

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. А. Шишкин, С. З. Рогинский, Влияние давления,
температуры и электрического поля на поведение
молекулярных картин,
Докл. АН СССР, 1962, том 143, номер 2, 373–376

<https://www.mathnet.ru/dan26253>

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: 18.97.14.86

13 мая 2025 г., 15:37:36



В. А. ШИШКИН, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАРТИН

Поведение молекулярных картин (м. к.), т. е. эмиссионных изображений, наблюдаемых на экране электронного проектора при адсорбции на острие различных паров и газов, описано в ряде работ. Однако многие моменты, существенные для понимания природы этих картин остаются неясными. В частности, мало известно о характере связи с поверхностью молекул, обуславливающих м. к., и влияния на них электрического поля. Непонятна роль заполнения поверхности адсорбтом. В одних случаях (фталоцианин, флавертрен) м. к. наблюдаются уже на чистой поверхности эмиттера⁽¹⁾, в других (газы, пары низкокипящих жидкостей) — м. к. даже при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм появляются не сразу^(2,3). В этой работе сделана попытка получить ответ на некоторые из поставленных вопросов путем изучения влияния электрического поля, давления и температуры на поведение м. к.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Влияние давления. Давление оказывает двойное влияние на поведение м. к. Прежде всего давление при прочих равных условиях определяет число ионов, бомбардирующих эмиттер. В случае газов и паров, низкокипящих жидкостей давление оказывает влияние и на заполнение поверхности адсорбтом. Это легко проследить, если начать адсорбцию исследуемого газа, скажем CO_2 , H_2 или C_3F_6 , с давления $5 \cdot 10^{-9}$ мм (а не 10^{-6} мм). Вначале, до давления $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. адсорбция сопровождается заметным снижением эмиссии сильно эмиттирующих граней. За время выдержки порядка нескольких минут дискретные светлые точки покрывают все сильно эмиттирующие направления, однако более ярких подвижных пятен при этом давлении не наблюдается. Эти пятна (молекулярные картины) вначале только круглые, появляются впервые при давлении $1 \div 2 \cdot 10^{-7}$ мм, и их количество и яркость увеличиваются с давлением. Для наблюдения м. к. сложной формы требуется либо дополнительная выдержка, либо повышение давления. Например, «двулистники» для CO_2 появляются впервые при давлении, близком к 10^{-5} мм. К моменту появления м. к. участки повышенной эмиссии выглядят уже многослойными. Даже в пределах одной грани м. к. по яркости (и размерам) сильно отличаются друг от друга. Это легко наблюдать при постепенном снижении напряжения. Снижение давления приводит к уменьшению числа подвижных картин, что указывает на обратимый характер адсорбции молекул, обуславливающих м. к. Одновременно растет время жизни м. к.

Интересно отметить, что независимо от природы молекул, появление большого количества м. к. всегда сопровождается возрастанием эмиссионного тока. Этот эффект сильно зависит как от давления, так и от анодного напряжения. На рис. 1 представлены кривые, характеризующие измерение тока эмиссии с давлением H_2 в проекторе. Сплошные кривые показывают увеличение тока с ростом давления при постоянном анодном напряжении, причем из-за опасности срыва острия каждый раз, когда ток достигал 5 μa , устанавливалось более низкое напряжение. Пунктирная кривая получена при уменьшении p_{H_2} с $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ мм при $U = 4,0$ кв. Сходные результаты были получены для O_2 и N_2 . Описанные закономерности в основном справедливы и для более сложных молекул, но в случае не-

прочных соединений обычная картина осложняется образованием паразитарных микровыступов.

Влияние электрического поля. Время достижения той степени заполнения, при которой начинают появляться м. к., существенно зависит от величины поля, прикладываемого во время адсорбции. Это можно объяснить двумя причинами. Прежде всего, неоднородное поле будет вытягивать из примыкающего к острию объема поляризованные молекулы. Вследствие этого действительное число ударов молекул о поверхность будет в несколько раз превышать газокинетическое число ударов в отсутствие поля (4). Во-вторых, коэффициент прилипания, который испытывает для нейтральных молекул резкое падение при переходе от 1-го ко 2-му слою, в случае поляризованных частиц может оставаться достаточно высоким. Это приводит к более быстрому падению тока эмиссии, так как все исследованные вещества (за исключением инертных газов) повышают работу выхода. Однако всегда существует критическое значение анодного напряжения, начиная с которого эмиссионный ток больше не падает во время выдержки при постоянном напряжении и давлении. Выше этого напряжения ток растет со временем, достигая насыщения. Это сопровождается увеличением числа ярких м. к. Сказанное выше иллюстрируется рис. 2, где представлены кривые для N_2 . Еще резче описанные закономерности проявляются при адсорбции на остриях, перестроенных в поле, так как образование при такой перестройке выступов приводит к созданию особенно сильных локальных полей вблизи их поверхности. Необходимо упомянуть еще о влиянии поля на формы м. к.

С ростом напряжения при данном давлении увеличивается отношение числа сложных м. к. («двулистников», «колец», «розеток») к числу простых кружков. «Розетки» в случае толуола и бензола на выступах, где поле выше, наблюдались часто, а на участках, кажущихся плоскими, редко*.

Влияние температуры. Снижение температуры до $80^\circ K$ приводит к значительному увеличению резкости м. к. и их времени жизни. Это время, зависящее от давления остаточных газов и упругости паров исследуемого вещества, при $80^\circ K$ может достигать нескольких секунд. Повышение температуры выше комнатной вызывает обратное действие. Как уже отмечалось выше, м. к. H_2 или CO_2 исчезают уже при комнатной температуре, если давление в проекторе вновь понизить до $1 \cdot 10^{-8}$ мм. Но в случае более сложных молекул, исчезновение м. к. происходит при более высоких температурах. Эти температуры в зависимости от природы молекул колеблются от 400 до $800^\circ C$. Заслуживает внимания тот факт, что яркость м. к. существенно не зависит от температуры. Полученные нами данные по температурам исчезновения м. к. согласуются с данными других авторов (1-3).

Обсуждение результатов. При обсуждении данной работы мы постараемся на примере кислорода нарисовать картину адсорбции молекул в поле. За исключением различий в формах молекулярных изображений, проявляющихся на последней стадии адсорбции, эта картина является общей для всех изученных нами газов и низкокипящих жидкостей.

* Мюллеру и Мелмеду (1) при исследовании фталоцианина удавалось наблюдать переход «двулистников» в «розетки» за счет простого повышения анодного потенциала.

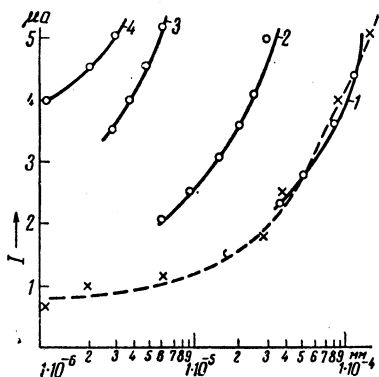


Рис. 1. Изменение эмиссионного тока с давлением H_2 (мм рт. ст.) при постоянных значениях анодного потенциала. 1 — $U = 4,0$ кв.; 2 — $U = 4,2$ кв.; 3 — $U = 4,4$ кв.; 4 — $4,6$ кв. Пунктирная кривая получена при падении давления

анодного напряжения, начиная с которого эмиссионный ток больше не падает во время выдержки при постоянном напряжении и давлении. Выше этого напряжения ток растет со временем, достигая насыщения. Это сопровождается увеличением числа ярких м. к. Сказанное выше иллюстрируется рис. 2, где представлены кривые для N_2 . Еще резче описанные закономерности проявляются при адсорбции на остриях, перестроенных в поле, так как образование при такой перестройке выступов приводит к созданию особенно сильных локальных полей вблизи их поверхности. Необходимо упомянуть еще о влиянии поля на формы м. к.

С ростом напряжения при данном давлении увеличивается отношение числа сложных м. к. («двулистников», «колец», «розеток») к числу простых кружков. «Розетки» в случае толуола и бензола на выступах, где поле выше, наблюдались часто, а на участках, кажущихся плоскими, редко*.

Влияние температуры. Снижение температуры до $80^\circ K$ приводит к значительному увеличению резкости м. к. и их времени жизни. Это время, зависящее от давления остаточных газов и упругости паров исследуемого вещества, при $80^\circ K$ может достигать нескольких секунд. Повышение температуры выше комнатной вызывает обратное действие. Как уже отмечалось выше, м. к. H_2 или CO_2 исчезают уже при комнатной температуре, если давление в проекторе вновь понизить до $1 \cdot 10^{-8}$ мм. Но в случае более сложных молекул, исчезновение м. к. происходит при более высоких температурах. Эти температуры в зависимости от природы молекул колеблются от 400 до $800^\circ C$. Заслуживает внимания тот факт, что яркость м. к. существенно не зависит от температуры. Полученные нами данные по температурам исчезновения м. к. согласуются с данными других авторов (1-3).

Обсуждение результатов. При обсуждении данной работы мы постараемся на примере кислорода нарисовать картину адсорбции молекул в поле. За исключением различий в формах молекулярных изображений, проявляющихся на последней стадии адсорбции, эта картина является общей для всех изученных нами газов и низкокипящих жидкостей.

* Мюллеру и Мелмеду (1) при исследовании фталоцианина удавалось наблюдать переход «двулистников» в «розетки» за счет простого повышения анодного потенциала.

Адсорбция первых порций активных газов на чистой поверхности приводит к образованию хемосорбированного слоя и сопровождается повышением работы выхода. Для кислорода обнаружено два подслоя с энергиями связи соответственно 5,0 эв и 2,5 эв ⁽⁶⁾, что указывает на образование валентных связей с поверхностью. Кроме этого, адсорбированные молекулы находятся еще под действием двух антипараллельных электрических полей: поля анода ($2 \div 7 \cdot 10^7$ в/см), стремящегося увеличить отрицательный диполь молекулы и поля поверхности $7 \div 8 \cdot 10^7$ в/см (подразумеваются локальные поля, создаваемые отдельными поверхностными атомами) *, действующего в противоположном направлении. Результирующий отрицательный знак заряжения показывает, что в данном случае определяющей является полярность валентной связи.

Влияние внешнего поля проявляется в заметной зернистости изображения. Это указывает на то, что внешнее поле уже чувствительно к неоднородности молекулярных размеров (для O_2 3,6 Å). Молекулы, адсорбированные поверх этих слоев и обуславливающие м. к., уже не могут образовывать обычных валентных связей с атомами W. Это подтверждается как низкой температурой исчезновения м. к., так и сильной зависимостью их количества от давления. Заполнение третьего слоя много ниже заполнения первых двух слоев и во всяком случае должно быть меньше 0,01. Такое утверждение основывается на простом подсчете числа наблюдаемых м. к. Приняв концентрацию монослоя O_2 равной $4 \cdot 10^{14}$ мол/см² ⁽⁷⁾, для остря с $R = 3000$ Å, следовало бы ожидать число м. к., равное $2 \cdot 10^5$. Эта величина гораздо больше наблюдаемой. Влияние поверхности на молекулы этого слоя становится не существенным и, напротив, резко возрастает влияние анодного поля. Это влияние обусловлено взаимодействием поля с поляризованными молекулами и должно сказаться на размещении молекул и увеличении их энергии связи. В поле $\sim 7 \cdot 10^7$ в/см молекулы O_2 при их невысокой поляризуемости ($2,6 \cdot 10^{-24}$ см³) образуют индуцированные диполи $\mu = 0,42 \cdot 10^{-18}$. Следствием дипольного характера молекул будет их миграция в неоднородном электрическом поле в места максимальной напряженности поля, где энергия связи поляризованных молекул с поверхностью выше. Одновременно бомбардировка будет увеличивать число субмикровыступов, образующихся при внедрении нейтрализованных ионов в поверхность. Вследствие анизотропии поляризуемости, характерной для большинства молекул, положение молекулы, адсорбированной в поле на таком субмикровыступе, будет вполне определенным: ось главной поляризуемости будет ориентирована по полю. Высота такого надстроенного микровыступа во многом должна определяться формой и размером адсорбированной молекулы. Локальное поле у вершины микровыступа может существенно превышать макроскопическое. Это обстоятельство важно для понимания высокой яркости м. к., не зависящей в первом приближении от природы молекулы. При этом следует учитывать и возможную автоионизацию молекул, адсорбированных в верхнем слое. В табл. 1 представлены времена ионизации молекул в реальных полях (с учетом локального по-

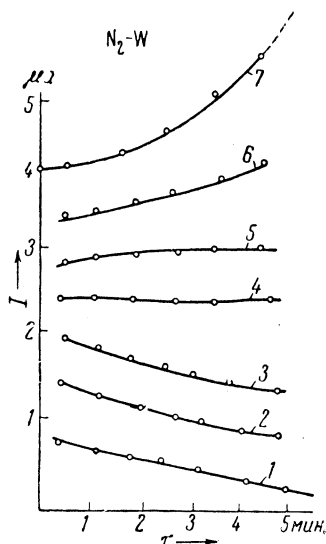


Рис. 2. Изменение эмиссионного тока со временем при давлении $N_2 \sim 5 \cdot 10^{-6}$ мм: 1 — $U = 10,5$ кв.; 2 — $U = 11,0$ кв.; 3 — $U = 11,5$ кв.; 4 — $U = 12,0$ кв.; 5 — $U = 12,5$ кв.; 6 — $U = 13,0$ кв.; 7 — $U = 13,5$ кв.

* Экспериментальное доказательство наличия полей такой величины получено из опытов по адсорбции инертных газов на чистой поверхности W (см. в частности ⁽⁶⁾).

Таблица 1

Времена ионизации (в сек.) для молекул с ионизационными потенциалами от 6 до 25 эв, рассчитанные по уравнению $\tau = 10^{-16} \exp(0,68 V_i^{3/2}/F)$

Потенциал ионизации, эв	Напряженность поля, в/А			Потенциал ионизации, эв	Напряженность поля, в/А		
	0,5	1,0	2,0		0,5	1,0	2,0
6	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-14}$	13	$6 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-9}$
7	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-14}$	14	$1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-9}$
8	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-13}$	15	$6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^{-8}$
9	$8 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-13}$	16	$6 \cdot 10^{21}$	$8 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-7}$
10	$8 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-12}$	20	$5 \cdot 10^{36}$	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{-3}$
11	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-11}$	25	$2 \cdot 10^{44}$	$1 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^1$
12	$2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-10}$				

вышения) 0,5 в/Å, 1 в/Å и 2 в/Å, рассчитанные по формуле Мюллера * (4). Если считать, что время жизни м. к., достигающее нескольких секунд, отражает время пребывания молекулы в данном энергетическом состоянии, то эти времена следует признать достаточными для автоионизации. Из табл. 1 видно, что молекулы, потенциалы ионизации которых лежат от 7 до 15 эв, должны быть ионизованы уже в полях $< 2 \cdot 10^{-8}$ в/см.

Приведенные рассуждения, по-видимому, могут объяснить тот факт, что в случае He и Ne не удавалось вообще наблюдать м. к. Их слабая поляризуемость затрудняет образование микровыступов, а высокие потенциалы ионизации требуют полей до $2 \cdot 10^8$ в/см.

Труднее понять характер связи с поверхностью молекул, обуславливающих м. к. Температуры полного исчезновения м. к., достигающие 800°K , соответствуют энергиям связи до 1,5—2,0 эв (хемосорбция). С другой стороны зависимость концентрации м. к. в случае ряда веществ от давления указывает на физический характер адсорбции. Это противоречие, вероятно, объясняется тем, что энергии связи (2 эв) соответствуют не молекулам, обуславливающим м. к., а молекулам нижележащего адсорбированного слоя, так как согласно развитым выше представлениям, неоднородный рельеф этого слоя создает условия, необходимые для наблюдения м. к.; последние должны наблюдаться вплоть до полной десорбции этого слоя. Оценку энергий связи молекул по их временам жизни можно произвести по формуле $\tau \leq 10^{-11} \cdot \exp Q/RT$. Для $\tau = 1$ сек. Q при 80 и 300°K оказываются равными соответственно 4,0 ккал и 13,9 ккал. Наблюдаемые τ для Ag, N₂, O₂, Xe при 80°K находятся в пределах 0,1 сек ÷ ÷ 1 сек. Учитывая, что теплоты испарения вместе с дополнительной энергией связи за счет поляризации в поле $1 \cdot 10^8$ в/см ($Q_F = \frac{1}{2} \alpha F^2$) колеблются от 3,8 до 5,0 ккал, совпадение с $Q = 4$ ккал неплохое. Вторая величина 13,9 ккал совпадает по порядку с теплотами испарения йода, нафталина и более крупных молекул. Это не исключает возможность слабой хемосорбции, скажем, при участии свободных *d*-орбит *W* и неподеленных электронных пар молекул (8) или (если происходит образование радикалов) неспаренных электронов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11 XII 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. J. Melmed, E. W. Müller, J. Chem. Phys., **29**, 1037 (1958). ² E. W. Müller, Erg. Exakt. Naturwiss., **27**, 290 (1953). ³ И. И. Третьяков, Проблемы кинетики и катализа, **10**, 1960, стр. 164. ⁴ E. W. Müller, Adv. in Electronics, **13**, 83 (1960). ⁵ J. Becker, Adv. in Catalysis, **7**, 135 (1955) (ИЛ, 1958). ⁶ J. Ehrlich, F. Hudda, J. Chem. Phys., **30**, 2 (1959). ⁷ В. Н. Шредник, Радиотехника и электроника, в. 8, 1203 (1960). ⁸ Я. К. Сыркин, Журн. структурн. хим., **1**, № 2, 189 (1960).

* Как отмечает сам автор, формула дает завышенные результаты, так как не учитывает снижения ионизационного потенциала молекулы.