силикагеле, применяли синглетный кислород, образующийся в СВЧ-разряде. Эти исследования позволили авторам работы [48] предложить реакцию фотосенсибилизированного окисления в системах с пространственно разделенными сенсибилизатором и окисляемым субстратом в качестве теста на образование синглетного кислорода. Однако только в последнее время в работах [49, 50] удалось наблюдать люминесценцию синглетного кислорода ( $^1\Delta g$ ) в газовой фазе при фотосенсибилизации пленкой красителя (бенгальского розового).

Недавно для регистрации синглетного кислорода в газовой фазе был применен метод полупроводниковых детекторов [17, 51]. Этот метод основан на эффекте изменения электропроводности тонких оксидных пленок ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $CdO$  и др.) в результате адсорбции атомов и молекул [22, 114, 134]. Методика предусматривает использование помимо полупроводниковых пленок также дополнительных устройств и приемов работы для селективного определения концентрации определяемого газа. Для детектирования синглетного кислорода в присутствии атомов кислорода применяется устройство, в котором атомы кислорода дезактивируются на поверхности оксидов ртути или серебра [17, 51]. Влияние обычного (триплетного) кислорода можно практически исключить либо понижением температуры детектора, либо его предварительным окислением [51, 113]. В работе [12] методом полупроводниковых детекторов, а также калориметрическим методом было однозначно показано, что при освещении адсорбированных на кварце красителей (триафлавин, бенгальская роза) и пленки триафлавина происходит образование и эмиссия в газовую фазу синглетного кислорода.

Доказательство образования синглетного кислорода при освещении гетерогенных систем твердое тело — сенсибилизатор — кислород и одновременно наблюдаемое тушение фосфоресценции адсорбированного сенсибилизатора подтверждает точку зрения авторов работы [26], что синглетный кислород образуется при взаимодействии кислорода с триплетной молекулой сенсибилизатора. Следует, однако, отметить, что тушение фосфоресценции сенсибилизатора кислородом свидетельствует только об образовании синглетного кислорода, а для изучения дальнейшего его поведения (закономерностей эмиссии в газовую фазу) необходимо исследовать его десорбцию.

На основании прямо пропорциональной зависимости концентрации синглетного кислорода в газовой фазе от интенсивности возбуждения [12] можно считать, что изменение интенсивности фосфоресценции адсорбированного сенсибилизатора при взаимодействии с кислородом подчиняется уравнению первого порядка по триплетным молекулам сенсибилизатора [34, 52]. Изменение интенсивности фосфоресценции адсорбированного сенсибилизатора в зависимости от давления кислорода [35] соответствует изменению концентрации синглетного кислорода в газовой

фазе. Действительно, интенсивность фосфоресценции сенсibilизатора уменьшается, а концентрация синглетного кислорода в газовой фазе растет при увеличении давления кислорода. При дальнейшем повышении давления кислорода интенсивность фосфоресценции сенсibilизатора становится близкой к нулю (т. е. все триплетные молекулы сенсibilизатора потушены), а концентрация образующегося синглетного кислорода максимальна и его содержание в газовой фазе определяется лишь процессами гомогенно-гетерогенной дезактивации [12, 13]. Константа скорости взаимодействия триплетной молекулы триафлавина, адсорбированной на кварце, равна  $5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Расчет был сделан в предположении, что синглетный кислород образуется при переносе энергии молекулы сенсibilизатора к кислороду в короткоживущем комплексе столкновения. Эта величина удовлетворительно совпадает с данными работ [34, 52, 53], полученными при измерении тушения фосфоресценции адсорбированного на силикагеле триафлавина кислородом. В этих работах также предполагается, что тушение фосфоресценции сенсibilизатора кислородом происходит в короткоживущем комплексе столкновения триплетной молекулы сенсibilизатора и кислорода.

Однако и в этом случае необходимо учитывать специфику гетерогенных систем. Так, известно, что тушение фосфоресценции адсорбированного на силикагеле триафлавина не подчиняется зависимости Штерна — Фольмера. Авторы работ [53—59] объясняют закономерности изменения интенсивности фосфоресценции и времени жизни триплетов адсорбированного на силикагеле триафлавина в зависимости от давления кислорода в газовой фазе динамическим характером тушения (согласно Теренину [60]), т. е. процесс происходит в короткоживущем комплексе столкновения. Так, в работе [55] на основании практически безынерционного и легкого обращения тушения вплоть до  $-60^\circ \text{C}$  был сделан вывод, что вид кривых тушения не зависит от адсорбции кислорода. В [53] установлено, что все центры люминесценции триафлавина, адсорбированного на силихроме, реагируют с кислородом с одной и той же скоростью на всех стадиях неэкспоненциального затухания фосфоресценции и сделан вывод о динамическом характере тушения. В [54, 56—58] отклонения от штерн-вольмеровской зависимости авторы объясняют на основе молекулярно-ситового и траекторного эффекта. Молекулы сенсibilизатора могут находиться в легко доступных для кислорода макропорах или труднодоступных микропорах (щелях) адсорбента. От распределения сенсibilизатора по макро- и микропорам зависит, какая часть триплетных молекул сенсibilизатора даст вклад в фосфоресценцию, а какая будет потушена. Однако трудно представить, что пора, доступная довольно большой молекуле сенсibilизатора (триафлавина), не будет заполняться молекулами кислорода, размеры которых существенно меньше. Кроме того, авторы предположили, что для молекул кислорода доступна только часть траекторин блуждания в матрице активного продукта фотодиссоциации молекулы триафлавина (полярона, Н, экситона и т. д.). Таким образом, по мнению авторов, природа твердого тела, на котором адсорбирован сенсibilизатор, оказывает определяющее влияние на процессы тушения фосфоресценции сенсibilизатора (и, следовательно, образования синглетного кислорода). Другое объяснение закономерностей тушения фосфоресценции адсорбированного триафлавина, как отмечают авторы [53], основано на предположении о распределении центров люминесценции по времени жизни. Такую точку зрения высказали авторы работы [61]. Они обнаружили, что триафлавин адсорбируется в виде мономеров и димеров, причем время жизни триплетов в димерной форме меньше, чем в мономерной. Кроме того, время жизни триплетов адсорбированного триафлавина не зависело от давления кислорода в широком интервале давлений ( $10^{-6}$  —  $1 \text{ ГПа}$ ), тогда как интенсивность фосфоресценции изменялась на несколько порядков. На основании этого авторы предположили, что определяющую роль в тушении фосфоресценции адсорбированного триафлавина играет адсорбированный кислород. В работе [62] тушение фосфоресценции

дифенила, нафталина и хлорнафталина на силикагеле производится адсорбированным кислородом, т. е. характер тушения является статическим.

Таким образом, существуют две точки зрения на процесс тушения фосфоресценции адсорбированных молекул кислородом и связанное с ним образование синглетного кислорода. Следует отметить, что до настоящего времени (см. обзоры [2—11]) господствовало мнение об образовании синглетного кислорода в короткоживущем комплексе столкновения (триплетная молекула сенсibilизатор — кислород), т. е. предполагался динамический механизм тушения фосфоресценции. Однако в последнее время появились прямые доказательства участия в образовании синглетного кислорода адсорбированных молекул  $O_2$ . Так, в работах [12, 13] было показано образование синглетного кислорода при фотосенсибилизации адсорбированным на кварце триафлавином или пленкой триафлавина и предварительно адсорбированным кислородом.

В условиях постоянного вакуумирования при давлении остаточных газов  $10^{-6}$  гПа наблюдается образование и эмиссия синглетного кислорода в газовую фазу, причем интенсивность эмиссии со временем монотонно уменьшалась. Эмиссионная способность этих систем сохранялась в течение десятков минут, очевидно, за счет адсорбированного на поверхности кислорода. Следует отметить, что при давлении кислорода в газовой фазе, равном  $10^{-6}$  гПа, тушения фосфоресценции адсорбированного триафлавина не наблюдается [35]. Синглетный кислород не образуется также, если сенсibilизатор откачивать в течение нескольких часов при температуре  $\sim 100^\circ C$ .

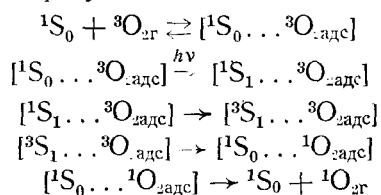
Аналогичные данные были получены при использовании в качестве сенсibilизатора нанесенных на кварц ионов ванадия [24] и молибдена [25]. Результаты этих экспериментов, по нашему мнению, убедительно свидетельствуют об определяющей роли адсорбированного кислорода в образовании синглетного кислорода в гетерогенных системах. Время пребывания молекулы кислорода на поверхности твердого тела, даже в случае физической адсорбции, на несколько порядков превышает время жизни комплекса столкновения, поэтому эффективность образования синглетного кислорода в этом случае должна быть на несколько порядков выше. Так, в газовой фазе эффективность образования синглетного кислорода равна  $\sim 10^{-3}$  (по данным тушения фосфоресценции сенсibilизатора [9]), в растворах — близка к единице из-за клеточного эффекта [63—65]. В [40] показано, что эффективность фотосенсибилизированного окисления в гетерогенных системах не ниже, чем в гомогенных условиях для растворов. Согласно [61], в случае адсорбированного на силикагеле триафлавина эффективность образования синглетного кислорода приближается к единице. Рассмотрим вопрос о возможных центрах адсорбции кислорода. Можно предположить, что кислород адсорбируется на поверхности твердого тела и, мигрируя по поверхности, сталкивается с триплетными молекулами сенсibilизатора. Однако простой расчет концентрации синглетного кислорода в газовой фазе показывает, что в данном случае эффективность его образования должна быть много больше единицы. Естественно предположить, что молекулы кислорода, участвующие в тушении адсорбируются на молекулах сенсibilизатора.

Тушение фосфоресценции адсорбированного на силикагеле триафлавина кислородом — практически безактивационный процесс [34, 53]. С другой стороны, в [12, 13] было найдено значительное увеличение концентрации синглетного кислорода в газовой фазе при повышении температуры сенсibilизатора. По-видимому, концентрация синглетного кислорода в газовой фазе определяется процессом десорбции синглетного кислорода с поверхности. Остается неясным, каковы центры десорбции синглетного кислорода — десорбируется ли он с молекулы сенсibilизатора или с поверхности кварца. Увеличение концентрации синглетного кислорода в газовой фазе при повышении температуры сенсibilизатора, обнаруженное в [13], можно объяснить уменьшением времени нахождения молекулы синглетного кислорода как на поверхности кварца, так и

на молекуле сенсibilизатора. Соответственно за энергию активации эффективной константы скорости образования синглетного кислорода, равную 10 ккал/моль [13], можно принять как теплоту адсорбции синглетного кислорода на поверхности кварца, так и теплоту адсорбции на молекуле сенсibilизатора. В работе [34] тушение фосфоресценции адсорбированного на силикагеле триафлавина кислородом прекращалось при температуре жидкого азота. Теплота адсорбции синглетного кислорода, рассчитанная с учетом этого экспериментального факта, оказалась равной 6 ккал/моль. Прямых данных по адсорбционным характеристикам синглетного кислорода, к сожалению, нет.

Таким образом, пока нельзя однозначно ответить на поставленный вопрос. Однако оценка энергии активации десорбции кислорода с поверхности триафлавина (12 ккал/моль), сделанная в [66], позволяет считать более вероятной десорбцию синглетного кислорода с молекулы сенсibilизатора.

Ниже приведена возможная схема образования и эмиссии синглетного кислорода в газовую фазу:



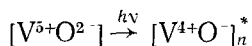
где  $[{}^1S_0 \dots {}^3O_{2адс}]$ ,  $[{}^1S_1 \dots {}^3O_{2адс}]$ ,  $[{}^3S_1 \dots {}^3O_{2адс}]$ ,  $[{}^1S_0 \dots {}^1O_{2адс}]$  — комплексы молекулы сенсibilизатора в основном  ${}^1S_0$ , синглетно-возбужденном  ${}^1S_1$  и триплетном  ${}^3S_1$  состояниях с кислородом,  ${}^3O_{2г}$ ,  ${}^1O_{2г}$ ,  ${}^3O_{2адс}$ ,  ${}^1O_{2адс}$  — основное и синглетно-возбужденное состояние кислорода в газовой и в адсорбированной фазе соответственно. Природу комплекса, в котором образуется синглетный кислород, необходимо выяснять в каждом конкретном случае.

До последнего времени было принято считать, что синглетный кислород образуется в короткоживущем комплексе столкновения с переносом энергии [9], а не в комплексе с переносом заряда за исключением ароматических веществ [67]. Однако оказалось, что образование синглетного кислорода в комплексе с переносом заряда характерно для олефинов [10], а также для ряда других веществ [4, 68]. Как указывается в [69] обнаружение магнитных эффектов (влияние магнитного поля и химическая поляризация ядер) в ряде случаев помогает сделать выбор между процессами переноса энергии и переносом электрона. Подробный обзор влияния магнитного поля на взаимодействие триплетных молекул с кислородом сделан в [70]. Существует, по-видимому, единственная работа, посвященная влиянию магнитного поля на эффективность образования синглетного кислорода в гетерогенных системах. Это работа Франкевича и Соколика [71], в которой исследовано фотоокисление тетрацена в твердой фазе. В работе показано, что взаимодействие кислорода с молекулами тетрацена в триплетном состоянии вызывает образование комплекса с переносом заряда со временем жизни 10 с при комнатной температуре. Наложение магнитного поля ( $H=2$  кЭ) увеличивает константу скорости взаимодействия кислорода с триплетной молекулой тетрацена (т. е. эффективность образования синглетного кислорода) на  $50 \pm 10\%$ . Авторы считают, что весь образующийся синглетный кислород расходуется на окисление тетрацена. Наличие эмиссии синглетного кислорода с поверхности тетрацена в газовую фазу не ставит под сомнение основные выводы работы, однако, при объяснении зависимости скорости реакции фотоокисления тетрацена от температуры ее необходимо принимать во внимание.

На примере этой работы ясно видно, какую важную информацию можно получить при изучении влияния магнитного поля на эффективность образования синглетного кислорода в гетерогенных системах.

В работе [4] предполагается образование синглетного кислорода через промежуточную стадию молюоксида. Недавно появилась теоретическая работа [72], в которой тушение фосфоресценции этилена кислородом (и образование синглетного кислорода) также объясняется образованием молюоксида.

В качестве сенсibilизатора можно использовать также и неорганические молекулы, нанесенные на поверхность твердого тела. Так, при освещении поверхности кварца, промотированного ионами ванадия [18, 24] или молибдена [25], в присутствии кислорода происходит образование и эмиссия синглетного кислорода в газовую фазу. Основываясь на закономерностях эмиссии синглетного кислорода в системах  $V/SiO_2$ ,  $Mo/SiO_2$ , а также на данных по тушению кислородом фосфоресценции комплексов ионов переходных металлов (ванадия, молибдена) на поверхности кварца [73], можно предложить следующий механизм образования и эмиссии в газовую фазу синглетного кислорода в этих системах [18, 24]. При освещении системы  $V/SiO_2$ , в соответствии с данными [74], образуются поверхностные комплексы с переносом заряда



где  $n$  — поверхность. В процессе тушения фосфоресценции комплекса на поверхности адсорбента происходит передача энергии возбуждения комплекса адсорбированной молекуле кислорода, и образуется синглетный кислород, который в дальнейшем десорбируется. В этом случае зависимость концентрации синглетного кислорода в газовой фазе от интенсивности возбуждающего света и давления кислорода аналогична зависимости для систем твердое тело — краситель — кислород [12, 13]. Уменьшение концентрации металлокислородных комплексов на поверхности кварца, достигаемое путем предварительного фотовосстановления образцов в водороде (при этом происходит разрушение комплексов  $V$  и  $Mo$  [75]) приводит к снижению интенсивности выделения синглетного кислорода.

При повышении температуры сенсibilизатора концентрации синглетного кислорода в газовой фазе увеличивается. Энергия активации этого процесса составляет 1,5 ккал/моль. Эта величина существенно меньше энергии активации образования и эмиссии синглетного кислорода в газовую фазу при использовании в качестве сенсibilизатора красителя (триафлавина) [13]. Авторы [24] предполагают, что увеличение интенсивности эмиссии синглетного кислорода с ростом температуры сенсibilизатора в этом случае связано с уменьшением времени пребывания синглетного кислорода на поверхности адсорбента, и уменьшением за счет этого скорости дезактивации синглетного кислорода на поверхности твердого тела.

Таким образом, при объяснении механизма фотоокислительных процессов на нанесенных катализаторах, по-видимому, следует учитывать весьма вероятную роль молекул синглетного кислорода. Из работ [15, 18, 24, 25] следует также, что некоторые окислительные фотогетерогенные процессы могут протекать по гетерогенно-гомогенному механизму.

## 2. Влияние природы носителя сенсibilизатора на эффективность образования $^1O_2$

Влияние твердого тела на фотосенсibilизированное образование и эмиссию синглетного кислорода в газовую фазу в настоящее время практически не изучено. В ряде случаев трудно однозначно связать изменение эффективности образования синглетного кислорода с конкретным механизмом влияния твердого тела.

Так, например, известно [77—79], что затухание фосфоресценции адсорбированного на силикагеле триафлавина не подчиняется экспоненциальному закону. В [77] кривые затухания фосфоресценции пред-



ставлены в виде суммы двух экспонент, соответствующих двум метастабильным уровням молекулы сенсibilизатора. В [79] на основании неэкспоненциальности кривой затухания фосфоресценции при низких температурах, когда время жизни и спектры фосфоресценции не зависят от температуры, это предположение было опровергнуто. Неэкспоненциальность затухания фосфоресценции, которую нельзя было представить в виде суммы двух экспонент, объяснялась различной природой центров адсорбции триафлавина на силикагеле.

В [82] было найдено, что кинетика затухания фосфоресценции нафталина и антрацена, адсорбированных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при степенях покрытия  $\ll 1$ , не подчиняется экспоненциальному закону, а описывается суммой двух экспонент. Авторы объясняют наблюдаемые закономерности различной природой центров адсорбции. В [78] предложен механизм затухания фосфоресценции, предусматривающий обратимую диссоциацию возбужденной молекулы сенсibilизатора и миграцию одного из продуктов ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}^+$ , экситона и т. д.) в клетке. В [61] отклонение от экспоненциальной зависимости связывают с наличием мономерной и димерной формы сенсibilизатора. Быстро затухающую фосфоресценцию относят к димерам сенсibilизатора, а более медленно затухающую — к мономерам. Эта точка зрения подтверждается незначительными изменениями спектров поглощения и люминесценции адсорбированного на силикагеле триафлавина по сравнению с водными растворами, что указывает на физическую адсорбцию триафлавина на поверхности силикагеля [77]. Об этом свидетельствует также то, что форма кривых затухания фосфоресценции не зависит от pH, при которой проводилась адсорбция [79]. В [80, 81] показано, что хемосорбция красителя происходит только в том случае, если интеграл перекрывания волновых функций адсорбата и адсорбента достаточно велик, чтобы вытеснить водородную связь.

Поэтому авторы [61] объясняют вид кривой тушения фосфоресценции адсорбированного триафлавина кислородом различием в эффективности взаимодействия триплетов триафлавина в мономерной и димерной форме с кислородом (а следовательно, различием эффективности образования синглетного кислорода). Для мономерной формы она составляет  $0,980 \pm 0,05$ , а для димерной —  $0,86 \pm 0,04$ .

В [55] наблюдали уменьшение чувствительности фосфоресценции адсорбированного триафлавина к присутствию кислорода при дегидроксигенировании силикагеля. Однако в [83] при исследовании влияния влажности и природы подложки на тушение кислородом фосфоресценции ряда адсорбированных (в том числе и на силикагеле) органических веществ был сделан противоположный вывод.

Кроме того, в [18, 25] было обнаружено, что адсорбированные ионы ванадия и молибдена являются хорошими сенсibilизаторами образования синглетного кислорода, а при появлении фазы оксида синглетный кислород не образуется. Поверхность кварца, на которую адсорбируют ионы, участвует в формировании поверхностных комплексов, которые фотосенсibilизируют образование синглетного кислорода. При возникновении объемной фазы оксида такие комплексы не образуются [14] и синглетный кислород не генерируется.

Таким образом, носитель влияет на природу и состояние сенсibilизатора, что может выражаться в изменении характера процессов дезактивации его возбужденных состояний. Помимо этого возможна димеризация или агрегация сенсibilизатора и модифицирование его электронной структуры адсорбентом. Все это необходимо принимать во внимание при изучении процесса фотосенсibilизированного образования и эмиссии синглетного кислорода в газовую фазу в гетерогенных системах твердое тело — газ.

Природа твердого тела также может влиять на процесс образования и эмиссии синглетного кислорода в газовую фазу. Так, в [84] было изучено образование синглетного кислорода при использовании в качестве подложки для сенсibilизатора (триафлавина) оксида цинка, электрон-

ные свойства которого можно было изменять. Образование и эмиссию синглетного кислорода в газовую фазу наблюдали только после глубокого окисления  $ZnO$ . После восстановления в процессе опыта окисленного оксида цинка образование синглетного кислорода прекращалось. Этот результат становится понятным, если принять во внимание эффект спектральной сенсibilизации красителями фотопроводимости оксида цинка [60]. При адсорбции кислорода на поверхности оксида цинка происходит термически активированный захват электронов на поверхностные уровни адсорбированного кислорода. Согласно [85], именно на эти уровни происходит эффективная передача энергии возбуждения адсорбированного сенсibilизатора. В [86] показано, что в восстановленном  $ZnO$  велика концентрация поверхностного ионизированного цинка. При адсорбции кислорода создается высокая плотность поверхностных уровней и происходит эффективная передача энергии возбуждения сенсibilизатора (трипфлавина) на подложку (оксид цинка). При обработке  $ZnO$  атомами кислорода (глубокое окисление) количество поверхностных сверхстехиометрических атомов цинка и плотность поверхностных уровней резко уменьшаются [86]. В этом случае более эффективным становится процесс передачи энергии возбуждения сенсibilизатора кислороду, т. е. образование синглетного кислорода.

Кроме передачи энергии электронного возбуждения сенсibilизатора твердому телу возможна также ее колебательная деградация в результате взаимодействия молекулы сенсibilизатора с твердым телом. В [12, 13] зафиксировано образование и эмиссия в газовую фазу синглетного кислорода при фотосенсibilизации пленкой красителя (трипфлавина). Молекулы красителя в твердой фазе в большой степени сохраняют свои индивидуальные свойства, так как связываются слабыми дисперсионными силами [60]. Такую пленку можно рассматривать как сильно поглощающий поверхностный слой на подложке. Именно эти особенности поведения молекулы красителя в твердой фазе, по-видимому, определяют закономерности образования и эмиссии в газовую фазу синглетного кислорода. В [84] обнаружено увеличение на два порядка константы скорости деградации энергии триплетного возбуждения сенсibilизатора по сравнению с адсорбированным состоянием. Такое увеличение авторы связывают с колебательной деградацией энергии возбуждения сенсibilизатора в результате взаимодействия с подложкой. Таким образом, при изучении закономерностей образования и эмиссии синглетного кислорода в газовую фазу в гетерогенных системах твердое тело — сенсibilизатор — кислород необходимо принимать во внимание распределение энергии возбуждения сенсibilизатора между твердым телом и кислородом.

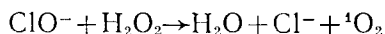
В [13] установлено, что зависимости концентрации синглетного кислорода в газовой фазе от давления кислорода при сенсibilизации трипфлавином, адсорбированным на поверхности силикагеля и кварца сильно отличаются. В случае силикагеля образование и эмиссия синглетного кислорода в газовую фазу наблюдается в более узком диапазоне давлений кислорода, а максимум его концентрации смещен в область низких давлений. Такое различие можно объяснить эффективной гибелью синглетного кислорода в порах силикагеля. Поэтому эффективность адсорбированных на силикагеле сенсibilизаторов в процессах фотокисления невысока.

Влияние адсорбционных характеристик синглетного кислорода на эффективность образования и эмиссии его в газовую фазу не изучено из-за отсутствия данных по адсорбции синглетного кислорода.

Значительный интерес вызывает фотосенсibilизированное образование синглетного кислорода, когда роль сенсibilизатора играет твердое тело. Так, еще в [87] было высказано предположение, что при освещении оксида цинка, на поверхности которого адсорбирован кислород, в полосе собственного поглощения должно происходить образование и эмиссия синглетного кислорода в газовую фазу. Недавно в [88] авторы предположили образование синглетного кислорода при фотодесорбции

кислорода с оксида цинка, а в [89] — при фотокаталитическом окислении водорода на бромистом калии. Однако прямых доказательств образования синглетного кислорода в этих работах не приводится.

Кроме рассмотренного механизма (его можно назвать физическим), который заключается в передаче кислороду, вероятнее всего адсорбированному, энергии оптического возбуждения поверхностными центрами или адсорбированными молекулами, существует также химический механизм. Его основная особенность — протекание на поверхности химической реакции, в результате которой образуется синглетный кислород. Так, в [90] были получены данные, свидетельствующие об образовании синглетного кислорода при освещении сильно гидроксильированной поверхности диоксида титана. Авторы этой работы, ранее много занимавшиеся фотодесорбцией кислорода с поверхности  $\text{TiO}_2$ , обнаружили, что при освещении диоксида титана, предварительно активированного хлором, и пропитанного раствором цезиевой соли антрацен-9,10-бис-этансульфоновой кислоты (АЭС) — хорошим поглотителем синглетного кислорода, количество десорбированного кислорода было намного меньше, чем в отсутствие АЭС. Сделан вывод, что в такой системе на поверхности  $\text{TiO}_2$  образуется синглетный кислород. Механизм образования  $^1\text{O}_2$  включает: 1) образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  в ходе фотодесорбции  $\text{O}_2$  с гидроксильированной поверхности  $\text{TiO}_2$ ; 2) окисление поверхностных ионов хлора при освещении  $\text{TiO}_2$  в атмосфере  $\text{O}_2$  до ионов  $\text{ClO}^-$ ; 3) взаимодействие поверхностных ионов  $\text{ClO}^-$  с пероксидом водорода:



Таким образом, в данной системе механизм образования  $^1\text{O}_2$  носит химический характер, аналогичный гомогенным процессам получения  $^1\text{O}_2$  в результате реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с ионом  $\text{ClO}^-$  в растворах [91].

В работах [92, 93] выделение синглетного кислорода наблюдали после нагревания сенсibilизатора, предварительно облученного светом при низкой температуре. Так, в [93] спиртовые растворы бенгальского розового и метиленового голубого освещали при  $-60^\circ\text{C}$ , а синглетный кислород выделялся после нагревания до комнатной температуры. В [92] освещение при  $0^\circ\text{C}$  поливинилнафталина и последующее нагревание без освещения до  $30^\circ\text{C}$  также приводило к эмиссии синглетного кислорода. По мнению авторов синглетный кислород образуется при разложении стабильных при низкой температуре пероксидов, которые в свою очередь, возникают в результате реакции указанных веществ с синглетным кислородом. Таким образом, происходит как бы запасание синглетного кислорода, который в дальнейшем легко высвободить.

На многие вопросы предстоит ответить. Так, неясно в какой форме,  $^1\Delta_g$  или  $^1\Sigma_g^+$ , образуется синглетный кислород в гетерогенных системах, нет точных данных об эффективности его образования, не изучена возможность образования синглетного кислорода при взаимодействии с синглетно-возбужденными молекулами и ряда других вопросов, которые успешно решаются в гомогенных системах.

Общий характер рассмотренных на примере синглетного кислорода вопросов показывает работа [94], в которой исследовался процесс триплет-триплетной передачи энергии от возбужденных светом твердых органических веществ (нафталин, 9,10-антрахинон и др.) молекулам газовой фазы (1,3-пентадиен), в результате которого происходила *цис-транс*-изомеризация этих молекул.

### 3. Образование электронно-возбужденных молекул кислорода в результате адсорбции кислорода, химических реакций и структурно-химических превращений на поверхности твердых тел

В работе [159] методом ЭПР исследовали взаимодействие кислорода с нанесенными на силикагель ионами хрома и обнаружили образование комплекса  $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_2]$ . Параметры спектра ЭПР этой системы отвечали предположению о том, что молекула  $\text{O}_2$  в этом комплексе находится в

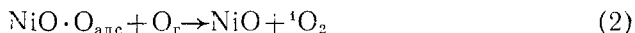
синглетно-возбужденном состоянии. Анализ многочисленных исследований методом ЭПР комплексов ион-радикалов  $O_2^-$  с ионами  $Ti^{4+}$  и  $V^{5+}$ , проведенный в [161], показал, что основное состояние молекулярного кислорода в координационной сфере этих металлов должно быть синглетным.

В работе [160] исследовали адсорбцию кислорода на гранях (100) и (110) монокристалла меди. Методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии было идентифицировано несколько форм адсорбированного кислорода, в том числе молекулярная форма, устойчивая при температурах 100—300 К, фотоэмиссионный спектр которой состоит из трех полос. Авторы считают, что эта форма представляет собой электронно-возбужденную молекулу  $O_2$  в состоянии  $^1\Sigma_g^+$  (для триплетной молекулы  $O_2$  фотоэмиссионный спектр состоит из 5 полос). Это состояние синглетного кислорода, малоустойчивое в газовой фазе, стабилизируется, по мнению авторов, на поверхности меди за счет адсорбции и может принимать участие во взаимодействии с различными молекулами.

Образование и эмиссия в газовую фазу возбужденных молекул кислорода может происходить при рекомбинации атомов О (сильно экзотермическая реакция,  $Q=118$  ккал/моль) на поверхности твердых тел. Так, в работе [76] было показано, что значительная часть энергии, выделившейся при рекомбинации атомов кислорода на поверхности металлов, выносится в газовую фазу. Авторы, однако, не уточняют, в каком именно энергетическом состоянии (колебательном или электронно-возбужденном) находятся вылетевшие с поверхности молекулы кислорода. В работе [21] спектроскопически было доказано, что электронно-возбужденные молекулы  $^1O_2$  образуются при рекомбинации атомов О на пленках никеля. Авторы этой работы считают маловероятным возникновение электронно-возбужденной молекулы  $^1O_2$  в результате реакции:



Образование молекулы  $^1O_2$  в этой системе может произойти при взаимодействии адсорбированного и налетающего из газовой фазы атомов О:



Энергия возбуждения здесь определяется энергией диссоциации  $O_2$  за вычетом энергии связи  $O_{адс}$  с поверхностью NiO.

В работе [158] была обнаружена эмиссия синглетного кислорода в результате рекомбинации атомов О на стекле пирекс. Оказалось, что вероятность образования  $^1O_2$  в этом процессе составляет 0,2—0,4 (в зависимости от условий эксперимента).

Молекулы  $^1O_2$  можно получить также в результате реакции атомов кислорода с оксидами металлов. Наиболее подробно исследован в этом отношении оксид ртути. Уже в ранних работах по образованию синглетного кислорода в электрических разрядах в кислороде [19, 20] было замечено, что при прохождении потока активных частиц из разряда над пленкой оксида ртути заметно увеличивается концентрация синглетного кислорода в газовой фазе, что было зафиксировано по интенсивности спектральных линий  $^1O_2$ . Авторы [20] считают, что молекулы синглетного кислорода образуются в результате взаимодействия атомов кислорода с оксидом ртути.

В работе [17] для исследования эмиссии  $^1O_2$  в этой системе были впервые применены полупроводниковые детекторы синглетного кислорода. Атомы О генерировались на платиновой нити и диффундировали к пленке HgO.

Из зависимости интенсивности сигнала детектора (находившегося при комнатной температуре) от температуры пиролизной нити была вычислена энергия активации (53 ккал/моль) этого процесса, которая оказалась примерно в 2 раза меньше величины энергии разрыва связи в молекуле кислорода. Полученный результат означает, что величина сигнала в этих опытах пропорциональна концентрации синглетного кислорода и эмиссия  $^1O_2$  с поверхности HgO — реакция первого порядка по атомам

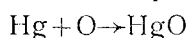
кислорода. Согласно данным по изменению электропроводности детектора отношение интенсивности потока падающих на поверхность  $\text{HgO}$  атомов  $\text{O}$  и вылетающих молекул  $^1\text{O}_2$  близко к 1, т. е. эффективность этой реакции велика.

Полученные данные согласуются с механизмом, предложенным в работе [20]:



Энергия активации реакции (3) составляет 5 ккал/моль, что характерно для процессов с участием атомов кислорода [86].

Как следует из уравнения (3), атомы кислорода восстанавливают поверхность оксида ртути, что было визуально зафиксировано по потемнению пленки  $\text{HgO}$ . По мере восстановления поверхности более заметным становится другой, конкурирующий с (3), процесс окисления вновь образовавшихся атомов ртути, который должен привести к снижению интенсивности потока молекул  $^1\text{O}_2$  с поверхности  $\text{HgO}$ :



На опыте большая начальная интенсивность потока  $^1\text{O}_2$  монотонно падала до некоторого стационарного значения. Следовательно, при постоянном потоке первичных активных частиц — атомов  $\text{O}$  — состояние поверхности  $\text{HgO}$  отражает одновременное протекание окислительно-восстановительных реакций, в результате которых устанавливается стационарный поток молекул  $^1\text{O}_2$  в объем.

Сопоставление полученных данных с результатами работ [20, 96] приводит к выводу, что оксиды металлов, поверхностные слои которых способны хотя бы к частичному восстановлению атомами кислорода (например свинца, серебра или ртути [96]), выделяют в ходе этой реакции молекулы  $^1\text{O}_2$ . Такой эффект наблюдается, поскольку энергия связи кислорода в поверхностном слое, например  $\text{PbO}$ , вдвое меньше стандартной энтальпии образования этого оксида [97] и составляет 40 ккал/моль. Другими словами, эмиссия  $^1\text{O}_2$  в такого рода реакциях возможна только для тех оксидов, поверхностные атомы кислорода которых относительно слабо связаны с решеткой кристалла.

В работе [15] впервые исследовано образование и эмиссия синглетного кислорода при отжиге разупорядоченной поверхности кварца в атмосфере кислорода. В этом случае энергия, необходимая для возбуждения и эмиссии молекул кислорода, накапливается при предварительном разупорядочении поверхностного слоя твердого тела, и выделяется в ходе релаксации разупорядоченной поверхности. Впервые было обнаружено, что при нагревании в среде  $\text{O}_2$  кварца, свежеразмолотого в кислороде (0,13 гПа) или в вакууме, выделяется синглетный кислород. Зависимость интенсивности потока  $^1\text{O}_2$  с поверхности кварца от температуры в интервале 200—600° характеризуется кривой с максимумом при 400°С. Восходящая ветвь кривой соответствует усилению процессов упорядочения структуры поверхностного слоя (отжигу дефектов) с повышением температуры, а нисходящая ветвь, возможно, связана с уменьшением концентрации дефектов в поверхностном слое адсорбента. Было замечено, что эмиссия молекул  $^1\text{O}_2$  сопровождается падением интенсивности сигнала ЭПР, по-видимому, за счет отжига парамагнитных дефектов в кварце. Показательно, что на плавленом кварце (не имеющем поверхностных парамагнитных дефектов) не наблюдали эмиссию молекул  $^1\text{O}_2$ .

При изотермическом отжиге скорость выделения синглетного кислорода постепенно снижается, причем кинетика этого процесса не подчиняется уравнению мономолекулярной реакции. Следовательно, образование и эмиссия молекул синглетного кислорода с поверхности кварца имеют более сложный характер, нежели простой распад поверхностных соединений с выбросом  $^1\text{O}_2$  в газовую фазу, и определяются, по-видимому, процессами аннигиляции дефектов в приповерхностных слоях кварца в присутствии  $\text{O}_2$ .

Поверхность кварца можно активировать в отношении эмиссии  $^1\text{O}_2$  и другим способом. В работе [98] было обнаружено, что при программированном нагревании кварцевого сосуда, в котором предварительно была взорвана стехиометрическая смесь  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , до температур  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  при давлении  $\text{O}_2$  ( $0,13\text{ гПа}$ ) начинается эмиссия синглетного кислорода в газовую фазу. Температурные зависимости эмиссии  $^1\text{O}_2$  в этом случае и с поверхности молотого кварца аналогичны. Следовательно, при различных способах «возмущения» поверхности кварца релаксация разупорядоченности его поверхностных слоев в присутствии  $\text{O}_2$  сопровождается возникновением синглетного кислорода. Полученный результат представляет также интерес с точки зрения участия стенок реакционного сосуда в зарождении и эмиссии возбужденных частиц в цепных процессах, протекающих при малых давлениях.

В работе [16] изучены условия образования и эмиссии синглетного кислорода с поверхности катализатора  $\text{Li—Sn—P}$ . При продувании кислорода ( $4\text{ гПа}$ ) или воздуха через U-образный кварцевый реактор с таблетками оксидного катализатора ( $58,4\%$  Sn,  $10\%$  P и  $1,5\%$  Li), нагретого до  $650^\circ\text{C}$ , происходит выделение в объем синглетного кислорода, что было установлено по изменению концентрации раствора рубрена в гексадекане, помещенного в удаленной от реактора кювете (рубрен — специфический реагент на синглетный кислород [71]). Авторы исследовали более 20 оксидных катализаторов. Интенсивность эмиссии синглетного кислорода с поверхности катализатора оценивали по степени превращения рубрена через час после начала опыта. Для литий — олово — фосфатных катализаторов эта величина составляла  $30\text{--}50\%$ , а в отсутствие лития  $1\%$ , так же, как и для оксидов марганца и кобальта.

Скорость выделения  $^1\text{O}_2$  с ростом температуры увеличивалась. Продолжительность эмиссии составляла 4 ч. При замене кислорода на аргон процесс не прекращался. По мнению авторов, это указывает на образование  $^1\text{O}_2$  с участием поверхностного кислорода на центрах, которые разрушаются в ходе реакции, или при распаде неизвестных примесей в этом катализаторе. Предполагается, что литий в этой системе превращается в супероксид, что облегчает генерацию синглетного кислорода. При нагревании других катализаторов:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. синглетный кислород не выделялся.

В работе [23] наблюдали эмиссию синглетного кислорода с поверхности пентоксида ванадия — распространенного катализатора окисления. При нагревании порошка  $\text{V}_2\text{O}_5$  в атмосфере обычного кислорода до  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  происходит эмиссия молекул  $^1\text{O}_2$  в газовую фазу. С ростом температуры начальная интенсивность выделения  $^1\text{O}_2$  увеличивается. При постоянных давлениях  $\text{O}_2$  ( $0,13\text{ гПа}$ ) и температуре опыта эмиссия  $^1\text{O}_2$  продолжается несколько часов. Активность катализатора восстанавливается после нагревания в  $\text{O}_2$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. В отличие от опытов при низких давлениях  $\text{O}_2$  интенсивность потока  $^1\text{O}_2$  при атмосферном давлении не изменяется во времени. На основании этого авторы делают вывод, что эмиссия синглетного кислорода с поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5$  может быть обусловлена обратимыми структурно-химическими превращениями в катализаторе, происходящими при повышенных давлениях  $\text{O}_2$  и высоких температурах. Обнаружение непрерывающейся эмиссии  $^1\text{O}_2$  с поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5$  при атмосферном давлении кислорода имеет важное значение для понимания механизма стационарных окислительных реакций на этом катализаторе.

Вышесказанное подтверждают результаты работы [99], в которой проведено сопоставление закономерностей эмиссии синглетного кислорода с поверхности пентоксида ванадия и реакции окисления нафталина на этом же катализаторе. Было обнаружено симбатное изменение интенсивности протекания обоих процессов (эмиссии  $^1\text{O}_2$  и образования фталевого ангидрида) при варьировании условий опытов (обработка катализатора реакционной смесью, прогрев в вакууме и т. д.). Установлено также, что при малой концентрации синглетного кислорода происходит образование нафтахинона — одного из промежуточных продуктов окисле-

ния нафталина. Таким образом, на примере окисления нафталина во фталевый ангидрид на ванадиевом катализаторе было впервые экспериментально доказано участие синглетного кислорода в реакции гетерогенного каталитического окисления органических веществ. На основании этих данных можно предположить, что синглетный кислород играет важную роль в окислительных процессах, протекающих как по гетерогенному, так и по гетерогенно-гомогенному механизму.

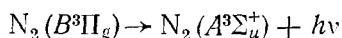
В заключение целесообразно сделать некоторые выводы о закономерностях эмиссии синглетного кислорода с поверхности твердых тел в газовую фазу. Усовершенствование старых методов детектирования синглетного кислорода и разработка новых, в частности, метода полупроводниковых детекторов  $^1\text{O}_2$  [17, 51] позволило значительно расширить круг исследуемых физико-химических процессов, приводящих к образованию и эмиссии синглетного кислорода, и выявить некоторые особенности их механизма. Во всех случаях синглетный кислород образуется в результате передачи энергии возбуждения от твердого тела или адсорбированного слоя к молекулам кислорода. Источником этой энергии могут быть свет (фотохимические реакции), энергия рекомбинации или взаимодействия атомарного кислорода с оксидами металлов (химические реакции), тепловая энергия (разложение некоторых оксидов металлов) или энергия, выделившаяся в разупорядоченных поверхностных слоях твердого тела в ходе их упорядочения (структурно-химические процессы). Все это указывает на большую вероятность появления синглетного кислорода и в других процессах, в которых происходит возбуждение твердого тела в присутствии кислорода, например, под действием электронов, ионов, различного рода излучения, и вообще в результате реакций, резко и обратимо нарушающих структуру поверхностного слоя твердых тел.

Особо следует отметить немногочисленные пока данные [159—161] о возможности образования синглетного кислорода на поверхности твердых тел в результате адсорбции  $\text{O}_2$ . Уже давно [162] было высказано предположение, позднее многократно обсуждавшееся, [1, 163], что поверхностные соединения, образующиеся при хемосорбции молекул, можно рассматривать как электронно-возбужденные состояния этих молекул. Применительно к  $^1\text{O}_2$  эта мысль нашла свое подтверждение. В ряде случаев происходит сильное возмущение адсорбированных молекул кислорода и возникает синглетно-возбужденное состояние  $\text{O}_2$ . Таким образом, аналогия в свойствах электронно-возбужденных и поверхностно-координированных молекул, по всей видимости, имеет место в случае кислорода.

#### 4. Образование и эмиссия электронно-возбужденных атомов металлов и молекул азота с поверхности твердых тел

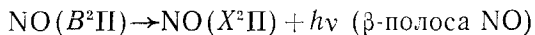
Сведения об эмиссии электронно-возбужденных молекул азота с поверхности твердых тел немногочисленны.

В нескольких работах Маннелы и др. [100—102], выполненных в 60-е годы, описано свечение поверхностей кобальта и никеля в ходе совместной рекомбинации атомов азота и кислорода. Эксперименты проводили в проточной системе при давлении 1,3 гПа. Поток атомов азота и кислорода, полученных в разряде, проходил над поверхностью металлических вставок из никеля или кобальта, встроенных в стеклянную трубку. На выходе из зоны реакции регистрировали свечение газа. В спектрах свечения в случае кобальта наблюдали 1-ую положительную полосу азота. Авторы считают, что на поверхности кобальта образуются электронно-возбужденные молекулы  $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ , которые обладают избытком колебательной энергии ( $v=6,8$ ) и десорбируются в газовую фазу, где излучают свет за счет перехода:

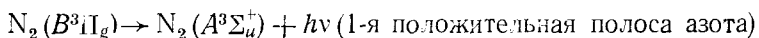
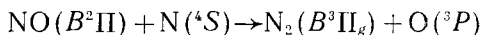


Для никеля в спектре свечения газа наблюдается как 1-я положительная полоса азота, так и  $\beta$ -полоса оксида азота. Авторы предположи-

ли, что с поверхности никеля десорбируются электронно-возбужденные молекулы  $\text{NO}(B^2\Pi)$ , которые далее либо теряют энергию:



либо реагируют с атомами азота:



В работе [102] свечение молекул  $\text{N}_2^*$  над поверхностью никеля наблюдали только в присутствии атомов О.

Эмиссия различных электронно-возбужденных атомов и молекул с поверхности твердых тел происходит и под действием электронной бомбардировки. Среди обширной литературы по электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) в последнее время появились также сообщения об ЭСД возбужденных частиц. В серии работ [103, 104, 164] исследовали ЭСД возбужденных атомов Na, K и Li с поверхности NaCl, KCl и LiF. Была измерена интенсивность резонансного излучения ( $I$ ) возбужденных атомов и определена зависимость  $I$  от энергии ( $E$ ) электронного пучка (20—1000 эВ). На кривых  $I=f(E)$  для NaCl обнаружены особенности, коррелирующие с энергиями электронных уровней ионов Na и Cl в решетке галогенида. Например, для Na порог появления свечения (32 эВ) близок к уровню  $2p$  Na (31 эВ), а усиление  $I$  при 65 эВ связано с уровнем  $2s$  Na (63 эВ). Тонкая структура при 200 эВ на кривой  $I=f(E)$  соответствует уровню  $2p$  Cl (200 и 202 эВ). Предложен механизм ЭСД  $\text{Na}^*$ , согласно которому на первой стадии образуются ионы  $\text{Na}^{2+}$ . Затем в результате оже-процесса возникают ионы  $\text{Na}^+$ , которые в поверхностном слое, проходя через матрицу около ионов  $\text{Cl}^-$ , нейтрализуются с образованием резонансно-возбужденного атома  $\text{Na}^*$ . Излучательная дезактивация  $\text{Na}^*$  происходит вне поверхности NaCl.

Характерно, что возбуждение атомов Na, K и Li происходит на поверхности кристаллов, а не в газовом объеме. Этот вывод основан на следующих фактах: 1) упругость паров металлов, определяемая температурой поверхности в зоне электронного облучения слишком мала и 2) незначительное смещение кристалла-мишени от направления пучка электронов приводит к исчезновению эффекта.

Авторы этих работ обнаружили также, что, помимо атомов металлов, происходит эмиссия возбужденных атомов водорода и гидроксильных радикалов.

На основании энергетического анализа зависимостей ЭСД возбужденных атомов щелочных металлов в [165] установлено, что передача энергии электронов происходит за счет образования дырок на внутренних оболочках атомов. На последующих стадиях в результате различных электронных процессов образуются возбужденные атомы металла, вылетающие с поверхности. Характерно, что атомы десорбируются в первом (нижнем) возбужденном состоянии.

В работах [166—168] изучали ЭСД возбужденных атомов и ионов с различных поверхностей. При облучении электронным пучком (300 эВ) поверхности стекла при низких давлениях паров кадмия ( $10^{-3}$  гПа) происходит эмиссия возбужденных ионов кадмия, что было зафиксировано по свечению при 441,6 и 537,8 нм [166]. Ранее эти же авторы обнаружили эмиссию возбужденных ионов кадмия с поверхности посеребренной меди [167].

В работе [168] с помощью масс-спектрометрии исследована ЭСД ионов и атомов водорода с поверхности Ni (111), покрытой пленкой воды. Оказалось, что при энергии электронов 22—30 эВ в объем вылетают ионы  $\text{H}^+$ , а при 35 эВ — электронно-возбужденные метастабильные атомы H в состоянии ( $2s$ ). Подчеркивается, что метастабильные атомы водорода образуются не из ионов  $\text{H}^+$ , поскольку энергия вылетающих атомов H на 4—5 эВ выше энергии десорбирующихся ионов  $\text{H}^+$ .



Наконец, эмиссия в электронно-возбужденном состоянии происходит при ионном распылении материалов. При этом на поверхности образуются и вылетают в газовую фазу заряженные и нейтральные частицы в различных состояниях.

В обзоре [169] систематизированы сведения об эмиссии частиц, возникающих при бомбардировке поверхности твердых тел ионами инертных газов или водорода с энергией от единиц до тысяч эВ. Спектроскопическими методами удалось зарегистрировать возбужденные частицы, образующиеся в различных процессах: 1) рассеяние в возбужденном состоянии атомов первичного пучка; 2) эмиссия в возбужденном состоянии атомов, молекул или комплексов, образовавшихся из атомов мишени и 3) образование возбужденных состояний адсорбированных молекул. Объектами исследований были в основном металлы и некоторые оксиды металлов [170]. В последнее время для выяснения механизма эмиссии возбужденных атомов и ионов используют новую спектроскопическую методику: измерение доплеровского сдвига флуоресцирующих атомов, вылетающих с поверхности металлов при ионном распылении (флуоресценция вызывается лазерным пучком света). Например, в работе [171] измерены выходы и распределение по скоростям распыленных атомов бария в основном и метастабильном состояниях  $Ba(^1S)$  и  $Ba(^1D)$  и изучено влияние кислорода на эти характеристики. В [172] аналогичное исследование проведено с метастабильными атомами  $Fe^*$ , распыленными с поверхности железа. Работы в этом направлении интенсивно развиваются.

Заслуживает внимания интересное наблюдение об образовании возбужденных атомов Na на поверхности NaCl при рекомбинации атомов дейтерия, приведенное в работе [173]. На тонких пленках NaCl, для которых велик коэффициент гетерогенной рекомбинации  $D$ -атомов, наблюдается свечение, спектр которого отвечает  $D$ -линии атомов натрия. Неясно, однако, происходит ли в этом случае эмиссия атомов  $Na^*$ .

В целом можно сделать вывод, что литературные данные относительно эмиссии возбужденных атомов металлов касаются лишь случаев «сильного» возмущения поверхности твердых тел электронной или ионной бомбардировкой. Об эмиссии этих частиц при «мягких» воздействиях (химические и структурно-химические процессы, ультрафиолетовое облучение и т. д.) сведений практически нет.

### III. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

При взаимодействии электронно-возбужденных атомов и молекул с поверхностью твердого тела их дезактивация может происходить следующими путями:

1) релаксация возбужденного состояния за счет диссипации энергии возбуждения в адсорбированном слое и в поверхностных слоях твердого тела, в которой могут участвовать как фононы, так и электронная подсистема кристалла; 2) химическое взаимодействие с атомами поверхности или адсорбированным слоем; 3) люминесценция электронно-возбужденных молекул в адсорбированном слое.

Из сравнения величин коэффициентов гетерогенной дезактивации  $\gamma$  электронно-возбужденных атомов и молекул (применяются также термины коэффициент гибели, релаксации или аккомодации) трудно сделать вывод о преобладании того или иного канала дезактивации, поскольку значение  $\gamma$  дает представление об общей активности различных материалов в отношении взаимодействия с ними возбужденных частиц.

В ряде случаев удастся, как будет показано ниже, сделать заключение о механизме дезактивации на основании зависимости величины  $\gamma$  от условий эксперимента, которые изменяют свойства твердого тела, «чувствительные» к передаче энергии возбужденных атомов и молекул. Микроскопический механизм гетерогенной дезактивации электронно-возбужденных молекул практически не изучен.

В литературе имеется информация о взаимодействии с поверхностью различных твердых тел синглетного кислорода, метастабильных атомов инертных газов и молекул азота, триплетных молекул органических веществ.

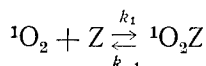
## 1. Электронно-возбужденные молекулы кислорода

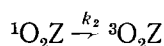
Наиболее подробно изучен процесс гетерогенной гибели синглетного кислорода. Целесообразно рассмотреть три класса поверхностей, которые различаются по активности в отношении гибели молекул  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ): диэлектрики ( $\gamma = 10^{-5} - 10^{-3}$ ), оксиды металлов ( $\gamma = 10^{-4} - 1$ ) и металлы ( $\gamma = 10^{-5} - 1$ ).

Подавляющее большинство величин  $\gamma$  на поверхности стекла и кварца получены при исследовании газофазных реакций синглетного кислорода, так как именно из этих материалов, как правило, изготавливают реакторы. Исследования обычно проводят в проточной установке, а синглетный кислород получают разрядом в кислороде. Такая методика имеет ряд существенных недостатков: во-первых, в проточной установке трудно достичь необходимой чистоты поверхности — присутствуют пары смазки, возможны загрязнения из газовой фазы и т. д.; во-вторых, при генерации синглетного кислорода в разряде образуются активные продукты (атомы кислорода, озон и т. д.), которые модифицируют поверхность. Кроме того, при большой концентрации синглетного кислорода поверхность также может быть модифицирована, что должно приводить к изменению коэффициента гетерогенной гибели. Так например, в работах [106—109, 118, 158] коэффициент гибели синглетного кислорода на стекле пирекс изменялся от  $7,6 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$ . Эти результаты убедительно показывают, что на величину коэффициента гетерогенной гибели синглетного кислорода существенно влияют условия эксперимента. Этот вывод подтверждается также работами [2, 140], в которых наблюдали изменение  $\gamma$  в ходе эксперимента, что указывает на модифицирование поверхности в процессе измерений. В [105] на кремнии  $\gamma$  медленно возрастала со временем. В рассмотренных работах не предложен механизм дезактивации синглетного кислорода и все значения получены только для комнатной температуры.

Таким образом, для выяснения механизма дезактивации синглетного кислорода на поверхности твердого тела, необходимо проводить исследование в чистых условиях (высокий вакуум, отсутствие загрязнений поверхности, селективный источник синглетного кислорода) и при низких концентрациях синглетного кислорода.

К выполнению этих условий стремились авторы работы [112]. Эксперименты проводили в диффузионном режиме, поверхность тренировали при прогреве  $250 - 300^\circ\text{C}$  в условиях высокого вакуума ( $10^{-7}$  гПа), который был достигнут с помощью безмасляных магниторазрядных и цеолитных насосов. Синглетный кислород получали фотосенсибилизацией адсорбированным красителем (триафлавином). При этом в газовой фазе отсутствовали какие-либо другие активные частицы. Концентрацию синглетного кислорода в газовой фазе ( $10^{10}$  см $^{-3}$ ) измеряли методом полупроводниковых детекторов. С увеличением температуры поверхности коэффициент дезактивации синглетного кислорода на стекле уменьшается и при 373 К равен  $10^{-6}$  (при 293 К  $\gamma = 10^{-5}$ ). Энергия активации изменения  $\gamma$  отрицательна и составляет 6 ккал/моль. В диапазоне  $1 - 10^{-2}$  гПа  $\gamma$  не зависит от давления кислорода. Эти данные позволяют утверждать, что на поверхности стекла синглетный кислород дезактивируется в результате физической адсорбции с последующей передачей энергии твердому телу, этот процесс аналогичен релаксации колебательно-возбужденных молекул азота на серебре и тефлоне при низких температурах [111]. Механизм дезактивации соответствует следующей схеме:





где Z — центр адсорбции.

Если скорость дезактивации  $^1\text{O}_2$  намного меньше скорости десорбции ( $k_2 \ll k_{-1}$ ), то адсорбцию синглетного кислорода на поверхности можно считать квазиравновесным процессом и описать изотермой Ленгмюра. Так как концентрация синглетного кислорода мала, то можно считать, что адсорбция происходит в области Генри. Тогда:

$$\gamma = \frac{4k_1 k_2 kT}{\bar{v}} \frac{S}{V}$$

где  $k_1$  — константа Генри,  $S$  — поверхность,  $V$  — объем,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура,  $\bar{v}$  — средняя скорость частиц.

Схема удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Энергия активации изменения  $\gamma$  в этом случае равна теплоте адсорбции синглетного кислорода на поверхности стекла.

Константу Генри можно оценить методом Цвтеринга и Кревелина [141]:

$$k_1 = \frac{N_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} \tau_0 \exp(Q/RT)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярная масса газа,  $R$  — газовая постоянная,  $\tau_0$  — длительность одного колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности,  $Q$  — теплота адсорбции.

Используя измеренный коэффициент гетерогенной гибели частиц ( $10^{-5}$  при комнатной температуре) и теплоту адсорбции (6 ккал/моль), можно оценить время релаксации энергии синглетного кислорода на поверхности стекла:

$$\tau_{\text{рел}} = k_2^{-1} = \frac{4k_1 kT}{\gamma \bar{v}} = \gamma^{-1} \tau_0 \exp(Q/RT)$$

При  $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$  с,  $\tau_{\text{рел}} = 10^{-3} - 10^{-4}$  с. Эта величина гораздо выше времен релаксации колебательно-возбужденных молекул азота на стекле ( $10^{-8}$  с) [111], что обусловлено, по-видимому, трудностью релаксации сравнительно большой энергии (1 эВ) на поверхности.

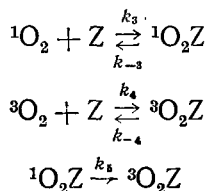
В работе [89] время релаксации синглетного кислорода на поверхности КВг превышало  $10^{-2}$  с. Для выяснения факторов, влияющих на гетерогенную гибель синглетного кислорода авторы [110, 142] пошли по другому пути. Температурную зависимость коэффициента гетерогенной гибели синглетного кислорода на кварце определяли стандартным способом (проточная система, источник  $^1\text{O}_2$  — СВЧ-разряд в кислороде) при температурах 350—900 К. Кроме того поверхность модифицировали адсорбцией газов, аналогично тому, как это делалось в [143, 150]. Величину  $\gamma$  измеряли оценивая степень дезактивации  $^1\text{O}_2$  на стенках либо кварцевого стержня, вводимого в реактор, либо непосредственно в цилиндрическом кварцевом реакторе. В первом случае в интервале температур 520—830 К при давлении  $\text{O}_2$  0,6 гПа  $\gamma = (7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \exp(18,5 \pm 1,0/RT)$ , где энергия активации приведена в кДж/моль. Во втором случае с увеличением температуры от 350 до 600 К  $\gamma$  растет от  $1,1 \cdot 10^{-4}$  до  $1,8 \cdot 10^{-3}$  (энергия активации равна 18,5 кДж/моль), а при дальнейшем повышении температуры не изменяется и остается постоянной вплоть до 900 К. Значения  $\gamma$  различаются примерно на порядок, что связано, по-видимому, с различной концентрацией центров дезактивации. Следует отметить, что в выбранных условиях величина  $\gamma$  не зависела от давления кислорода. При добавлении к потоку кислорода  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  или атомов кислорода концентрация  $^1\text{O}_2$  увеличивалась, что свидетельствует об уменьшении дезактивации  $^1\text{O}_2$ . Добавки Ar,  $\text{H}_2$ , CO или  $\text{C}_2\text{H}_4$  мало влияют на дезактивацию. Эти данные подтверждают хемосорбционный механизм дезактивации  $^1\text{O}_2$  на поверхностных центрах кварца. После прогрева кварца чис-

ло свободных центров возрастает (и  $\gamma$  растет), а при введении активных газов происходит блокировка центров ( $\gamma$  падает). Природа этих центров пока не выяснена. Авторы работ [110, 142] считают, что такими центрами могут быть радикальные пероксидные формы кислорода.

В [143] показано, что после адсорбции бензола на поверхности стекла  $\gamma$  составляет  $4 \cdot 10^{-5}$ .

Суммируя весь материал по дезактивации  $^1\text{O}_2$  на поверхности кварца и стекол, можно сделать некоторые обобщения. При температурах, близких к комнатной, коэффициент дезактивации составляет  $10^{-5}$  и механизм дезактивации предусматривает физическую адсорбцию  $^1\text{O}_2$ . При более высоких температурах и концентрациях синглетного кислорода дезактивация происходит по хемосорбционному механизму. Природа центров адсорбции и механизм релаксации энергии  $^1\text{O}_2$  на поверхности стекол остаются неясными.

Дезактивация синглетного кислорода на поверхности оксидов металлов исследована на примере оксида цинка [112]. С повышением температуры величина  $\gamma$  увеличивалась от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ , а энергия активации изменения  $\gamma$  составила 25 ккал/моль. С ростом давления кислорода (в интервале  $5 \cdot 10^{-2}$ —2 гПа)  $\gamma$  уменьшалась. Авторы предположили, что гибель синглетного кислорода в этом случае происходит за счет его хемосорбции на поверхности оксида цинка:



где Z — центр адсорбции.

В соответствии с этой схемой, потеря энергии электронного возбуждения обусловлена образованием химической связи, т. е. хемосорбцией. Если время пребывания молекулы синглетного кислорода в адсорбированном состоянии больше времени потери энергии возбуждения, т. е.  $k_{-3} \ll k_3$ , то, согласно методу стационарных концентраций, можно записать:

$$\gamma = \frac{s_1}{s_1[^1\text{O}_2] + s_2} \cdot \frac{4k_{-4}[\text{Z}]}{\bar{v}[^3\text{O}_2]} \quad (5)$$

где  $s_1$  и  $s_2$  — коэффициенты прилипания  $^1\text{O}_2$  и  $^3\text{O}_2$ ,  $\bar{v}$  — средняя скорость движения частиц. Из соотношения (5) следует, что величина  $\gamma$  должна уменьшаться с ростом давления, что соответствует экспериментальным данным. Температурная зависимость  $\gamma$  определяется константой скорости десорбции  $\text{O}_2$  с поверхности оксида цинка (т. е.  $k_{-4}$ ). С увеличением температуры растет число свободных центров хемосорбции  $^1\text{O}_2$  и  $\gamma$  увеличивается. Измеренная величина энергии активации изменения  $\gamma$  (25 ккал/моль) совпадает с литературными данными для энергии активации десорбции кислорода с поверхности ZnO (23 ккал/моль) [114]. Заметим, что в условиях эксперимента достигается равновесная хемосорбция кислорода на поверхности оксида цинка, так как  $\gamma$  слабо изменяется во времени. Большой интерес вызывает природа центров хемосорбции синглетного кислорода. Так, известно [17], что под действием  $^1\text{O}_2$  уменьшается электропроводность пленки оксида цинка. Уменьшение концентрации электронов проводимости может происходить за счет образования химической связи между молекулой синглетного кислорода и сверхстехиометрическим ионизованным поверхностным атомом цинка. В этом случае коэффициент гетерогенной гибели синглетного кислорода на поверхности оксида цинка должен уменьшаться по мере снижения концентрации атомов цинка, что и наблюдается на опыте.

Известно [144, 145], что при взаимодействии электронно-возбужденных молекул, которые химически инертны по отношению к оксиду цинка (например, триплетные молекулы бензофенона, диацетила и возбужден-

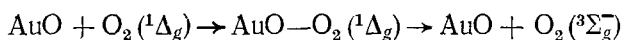
ные атомы инертных газов), энергия возбуждения молекул передается приповерхностному слою оксида цинка и электропроводность пленки увеличивается. Если дезактивировать поверхность пленки оксида цинка по отношению к химическому действию синглетного кислорода, т. е. значительно уменьшить концентрацию центров хемосорбции — атомов цинка, то должен наблюдаться аналогичный эффект. Действительно, в работе [113] было обнаружено, что при включении источника  $^1\text{O}_2$  (СВЧ-разряд, фотохимический источник, реакция  $\text{HgO} + \text{O}$ ) электропроводность  $\sigma$  пленки в начальный момент растет, проходит через максимум и затем уменьшается. Результат становится понятным, если предположить, что при взаимодействии  $^1\text{O}_2$  с пленкой  $\text{ZnO}$  происходят одновременно (хотя и с разными скоростями) два процесса, один из которых (более быстрый) связан с передачей энергии молекулы  $^1\text{O}_2$  оксиду цинка и соответственно с ростом  $\sigma$ , а другой (более медленный) — с хемосорбцией  $^1\text{O}_2$  на примесных центрах — атомах цинка, ответственных за примесную проводимость  $\text{ZnO}$ . Экстремальный характер изменения  $\sigma$  объясняется конкуренцией этих двух процессов. Для данной системы характерна химическая дезактивация  $^1\text{O}_2$ . На основании этих опытов можно сделать некоторые выводы о механизме передачи энергии возбуждения синглетного кислорода в  $\text{ZnO}$ . Наличие донорного сигнала изменения электропроводности  $\sigma$  при адсорбции  $^1\text{O}_2$  [113], который наблюдался также при взаимодействии  $^1\text{O}_2$  с монокристаллом  $\text{ZnO}$  в растворе электролитов [146], указывает на то, что энергия возбуждения передается в поверхностные слои  $\text{ZnO}$  и вызывает ионизацию мелких ловушек и выброс электронов в зону проводимости. Такие же результаты были получены в опытах с фотосенсибилизированными красителями фототоками оксида цинка [85]. В литературе обсуждаются два механизма фотосенсибилизации. Один из них предусматривает передачу полупроводнику энергии возбуждения, другой — ионизацию возбужденного красителя. При адсорбции синглетного кислорода на поверхности полупроводника второй механизм маловероятен, поскольку трудно себе представить образование положительных ионов кислорода.

Относительно взаимодействия  $^1\text{O}_2$  с другими оксидами металлов сведений немного. В [147, 148] исследовали адсорбцию  $^1\text{O}_2$  на оксидах магния, никеля и кобальта. На  $\text{MgO}$  наблюдается слабая адсорбция  $^1\text{O}_2$ , величина которой падает с ростом температуры от  $-78$  до  $20^\circ\text{C}$  (величина адсорбции обычного триплетного кислорода на  $\text{MgO}$  с ростом температуры увеличивается). На  $\text{NiO}$  адсорбция  $^1\text{O}_2$  происходит с большей интенсивностью, нежели на  $\text{MgO}$ , и не зависит от температуры. Для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  не удалось заметить различий в адсорбции синглетного и триплетного кислорода. Авторы этих работ не рассматривали механизм взаимодействия  $^1\text{O}_2$  с оксидами. На поверхности оксидов кобальта коэффициент гетерогенной дезактивации  $^1\text{O}_2$  велик ( $\sim 1$ ) [152]. Это свойство положено в основу калориметрического метода измерения концентрации  $^1\text{O}_2$ . Механизм взаимодействия синглетного кислорода с оксидами кобальта неясен. Сильный разогрев пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  может быть вызван не только тепловым механизмом дезактивации, но и, возможно, хемосорбционным, за счет теплоты хемосорбции.

В работе [66] была изучена гетерогенная дезактивация синглетного кислорода на поверхности красителя (трипафлавина). При повышении температуры от  $293$  до  $343\text{ K}$   $\gamma$  увеличивается от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$ . Энергия активации изменения  $\gamma$  составляет  $12\text{ ккал/моль}$ . С ростом давления кислорода в интервале  $5 \cdot 10^{-2}$ — $2\text{ гПа}$   $\gamma$  снижается. Такая же зависимость  $\gamma$  от давления  $\text{O}_2$  наблюдалась в случае оксида цинка, и поэтому процесс гибели синглетного кислорода происходит по хемосорбционному механизму, а энергия активации изменения  $\gamma$  представляет собой энергию активации десорбции кислорода с поверхности красителя.

Гетерогенную гибель  $^1\text{O}_2$  на поверхности металлов исследовали в нескольких работах. Концентрацию  $^1\text{O}_2$  измеряли по свечению синглетного кислорода. Опыты проводили при давлениях от десятых долей до нескольких  $\text{гПа}$ , в проточной системе. В работе [105] были получены сле-

дующие значения  $\gamma$  при комнатной температуре: Al ( $5,9 \cdot 10^{-5}$ ), Ti ( $6,5 \cdot 10^{-5}$ ), Mo ( $8,0 \cdot 10^{-5}$ ), Nb ( $1,2 \cdot 10^{-4}$ ), Pt ( $4,0 \cdot 10^{-4}$ ), Cu ( $8,5 \cdot 10^{-4}$ ), Ni ( $2,7 \cdot 10^{-3}$ ), Fe ( $4,41 \cdot 10^{-3}$ ) и Ag ( $1,1 \cdot 10^{-2}$ ). Результаты измерений для Ag, Pt и Al совпадают с данными других авторов, например [115]. На поверхности нержавеющей стали  $\gamma$  изменялась от  $7,6 \cdot 10^{-6}$  до  $1,3 \cdot 10^{-5}$  при комнатной температуре [149]. Коэффициент гетерогенной гибели синглетного кислорода на поверхности золота, с предварительно адсорбированным HCl, составляет  $(1 \div 3) \cdot 10^{-3}$  [150]. На отожженном образце Au величина  $\gamma$  в интервале температур 300–900 К изменялась от  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$ . Адсорбция воды при 300 К привела к уменьшению  $\gamma$  в 20 раз [142, 151]. Эти результаты, по мнению авторов, подтверждают хемосорбционный механизм дезактивации  $^1\text{O}_2$  на поверхности Au:



Авторы предположили, что прочность связи хемосорбированного  $^1\text{O}_2$  с оксидом золота велика и его энергия передается каким-либо степеням свободы металла. Обычный кислород не хемосорбируется на этих центрах и легко выделяется в газовую фазу. По аналогии с газофазными реакциями возбужденных частиц предложенный механизм назван эксимерным. На сильно гидроксильированной поверхности золота хемосорбция  $^1\text{O}_2$  невозможна, величина  $\gamma$  значительно ниже и механизм дезактивации иной.

Другие закономерности получены для платины. На поверхности Pt-провода  $\gamma$  возрастает от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  при увеличении температуры от 300 до 450 К. Величина  $\gamma$  почти не зависит от давления  $\text{O}_2$  в интервале 0,17–6,0 гПа. Эффективная энергия активации с ростом температуры снижается от 46,5 кДж/моль при 300 К до 0 при 450 К. Добавки воды и водорода не влияют на скорость дезактивации  $^1\text{O}_2$ , а введение CO (7%) вызывает уменьшение  $\gamma$  при 400 К на порядок. Эти результаты, как считают авторы, укладываются в рамки хемосорбционного механизма. Рост  $\gamma$  с температурой связан с увеличением числа активных центров поверхности, а лимитирующей стадией является адсорбция синглетного кислорода на свободных центрах. Такими центрами могут быть некоторые формы адсорбированного кислорода. Действие CO сводится либо к блокировке этих форм кислорода, либо к удалению их с поверхности в результате химической реакции.

В работе [157] величина  $\gamma$  для никеля оказалась близка к единице.

Таким образом, на поверхности металлов значения коэффициентов гетерогенной гибели  $^1\text{O}_2$  различаются на несколько порядков, от  $10^{-5}$  для Al до 1 для никеля. Следует заметить, что эти значения относятся скорее к окисленным поверхностям металлов, поскольку измерения проводили в достаточно «жестких» условиях (высокая концентрация  $^1\text{O}_2$  в потоке кислорода). Результаты измерений зависят от условий вакуумирования и тренировки образцов, особенно при повышенных температурах, а также от состава адсорбционного слоя. Поэтому при обсуждении того или иного значения  $\gamma$  следует четко оговаривать условия опытов. Сведения об изучении гетерогенной гибели молекулы  $^1\text{O}_2$  в состоянии ( $^1\Sigma_g^+$ ) немногочисленны. Коэффициент гибели этой частицы был определен на основании измерения интенсивности линии 7618 Å в потоке кислорода, прошедшего через разряд и оксид ртути, после взаимодействия с металлической вставкой. По данным [115], для  $^1\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$   $\gamma$  составляет 0,3 (Fe), 0,25 (Al), 0,9 (Cu), 0,6 (Ag на Pt) и  $\approx 0$  для чистой Pt. Таким образом, на всех этих металлах (кроме Pt) коэффициент гибели очень высок. Для поверхности стекла получены следующие значения  $\gamma$ :  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  [116],  $1,5 \cdot 10^{-2}$  [117],  $0,9 \cdot 10^{-2}$  [118],  $1 \cdot 10^{-2}$  [119],  $2 \cdot 10^{-2}$  [107]. Среднее значение коэффициента дезактивации  $^1\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  на стекле составляет  $10^{-2}$ , т. е. на три порядка больше, чем для состояния ( $^1\Delta_g$ ). Наименьшее значение  $\gamma$  было получено для поверхности стекла, покрытой галогеноуглеродной смазкой  $1,1 \cdot 10^{-3}$  [154]. Малое время жизни и большая эффективность гибели  $^1\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  — основные причины больших эксперименталь-

ных трудностей измерения  $\gamma$ , чем и объясняется малое число публикаций на эту тему. Из литературных данных можно сделать вывод, что эффективность дезактивации синглетного кислорода сильно зависит от энергии возбуждения. Для более высокоэнергетического состояния ( $^1\Sigma_g^+$ ) коэффициент дезактивации выше (на 2—3 порядка) по сравнению с  $O_2(^1\Delta_g)$ , что связано с высокой эффективностью перехода состояния ( $^1\Sigma_g^+$ ) в ( $^1\Delta_g$ ) при столкновении с поверхностью и, вероятно, с большей химической активностью состояния ( $^1\Sigma_g^+$ ). В [153] обнаружено, что для кислорода в еще более высокоэнергетическом состоянии  $A^3\Sigma_u^+$  коэффициент дезактивации на стекле равен  $\sim 1$ .

Несмотря на успехи, достигнутые в изучении механизмов дезактивации синглетного кислорода на поверхности твердых тел, следует указать на существенный недостаток всех вышеупомянутых работ. В них отсутствует контроль за состоянием поверхности с помощью структурно-чувствительных методов, что необходимо при определении центров адсорбции синглетного кислорода.

## 2. Метастабильные атомы инертных газов, ртути и молекулы азота

Гетерогенная дезактивация метастабильных атомов инертных газов (МАИГ) на поверхности металлов сопровождается эффектом вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ). Существуют 2 механизма ВЭЭ [120, 121]: двухстадийный, основанный на резонансной ионизации (РИ) налетающего возбужденного атома, а затем оже-нейтрализации (ОН) образующегося иона, и одностадийный, предусматривающий оже-дезактивацию (ОД).

Пробладание того или иного механизма определяется положением уровня возбуждения налетающего атома относительно уровня Ферми металла, соотношением величин работы выхода электрона и потенциала ионизации возбужденного атома. Для чистых поверхностей металлов с большой работой выхода дезактивация идет по механизму РИ+ОН. Если потенциал ионизации меньше работы выхода, то процесс идет по механизму ОД. Следует отметить, что наличие адсорбированного слоя, изменяющего работу выхода и условия на поверхности металла, может приводить к изменению механизма дезактивации, а в ряде случаев к сосуществованию обоих механизмов [95]. Важно, что независимо от механизма дезактивации эффективность ВЭЭ велика. Это позволяет по величине эмиссии вторичных электронов оценить интенсивность протекания гетерогенной дезактивации на поверхности металлов. Систематические количественные определения коэффициентов гетерогенной дезактивации  $\gamma$  для различных металлов, не проводились. На основании опубликованных данных [95] можно считать, что на металлах величина  $\gamma$  близка к 1.

В последнее время появились работы по изучению рассеяния атомов и эжекции электронов. Так, в [121] методом измерения концентрации атомов He ( $^1S$ ) в газовой фазе было исследовано отражение пучка атомов He\* от различных поверхностей. Коэффициент отражения атомов He\* составил:  $10^{-6}$  для Cu (110),  $5 \cdot 10^{-6}$  для Pd (110), для поликристаллического W— $1,5 \cdot 10^{-4}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  для Pd, покрытого СО, и для окисленного Pd— $5 \cdot 10^{-4}$ . Следовательно, от поверхности этих металлов отражается лишь ничтожная часть падающих метастабильных атомов He и коэффициент дезактивации  $\gamma$  близок к 1. В этой же работе было обнаружено, что коэффициенты отражения атомов He\*, Ne\* и Ag\* от поверхности монокристаллов LiF и NaCl также крайне низки и составляют соответственно  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,6 \cdot 10^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$  (LiF) и  $1,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  (NaCl), т. е. для поверхностей этих диэлектриков коэффициент дезактивации так же, как и для металлов, близок к 1. Авторы считают, что столь близкие значения коэффициентов отражения возбужденных атомов для металлов и диэлектриков указывают на независимость этих величин от природы поверхностей. Однако этот вывод не согласуется с данными других авто-

В работе [122] исследовано взаимодействие пучков атомов He с поверхностью грани (110) монокристалла вольфрама. Было установлено, что количество отраженных атомов зависит от угла падения пучка ( $\theta$  — угол между направлением пучка и нормалью к поверхности). При малых  $\theta$  отражается небольшая часть атомов (менее 10%), а коэффициент  $\gamma > 0,9$ . При больших  $\theta$  (70—80°) отражается уже 50—60% падающих метастабильных атомов, а  $\gamma$  составляет 0,4—0,5. Авторы обнаружили также, что для чистой поверхности выход эмиттированных электронов также сильно зависит от угла падения возбужденных частиц, составляя 5—8% при малых углах падения и сильно возрастаая при больших  $\theta$  (60—80°). Для окисленной поверхности W выход достигал 40%.

Из сопоставления данных работ [120—122] следует: 1) коэффициент дезактивации на металлах может быть меньше 1; 2) выход вторичных электронов зависит от величины угла падения атомов и наличия адсорбированного слоя на поверхности металла, и поэтому определение величин  $\gamma$  по эмиссии вторичных электронов и сопоставление этих величин для разных металлов следует проводить с большой осторожностью; 3) наличие адсорбированного слоя на поверхности металла приводит к увеличению выхода вторичных электронов и коэффициента отражения метастабильных атомов.

Следует заметить, что в рассмотренных работах эксперименты проводили с пучками атомов только на монокристаллах металлов. Можно предположить, что и в случае поликристаллических поверхностей металлов в условиях проточного или диффузионного режима коэффициент  $\gamma$  не всегда будет равен единице.

Для неметаллических поверхностей сведений очень мало. Не измерены коэффициенты дезактивации метастабильных атомов на полупроводниках и диэлектриках, нет метода исследования гетерогенной дезактивации для неметаллов, сравнимого по информативности с методом ВЭЭ для металлов.

Оптические методы регистрации метастабильных атомов (МА) в газовой фазе, например лазерно-индуцированная флуоресцентная спектроскопия [123], пока не применяются для изучения гетерогенной дезактивации МА, а традиционный абсорбционно-спектроскопический метод измерения концентрации этих частиц в проточной системе оказался непригодным [124, 125]. По этим причинам число публикаций по гетерогенной дезактивации МА на поверхности неметаллов мало. Помимо рассмотренной работы [121] имеется лишь несколько сообщений. В [124] измеряли радиальный градиент концентрации МА гелия в потоке, вышедшем из тлеющего разряда, по интенсивности свечения (в видимой области) различных форм МА гелия. Было обнаружено, что атомы He\* гибнут на стенках не полностью, а коэффициент дезактивации на стекле составляет 0,35 для He 2<sup>1</sup>S и 0,11 для He 2<sup>3</sup>S. В работе [125] также оптическим методом определили радиальное распределение МА в трубке, по которой пропускали поток газа после разряда и нашли, что для пирекса  $\gamma_{\text{He}^*} < 0,75$  и  $0,12 < \gamma_{\text{Ar}^*} < 0,5$ .

В работе [126] исследовалось отражение пучка МА инертных газов от различных поверхностей. Была измерена ВЭЭ внутри металлического цилиндра при попадании МА на торцевую часть — мишень из различных материалов. Величины коэффициентов отражения МА на стекле и нержавеющей стали были равны 0,01 для He\*, 0,02 для Ne\*, 0,03 для Ag\*, т. е. величина  $\gamma$  близка к 1. В [155] изучали дезактивацию возбужденных атомов аргона (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) в газовой фазе и оценили коэффициент дезактивации на стенках кварцевого реактора ( $\gamma > 0,4$ ).

Недавно был предложен новый метод [127, 128, 135] измерения коэффициентов гетерогенной дезактивации  $\gamma$  метастабильных атомов, основанный на использовании полупроводниковых детекторов активных частиц [129]. В [127] было обнаружено обратимое изменение электропроводности пленки ZnO, активированной микрокристаллами золота, при взаимодействии с МАИГ. Сопоставление значений начальной скорости изменения электропроводности детектора ( $v$ ) и эмиссионного тока маг-



ниевой пластины  $I_M$  (детектор и магниевая мишень находились в одном и том же сосуде) в условиях генерации МА гелия или криптона (низковольтный разряд с раскаленным катодом, при  $10^{-2}$  гПа и комнатной температуре) показало, что между величинами  $v$  и  $I_M$  имеется линейное соотношение. Известно, что ток эмиссии пропорционален концентрации МАИГ в газовой фазе [130]. Следовательно, пленку  $ZnO/Au$  можно использовать в качестве пропорционального детектора МАИГ. В указанных экспериментах концентрация МАИГ составляла  $10^7$ — $10^8$  см $^{-3}$ . Диапазон измеряемых концентраций может быть существенно расширен как в область более низких концентраций МАИГ (путем увеличения чувствительности измерительной схемы), так и в область более высоких концентраций (путем стробирования потока МАИГ, поступающих на пленку  $ZnO/Au$ ).

С помощью такого детектора были определены величины  $\gamma$  на некоторых поверхностях [127]. Измеряли изменение концентрации МАИГ вдоль цилиндра, внутренняя поверхность которого покрыта исследуемым веществом, по мере удаления от источника МАИГ. Коэффициент  $\gamma$  рассчитывали по формуле

$$\frac{2\gamma}{2-\gamma} = \frac{4Da}{c} \frac{I_1(ar)}{I_0(ar)}$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $c$  — тепловая скорость атомов,  $r$  — радиус сосуда,  $I_1$ ,  $I_0$  — функции Бесселя 1-го и нулевого порядка,  $a$  — тангенс угла наклона прямой  $(n/n_0 - h)$ ,  $h$  — расстояние от детектора до входа в цилиндр,  $n$  — концентрация МАИГ на расстоянии  $h$ ,  $n_0$  — концентрация МАИГ на входе в цилиндр. Для того, чтобы подтвердить, что полученная константа действительно характеризует гетерогенный, а не гомогенный процесс гибели МА, были определены значения  $\gamma$  в гелии при различных давлениях ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  гПа). Оказалось, что в этом интервале  $\gamma$  не зависит от давления, т. е. в выбранных условиях гомогенное тушение возбужденных атомов несущественно. Коэффициенты  $\gamma$  на стекле составляют  $2,0 \cdot 10^{-3}$  (He $^*$ ),  $7,3 \cdot 10^{-3}$  (Kr $^*$ ),  $3,5 \cdot 10^{-3}$  (Xe $^*$ ), а на поликристаллическом оксиде цинка соответственно  $3,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,1 \cdot 10^{-3}$  и  $4,4 \cdot 10^{-3}$ .

Авторы работы [127] пришли к выводу, что метод детектирования МА с помощью полупроводниковых детекторов обладает высокой чувствительностью, оказывает малое возмущающее действие на исследуемую систему и наиболее пригоден для измерения  $\gamma$  в диффузионном режиме при низких концентрациях МА. Процесс гибели МА инертных газов на стекле и  $ZnO$  описывается уравнением первого порядка по концентрации МА в газовом объеме.

В работе [128] этим же методом были измерены значения  $\gamma$  для островковых пленок золота на стекле и оксиде цинка. Оказалось, что  $\gamma$  зависит от концентрации золота (коэффициента покрытия,  $f$ ) на поверхности подложки. Так, для системы  $Au/стекло$  величина  $\gamma$ , была равна 0,17 ( $f=0,13$ ) и 0,37 ( $f=0,45$ ), а для  $Au/ZnO$  соответствующие значения  $\gamma$  составляли 0,11 и 0,38. По-видимому, гетерогенная дезактивация метастабильных атомов инертных газов на островковых пленках золота происходит на поверхности металлических частиц, поскольку значения  $\gamma$  и  $f$  совпадают. В этом случае дезактивация возбужденных атомов происходит с эффективностью, близкой к 1, тогда как на поверхности подложки она на два порядка меньше, независимо от электронной структуры носителя (диэлектрик, полупроводник).

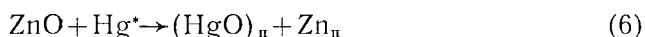
Из приведенных данных следует, что результаты измерения коэффициентов гетерогенной дезактивации метастабильных атомов инертных газов на неметаллах немногочисленны и противоречивы. Например, для стекла получены следующие значения  $\gamma$ : 0,35 и 0,11 [121], 0,75 [125], 1 [126],  $2 \cdot 10^{-3}$  [127]. Столь большие различия связаны, по-видимому, с тем, что в работах [121, 125, 126] концентрация МА была значительно больше, чем в работе [127]. Можно предположить, что при дезактивации МА на неметаллах возбуждение поверхности при достаточно высоких

концентрациях возбужденных частиц способствует более эффективной потере энергии соударяющимися с ней возбужденными атомами.

Таким образом, дезактивация МА на поверхности неметаллов протекает с меньшей эффективностью, чем на поверхности металлов. В последнем случае потеря энергии метастабильными атомами в основном происходит при их взаимодействии с электронной системой металла, что приводит к эмиссии электронов. О механизме взаимодействия этих частиц с неметаллами сказать что-либо определенное пока трудно.

Гетерогенную дезактивацию электронно-возбужденных молекул азота изучали в работах [132, 133]. Наиболее долгоживущим оказалось состояние  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с излучательным временем жизни 2 с. В [133] концентрацию  $N_2^*$  измеряли по фотоионизации в масс-спектрометре, а также с помощью платинового калориметра в условиях потока азота, прошедшего через разряд ( $p=0,6-7$  гПа). Коэффициент гетерогенной дезактивации оказался равным  $3 \cdot 10^{-5}$ , т. е. эффективность гибели  $N_2^*$  на стеклянных стенках очень низка. В [132] была обнаружена зависимость величины  $\gamma$  от концентрации возбужденных молекул азота; при низких концентрациях коэффициент  $\gamma$  мал ( $7 \cdot 10^{-4}$ ), при высоких — велик (0,5). Таким образом, для метастабильных молекул азота получена такая же концентрационная зависимость  $\gamma$ , как и для метастабилей инертных газов на поверхности стекла.

Дезактивация возбужденных атомов металлов на поверхности твердых тел практически не исследована. Лишь несколько работ посвящено взаимодействию возбужденных атомов ртути с полупроводниковыми пленками оксида цинка [136—138]. Было исследовано изменение электропроводности ( $\sigma$ ) пленок ZnO под действием атомов ртути ( $Hg^*$ ), полученных при фотовозбуждении в газовой фазе (невозбужденные атомы Hg не влияют на  $\sigma$ ). При комнатной температуре взаимодействие с атомами  $Hg^*$  вызывает сильное увеличение  $\sigma$  пленок ZnO и при «насыщении» сигнала  $\sigma$  возрастает на 80%. Эффект «насыщения» изменения  $\sigma$  авторы этих работ объяснили одновременным протеканием на поверхности ZnO двух процессов: 1) образование на поверхности атомов цинка, которые, как известно [114], способствуют увеличению  $\sigma$  ZnO:



(п — поверхность); 2) образование поверхностных меркуридов цинка, которые, по-видимому, подобно молекулам металлов (например  $Ag_2$ ) [114], не влияют на электропроводность полупроводниковых пленок



Одновременное протекание процессов (6) и (7) обуславливает установление стационарного значения  $\sigma$  ZnO при бомбардировке его поверхности.

Предложенная схема подтверждена опытами, в которых на поверхность ZnO предварительно либо наносили атомы цинка, либо адсорбировали кислород. На пленках, активированных атомами цинка, величина и знак изменения  $\sigma$  зависят от концентрации атомов Zn — при высоких концентрациях цинка величина  $\sigma$  ZnO под действием атомов  $Hg^*$  уменьшается (процесс 7). На пленках ZnO, обработанных кислородом, величина изменения  $\sigma$  ZnO возрастает (процесс 6).

В [136—138] было установлено, что при определенной концентрации предварительно нанесенных атомов цинка величина  $\sigma$  ZnO не изменяется под действием атомов  $Hg^*$ . По изменению электропроводности адсорбата авторы судили о диссоциации адсорбированных на ZnO молекул при взаимодействии с возбужденными атомами ртути. Сильное увеличение  $\sigma$  происходило после адсорбции водорода при бомбардировке  $Hg^*$  — атомами, что свидетельствует о диссоциации  $H_2$  на атомы, так как ранее было показано [114], что атомы H на поверхности ZnO являются донорами электронов. Такой же эффект был обнаружен для адсорбированного изопропилового спирта.

Из полученных данных следует, что при воздействии возбужденных атомов ртути (а, возможно, и других металлов) происходит изменение химического состава как чистой поверхности оксидных полупроводников, так и адсорбированного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978, с. 216.
2. Wayne R. P. Adv. Photochem., 1967, v. 7, p. 311.
3. Ogryzlo E. A. Photophysiology, 1975, v. 5, p. 35.
4. Kearns D. R. Chem. Rev., 1971, v. 5, p. 395.
5. Foote C. S. In: Free Radicals in Biology/Ed. by Pryor W. A. N. Y.: Acad. Press, 1975.
6. Рэнби Я., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 294.
7. Шляпникох В. Я., Иванов В. Б. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 202.
8. Разумовский С. Д. Кислород — элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979, с. 186.
9. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. П., Свешникова Е. Н., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977, с. 190.
10. Шинкаренко Н. В., Алесковский В. Б. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 406.
11. Шинкаренко Н. В., Алесковский В. Б. Там же, 1982, т. 52, с. 713.
12. Григорьев Е. И., Мясников И. А., Цивенко В. И. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 2907.
13. Григорьев Е. И., Мясников И. А., Цивенко В. И. Там же, 1982, т. 56, с. 1748.
14. Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 43.
15. Завьялов С. А., Мясников И. А. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 2616.
16. Guillory J. P., Shiblom C. M. J. Catalysis, 1978, v. 54, p. 24.
17. Завьялов С. А., Мясников И. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 392.
18. Мясников И. А., Цивенко В. И., Якуничев М. В. Там же, 1982, т. 267, с. 873.
19. Ellias L., Ogryzlo E. A., Shiff F. O. H. I. Canad. J. Chem., 1959, v. 37, p. 1680.
20. Whilow S. H., Findlay F. O. Ibid., 1967, v. 45, p. 2087.
21. Mannella G., Harteck P. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, № 6, p. 2177.
22. Мясников И. А. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1278.
23. Завьялов С. А., Мясников И. А., Завьялова Л. М. Там же, 1984, т. 58, с. 1532.
24. Якуничев М. В., Мясников И. А., Цивенко В. И. Там же, 1985, т. 59, с. 442.
25. Якуничев М. В., Мясников И. А., Цивенко В. И. Там же, 1985, т. 59, с. 756.
26. Kautsky H., de Bruijn H., Neuwirth R., Baumeister W. Chem. Ber., 1933, B. 66, S. 1588.
27. Weiss J. Trans. Faraday Soc., 1939, v. 35, p. 48.
28. Frank J., Livingston R. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 184.
29. Egerton G. S. J. Soc. Dyers Colorist., 1949, v. 65, p. 764.
30. Теренин А. Н. Фотоника красителей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 138.
31. Uri N. Chem. Rev., 1952, v. 50, p. 375.
32. Schenk G. O. Naturwiss., 1948, B. 35, S. 28.
33. Schönberg A. Ann. Chem., 1935, B. 518, S. 219.
34. Rosenberg J. L., Shombert D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3257.
35. Rosenberg J. L., Humphries F. S. Photochem. Photobiol. 1965, v. 4, p. 1185.
36. Egerton G. S. Nature, 1964, № 204, p. 1153.
37. Schnuriger R., Bourdon J. Photochem. Photobiol., 1968, v. 8, p. 361.
38. Blosssey E. C., Neckers D. C., Thauer A. L., Schaap A. P. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5820.
39. Williams J. R., Orton G., Unger L. R. Tetrahedron Letters, 1973, p. 4603.
40. Nillson R., Kearns D. E. Photochem. Photobiol., 1974, v. 19, p. 181.
41. Petterson R. C., Kalbag S. M., Irving C. S. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1970, v. 171, p. 133.
42. Eisenberg W. C., Snelson A., Butler R., Veltman J., Murray R. W. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 377.
43. Morsi S. E., Williams J. O. In: Singlet Oxygen. Reactions with Organic Compounds and Polymers/Ed. by Ranby B. and Rabek F. N. Y.—Toronto: Wiley and Sons, 1978, p. 147.
44. Foote S., Wexler S. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3879.
45. Corey E. J., Taylor W. C. Ibid., 1964, v. 86, p. 3881.
46. Shougholey A. S. U., Shadha M. S. In: Singlet Molecular Oxygen. Proc. Sympos., Bombay, 1975, p. 153.
47. Scheffter J. B., Ouchi D. M. Tetrahedron Letters, 1970, p. 223.
48. Wolf S., Foote C. S., Rabek Jr. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7770.
49. Eisenberg W. C., Snelson A., Veltman J., Murray R. W. Tetrahedron Letters, 1981, p. 1949.
50. Eisenberg W. C., Taylor K., Veltman J. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1104.
51. Григорьев Е. И. Дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982.
52. Kato Sh. Bull. Soc. Chem. Japan, 1957, v. 30, p. 34.
53. Захаров Н. А., Савельев В. А. Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, с. 695.

54. Захаров И. А., Алесковский В. Б. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология, 1964, т. 7, с. 517.
55. Захаров И. А., Алесковский В. Б. Журн. физ. химии, 1966, т. 40, с. 985.
56. Захаров И. А., Гришаева Т. И., Алесковский В. Б. Журн. прикладной химии, 1971, т. 44, с. 2734.
57. Захаров И. А., Гришаева Т. И., Алесковский В. Б. Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 925.
58. Захаров И. А., Гришаева Т. И. Там же, 1976, т. 41, с. 598.
59. Захаров И. А., Гришаева Т. И. Там же, 1977, т. 42, с. 355.
60. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, с. 501.
61. Rosenberg J. L., Humphries F. S. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 330.
62. Ishida H., Takahashi H., Tsubomura H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 3130.
63. Yoshihara U. Chem. Letters, 1973, p. 743.
64. Иванов В. Б., Купрашвили Г. Б., Эдилашвили И. Л. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 280.
65. Гуринович Г. П. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, с. 362.
66. Григорьев Е. И., Мясников И. А., Цивенко В. И. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 6, с. 1558.
67. Tsubomura H., Mulliken R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5966.
68. Bumbarnet L. S., Cebul F. A., Kirk K. A., Lupo D. N., Pittenger L. H., Schuh Merly D., Thomas P., Williams D. F., Winston G. C. J. Photochem., 1981, v. 17, p. 19.
69. Лешина Т. В., Беляева С. Г., Марьясова В. И., Сагдеев Р. З., Молин Ю. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 141.
70. Буаченко А. П., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука. СО АН СССР, 1978, с. 182.
71. Франкевич Е. А., Соколик И. А. Химия высоких энергий, 1977, т. 6, с. 433.
72. Минаев Б. Ф. Журн. структ. химии, 1982, т. 23, № 2, с. 717.
73. Апро М., Јуп С., Кибокава Ј. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1014.
74. Грицков А. М., Швец В. А., Казанский В. Б. В сб.: Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах. Новосибирск: Изд. ин-та катализа СО АН СССР, 1974, с. 120.
75. Коннов А. А., Першин А. Н., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 161.
76. Melin C. A., Madix R. J. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 198.
77. Kato S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, v. 30, p. 27.
78. Захаров И. А., Алесковский В. Б. Оптика и спектроскопия, 1969, т. 26, с. 92.
79. Rosenberg J. L., Shombert D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3252.
80. Нечаев Е. А. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1494.
81. Нечаев Е. А., Смирнова Л. М. Коллоидный журнал, 1981, т. 43, с. 494.
82. Kessler R. W., Uhe S., Hannen V., Oekrug D. J. Luminescence, 1981, v. 24—25, p. 551.
83. Shulman E. M., Parker R. T. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1932.
84. Григорьев Е. И., Мясников И. А., Цивенко В. И. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 2600.
85. Акимов А. З., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсибилизированный фотозффект. М.: Наука, 1980, с. 255.
86. Малинова Г. В., Мясников И. А. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 715.
87. Мясников И. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, т. 21, с. 192.
88. Лисаченко А. А., Скорняков Д. Ф. Поверхность, физика, химия, механика, 1982, № 9, с. 54.
89. Солоницын Ю. П., Басов Л. Л., Рябчук В. К. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 2619.
90. Munuera G., Navio A., Rives-Arnau V. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1981, v. 77, p. 2747.
91. Held A. M., Halko D. J., Hurst J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5732.
92. Saito I., Nagata R., Matsuura T. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 4231.
93. Canva J. J., Balmy C., Douzon P., Bourdon J. Compt. rend., C, 1969, v. 268, p. 1027.
94. Daubendick R. L., Magid M., McMillan G. K. Chem. Commun., 1968, p. 218.
95. Bozinau C. In: Inelastic Particle — Surface Collisions/Ed. Tagliauer E. Heiland W.: Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Series in Chemical Physics, 1980, v. 17, p. 48.
96. Малинова Г. В., Мясников И. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 859.
97. Поповский В. А., Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 786.
98. Завьялов С. А., Мясников И. А., Карманова Е. А. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 297.
99. Мясников И. А. В сб.: Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1984, с. 212.
100. Mannella G. G., Reeves R. R., Hurteck P. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 636.
101. Mannella G. G., Reeves R. R., Hurteck P. Ibid., 1960, v. 32, p. 946.
102. Weinreb M. P., Mannella G. G. Ibid., 1969, v. 51, p. 4973.
103. Pian T. R., Talk N., Kraus J., Traume M. M., Tulley J., Collins W. E. J. Vac. Sci. Technol., 1982, v. 20, p. 555.
104. Talk N., Feldman L. C., Kraus J., Morris R. J., Traume M. M., Tulley J. Phys. Rev. Letters, 1981, v. 46, p. 134.
105. Ryskin M. E., Shub B. R. React. Kinetics and Catal. Letters, 1981, v. 17, p. 41.
106. Winer A. M., Bayes K. D. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 302.
107. Arnold S. J., Finlayson N., Ogryzlo E. A. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2529.

108. Clark I. D., Wayne R. P. Chem. Phys. Letters, 1969, v. 3, p. 93.
109. Steer R. P., Ackerman R. A., Pitts J. N. J. Chem. Phys., 1969, v. 41, p. 843.
110. Рыскин М. Е., Шуб Б. Р. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 212.
111. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. Проблемы кинетики и катализа, т. 17, М.: Наука, 1978, с. 36.
112. Григорьев Е. И., Мясников И. А., Цивенко В. И. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 505.
113. Мясников И. А., Завьялов С. А., Григорьев Е. И., Цивенко В. И., Куприянов Л. Ю. Там же, 1981, т. 55, с. 1840.
114. Мясников И. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, с. 19.
115. O'Brien R. J., Myers G. H. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3832.
116. Young R. A., Black G. Ibid., 1965, v. 42, № 10, p. 3740.
117. Frankiewicz T. C., Berry R. S. Ibid., 1973, v. 58, p. 1787.
118. Derwent R. J., Trush B. A. Trans. Faraday Soc. I, 1971, v. 67, p. 2036.
119. Izod T. P. J., Wayne R. P. Proc. Roy. Soc. 1968, v. 308, № 1492, p. 81.
120. Conrad H., Ertl G., Küppers J., Sesselman W., Haberland H. Surface Sci., 1982, v. 121, № 1, p. 161.
121. Conrad H., Ertl G., Küppers J., Sesselman W., Woratschek B., Haberland H. Ibid., 1982, v. 117, № 1—3, p. 98.
122. Tittley D. J., Declhar T. A. Ibid., 1981, v. 103, № 2—3, p. 438.
123. Cook J. M., Miller T. A., Bondybey V. E. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2001.
124. Лисицын В. Н., Проворов А. С., Чеботьев В. П. Оптика и спектроскопия, 1970, т. 29, с. 226.
125. Sadeghi N., Pebay-Peyroula J. J. Phys. (France), 1974, v. 35, № 4, p. 335.
126. Allison W., Dunning F. B., Smith A. C. H. J. Phys. B, Atom. Molec. Phys., 1972, v. 5, № 6, p. 1175.
127. Куприянов Л. Ю., Цивенко В. И., Мясников И. А. Поверхность, физика, химия, механика, 1982, № 8, с. 139.
128. Куприянов Л. Ю., Цивенко В. И., Мясников И. А. Там же, 1983, № 9, с. 50.
129. Цивенко В. И., Мясников И. А. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 1218.
130. Dunning F. B. J. Phys., E (Sci. Instr.), 1972, v. 5, № 3, p. 263.
131. Семенов Н. Н. Acta Physicochim., URSS, 1943, v. 18, p. 93.
132. Табачник А. А., Шуб Б. Р. Хим. физика, 1983, т. 2, № 9, с. 1242.
133. Vidaud P. H., Wayne R. P., Yaron M., von Engel A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, № 7, p. 1185.
134. Мясников И. А. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 2059.
135. Куприянов Л. Ю. Дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1985.
136. Панеш А. М., Мясников И. А. Журн. физ. химии, 1971, т. 45, с. 261.
137. Панеш А. М., Мясников И. А. Там же, 1971, т. 45, с. 2644.
138. Панеш А. М., Мясников И. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, с. 1136.
139. Liang Y., Ponte Gonsalves A. M., Negus D. K. J. Chem. Phys., 1983, v. 87, № 1, p. 1.
140. Furukawa K., Grey E. W., Ogryzlo E. A. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1970, v. 171, № 1, p. 175.
141. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970, с. 252.
142. Рыскин М. Е. Дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т хим. физики, 1983.
143. Findlay F. D., Fortin C. J., Snelling D. R. Chem. Phys. Letters, 1969, v. 3, № 4, p. 204.
144. Мясников И. А., Большун Е. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 906.
145. Панеш А. М., Мясников И. А. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1902.
146. Kikado M., Nakayama I., Inoue E. J. Phys. Chem. Solids, 1971, v. 32, № 12, p. 2785.
147. Владимиров В. И., Руфов Ю. Н., Крылов О. В. Кинетика и катализ, 1977, т. 19, с. 800.
148. Крылов О. В., Владимиров В. И., Руфов Ю. Н. В сб.: V Советско-японский семинар по катализу. Ташкент, 1979, с. 20.
149. Becker K. M., Groth W., Schurath U. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 8, № 3, p. 259.
150. Thomas R. G. O., Thrush B. A. Proc. Roy. Soc., 1977, v. 356A, № 1686, p. 283.
151. Ryskin M. E., Shub B. R., Pavlicek J., Knor Z. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 99, № 2, p. 140.
152. Arnold S. J., Ogryzlo E. A. Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 2113.
153. Kenner R. D., Ogryzlo E. A. Int. J. Chem. Kinetic., 1980, v. 12, № 7, p. 501.
154. Heidner R. F., Gardner C. E., El-Sayed T. M., Segal G. I., Kasper J. V. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, № 10, p. 5618.
155. Табачник А. А., Уманский С. Я., Шуб Б. Р. Хим. физика, 1983, т. 2, 938.
156. Giachardy D. J., Harris G. W., Wayne R. P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 619.
157. Fisk G. A., Hays G. N. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 79, № 2, p. 331.
158. Black G., Slinger T. G. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, № 11, p. 6517.
159. Бердников В. М., Счастнев П. В. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 83.
160. Spitzer A., Lüth H. Surface Sci., 1982, v. 118, № 1—2, p. 121.
161. Липаткина Н. И., Пржевальская Л. К., Швец В. А., Казанский В. Б. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 1114.

162. *Ugo R.* Proc. V Intern. Congr. Catal., Amsterdam: North — Holl. Publ. Co., 1972, p. 19.
163. *Табачник А. А., Шуб Б. Р.* В сб.: Проблемы кинетики и катализа, т. 17. М.: Наука, 1978, с. 59.
164. *Talk N. H., Feldman L. C., Kraus J., Morris K. J., Pian T. R., Traum M. M., Tully J. C.* Inelastic Particle — Surface Collisions/Ed. by Taglauer E. and Heiland W. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1981, p. 112.
165. *Pian T. R., Talk N. H., Traum M. M., Kraus J. C., Collins W. E.* Surface Sci., 1983, v. 129, № 213, p. 573.
166. *Богданова И. П., Рязанцева С. В.* Оптика и спектроскопия, 1983, т. 54, с. 752.
167. *Богданова И. П., Рязанцева С. В., Цыганов А. Б., Яхонтова В. Е.* Там же, 1981, т. 50, с. 1009.
168. *Stulen R. H. J.* Vac. Sci. Technol., 1983, v. 20, № 6, p. 1163.
169. *Thomas E. W.* Progress in Surface Sci., 1980, v. 10, № 4, p. 383.
170. *McDonald R. J., Loxton C. M., Martin P. J.* Inelastic Particle — Surface Collisions/Ed. by Taglauer E. and Heiland W. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1981, p. 224.
171. *Grischkowsky D., Yu M. L., Balant A. C.* Surface Sci., 1983, v. 127, № 2, p. 315.
172. *Schweer B., Bay H. L.* Appl. Phys., 1982, v. 29A, № 2, p. 53.
173. *Ковалевский С. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1977.
174. *Hugstrum H. D.* Phys. Rev. Letters, 1979, v. 43, № 1, p. 1050.
175. *Roussel J.* Phys. Scr., 1983, v. 4, p. 96.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова, Москва