

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, В. А. Шишкин, Исследование адсорбции непрелельных фторуглеродов C_2F_4 и C_3F_6 в электронном проекторе,
Докл. АН СССР, 1960, том 130, номер 3, 577–580

<https://www.mathnet.ru/dan39578>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.84

19 мая 2025 г., 14:08:36



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ и В. А. ШИШКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФТОРУГЛЕРОДОВ C_2F_4 И C_3F_6 В ЭЛЕКТРОННОМ ПРОЕКТОРЕ

В последнее время большое число работ (1-4) было посвящено происхождению дискретных ярких пятен, появляющихся на экране электронного проектора при давлении газов 10^{-6} — 10^{-5} мм рт. ст. Пока можно считать установленной только непосредственную связь пятен с адсорбцией отдельных молекул. Основываясь на зависимости количества подвижных пятен от давления, Мюллер (1) считает, что «молекулярные картины» появляются при адсорбции. Напротив, Бэкер (2) связывает их появление с переходом молекул, непосредственно связанных с подложкой, в слабое адсорбционное состояние. Оба автора считают необходимым условием контакт острия с газом при $p \geq 10^{-6}$ мм рт. ст. Однако для паров твердых веществ это условие, по-видимому, не является обязательным, так как Гомер (5) наблюдал «четырёхлистники» фталоцианина при $p < 10^{-9}$ мм рт. ст. и $\theta < 1$.

И. И. Третьяков (3) к числу необходимых условий добавляет еще выдержку в поле в присутствии газа, что необходимо, по мнению автора, для образования микроострий, увеличивающих разрешение. Результаты сопоставления формы пятен, возникающих при адсорбции больших органических молекул разного геометрического строения и разных размеров (6), говорят об отсутствии соответствия между геометрией молекулярных картин и геометрией молекул. Напротив, опыты с небольшими молекулами указывают на определенную корреляцию между электронным строением молекул и формой пятен (3).

В частности, в работе (6) было установлено, что «двойники» и «кольца» наблюдаются только при наличии двойной связи, а четырехлистники при более сложном строении.

Для объяснения этой закономерности один из авторов (4) выдвинул гипотезу о непосредственном участии π -электронов двойных связей в эмиссии с образованием пятен сложной формы, причем основная роль приписывалась связанным бирадикалам, образующимся при адсорбции. Данная работа ставила своей целью проверку этой гипотезы на химически инертных, прочных молекулах неопредельных фторуглеродов, поскольку для исследованных ранее неопредельных углеводородов оставалась возможность образования радикалов за счет простого отщепления атомов водорода при контакте с острием и разрыва углеродных связей. Кроме того, было желательно уточнить ряд условий, необходимых для наблюдения молекулярных картин.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на обычном стенде электронного проектора. Были исследованы C_2F_4 и C_3F_6 *. Методика напуска газов была изменена. Исследуемый газ предварительно напускался при $p = 0,1$ мм рт. ст. в ампулу с тщательно обезгаженным при прогреве в вакууме $\approx 10^{-6}$ мм рт. ст.

* Пользуемся случаем выразить благодарность акад. И. Л. Кнунянцу за предоставление этих газов.

активным углем. Перед напуском газа в проектор отросток с ампулой охлаждался жидким воздухом, после чего бойком разбивался тонкий конец ампулы. Изменяя температуру ампулы с углем, удавалось обратимо изменять давление в системе в пределах 10^{-2} — $1 \cdot 10^{-7}$ мм. После снижения давления до $1 \cdot 10^{-9}$ мм и получения исходной картины чистого W начинался опыт. На рис. 1 представлены стадии адсорбции C_3F_6 от давления $1 \cdot 10^{-8}$

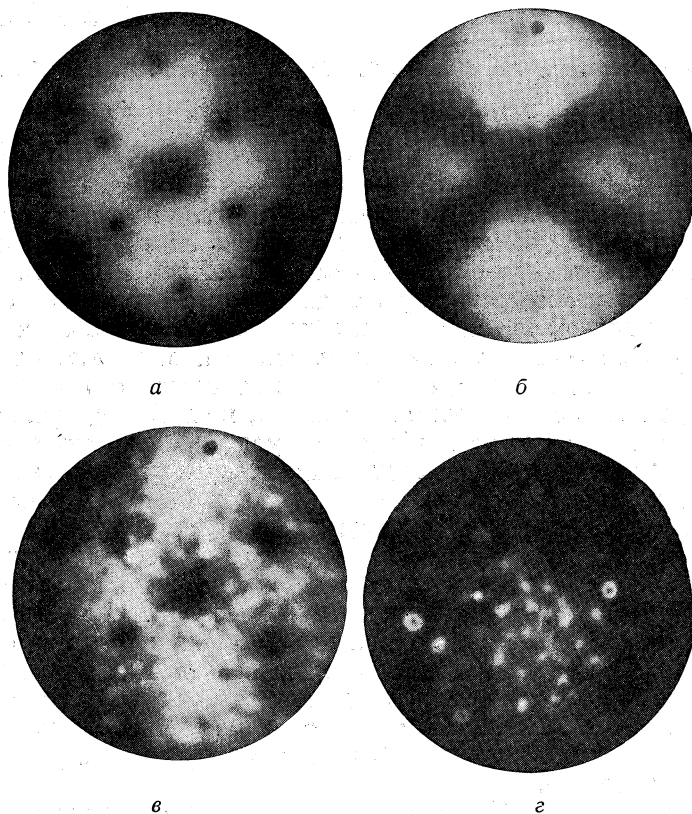


Рис. 1. Стадии адсорбции C_3F_6 на вольфраме ($1 \cdot 10^{-8}$ мм \div $\div 6 \cdot 10^{-6}$ мм). $\tau = 1/10$ сек. а — чистое вольфрамовое острие при $p < 1 \cdot 10^{-9}$ мм, г — C_3F_6 при $p = 1 \cdot 10^{-6}$ мм. а, б, в — $U = 3,3$ кв; г — $U = 3,5$ кв

до $1 \cdot 10^{-6}$ мм. Первые стадии адсорбции напоминают адсорбцию простых газов (O_2, N_2, H_2). Работа выхода растет с заполнением поверхности. Первые порции газа делают изображение слегка зернистым, при давлении $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. появляются отдельные светлые пятна, неподвижно закрепленные на своих местах. При давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм начинают появляться яркие пятна, сохраняющиеся ограниченное время, вначале только круглые, а затем «кольца» и «половинки». К моменту появления подвижных пятен (молекулярных картин) ток эмиссии падает в 13 раз (O_2 снижает при $1 \cdot 10^{-7}$ мм \sim в 10^6 раз). После этого эмиссионный ток слегка растет. Общее число молекулярных картин и доля сложных картин вырастает с давлением (рис. 3). Снижение давления всегда приводило к уменьшению их числа. Вся картина кажется объемной, сильно эмиттирующие грани выглядят многослойными и выступают над гемными. Выдержка в поле при токе 20—25 μ а ($p = 10^6$ мм) приводит к почти полному исчезновению контраста изображения. Если острие выдержать при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм, а затем снизить последнее до $1 \cdot 10^{-7}$ мм, количество пятен постепенно уменьшится. Это показывает, что молекулярные картины обусловлены молекулами, слабо связанными с

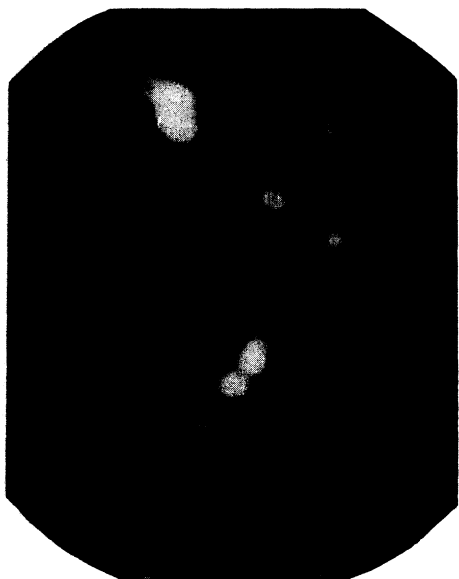


Рис. 2. Двойки C_2F_4 на перестроенном W-острие. $U = 16,4$ кв, $\tau = 1/10$ сек.

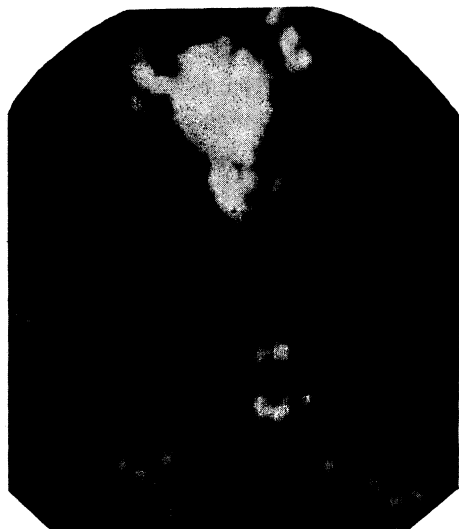


Рис. 3. W-острие в атмосфере C_8F_6 при $p \cong 5 \cdot 10^{-6}$ мм



Рис. 1. Микрофотография ила с большим количеством створок диатомовых. Черные точки — зерна пирита. Станция № 5308

подложкой. Заполнение этого слоя зависит от p . Теплота адсорбции, оцененная по изменению времени жизни этих картин при 100 и 300° К ~ 700 кал/моль.

Все закономерности, описанные для адсорбции C_3F_6 , справедливы и при адсорбции C_2F_4 , с той разницей, что последний газ не дает круглых колец. Для выяснения необходимости использования острий с малыми радиусами (из-за увеличения) и роли микроострий при выявлении молекулярных картин исследования проводились как на тонких, так и на тупых остриях ($0,1 \div 2,5 \mu$). Даже на экстремально тупом острие, приобретшем в результате многочасовой прокалки закругленную сферическую форму, удавалось наблюдать едва различимые двойки C_2F_4 . Однако для этого приходилось повышать давление в колбе вплоть до разряда. Перестройка этого острия в поле приводила к увеличению (в ~ 5 раз) размеров пятен (рис. 2). Адсорбция на микроостриях, образующихся при визуализации за счет бомбардировки, приводит к появлению пятен почти такой же формы, как и при адсорбции на плоских участках. Отличие заключается в большей яркости пятен на выступах и в их меньшей резкости. Иногда на темных участках картины появляются четкие молекулярные картины.

Вероятно, что по крайней мере для данных газов заполнение поверхности играет большую роль, нежели возможное образование субмикроострий. Микроострия, приводящие к заметному локальному увеличению эмиссии, существенной роли в этом процессе не играют. Напуск O_2 при $p = 1 \cdot 10^{-7}$ мм на острие, покрытое C_2F_4 , приводил к постепенному снижению эмиссии и к изменению распределения светлых и темных областей до характерной кислородной картины. Двойки наблюдались лишь в областях, окружающих направление (100). Это указывает на вытеснение C_2F_4 кислородом из слоев, непосредственно связанных с вольфрамом. При этом форма и поведение молекулярных картин остаются без изменения.

Время жизни молекулярных картин в случае обоих изученных непредельных фторуглеродов порядка долей секунды (редко секунды). При подогреве острия частота мерцания возрастает, пока, наконец, при темно-красном калении адсорбционный слой не начинает быстро сбегать в виде очень ярких и крупных пятен размазанной формы. Десорбция в высокий вакуум не приводит к образованию углеродной пленки, однако высокотемпературный прогрев ($\sim 2000^\circ C$) в атмосфере C_3H_6 при $p = 1 \cdot 10^{-6}$ мм приводит к заметному отложению углеродной пленки. При охлаждении ножки с острием жидким азотом эмиссионная картина становится спокойной, время жизни пятен увеличивается до нескольких секунд. Удаётся различать взаимопревращение форм (рис. 4). Круглые пятна при превращении в двойки увеличиваются в размере, еще большее увеличение они испытывают при переходе в кольца. Повышение анодного напряжения снижает их время жизни.

Обсуждение результатов

1. Связь появления двоек и колец с наличием двойной связи подтверждена на новом типе соединений и показана возможность многократного повторения без введения новых порций газа.

2. Не подтверждено обязательное участие микроострий в образовании молекулярных картин.

3. Кольца были обнаружены лишь для менее симметричных молекул C_3F_6 .

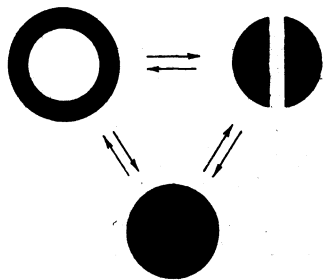


Рис. 4. Наблюдаемые взаимопревращения молекулярных картин C_3F_6

4. Четкость молекулярных картин и их время жизни увеличиваются с понижением температуры, благодаря чему удается ясно наблюдать переходы молекулярных картин из одной формы в другую.

5. Полученные данные не противоречат высказанной ранее гипотезе о роли радикализации π -связей. При этом допускается образование таких радикалов как до адсорбции в объеме, непосредственно примыкающем к острию, так и за счет разрыва π -связей ранее адсорбированных молекул с возможным их переходом, согласно Бэкеру, из нижнего в верхний слой.

6. Объяснение формы наблюдаемых картин и взаимопревращения форм на основе применяемых рядом авторов простых геометрических соображений затруднено (^{1,2}). Тот факт, что молекулы, сильно отличающиеся своим строением, с хорошей воспроизводимостью дают картины одной и той же формы, говорит за то, что между формой пятен и электронным строением молекул имеется более глубокая связь. В частности, можно было бы считать, что молекулярные пятна передают вероятность распределения электронных облаков тех орбит, которые участвуют в образовании π -связи: слабый хемосорбционный характер связи этих молекул указывает на то, что порванные связи не насыщаются поверхностью, а локализованы у самых молекул. Такой вариант гипотезы легко совместим с ранее выдвинутой гипотезой о роли π -электронных связей и экспериментальными данными.

Авторы выражают благодарность И. А. Беспаловой за помощь в работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. W. Müller, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **27**, 290 (1953). ² Дж. Бэкер, Адсорбция на поверхности металлов, Сборн. Катализ, электронные явл., ИЛ, 1958. ³ И. И. Третьяков, Сборн. конференции по катализу, М., 1958. ⁴ С. З. Рогинский, *ЖФХ*, № 9 (1959). ⁵ R. Gomer, D. A. Spreng, *J. Chem. Phys.*, **21**, 73 (1953). ⁶ И. И. Третьяков, С. З. Рогинский *ДАН*, **107**, 857 (1956)