

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПОЛУПРОВОДНИКИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ****Ф. Ф. Волькенштейн****1. ВВЕДЕНИЕ**

Технические применения полупроводников, как известно, весьма разнообразны. Существует, однако, одна область практического использования полупроводников, которая до последнего времени оставалась вне поля зрения физиков. Это — использование полупроводников в качестве катализаторов химических реакций.

Такие типичные полупроводники, как закись меди, окись цинка, пятиокись ванадия являются в то же время типичными катализаторами. Полупроводники служат катализаторами для многих химических реакций. Сюда относятся реакции окисления, гидрирования и многие другие.

Катализаторами являются также и некоторые металлы. Однако кислород, а также водород и азот, находясь в контакте с чистой металлической поверхностью, даже при низких температурах, очень быстро и прочно ею поглощаются. В результате металлическая поверхность оказывается покрытой плёнкой бинарного соединения, удаление которой для большинства металлов представляет, как известно, весьма трудную задачу. Таким образом, в большинстве случаев металлы оказываются одетыми в полупроводниковый чехол, и химические процессы, которые мы считаем протекающими на поверхности металла, на самом деле протекают часто на поверхности полупроводника. Поэтому, когда говорят о каталитическом действии металла, имеют дело в действительности (не всегда, но очень часто) с каталитическим действием этого полупроводникового чехла, в то время как металл, находящийся под этим чехлом, практически не участвует или почти не участвует в процессе.

Каталитическое действие полупроводников было открыто задолго до того, как появилось само понятие о полупроводнике. Химики уже давно занимаются катализом, но до недавнего времени они не знали (часто не знают и теперь), что большинство катализаторов,

с которыми они имеют дело, являются полупроводниками. В то же время физики, занимающиеся полупроводниками, часто не знают, что полупроводники, помимо прочих своих свойств, обладают каталитическим действием и уже давно используются в химической промышленности в качестве катализаторов.

В настоящее время является очевидным, что электронные процессы, развивающиеся в полупроводнике и обуславливающие его электрические, оптические и магнитные свойства, в то же время обуславливают также его химические, в частности, каталитические свойства. Проблема катализа представляет собой проблему, находящуюся на стыке двух наук: физики и химии. До сих пор эта проблема целиком находилась в руках химиков. Последние годы характеризуются тем, что к проблеме катализа всё в большей и большей степени обращаются взоры физиков.

Ниже мы рассмотрим основные явления и основные понятия, с которыми имеют дело в катализе. В то же время мы сформулируем те основные вопросы, которые встают перед физикой полупроводников в связи с проблемой катализа.

Настоящая статья написана по предложению редакции УФН в связи со Всесоюзной конференцией по полупроводникам, происходившей в Ленинграде в ноябре 1955 года. На этой конференции работала специальная секция «Полупроводникового катализа». В истории полупроводниковых конференций подобная секция появляется впервые. Уже сам этот факт является знаменательным.

2. АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

Представим себе, что мы имеем смесь газов, между которыми протекает некая химическая реакция. Если в эту среду реагирующих газов ввести твёрдое тело — катализатор, то скорость реакции увеличивается. Относительное увеличение скорости характеризует то, что называют «активностью» катализатора. В ряде случаев мы имеем дело с ускорением реакции в сотни и тысячи раз, так что внесение катализатора может привести к весьма бурному развитию реакции, которая при отсутствии катализатора практически вовсе не идёт или идёт весьма медленно.

Примером может служить реакция окисления окиси углерода, приводящая к образованию углекислого газа



Эта реакция при отсутствии катализатора протекает с едва заметной скоростью и притом лишь при очень высоких температурах (порядка нескольких сотен градусов). В присутствии же таких катализаторов, как MnO_2 , Ag_2O , CO_2O_3 эта реакция идёт с большой скоростью даже при температурах ниже комнатной (вплоть до -60°C).

При температурах около 100°C и выше катализаторами для этой реакции являются также CuO и NiO .

Один и тот же катализатор по отношению к различным реакциям обладает различной активностью. Будучи активным по отношению к данной реакции, он может оказаться вовсе неактивным по отношению к какой-либо другой реакции.

Так, например, реакция (1) вовсе не ускоряется окисью цинка, в то время как окись цинка является прекрасным катализатором, например, для реакции дегидрирования изопропилового спирта:



Всякая реакция, как правило, состоит из ряда последовательно протекающих промежуточных стадий. Катализатор изменяет скорости отдельных стадий реакции и притом не в одинаковой степени. Таким образом, поскольку скорость суммарной реакции определяется скоростью её наиболее медленной стадии, то в присутствии катализатора такой наиболее медленной (лимитирующей) может оказаться иная стадия, чем при отсутствии катализатора.

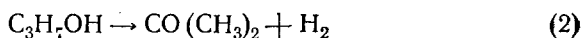
Более того, роль катализатора может проявиться в изменении самих стадий. Так, если в отсутствии катализатора данная реакция распадается на определённые стадии, то в присутствии катализатора та же суммарная реакция может оказаться состоящей из других стадий.

Если реагирующие вещества участвуют в нескольких параллельно протекающих реакциях, как это часто бывает, то скорость каждой из этих реакций может изменяться данным катализатором в различной степени. Иначе говоря, активность катализатора, вообще говоря, может быть различной по отношению к различным параллельно протекающим реакциям.

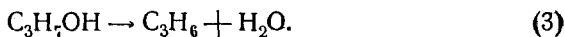
Это значит, что под влиянием катализатора практически может изменяться само направление реакции. Эту способность катализатора изменять направление реакции называют «селективностью катализатора». Понятия «активность» и «селективность» являются основными понятиями в катализе.

Таким образом, если в результате некой сложной реакции мы получаем различные продукты, то под влиянием катализатора может изменяться не только абсолютная величина выхода каждого продукта, но могут оказаться изменёнными и относительные выходы этих различных продуктов. Так, например, реакция разложения изопропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ может идти в двух направлениях:

в направлении дегидрирования:



и в направлении дегидратации:



В первом случае продуктами реакции являются ацетон $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ и водород H_2 ; во втором случае — пропилен C_3H_6 и вода H_2O . Катализатор ZnO ведёт реакцию в основном в первом из этих двух направлений (в направлении дегидрирования), в то время как Al_2O_3 является типичным катализатором для второго направления (для дегидратации)¹.

Каталитическая активность полупроводника (по отношению к данной реакции) может быть существенно изменена (увеличена или уменьшена) в результате тех или иных внешних воздействий на полупроводник. Так, при повышении температуры активность катализатора, как правило, резко возрастает. Введение в катализатор ничтожных количеств посторонней примеси может привести к значительному изменению его каталитической активности.

Примесь, понижающая активность катализатора, называется «ядом». При этом мы имеем дело с «отравлением» катализатора. Примеси, которые, наоборот, увеличивают каталитическую активность, называются «промоторами». В этом случае говорят о «промотировании» катализатора. Заметим, что одна и та же примесь по отношению к одной реакции может быть ядом, а по отношению к другой реакции — промотором. Более того, одна и та же примесь по отношению к одной и той же реакции может выступать в роли яда в одном температурном интервале, а в другом температурном интервале — в роли промотора. При одной и той же температуре по отношению к одной и той же реакции одна и та же примесь может быть ядом или промотором в зависимости от того, какова концентрация этой введённой в катализатор примеси. О влиянии примесей на каталитическую активность полупроводника мы будем говорить подробнее в дальнейшем (см. § 8).

Введением примесей в катализатор можно регулировать не только активность, но часто и селективность катализатора. Так, ZnO , как мы уже указывали, вызывает в основном дегидрирование изопропилового спирта [реакция (2)] и лишь в незначительной степени ведёт реакцию в сторону дегидратации [реакция (3)]. Чем больше в окиси цинка сверхстехиометрического цинка, тем сильнее выражено первое направление реакции по сравнению со вторым¹.

Каталитическая активность полупроводника определяется не только его природой, но и его биографией, т. е. зависит от способа приготовления данного образца и, в известной степени, от тех внешних воздействий, которым подвергался данный образец на протяжении всей своей предшествующей жизни. Иначе говоря, каталитическая активность полупроводников, как и многие другие их свойства, принадлежит к категории так называемых «структурно-чувствительных» свойств².

Заметим, что твёрдое тело, катализирующее реакцию, т. е. изменяющее её скорость, является не пассивным, а активным участником процесса. Его роль как катализатора обусловлена тем, что оно уча-

ствуется в промежуточных стадиях реакции на правах одной из компонент реакции. Характерно, однако, то, что по окончании акта реакции оно полностью регенерируется, т. е. выходит из реакции таким же, каким оно вступало в реакцию. Эта особенность является характерной и отличительной особенностью катализатора и может рассматриваться как строгое определение самого понятия катализатора.

Однако во многих случаях, с которыми мы имеем дело на практике, состав самого катализатора в процессе реакции в той или иной степени изменяется. Так, например, катализатор часто отравляется самой реакцией, так что в процессе реакции его активность постепенно падает. В качестве примера укажем ещё раз на реакцию окисления CO , катализируемую различными твёрдыми окислами (см. выше), которая происходит часто не только за счёт газового кислорода, но в некоторой степени и за счёт кислорода, принадлежащего кристаллической решётке самого катализатора. В результате катализатор в процессе реакции постепенно восстанавливается и после окончания реакции имеет несколько иной стехиометрический состав, чем до начала реакции.

То же самое имеет место, например, и при реакции распада метилового спирта CH_3OH . В присутствии ZnO метиловый спирт почти полностью распадается на CO и H_2 . При этом катализатор заметно восстанавливается. Это может быть обнаружено по резкому увеличению его электропроводности. ZnO , обладавший до начала реакции типичной полупроводниковой электропроводностью, в процессе проведения реакции приобретает электропроводность металлического типа³.

Таким образом, в идеальном случае катализатор полностью регенерируется после окончания реакции. Практически же он постепенно изменяется в процессе работы и в конце концов, проработав достаточно длительное время, может вовсе выйти из строя.

Как бы то ни было, и в том и в другом случае катализатор, вызывающий ускорение реакции, сам участвует в химическом процессе. И именно в этом скрыто его действие как катализатора.

3. АДСОРБЦИЯ КАК СТАДИЯ КАТАЛИЗА

Всякая химическая реакция, катализируемая твёрдым телом, всегда включает в себя в качестве обязательных стадий адсорбцию и десорбцию. Адсорбция и десорбция являются первой и последней стадиями всякого гетерогенного каталитического процесса.

Адсорбирующее тело называется адсорбентом. Адсорбируемое вещество называется адсорбатом, а адсорбированное вещество — адсорбтивом. Газовые молекулы сперва адсорбируются на поверхности твёрдого тела, затем, оставаясь в адсорбированном состоянии, вступают в реакции друг с другом или с молекулами, налетающими из газовой фазы, после чего продукты реакции десорбируются. Таким

образом, при внесении катализатора в смесь реагирующих газов реакция практически переносится из газовой фазы на поверхность твёрдого тела. Каталитическая реакция — это реакция, протекающая на поверхности раздела двух фаз (твёрдой и газообразной). Механизм гетерогенного каталитического процесса не может быть понят до конца, пока не будет расшифрован механизм промежуточных стадий этого процесса: стадий адсорбции и десорбции. Поэтому теория гетерогенного катализа неизбежно начинается с теории адсорбции.

Следует различать два типа адсорбции: физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). Различие между ними сводится к различию в природе тех сил, которые удерживают адсорбированную молекулу на поверхности твёрдого тела. Это могут быть силы Ван-дер-Ваальса, силы электростатической поляризации, силы электрического изображения. В этом случае мы имеем дело с физической адсорбцией. Если же силы, ответственные за адсорбцию, химической природы (силы обменного типа), то мы говорим в этом случае о так называемой химической адсорбции.

Химическая адсорбция, в отличие от физической, характеризуется значительно большей теплотой адсорбции. Энергия связи адсорбированной молекулы с поверхностью твёрдого тела в случае физической адсорбции составляет $0,01—0,1$ эв. При химической адсорбции эта величина достигает порядка 1 эв. Далее, химическая адсорбция, в отличие от физической, характеризуется значительно меньшим равновесным расстоянием (расстоянием между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента). Если волновые функции адсорбированной молекулы и решётки адсорбента можно считать практически не перекрывающимися, мы имеем дело с физической адсорбцией. Если же этим перекрытием пренебречь нельзя, мы переходим в область химической адсорбции.

Физическая и химическая адсорбции при теоретическом рассмотрении требуют существенно различных подходов к задаче. В случае физической адсорбции адсорбируемая молекула и решётка адсорбента могут рассматриваться как две независимые системы. Действие адсорбента на адсорбтив может трактоваться как слабое возмущение, и задача может решаться в рамках теории возмущений. При химической адсорбции адсорбированная молекула и решётка образуют единую квантово-механическую систему и должны рассматриваться как одно целое.

Адсорбция, с которой мы имеем дело в катализе, представляет собой, как правило, химическую адсорбцию. Это — адсорбция, представляющая собой химическое соединение газовой молекулы с твёрдым телом.

Химическая адсорбция, как правило, требует некоторой энергии активации. Поэтому такую адсорбцию часто называют активированной адсорбцией. Заметим, однако, что наличие энергии активации не является необходимым признаком химической адсорбции. Химическая

адсорбция в некоторых случаях может протекать и без энергии активации.

Активированная адсорбция отличается от обычной (не активированной) адсорбции характером кинетики. При отсутствии энергии активации адсорбция протекает очень быстро, так что равновесие между адсорбтивом и газовой фазой устанавливается почти мгновенно. Чем ниже температура, тем быстрее устанавливается равновесие. В случае же активированной адсорбции равновесие устанавливается медленно. Адсорбция протекает с измеримой скоростью и притом тем быстрее, чем выше температура. В этом случае нагревание ускоряет адсорбцию.

Происхождение энергии активации при адсорбции объясняют обычно, вводя представление о потенциальном барьере на адсорбционной кривой. Такие адсорбционные кривые изображены схематически на рис. 1. Они изображают зависимость энергии системы W от расстояния r между поверхностью и адсорбируемой молекулой. Рис. 1,а относится к обычной адсорбции, протекающей без активации. Рис. 1,б соответствует активированной адсорбции. Глубина ямы на рис. 1,а

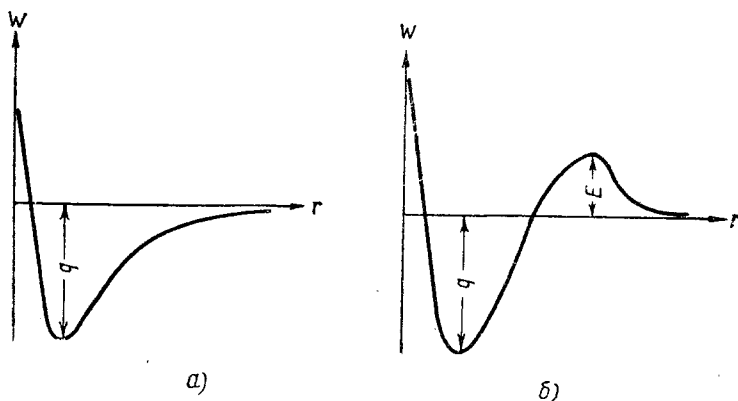


Рис. 1.

и 1,б характеризует собой теплоту адсорбции q . Высота барьера на рис. 1,б представляет собой энергию активации E . Роль барьера сводится к тому, что он преграждает доступ к поверхности всем молекулам, энергия которых достаточно мала. Адсорбируются только те из газовых молекул, падающих на поверхность, кинетическая энергия которых (в направлении, нормальном к поверхности) превышает высоту барьера.

Заметим, что представление о потенциальном барьере на адсорбционной кривой (само появление которого требует объяснения) не является обязательным для объяснения активированной адсорбции. Теория активированной адсорбции может быть построена и без пред-

ставления о потенциальном барьере⁴. Происхождение энергии активации при адсорбции может быть обусловлено некоторыми специфическими свойствами адсорбционных центров, расположенных на поверхности и принимающих на себя газовые молекулы. Адсорбционные центры представляют собой некие особые точки поверхности, на которых, согласно современным представлениям, происходит хемосорбция. По мнению Тейлора, такими центрами являются геометрические неоднородности поверхности (пики, вершины и рёбра кристаллографических граней и др.). Ими могут быть также различные микродефекты поверхности, например, атомы или ионы кристаллической решётки, выброшенные тепловым движением из узлов решётки на поверхность кристалла⁵. Функции таких адсорбционных центров при хемосорбции могут выполнять, как это можно показать, и свободные электроны или дырки на поверхности полупроводника⁴.

Если считать, что концентрация адсорбционных центров на поверхности не остаётся постоянной, а экспоненциально возрастает с температурой, то можно получить все закономерности активированной адсорбции, не вводя представления о потенциальном барьере на адсорбционной кривой. В этом случае энергия активации при адсорбции есть не что иное, как энергия образования адсорбционного центра.

Таким образом, если в теории активированной адсорбции, которая имеет дело с потенциальным барьером около поверхности кристалла, число газовых молекул, падающих на поверхность, растёт экспоненциально с температурой, в то время как число адсорбционных центров, принимающих эти молекулы, остаётся неизменным, то в рассматриваемом случае, наоборот, число принимающих центров экспоненциально растёт с температурой, в то время как число падающих молекул практически остаётся постоянным.

В элементарной теории адсорбции Лангмюра вопрос о физической природе адсорбционных центров вовсе не рассматривается. Этим адсорбционным центрам, какова бы ни была их природа, приписываются, однако, определённые свойства. Предполагается, что число центров на данной поверхности постоянно и задано раз и навсегда. Оно определяется лишь природой поверхности и её биографией. Далее предполагается, что адсорбционные центры локализованы на поверхности. Топография адсорбционных центров не меняется во времени. Наконец, предполагается, что все адсорбционные центры одинаковы, т. е. характеризуются по отношению к газовым молекулам данного сорта одной и той же энергией связи (теплотой адсорбции). Предполагается, что прочность связи адсорбционного центра с адсорбированной молекулой остаётся неизменной за всё время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии. Таковы исходные предпосылки теории Лангмюра.

В ряде случаев теория Лангмюра находится в удовлетворительном согласии с экспериментом. В большинстве же случаев закономерности, наблюдаемые на опыте, существенно отклоняются от закономерностей,

предсказываемых лангмюровской теорией. Для объяснения этих отклонений обычно идут по пути пересмотра исходных предположений теории Лангмюра. Так, например, вводят представление о существовании на поверхности не одного, а нескольких различных сортов адсорбционных центров, отличающихся различной прочностью связи с адсорбированной молекулой. При этом говорят об энергетически неоднородной поверхности. Теория адсорбции на неоднородной поверхности получила в последнее время детальное развитие в работах С. З. Рогинского и его школы⁶. Эта теория позволяет объяснить многие закономерности, наблюдаемые в действительности.

Те же экспериментально наблюдаемые закономерности можно получить, если сохранить лангмюровское представление об однородной поверхности (адсорбционные центры только одного сорта), но оперировать не с постоянным, раз и навсегда заданным, а с переменным числом адсорбционных центров, зависящим от температуры и изменяющимся по мере заполнения поверхности⁵. Об этих представлениях мы уже говорили выше.

Наконец, отклонения от лангмюровских закономерностей, наблюдаемые на опыте, могут быть объяснены также и в том случае, если поверхность считать однородной, число центров постоянным, но учесть при этом то обстоятельство, что за время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии прочность её связи с данным адсорбционным центром способна изменяться. Мы увидим в дальнейшем, что это обстоятельство, которое действительно должно быть принято во внимание, обусловлено электронными процессами, разыгрывающимися на поверхности при хемосорбции^{7,8}.

Вопрос о природе адсорбционных центров и об их свойствах является центральным в теории химической адсорбции и вместе с тем в теории гетерогенного катализа. В дальнейшем (см. § 6) мы ещё вернёмся к этому вопросу.

Заметим в заключение, что при химической адсорбции часто происходит диссоциация молекулы: в момент адсорбции молекула разваливается на две части. Обычно рвётся простая (одиночная) связь, соединяющая в молекуле два атома или две группы атомов. Таким образом, образование химической связи молекулы с поверхностью (с адсорбционным центром) приводит к разрыву связи внутри молекулы. В результате на поверхности оказываются адсорбированными не сами молекулы, а осколки этих молекул. Такая диссоциация молекулы, происходящая при самом акте адсорбции, может рассматриваться в настоящее время как экспериментально установленный факт. Так, например, адсорбированный водород находится, как правило, не в молекулярном, а в атомарном состоянии. Адсорбция молекулы H_2 сопровождается её диссоциацией. Наоборот, рекомбинация адсорбированных атомов водорода приводит к десорбции молекулы H_2 . Заметим, что для такой адсорбции, сопровождающейся разрывом молекулы на отдельные атомы или радикалы, характерно, как это можно пока-

зять⁹, наличие активационного барьера на адсорбционной кривой (см. рис. 1,б). Таким образом, мы имеем дело в данном случае с активированной адсорбцией.

Химическая адсорбция представляет для нас интерес сама по себе, а не только как стадия катализа и не только с точки зрения теории катализа. Действительно, химическая адсорбция представляет собой простейший тип гетерогенной реакции: это есть реакция соединения газовой молекулы с твёрдым телом, которое выступает при этом как некая единая система.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ

При теоретической интерпретации явлений адсорбции слой адсорбированных молекул часто трактуют как двухмерный газ. Такая трактовка весьма распространена в теоретических работах по адсорбции. Она вполне законна и плодотворна, пока мы имеем дело с физической адсорбцией. Картина двухмерного газа делается, однако, неприемлемой, коль скоро мы переходим к химической адсорбции, при которой адсорбированная молекула и решётка адсорбента образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как одно целое.

В случае химической адсорбции, когда волновые функции адсорбированной частицы и решётки в достаточной мере перекрываются, адсорбированные атомы и молекулы, размещённые на поверхности полупроводника, могут рассматриваться как «примеси», нарушающие строго периодическую структуру решётки. В энергетическом спектре кристалла они могут быть изображены локальными уровнями (акцепторными или донорными), расположенными в запрещённом участке между валентной зоной и зоной проводимости.

Такое рассмотрение было впервые проведено автором¹⁰. При этом адсорбтив и адсорбент выступают впервые как единая система, причём автоматически обеспечивается участие адсорбированных атомов и молекул в электронном хозяйстве решётки. Заметим, что такая трактовка хемосорбированных атомов и молекул как «примесей» на поверхности полупроводника отнюдь не предполагает жёсткой локализации адсорбированных частиц. За адсорбированными атомами и молекулами сохраняется способность ползания по поверхности.

На рис. 2 изображён локальный уровень A , соответствующий некой хемосорбированной молекуле. Через ψ обозначено расстояние между этим уровнем и нижней границей зоны проводимости; через u — расстояние между зоной проводимости и валентной зоной. Предположим, что уровень A на рис. 2 является акцепторным уровнем. Электрон, находящийся на этом уровне, характеризуется волновой функцией, обладающей максимумом около соответствующей хемосорбированной молекулы и спадающей по мере удаления от неё. Чем глубже расположен уровень A (чем больше ψ на рис. 2), тем

острее этот максимум, и тем, следовательно, сильнее локализация электрона, принадлежащего этому уровню.

Положение уровня A (т. е. расстояние u на рис. 2) определяется природой решётки и природой адсорбированной молекулы. При прочих равных условиях оно зависит от расстояния между молекулой и поверхностью кристалла. По мере отдаления молекулы от поверхности, акцепторный локальный уровень A на рис. 2, как это можно показать¹¹, подтягивается к зоне проводимости (u уменьшается), а электрон решётки, сидящей на этом уровне, постепенно делокализуется, т. к. его волновая функция становится всё более и более размазанной. В пределе при бесконечном удалении молекулы от поверхности локальный уровень оказывается втянутым в зону. Сидящий на n -м электрон оказывается, таким образом, полностью делокализованным и тем самым возвращённым в семейство свободных электронов.

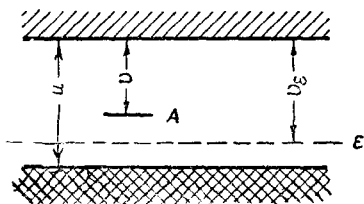


Рис. 2.

Таким образом, если акцепторный локальный уровень A , соответствующий некой адсорбированной молекуле, занят электроном, то это означает, что электрон решётки локализован около этой молекулы, т. е. адсорбированная молекула находится в заряженном состоянии (несёт на себе отрицательный заряд).

Предположим теперь, что адсорбированная молекула изображается не акцепторным, а донорным локальным уровнем. Удаление электрона с такого уровня означает локализацию дырки около хемосорбированной молекулы. Молекула, таким образом, оказывается связанной с положительным зарядом, т. е. опять-таки переведённой в заряженное состояние.

Пусть N — общее число молекул данного сорта, адсорбированных на единице поверхности. Определённая часть этих молекул (обозначим через N' число таких молекул) всегда находится в заряженном состоянии, т. е. связана с электрическим зарядом (с электроном, если молекула изображается акцепторным уровнем, или с дыркой, если ей соответствует донорный уровень).

Примем обозначение

$$\eta = \frac{N'}{N}.$$

Эта величина показывает, какая доля молекул данного сорта заряжена, или, иначе говоря, какова вероятность того, что данная адсорбированная молекула будет находиться в заряженном состоянии. Выражаясь ещё иначе, величина η характеризует абсолютное значение электрического заряда, сосредоточенного на адсорбированной молекуле (выраженное в единицах заряда электрона).

Величина η зависит от температуры и от положения уровня химического потенциала (уровень ε на рис. 2). Если локальный уровень A является акцепторным уровнем, то мы имеем

$$\eta = \frac{1}{1 + e^{\frac{v_\varepsilon - v}{kT}}}.$$

Если же уровень A , соответствующий хемосорбированной молекуле, представляет собой донорный уровень, то

$$\eta = \frac{1}{1 + e^{\frac{v - v_\varepsilon}{kT}}}.$$

Смысл принятых здесь обозначений ясен из рис. 2.

На рис. 3 схематически показано, как изменяется величина η по мере перемещения уровня ε по энергетическому спектру кристалла¹². Рис. 3, *a* относится к случаю, когда уровень A является

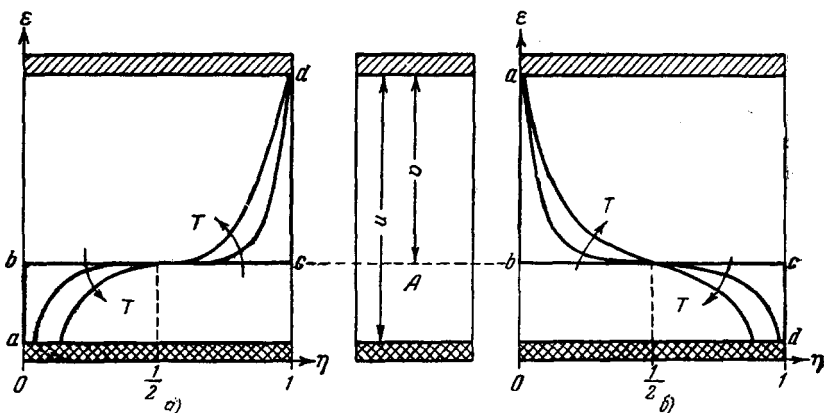


Рис. 3.

акцепторным уровнем. Рис. 3, *б* соответствует случаю, когда уровень A донорный. Различные кривые на рис. 3, *a* и 3, *б* соответствуют различным температурам; ломаная кривая $abcd$ соответствует $T=0$.

Мы видим, что молекулы, изображающиеся акцепторными локальными уровнями, и молекулы, изображающиеся донорными уровнями, ведут себя противоположным образом. Величина η для молекул первого типа тем больше, а для молекул второго типа тем меньше, чем выше расположен уровень химического потенциала ε (т. е. чем он ближе к зоне проводимости).

Чем же определяется положение уровня ε ?

Оно зависит, прежде всего, от природы и от концентрации молекул, хемосорбированных на поверхности кристалла. Таким образом, вероятность того, что данная адсорбированная молекула будет находиться в заряженном состоянии, зависит от общего числа адсорбированных молекул. Каждая адсорбированная молекула как бы «чувствует» присутствие остальных¹².

Положение уровня ϵ зависит также от природы и концентрации примесей, содержащихся внутри кристалла. При увеличении содержания донорной примеси уровень ϵ сдвигается вверх; акцепторная примесь действует противоположным образом. Таким образом, вероятность того, что молекула, хемосорбированная на поверхности кристалла, будет находиться в заряженном состоянии, зависит, при прочих равных условиях, от природы и количества примесей, введенных внутрь кристалла. Таким путём свойства объема отражаются на свойствах поверхности¹³.

Мы видим, что появление на поверхности полупроводника хемосорбированных молекул приводит к заряджению поверхности. Абсолютная величина поверхностного заряда, обусловленного хемосорбцией, равна ηN . В результате между поверхностью и объемом:

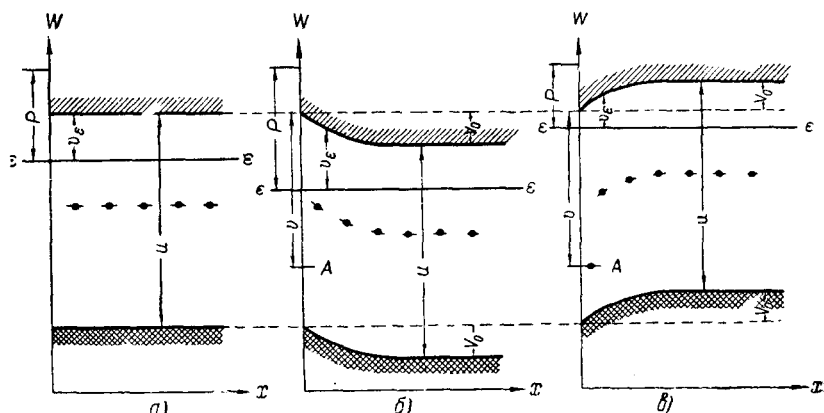


Рис. 4.

полупроводника возникает некоторая разность потенциалов. Мы обозначим её через V_0 . Следствием этого является искривление энергетических зон вблизи поверхности.

На рис. 4 изображена энергетическая схема для полупроводника, содержащего донорную примесь (полупроводник n -типа). Плоскость $x=0$ является адсорбирующей поверхностью. На рис. 4 не изображены поверхностные энергетические зоны, обусловленные самим фактом обрыва решётки. Мы здесь будем игнорировать (как это делают многие авторы) существование этих поверхностных зон.

Ниже будет сказано о той роли, которую они играют в явлениях хемосорбции. Рис. 4, а соответствует случаю чистой поверхности ($N=0$), когда поверхность полупроводника электрически нейтральна. Рис. 4, б относится к тому случаю, когда на поверхности полупроводника адсорбированы молекулы акцепторного типа. В этом случае поверхность заряжается отрицательно. Рис. 4, в соответствует адсорбции донорных молекул. В этом случае поверхность оказывается заряженной положительно.

Ход потенциала внутри полупроводника определяется из уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi e^2}{\kappa} \rho(x), \quad (1)$$

где κ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, а $\rho(x)$ — плотность объемного заряда, возникающего в полупроводнике. Этим объемным зарядом компенсируется поверхностный заряд, возникающий в результате хемосорбции. Граничные условия имеют вид

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = \pm \frac{4\pi e^2}{\kappa} \gamma N, \quad \left(\frac{dV}{dx}\right)_L = 0. \quad (2)$$

Здесь верхний знак соответствует адсорбции донорных, а нижний знак — адсорбции акцепторных молекул; L — полутолщина кристалла.

Поверхностные энергетические зоны, если их ввести в рассмотрение, приводят к следующему эффекту. Поверхность полупроводника оказывается, вообще говоря, заряженной даже в том случае, когда она является чистой, т. е. даже при отсутствии хемосорбированных молекул. Такое зарядение поверхности, обусловленное наличием поверхностных зон, изображено на рис. 5. В этом случае роль хемосорбированных молекул сводится к изменению величины этого поверхностного заряда¹³.

Искажение энергетических зон, происходящее в результате хемосорбции, имеет своим следствием следующих два эффекта, наблюдаемые экспериментально.

Прежде всего, под влиянием адсорбции должна изменяться работа выхода. Возвратимся к рис. 4. На этом рисунке работа выхода обозначена через P . Адсорбция акцепторных молекул должна привести к увеличению, а адсорбция донорных молекул — к уменьшению работы выхода P , как это видно из сравнения рисунков 4, а, 4, б и 4, в.

Изменение работы выхода под влиянием адсорбции действительно наблюдалось рядом авторов. Приведем в качестве примера данные В. И. Ляшенко и И. И. Степко¹⁴, которые исследо-

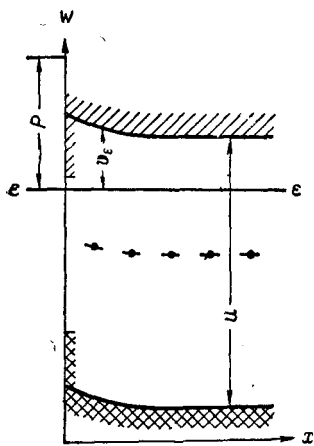


Рис. 5.

вали адсорбцию O_2 , CO и CO_2 на CuO . Адсорбция кислорода приводила к заметному повышению работы выхода. Тот же эффект наблюдался и при адсорбции окиси углерода. Двуокись углерода, наоборот, вызывала некоторое уменьшение работы выхода. Эти данные (а также некоторые другие по влиянию адсорбции на работу выхода) были доложены авторами на конференции в Ленинграде.

По изменению работы выхода можно судить об акцепторной или донорной природе адсорбированных молекул. Увеличение работы выхода при адсорбции может рассматриваться как однозначный критерий того, что мы имеем дело с акцепторными молекулами. Уменьшение работы выхода свидетельствует о донорной природе адсорбированных молекул.

Другим следствием искривления зон является изменение электропроводности полупроводника σ . Действительно, концентрация свободных электронов в зоне проводимости (мы обозначим эту концентрацию через n) и концентрация дырок в валентной зоне (мы обозначим её через p) определяются положением уровня химического потенциала ε . Мы имеем (см. рис. 4)

$$\left. \begin{aligned} n &= Ae^{-\frac{v_s}{kT}}, \\ p &= Be^{-\frac{u - v_s}{kT}}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где A и B — константы, которые нас здесь могут не интересовать. (Эти формулы справедливы в предположении $v_s \gg kT$ и $(u - v_s) \gg kT$.) При наличии на поверхности полупроводника хемосорбированных молекул величина v_s оказывается функцией от x , как это видно из рис. 4, б или 4, в. Таким образом, на различных сечениях, параллельных адсорбирующей поверхности (т. е. при различных x), электропроводность полупроводника оказывается различной. Мы видим, что хемосорбция может вызвать заметное изменение электропроводности в приповерхностном слое полупроводника. В случае достаточно маленьких кристаллов это может отразиться на общей электропроводности исследуемого образца.

Акцепторные молекулы вызывают обеднение приповерхностного слоя электронами и обогащение его дырками. Донорные молекулы действуют противоположным образом. Таким образом, в случае n -полупроводника адсорбция акцепторных молекул должна приводить к уменьшению, а адсорбция донорных молекул — к увеличению проводимости. В случае p -полупроводника, наоборот, акцепторные молекулы должны вызывать увеличение, а донорные — уменьшение проводимости.

Влияние адсорбции на электропроводность полупроводника исследовалось рядом авторов. Отметим работы Грэя¹⁵ по адсорбции O_2 на CuO и на MnO , работу Хейланда¹⁶, наблюдавшего

снижение электропроводности ZnO при адсорбции O_2 , работы В. И. Ляшенко и И. И. Степко^{14, 17}, а также работу С. Ю. Еловича и Л. Я. Марголис¹⁸, исследовавших адсорбцию ряда газов (O_2 , CO , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8) на MnO_2 .

По данным С. Ю. Еловича и Л. Я. Марголис, доложенным на конференции, адсорбция кислорода, исследованная при 20°C , имеет равновесный и обратимый характер, причём по мере заполнения поверхности адсорбированными молекулами, электропроводность двуокиси марганца монотонно возрастает, что ещё раз свидетельствует об акцепторном характере локальных уровней, возникающих при адсорбции кислорода (поскольку MnO_2 является p -полупроводником). Адсорбция C_2H_6 также приводит к увеличению, а адсорбция C_3H_8 , наоборот, к снижению электропроводности MnO_2 .

Этому же вопросу был посвящён доклад И. А. Мясникова. И. А. Мясников имел дело с адсорбцией кислорода на ZnO . Он наблюдал понижение электропроводности под влиянием адсорбции (заметим, что ZnO является типичным n -полупроводником). Им была подробно исследована кинетика адсорбции и десорбции. По изменению электропроводности можно было судить о количестве адсорбированного кислорода. Таким образом, изменение электропроводности адсорбента может рассматриваться как своеобразный индикатор степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами.

Заметим, что при исследовании влияния адсорбции на электропроводность следует проявлять известную осторожность. Надо быть уверенным, что мы имеем дело действительно с адсорбцией, а не с проникновением газовых молекул или атомов в объём кристалла. В последнем случае кристалл обогащается «примесью» и происходящее при этом изменение электропроводности является тривиальным.

Следует особо упомянуть о результатах, полученных С. Ю. Еловичем и Л. Я. Марголис^{18, 19} при исследовании адсорбции кислорода на различных адсорбентах (MnO_2 , Cu_2O , V_2O_5). Если на MnO_2 и на Cu_2O кислород ведёт себя как акцептор, то при адсорбции на V_2O_5 он выступает, повидимому, в роли донора. Авторы работы заведомо в области примесной (а не собственной) проводимости. Образцы V_2O_5 , с которыми они имели дело, представляли собой электронные полупроводники. Это было непосредственно установлено по знаку термо-эдс и подтверждалось также и тем, что внедрение кислорода внутрь кристалла вызывало уменьшение электропроводности. Однако кислород, введённый не внутрь кристалла, а адсорбированный на поверхности, приводил не к уменьшению, а, наоборот, к некоторому увеличению проводимости. Это свидетельствует, повидимому, о том, что адсорбированный кислород оказывается связанным в данном случае не с электроном, а с дыркой.

За последние годы за границей появился ряд теоретических работ (Эгрэн и Дюга²⁰, Вейц²¹, Жермэн²², Энгель и Хауффе²³),

в которых рассматривается искривление энергетических зон вблизи поверхности полупроводника, обусловленное хемосорбцией, и исследуется влияние этого эффекта на различные адсорбционные закономерности (кинетика активированной адсорбции, падение дифференциальной теплоты адсорбции с заполнением и др.). Все эти работы объединяются под общим названием «контактной теории адсорбции» (Randschichttheorie der Adsorption). Вопрос о природе и механизме образования химической связи между адсорбированной молекулой и решёткой полупроводника в этой теории вовсе не рассматривается. Теория исходит из представления о хемосорбции как факторе, вызывающем зарядку поверхности, и рассматривает следствия, отсюда вытекающие.

Все работы этого направления основаны на предположении, что адсорбированная молекула всегда заряжена, т. е. на предположении, что $\eta = 1$. Таким образом, согласно этой теории нейтрализация адсорбированной молекулы, т. е. делокализация связанного с ней электрона решётки (или дырки), означает десорбцию молекулы, в то время как в действительности, как это можно показать⁷ и как это будет видно из дальнейшего, это означает не десорбцию, а всего лишь изменение характера связи адсорбированной молекулы с решёткой.

Согласно контактной теории молекула остаётся в адсорбированном состоянии лишь до тех пор, пока она удерживается на поверхности локализованным около неё электроном (или дыркой), и теряет связь с поверхностью, как только этот электрон (или дырка) оказывается делокализованным, т. е. переведённым с локального уровня в зону проводимости (или, соответственно, в валентную зону).

Зависимость величины η от положения уровня химического потенциала ε , изображённая на рис. 3, согласно контактной теории имеет вид ломаной линии $abcd$ (что соответствует $T=0$, см. рис. 3, a и 3, b), т. е. η в зависимости от положения уровня ε имеет значение $\eta=1$ или $\eta=0$. В адсорбированном состоянии $\eta=1$, в то время как значению $\eta=0$ соответствует отсутствие какой-либо связи между молекулой и решёткой.

Отсюда вытекает следующий неправильный, но характерный для контактной теории вывод. Так как по мере заполнения поверхности адсорбированными молекулами некоторого данного сорта A уровень химического потенциала ε всегда приближается к локальному уровню A (вследствие зарядки поверхности и искривления энергетических зон; см., например, рис. 4, b), то всегда должна существовать некоторая предельная степень заполнения, которая не может быть превзойдена. Это максимальное заполнение определяется из условия пересечения уровня ε с уровнем A , которое осуществляется согласно расчётам Вейца²¹ уже при заполнениях порядка 0,004. (Под заполнением понимается доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами.) При достижении таких весьма малых заполнений

хемосорбция прекращается. Дальнейшая хемосорбция согласно контактной теории оказывается невозможной.

Это ограничение, конечно, автоматически снимается, если считать, что для молекулы, находящейся в адсорбированном состоянии, возможны изменения η от $\eta = 1$ до $\eta = 0$, т. е. если учитывать такую форму адсорбции, при которой адсорбированная молекула остаётся незаряжённой. Действительно, молекула, находящаяся в адсорбированном состоянии, может, но не обязана удерживать на себе электрический заряд (электрон или дырку), ибо, как можно показать^{24, 25}, связь молекулы с поверхностью может осуществляться и без участия электронов (дырок) кристаллической решётки (так называемая «слабая» гсмесполярная связь; см. ниже).

Учёт этого обстоятельства проведён в работе В. В. Сандомирского²⁶, доложенной им на конференции, а также в совместной работе В. В. Сандомирского и автора¹³. В этих работах, примыкающих к контактной теории, теоретически исследовано влияние хемосорбции на электропроводность и на работу выхода полупроводника, а также влияние примесей, введённых внутрь кристалла, на величину η .

5. РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СВЯЗИ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ

Итак, молекула, адсорбированная на поверхности полупроводника, может находиться в электрически нейтральном или в заряжённом состоянии. Молекула, изображающаяся акцепторным локальным уровнем, заряжается отрицательно (связываясь с электроном решётки). Молекула, изображающаяся донорным уровнем, заряжается положительно (связываясь с дыркой). Выступает ли данная молекула в роли акцептора или в роли донора — это определяется природой молекулы. Так, например, молекула O_2 является типичным акцептором, в то время как молекула CO_2 является, по видимому (согласно данным В. И. Лышенко и И. И. Степко¹⁴), примером донора. Согласно теоретическим рассуждениям, однако, в ряде случаев одна и та же молекула на одном и том же адсорбенте может быть изображена одновременно как акцепторным, так и донорным уровнем, т. е. может выступать одновременно в двух ролях. Иначе говоря, в некоторых случаях одна и та же молекула может служить центром локализации как для электрона, так и для дырки. Некоторые опытные данные свидетельствуют, по видимому, в пользу этих теоретических представлений (например, данные С. Ю. Еловича и Л. Я. Марголис по адсорбции кислорода на V_2O_5 , о которых было сказано выше).

Дефекты полупроводного рода, обладающие одновременно как акцепторными, так и донорными свойствами, хорошо известны в физике твёрдого тела. Примером может служить так называемый F -центр в ионном кристалле (электрон в вакантном металлоидном узле). Как

известно, F -центр может захватывать свободный электрон, превращаясь в F' -центр. В этом случае F -центр выступает в качестве акцептора. По отношению к свободному электрону решётки он может быть изображён акцепторным локальным уровнем. В то же время F -центр может отдавать свой электрон зоне проводимости (диссоциация F -центра) или захватывать свободную дырку из нормальной зоны. Это — процессы, приводящие, как известно, к обесцвечиванию кристалла. В этом случае F -центр выступает в качестве донора и может быть изображён донорным локальным уровнем.

Акцепторно-донорные свойства адсорбированной молекулы приводят к существованию различных форм хемосорбции. Действительно, в ряде случаев одна и та же хемосорбированная молекула может находиться в электрически нейтральном, отрицательно заряженном и положительно заряженном состояниях. Эти состояния могут рассматриваться как различные формы хемосорбции. Между этими состояниями возможны переходы. Локализация и делокализация электрона или дырки на адсорбированной молекуле переводят её из одного состояния в другое.

При равновесии из общего числа молекул данного сорта, адсорбированных на единице поверхности, в каждом из этих состояний находится определённая часть молекул. Относительное содержание различных форм адсорбции, соответствующее равновесию, определяется природой адсорбента, природой адсорбированных молекул, а также внешними условиями (давление, температура и др.). От относительного содержания этих различных форм адсорбции зависит степень заряженности поверхности, т. е. величина и знак суммарного электрического заряда, сосредоточенного на поверхности при заданном её заполнении (т. е. при заданной поверхностной концентрации адсорбированных молекул).

Относительное содержание различных форм адсорбции может быть изменено в результате внешних воздействий на кристалл, например, в результате нагревания или изменения концентрации примесей, содержащихся внутри кристалла. Таким образом, при заданном общем числе адсорбированных молекул относительное число молекул данного сорта, связанных с электроном, или связанных с дыркой, или находящихся в электрически нейтральном состоянии, можно в известных пределах искусственно регулировать²⁷. Это весьма важно с точки зрения катализа, ибо, как показывает теоретическое исследование, адсорбированная молекула в зависимости от того, в каком из этих возможных состояний она находится, связана с поверхностью связями различного характера и различной прочности. Тем самым в этих различных состояниях её реакционная способность, т. е. способность вступать в химическое соединение с другими адсорбированными молекулами или с молекулами, налетающими из газовой фазы, оказывается различной.

Поясним это на конкретном, нарочито упрощённом примере. Рассмотрим в качестве адсорбента чисто ионный кристалл (например, кристалл NaCl). В качестве адсорбирующей частицы будем рассматривать одновалентный атом, обладающий одним электроном сверх замкнутой оболочки (например, атом Na). Возможны следующие типы связи атома Na с решёткой NaCl : 1) так называемая «слабая» гомеоплярная связь, соответствующая нейтральному состоянию атома Na ; 2) так называемая «прочная» гомеоплярная связь, осуществляющаяся в результате захвата адсорбированным атомом Na свободного электрона решётки; 3) ионная связь, осуществляющаяся при захвате атомом Na свободной дырки.

Рассмотрим каждый из этих типов связи.

1) Пока атом Na находится достаточно далеко от поверхности кристалла, его валентный электрон является его собственностью. Если же атом Na располагается на поверхности (так, как это изображено на рис. 6, а), то его электрон принадлежит теперь не только ему. Строго говоря, он принадлежит всей системе в целом.

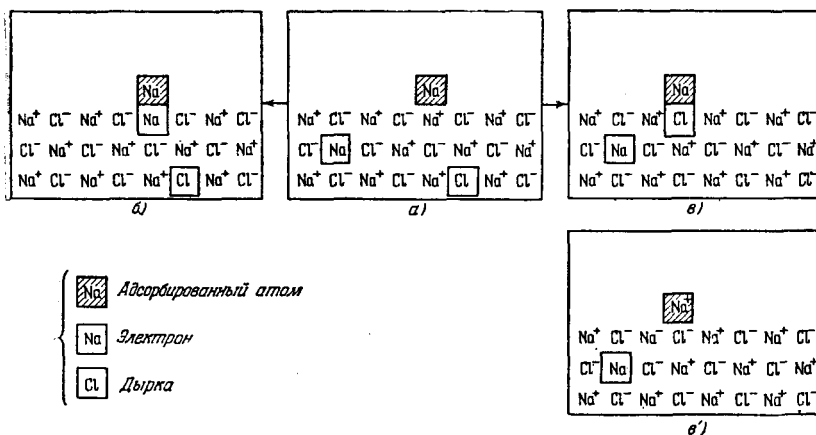


Рис. 6.

Расчёт показывает^{24, 25}, что валентный электрон атома Na оказывается при этом в большей или меньшей степени затянутым с атома Na в решётку. Иначе говоря, электронное облако, окружающее положительный остов атома Na и обладающее в случае изолированного атома сферической симметрией, оказывается теперь деформированным и в некоторой степени втянутым в решётку. Волновая функция имеет затухающий характер: она спадает внутри решётки по мере отдаления от центра адсорбции. Таким центром в данном случае служит один из ионов Na^+ в поверхностном слое решётки (рис. 6, а).

Этим втягиванием электронного облака в решётку и обуславливается связь между адсорбированным атомом Na и кристаллом. Таким образом, связь осуществляется за счёт валентного электрона атома Na. Атом Na вместе с ионом Na^+ решётки, служащим адсорбционным центром, образуют квазимолекулу Na_2^+ . Мы имеем здесь связь того же типа, как в молекулярном ионе H_2^+ . Это — односторонняя электронная связь. Мы будем называть такую связь «слабой» гомеоплярной связью.

Заметим, что атом Na, находящийся в состоянии такой «слабой» гомеоплярной связи с поверхностью, сохраняет свою свободную валентность ненасыщенной.

2) Можно показать¹¹, что такой атом, связанный с решёткой с помощью своего собственного валентного электрона, по отношению к свободному электрону решётки играет роль «ловушки», т. е. служит центром локализации для этого электрона. Иначе говоря, в энергетическом спектре кристалла такой атом изображается акцепторным локальным уровнем.

Заметим, что свободный электрон в решётке может трактоваться как свободная положительная валентность, блуждающая по кристаллу. Действительно, наличие свободного электрона в решётке NaCl означает, что один из ионов Na^+ решётки нейтрализован (превращён в нейтральный атом Na). Это нейтральное состояние может перемещаться по решётке, передаваясь с одного иона Na^+ на соседний ион Na^+ . Ион Na^+ обладает замкнутой электронной оболочкой, т. е. имеет структуру благородного газа. Свободный электрон в решётке представляет собой, таким образом, лишний электрон, посаженный на ион Na^+ сверх замкнутой оболочки, и выполняет, следовательно, функцию свободной валентности.

Если свободный электрон решётки выпадает из зоны проводимости на локальный уровень, то это означает, что такой электрон перестаёт быть свободным и локализуется на поверхности кристалла около того иона Na^+ решётки, на котором сидит адсорбированный атом Na. Это изображено на рис. 6, б. При этом между атомом Na и решёткой образуется, как можно показать¹¹, довольно прочная двухэлектронная связь. В этой связи участвуют два электрона: валентный электрон адсорбированного атома Na и электрон самой кристаллической решётки, заимствованный из семейства свободных электронов.

Электрон решётки и адсорбированный атом связаны при этом обменными силами. Эти обменные силы и являются в данном случае адсорбционными силами, удерживающими адсорбированный атом Na на поверхности и, вместе с тем, удерживающими электрон решётки около адсорбированного атома. Мы получаем квазимолекулу Na_2 (см. рис. 6, б). Мы имеем здесь двухэлектронную связь того же типа, как в молекуле H_2 . Мы будем называть такую связь «прочной» гомеоплярной связью.

Заметим, что валентность адсорбированного атома, находящегося в состоянии «прочной» гомеоплярной связи, насыщена. Она насыщена свободной валентностью решётки. При этом адсорбированный атом (в совокупности с адсорбционным центром) представляет собой электрически заряженное образование.

3) Наряду со «слабой» и «прочной» гомеоплярными связями возможен ещё третий тип связи²⁷. Возможность этого третьего типа связи обусловлена тем, что атом Na, находящийся в состоянии «слабой» гомеоплярной связи с решёткой, является, как можно показать, не только центром локализации для электрона решётки, но в то же время и центром локализации для свободной дырки. Наличие дырки в кристалле NaCl означает наличие нейтрального атома Cl среди ионов Cl^- решётки. Такое нейтральное состояние, конечно, не локализовано, а способно блуждать по кристаллу, передаваясь с одного иона Cl^- на соседний ион Cl^- . Таким образом, свободная дырка представляет собой отсутствие электрона у одного из ионов Cl^- . Ион Cl^- обладает замкнутой электронной оболочкой. Наличие дырки означает, что один электрон изъят из этой замкнутой оболочки. Следовательно, дырка может трактоваться как отрицательная свободная валентность. Локализация дырки около адсорбированного атома Na, находящегося в состоянии «слабой» гомеоплярной связи с решёткой, приводит к образованию квазимолекулы NaCl, как это видно из рис. 6, в. Адсорбционным центром при этом является ион Cl^- решётки с локализованной на нём дыркой. Мы имеем в данном случае связь ионного типа. Действительно, дырку можно считать перемещённой на адсорбированный атом Na, как это изображено на рис. 6, в' (рис. 6, в' заменяет рис. 6, в).

В этом случае, как и в случае «прочной» гомеоплярной связи, валентность атома Na насыщена. Однако теперь положительная валентность атома Na насыщена не положительной, а отрицательной валентностью поверхности. При этом адсорбированный атом оказывается положительно заряженным (ионизованным).

Ионная связь, так же как и «прочная» гомеоплярная связь, представляет собой, таким образом, состояние с насыщенной валентностью, в отличие от «слабой» гомеоплярной связи, при которой свободная валентность атома Na остаётся ненасыщенной.

Взаимное насыщение двух одноимённых валентностей (положительная валентность атома Na плюс свободная положительная валентность поверхности) приводит, как обычно, к образованию гомеоплярной связи. Взаимное насыщение двух разноимённых валентностей (положительная валентность атома Na плюс свободная отрицательная валентность поверхности) — к образованию ионной связи.

Если при переходе адсорбированного атома Na, находящегося в состоянии «слабой» связи, в состояние «прочной» гомеоплярной связи адсорбированный атом выступает в роли акцептора, то при переходе в состояние ионной связи этот же атом выступает в роли донора.

6. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Таким образом, различные формы хемосорбции отличаются характером связи адсорбированного атома (молекулы) с решёткой адсорбента. Возможность осуществления различных типов связи одного и того же атома (или молекулы) с одним и тем же адсорбентом есть характерная черта хемосорбции. Этим хемосорбция, представляющая собой химическое соединение газового атома или молекулы с твёрдым телом, отличается от обычных химических соединений, осуществляющихся между атомами или группами атомов при образовании из них молекул. Связь между двумя атомами или двумя группами атомов внутри молекулы всегда имеет вполне определённый характер, однозначно определяемый природой обоих компонент, вступающих в связь.

В предыдущем параграфе были рассмотрены различные типы связи на примере атома Na, адсорбированного на решётке NaCl. В конечном счёте существование различных типов связи в данном случае обусловлено бинарным характером адсорбента. Оно обусловлено тем, что в связи может участвовать любая из двух компонент решётки, если она несёт на себе свободную (ненасыщенную) валентность: ион Na^+ с локализованным на нём электроном или ион Cl^- с локализованной на нём дыркой.

Полупроводники, используемые в качестве катализаторов, также (подобно решётке NaCl) являются, как правило, бинарными соединениями с более или менее ярко выраженным ионным характером связей. Сюда относятся многочисленные твёрдые окислы и сульфиды (ZnO , ZnS , V_2O_5 , Cu_2O и др.). Разнообразие возможных форм адсорбции суживается, однако, в тех случаях, когда мы имеем дело с гомеоплярными решётками, построенными из атомов одного и того же сорта (например, в случае Ge или Se).

Мы получаем при хемосорбции различные типы связей в зависимости от того, участвуют или не участвуют в этих связях свободные электроны и дырки кристаллической решётки, которые выступают при этом в роли, соответственно, положительных и отрицательных свободных валентностей поверхности.

Всё сказанное в предыдущем параграфе относительно атома Na, обладающего одной положительной валентностью, т. е. содержащего один электрон сверхзамкнутой оболочки, в полной мере может быть перенесено на случай атома, обладающего отрицательной валентностью, т. е. характеризующегося недостатком электрона в замкнутой оболочке. Примером может служить атом Cl. При этом, однако, слова «электрон» и «дырка» должны всюду поменяться местами. Более того, всё сказанное может быть перенесено и на случай любого радикала, т. е. молекулы, обладающей свободной (ненасыщенной) валентностью. Гидроксильная группа OH может служить примером такого радикала.

Рассмотрим теперь адсорбцию не свободного атома или радикала, а насыщенной молекулы. Здесь вновь, и притом особенно ярко, проявляется роль свободных электронов и дырок решётки как свободных валентностей поверхности.

Обратимся прежде всего к молекуле, построенной из двух атомов или двух групп атомов, соединённых простой (ординарной) связью. Таковы, например, молекулы H_2 , Na_2 , Cl_2 , молекула любого предельного углеводорода C_nH_{2n+2} (где n — любое целое), в котором все атомы соединены простыми связями, молекула любого спирта RON , построенная из углеводородного радикала R и гидроксильной группы OH , связанных простой связью. Такая молекула, посаженная на поверхность полупроводника, способна захватывать свободный электрон (или дырку). В результате такого захвата образуется прочная связь между молекулой и решёткой, но в то же время, как это можно показать, разрывается одна из связей внутри молекулы. В результате молекула оказывается разделённой на две части (на два радикала).

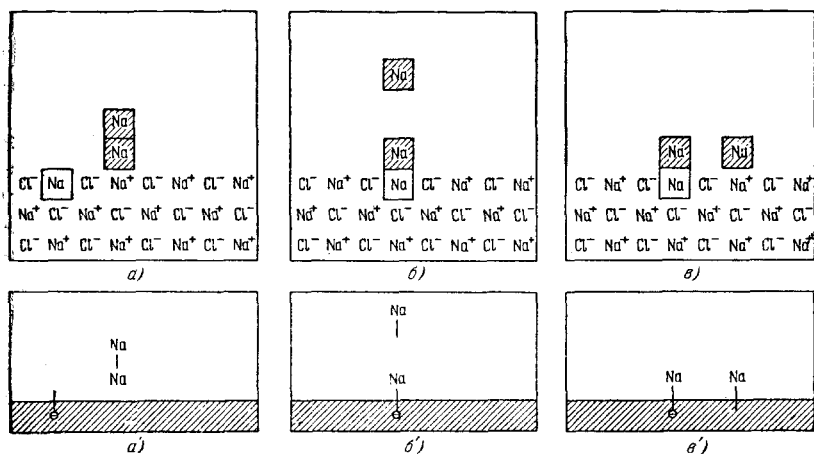
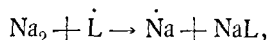


Рис. 7.

Один из этих радикалов остаётся адсорбированным и, при этом, связанным с электроном (или с дыркой), вызвавшим диссоциацию молекулы. Этот электрон (или дырка) оказывается, таким образом, захваченным одним из продуктов диссоциации и тем самым локализованным. Другой продукт диссоциации, сохраняя свою валентность ненасыщенной, уходит в газовую фазу или адсорбируется на поверхности, связываясь с ней «слабой» связью. Это изображено на рис. 7, а, б, в, на котором представлены последовательные этапы процесса. На рис. 7, а', б', в' тот же механизм изображён с помощью символических валентных чёрточек.

Мы видим, что свободный электрон решётки (или свободная дырка) выполняет здесь функцию свободной валентности. Эта свободная валентность поверхности вызывает разрыв валентной связи внутри молекулы и насыщается за счёт освободившейся валентности одного из продуктов диссоциации. Сам кристалл (в целом) выступает здесь в роли свободного радикала (в роли молекулы, обладающей свободной валентностью), и реакция диссоциации при адсорбции может быть записана как обычная реакция с участием свободного радикала:



где L — символ решётки, а точка над буквой обозначает свободную валентность.

Рассмотрим теперь молекулу, в которой два атома или две группы атомов связаны не простой, а кратной (например, двойной или тройной) связью (примером могут служить молекулы O_2 , N_2 , SO_2 и др.), и предположим, что при адсорбции разрывается одна из этих связей.

В этом случае, в отличие от предыдущего, акт адсорбции ещё не сопровождается диссоциацией молекулы. Мы получаем на поверхности радикал, обладающий одной свободной валентностью и удерживаемый на поверхности электроном или дыркой, как это, например, изображено на рис. 8 применительно к молекуле O_2 .

Мы видим, что свободная валентность поверхности, связываясь с молекулой, не исчезает, а возрождается в виде свободной валентности адсорбированной молекулы. Насыщенная молекула в результате самого акта адсорбции превращается в радикал. Это превращение

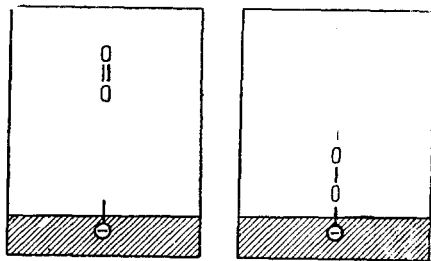


Рис. 8.

есть результат захвата адсорбированной молекулой свободного электрона или дырки. Таким образом адсорбированная молекула превращается в электрически заряженное образование (так называемый «ионорадикал»).

Заметим, что радикалы всегда более реакционноспособны, нежели насыщенные молекулы. Мы видим, что сам акт хемосорбции, с которого начинается всякий гетерогенный каталитический процесс, приводит к повышению реакционной способности участвующих в процессе молекул. Не в этом ли заключается разгадка каталитического действия полупроводника?

Тесрию, некоторые качественные результаты которой были здесь (§ 6 и § 5) кратко изложены, обычно называют «электронной тео-

рией» катализа и адсорбции^{28, 29}. Эта теория исследует механизм химического взаимодействия газовой молекулы с твёрдым телом, которое трактуется при этом как единое целое. Согласно этой теории свободные электроны и дырки кристаллической решётки оказываются, как мы видим, непосредственными участниками химических процессов, развивающихся на поверхности полупроводника. Более того, в ряде случаев они оказываются регуляторами этих процессов.

Таким образом раскрывается путь к пониманию связей между адсорбционными и каталитическими свойствами полупроводника, с одной стороны, и его электронными свойствами, с другой стороны. Вопросам электронной теории катализа был посвящён на конференции доклад Ф. Ф. Волькенштейна.

Заметим, что так называемая «контактная теория» адсорбции, о которой было сказано в предыдущей главе, представляет собой одну из ветвей «электронной теории». В «контактной теории» рассматривается лишь одна сторона дела: влияние объёма на поверхность. Вопрос о механизме и типах связей при хемосорбции, как мы уже отмечали, остаётся, однако, за рамками «контактной теории».

В «контактной теории», как было уже сказано, игнорируется возможность «слабой» гомеоплярной связи при хемосорбции. Иначе говоря, игнорируются те состояния хемосорбированной молекулы, при которых молекула остаётся электрически нейтральной. Такое приближение допустимо, когда «слабая» гомеоплярная связь действительно является слабой или, иначе говоря, когда уровень химического потенциала располагается достаточно высоко над акцепторными или достаточно глубоко под донорными локальными уровнями, соответствующими адсорбированным молекулам.

При таком приближении свободные электроны и дырки кристаллической решётки выступают в роли адсорбционных центров. Иначе выражаясь, в этой роли выступают свободные валентности адсорбента, блуждающие по поверхности и принимающие на себя газовые молекулы. В этом приближении каждый акт хемосорбции сопровождается разрывом валентной связи внутри молекулы (превращением молекулы в радикал или диссоциацией её на два радикала).

Заметим, что концентрация электронного и дырочного газа в полупроводнике при обычных условиях весьма мала. Иначе говоря, концентрацию адсорбционных центров на поверхности кристалла следует считать ничтожно малой. Отсюда, казалось бы, следует, что в рамках рассматриваемого приближения поверхность может принять на себя лишь ничтожное количество газовых молекул.

Это, однако, не так. Можно легко показать⁴, что по мере заполнения поверхности рождаются всё новые и новые адсорбционные центры. Запас свободных адсорбционных центров истощается весьма медленно вследствие подачи на поверхность новых центров. Поэтому число адсорбированных молекул может существенно превышать первоначальное число адсорбционных центров.

Представление о свободных электронах и дырках как о центрах адсорбции было выдвинуто и развито автором^{12, 4, 28, 29}. Исходя из этих представлений, оказалось возможным объяснить ряд основных закономерностей так называемой активированной адсорбции⁴. Из этих же представлений исходит, собственно, и «контактная теория». Трактовка свободных электронов и дырок как центров адсорбции содержится (хотя и не всегда в явном виде) во всех работах «контактной теории».

7. АДсорбЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Сколько газовых молекул может удерживаться при заданных условиях на поверхности полупроводника?

Предположим, что адсорбтив и адсорбат находятся в равновесии. Это значит, что на данной поверхности за данный промежуток времени адсорбируется столько же молекул, сколько десорбируется. Поверхностная концентрация адсорбированных молекул сохраняется при этом постоянной. Она зависит от условий (от температуры T и от давления p), а также от природы адсорбента и от природы адсорбируемых молекул. Пусть N — число молекул данного сорта, удерживаемых на единице поверхности при заданных T и p . Число N характеризует собой то, что можно назвать «адсорбционной способностью поверхности» по отношению к молекулам данного сорта.

Согласно элементарной теории Лангмюра мы имеем

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{a}{p} e^{-q/kT}}, \quad (4)$$

где N_0 — число адсорбционных центров (на единице поверхности); q — теплота адсорбции, т. е. энергия связи адсорбированной молекулы с адсорбционным центром; a — множитель, который нас здесь может не интересовать. Мы видим, что адсорбционная способность N зависит от концентрации адсорбционных центров N_0 и от прочности связи q . Чем больше адсорбционных центров на поверхности и чем прочнее связь адсорбированной молекулы с поверхностью, тем больше молекул удерживается на поверхности при одних и тех же внешних условиях.

Адсорбционную способность поверхности можно изменять, подвергая адсорбент тем или иным внешним воздействиям. Примером такого воздействия может служить любая обработка образца, приводящая к изменению его стехиометрического состава или к изменению природы и количества содержащейся в нем примеси. Адсорбционная способность поверхности чрезвычайно чувствительна к малейшим структурным нарушениям, создаваемым внутри кристалла и искажающим строго периодическую структуру решетки.

Укажем в качестве примера на работу Хэдвелла и Норда³⁰, которые исследовали адсорбцию на различных образцах HgS , отличающихся стехиометрическим составом. Ими было обнаружено, что адсорбционная способность кристалла (при прочих равных условиях) тем больше, чем сильнее нарушена в нём стехиометрия. Влияние примесей на адсорбционную способность наблюдалось Луиксом, Бодартом и Ренсом³¹, а также рядом других авторов.

Другим фактором, изменяющим адсорбционную способность поверхности, является освещение. Активными при этом являются не любые частоты облучающего света, а лишь определённые участки спектра. Действие света в различных случаях оказывается противоположным. В некоторых случаях освещение увеличивает адсорбционную способность адсорбента (фотоадсорбция); в других случаях, наоборот, подавляет адсорбционную способность (фотодесорбция). Это зависит от природы адсорбента, от природы адсорбируемого вещества и от частоты облучающего света.

Заметим, что в ряде случаев влияние освещения на адсорбционную способность является лишь кажущимся. Действительно, освещение может вызывать фотохимическую реакцию в газовом объёме, т. е. в самом адсорбате, в результате чего оказывается изменённой природа самих молекул, участвующих в адсорбции. В этом случае адсорбционная способность поверхности может измениться не в результате непосредственного влияния света на адсорбент, а в результате изменения химического состава адсорбата. Так, например, Луикс, Болар и Ренс³¹ наблюдали увеличение адсорбционной способности ThO_2 при освещении системы светом ртутной лампы. Адсорбат представлял собою смесь водорода с парами ртути. В этих опытах, повидимому (как отмечают и сами авторы), имела место диссоциация газовых молекул H_2 , фотосенсибилизированная парами ртути. Здесь отсутствовали, повидимому, какие-либо эффекты, обусловленные непосредственным действием освещения на адсорбент.

Влияние света на адсорбционную способность может быть кажущимся и по другой причине. Освещение может вызывать нагревание адсорбента. Повышение температуры, однако, всегда приводит к снижению адсорбционной способности, как это видно, например, из формулы Лангмюра (4). Десорбция, вызываемая освещением, не является в подобных случаях фотодесорбцией. Свет выступает здесь в роли косвенного фактора.

В настоящее время, однако, существует целый ряд экспериментальных работ, в которых с несомненностью показано, что в ряде случаев роль света не является лишь косвенной, а что свет может оказывать непосредственное влияние на адсорбционную способность кристалла. Это может быть обусловлено или изменением числа адсорбционных центров, или изменением прочности связи адсорбированных молекул, происходящим под влиянием освещения. Подобные эффекты находятся в полном согласии с представлениями электрон-

ной теории хемосорбции. Действительно, согласно этим представлениям (см. §§ 5 и 6) свободные электроны и дырки полупроводника принимают непосредственное участие в образовании связей. Обогащение полупроводника свободными электронами или дырками, имеющее место при поглощении кристаллом фотоэлектрически активного излучения, должно приводить к увеличению его адсорбционной способности. С другой стороны, поглощение излучения, приводящего так или иначе к освобождению электронов или дырок, локализованных на адсорбированных молекулах, т. е. увеличивающих долю «слабой» связи (по сравнению с «прочной» гомеополлярной или ионной связью), должно приводить к десорбции, т. е. к уменьшению адсорбционной способности^{4,32}.

Ещё в 1934 г. А. Н. Терениным³³ было обнаружено, а затем Л. Н. Курбатовым³⁴ было подробно исследовано увеличение адсорбционной способности TiI по отношению к парам иода при освещении адсорбента определённым участком видимого спектра. Это был как раз тот спектральный участок, который вызывал фотопроводимость в TiI . А. К. Вишнеvский³⁵ в 1943 г. исследовал адсорбцию J_2 на KJ , обогащённом сверхстехиометрическим калием, т. е. содержащим так называемые «центры окрашивания». Он также наблюдал увеличение адсорбционной способности при освещении адсорбента фотоэлектрически активным излучением, т. е. излучением, поглощаемым «центрами окрашивания» и вызывающим проводимость. Отметим ещё уже цитированную работу Хэдвелла и Норда³⁰, которые наблюдали увеличение адсорбционной способности HgS , вызываемое освещением. Авторы имели дело с красной модификацией HgS , являющейся типичным полупроводником. И в этой работе максимум адсорбционной чувствительности оказался совпадающим со спектральным максимумом фотопроводимости. Наконец, следует упомянуть недавнюю работу Ксбайаши и Кавайи³⁶. Авторы имели дело с ZnS -фосфором, активированным медью. Освещая кристалл, находящийся в атмосфере кислорода, частотами, лежащими в характеристической полосе поглощения, авторы наблюдали увеличение адсорбционной способности кристалла (по отношению к кислороду) и в то же время уменьшение работы выхода. Эффект возрастал при увеличении давления кислорода и при снижении температуры.

Во всех этих работах (и в ряде других) авторы, исследуя увеличение адсорбционной способности при освещении, имели дело, естественно, с адсорбционным равновесием. До сих пор, к сожалению, никем не исследовалось влияние освещения не на равновесие, а на кинетику химической (активированной) адсорбции. С точки зрения представлений электронной теории, такое влияние должно иметь место.

Фотодесорбция, т. е. уменьшение адсорбционной способности при освещении, также наблюдалось рядом авторов. На конференции это-

му вопросу был посвящён в известной своей части доклад И. А. Мясникова.

И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий³⁷ вызывали десорбцию O_2 , предварительно адсорбированного на ZnO , освещая адсорбент частотами, принадлежащими к области собственно поглощения окиси цинка. При этом наблюдалось увеличение проводимости образца.

Фотодесорбция, вызываемая частотами, лежащими в полосе собственного поглощения, т. е. как правило, фотоэлектрически неактивными, имеет, быть может, экситонный механизм. В этом случае первичный акт поглощения света приводит к возникновению экситона в решётке. Экситон, странствуя по кристаллу, встречается с дефектами решётки и аннигилирует на этих дефектах. Энергия, выделенная при такой аннигиляции, т. е., иначе говоря, энергия экситона, используется при этом для перевода электрона или дырки, локализованных на дефекте, из связанного в свободное состояние. Этот последний акт приводит, таким образом, к возникновению фотопроводимости.

Такой экситонный механизм возникновения примесной фотопроводимости в полупроводниках был рассмотрен В. Е. Лашкарёвым³⁸ и одновременно с ним В. П. Жузе и С. М. Рывкиным³⁹. Последними авторами этот механизм был использован для объяснения экспериментально изучаемого ими внутреннего фотоэффекта в Cu_2O .

Этот же механизм Лашкарёва — Жузе — Рывкина может приводить к десорбции, когда дефектами решётки, на которых происходит аннигиляция экситонов, являются не примесные атомы, размещённые внутри кристалла, а чужеродные молекулы, адсорбированные на его поверхности. Действительно, снятие электрона или дырки с адсорбированной молекулы, т. е. перевод её из заряжённого в электрически нейтральное состояние, приводит, как мы видели, к ослаблению её связи с кристаллом. Это в свою очередь имеет своим следствием снижение адсорбционной способности поверхности. В результате часть адсорбированных молекул покидает поверхность и уходит в газовую фазу (десорбция).

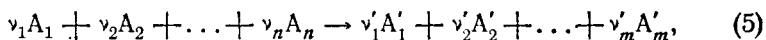
Увеличение проводимости образца, сопровождающее фотодесорбцию, наблюденное И. А. Мясниковым и С. Я. Пшежецким, является вполне естественным. Действительно, в результате десорбции с поверхности частично снимается сосредоточенный на ней заряд и искривлённые энергетические зоны, изображённые на рис. 4, б или 4, в, в известной степени спрямляются. В случае акцепторных молекул (O_2) и электронного полупроводника (ZnO) это должно приводить к увеличению проводимости.

Каков бы ни был детальный механизм фотоадсорбции и фотодесорбции, сам факт влияния света (света, поглощаемого самим кристаллом) на адсорбционную способность кристалла свидетельствует об электронной природе адсорбционных связей, осуществляющихся при хемосорбции.

8. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И РОЛЬ ПРИМЕСЕЙ

До сих пор речь шла о химической адсорбции на поверхности полупроводника. Обратимся теперь непосредственно к вопросам катализа.

Пусть мы имеем смесь газов $A_1, A_2, \dots, A_n$, находящихся в соприкосновении с поверхностью полупроводника (катализатора). Предположим, что между этими газами протекает химическая реакция, в результате которой вместо молекул $A_1, A_2, \dots, A_n$ образуются молекулы $A'_1, A'_2, \dots, A'_m$. Уравнение реакции имеет вид:



где ν_i и ν'_k — стехиометрические коэффициенты, указывающие сколько молекул каждого данного сорта участвует в акте реакции (здесь $i = 1, 2, \dots, n$ и $k = 1, 2, \dots, m$).

Обозначим через p_i и p'_k парциальные давления соответственно газов A_i и A'_k . Очевидно, p_i и p'_k пропорциональны концентрациям соответствующих молекул A_i и A'_k . Величину

$$\begin{aligned} g &= - \frac{1}{\nu_1} \frac{dp_1}{dt} = - \frac{1}{\nu_2} \frac{dp_2}{dt} = \dots = - \frac{1}{\nu_n} \frac{dp_n}{dt} = \\ &= \frac{1}{\nu'_1} \frac{dp'_1}{dt} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{dp'_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_m} \frac{dp'_m}{dt} \end{aligned}$$

будем называть скоростью реакции. Эта величина показывает, с какой скоростью убывает концентрация молекул $A_1, A_2, \dots, A_n$, вступающих в реакцию, или — с какой скоростью накапливаются молекулы $A'_1, A'_2, \dots, A'_m$, являющиеся продуктами реакции.

Скорость реакции g зависит от температуры T и, вообще говоря, от парциальных давлений p_i и p'_k всех участвующих в реакции газов

$$g = g(T; p_1, p_2, \dots, p_n; p'_1, p'_2, \dots, p'_m).$$

Вообще говоря, g увеличивается по мере увеличения $p_1, p_2, \dots, p_n$ и убывает по мере увеличения $p'_1, p'_2, \dots, p'_m$. Иначе говоря, накопление продуктов реакции приводит к затормаживанию реакции.

В случае, когда парциальные давления всех участвующих в реакции газов достаточно малы, т. е. в случае, когда заполнения поверхности адсорбированными молекулами каждого данного сорта можно считать достаточно малыми, мы имеем

$$g = K \cdot p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot p_n^{\nu_n}. \quad (6)$$

Показатель степени μ_i в (6) называется «порядком реакции» относительно компоненты A_i . Обычно мы имеем:

$$\mu_i = \nu_i.$$

Константа K в (6) называется «константой скорости» и характеризует активность катализатора по отношению к реакции (5).

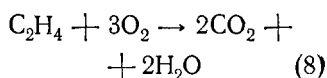
Обычно константа скорости K удовлетворяет закону Аррениуса

$$K = K_0 e^{-E/kT}, \quad (7)$$

где E — энергия активации реакции, а K_0 — предэкспоненциальный множитель, размерность которого определяется порядком реакции относительно каждой из компонент [т. е. показателями $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ в (6)].

В координатах $\ln K$ и $\frac{1}{T}$ закон Аррениуса (7) изображается прямой линией, которая, однако, в некоторых случаях испытывает из-

ломы, похожие на те изломы, которые наблюдаются на прямых электропроводности. Иначе говоря, энергия активации E и предэкспоненциальный множитель K_0 в различных температурных областях могут иметь различные значения. Это иллюстрируется на рис. 9, взятом из работы Л. Я. Марголис и О. М. Тодеса⁴⁰, которые исследовали реакцию окисления этилена



на магний-хромовом и медно-хромовом катализаторах.

Введение примеси в полупроводник приводит к изменению значений как энергии активации E , так и пред-

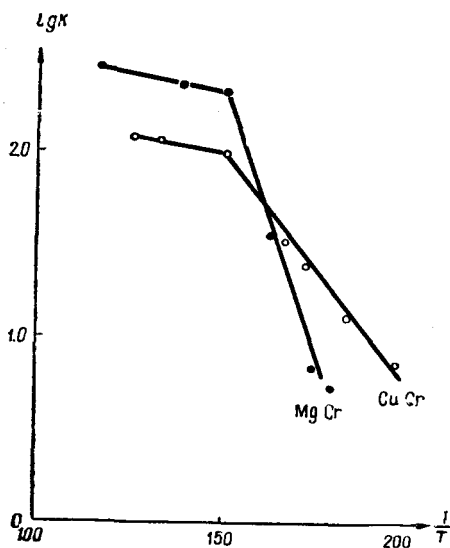


Рис. 9.

экспоненциального множителя K_0 в законе Аррениуса (7). В результате меняется константа скорости реакции K , т. е. изменяется каталитическая активность полупроводника по отношению к данной реакции.

Замечательно, что прямые Аррениуса для разных образцов одного и того же полупроводника, отличающиеся содержанием примеси, могут пересекаться, как это, например, изображено на рис. 10. Этот

рисунок относится к реакции окисления этилена (8) на катализаторах $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ с примесью Na_2SO_4 , которая изучалась О. В. Крыловым и Л. Я. Марголис ⁴¹.

Обратим внимание, например, на прямые № 1 и № 5 на рис. 10. Прямая № 1 относится к образцу с меньшим, а прямая № 5 — к образцу с большим содержанием примеси. Мы видим, что добавление примеси в данном случае снижает энергию активации E и увеличивает предэкспоненциальный множитель K_0 . Таким образом, при низких температурах (справа от точки пересечения прямых № 1

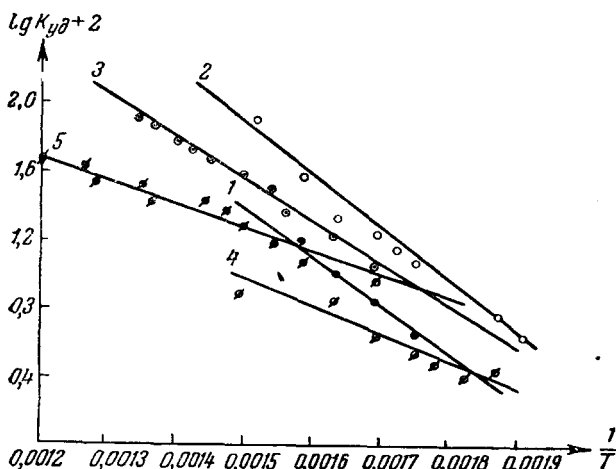
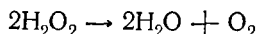


Рис. 10.

и № 5 на рис. 10) активность катализатора в результате введения примеси, как мы видим, увеличивается, а при высоких температурах (слева от точки пересечения прямых № 1 и № 5), наоборот, уменьшается. Иными словами, одна и та же примесь, взятая в одном и том же количестве, при низких температурах может промотировать катализатор, т. е. ускорять реакцию, а при высоких, наоборот, отравлять катализатор, т. е. затормаживать протекающую на нём реакцию.

Замечательно, что и при одной и той же температуре одна и та же примесь может оказывать как промотирующее, так и отравляющее действие в зависимости от своей концентрации. Это видно из того же рис. 10, если заметить, что прямые на этом рисунке перенумерованы в порядке возрастания содержания примеси в образце. Особенно отчётливо это видно из рис. 11, на котором изображена активность катализатора (константа скорости K) при заданной температуре как функция концентрации Z , содержащейся в нём при-

меси. Рис. 11 относится к реакции разложения перекиси водорода



на кристаллах MgO , содержащих в качестве примеси Sb_2O_3 . Рис. 11 взят из работы Г. М. Жабровой и Е. А. Фокиной ⁴².

Итак, мы видим, что $K = K(T, Z)$. Отношение

$$M(T, Z) = \frac{K(T, Z)}{K(T, 0)}$$

можно назвать «коэффициентом модифицирования». Эта величина показывает, во сколько раз изменяется константа скорости каталити-

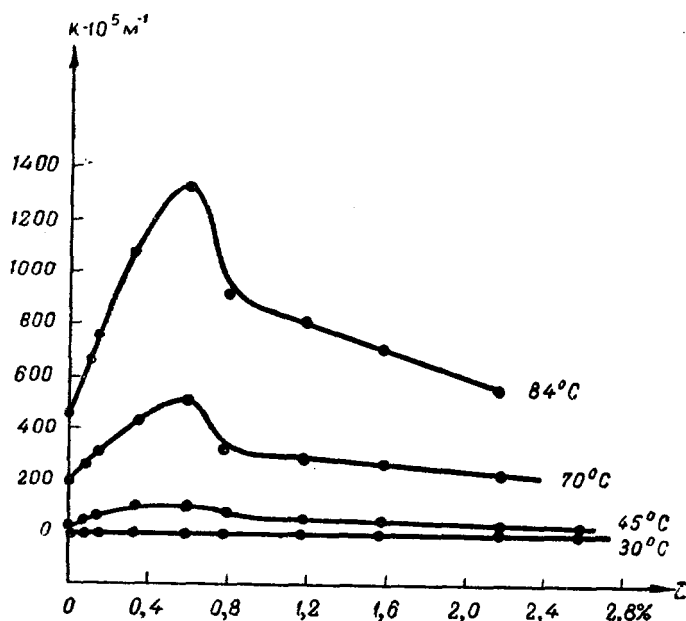


Рис. 11.

ческой реакции при введении в единицу объема катализатора данного количества примеси Z . Если $M(T, Z) > 1$, то примесь называется «промотором». Если же $M(T, Z) < 1$, то примесь называется «ядом».

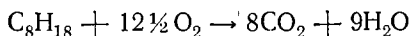
Во многих случаях, однако, для одного и того же сорта примеси, как мы видели, мы имеем условие $M(T, Z) > 1$ в одном интервале значений T и Z и условие $M(T, Z) < 1$ в другом интервале T и Z , т. е. одна и та же примесь выступает в роли промотора или в роли яда в зависимости от её концентрации Z и температуры T катализатора. Таким образом, промотирующее или отравляю-

шее действие примеси определяется не только и не столько её природой, сколько условиями опыта. Понятия «промотирование» и «отравление» в настоящее время часто заменяют более общим понятием «модифицирования». Явление модифицирования (т. е. промотирование ядами и отравление промоторами) было открыто в 1940 г. в лаборатории катализа Института физической химии Академии наук СССР. В настоящее время это явление с экспериментальной стороны достаточно хорошо изучено ⁴³.

Заметим, в заключение, что между K_0 и E , изменяющимися по мере изменения содержания примеси Z , наблюдается, как правило, простая линейная связь, наблюдаемая многими авторами для разных реакций на разных катализаторах:

$$\ln K_0 = A + BE. \quad (9)$$

В качестве иллюстрации этого эмпирического закона приведён рис. 12, построенный по данным Л. Я. Марголис и О. М. Тодеса ⁴⁴, которые изучали реакцию окисления изооктана:



на магний-хромовом катализаторе, модифицированном примесью H_3PO_4 . Точки на рис. 12, соответствующие различным образцам, перенумерованы в порядке возрастания содержания примеси в образце.

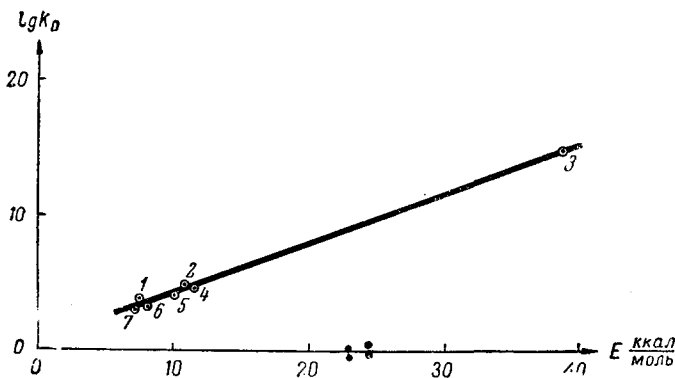


Рис. 12.

Закон (9) напоминает известный эмпирический закон Мейера — Нельделя для электропроводности. Температурная зависимость электропроводности, как известно, имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-u/kT}, \quad (10)$$

причём в ряде случаев, как это было установлено Мейером и Нельделем ⁴⁵, параметры σ_0 и u в (10) оказываются связанными линейной зависимостью:

$$\ln \sigma_0 = a + bu. \quad (11)$$

Заметим, что значение коэффициента B в законе (9) совпадает со значением соответствующего коэффициента b в законе Мейера — Нельделя¹¹. Так, по данным А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Машковского² для реакции распада метанола CH_3OH на различным образом прогретых образцах окиси цинка коэффициент B имеет значение $B = 0,35$ моль/ккал. Соответствующий коэффициент b в законе Мейера — Нельделя для той же окиси цинка имеет значение $b = 0,30$ моль/ккал.

Возникает вопрос: каким образом примеси, в ничтожных количествах введённые внутрь полупроводника, оказывают столь существенное влияние на скорость химических реакций, протекающих на его поверхности?

С точки зрения электронной теории дело состоит в том, что введение примесей изменяет концентрацию электронного и дырочного газа в полупроводнике, а эта концентрация в свою очередь определяет, как мы видели (см. § 6), реакционную способность молекул, адсорбированных на поверхности полупроводника, и тем самым его каталитическую активность. Кристалл полупроводника вместе с чужеродными молекулами, адсорбированными на его поверхности, и примесными атомами, введёнными в его объём, образует единую систему с установившимся электронным равновесием. Электронный газ в полупроводнике осуществляет, если можно так выразиться, связь между его объёмом и поверхностью.

Объяснению явлений модифицирования (с позиций электронной теории катализа) посвящён ряд теоретических работ^{10, 12, 13, 46}.

9. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

С точки зрения электронной теории катализа следует ожидать определённой корреляции между электропроводностью полупроводника и его каталитической активностью. В связи с этим теоретическим прогнозом^{12, 13, 46} за последние годы появилась целая серия экспериментальных работ, имеющих своей целью выявление этой корреляции.

Исследуя связь между электропроводностью и каталитической активностью, разные авторы, однако, вкладывают различный смысл в это понятие и по-разному понимают свою задачу. В связи с этим все работы этого сорта следует разделить на две группы.

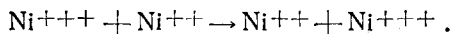
К первой группе относятся те работы, в которых под связью между электропроводностью и активностью понимается связь между двумя характеристиками образца: его удельной электропроводностью σ и константой скорости реакции K , характеризующей каталитическую активность данного образца по отношению к данной реакции.

Согласно электронной теории активность полупроводника определяется, при прочих равных условиях, концентрациями содержащихся

в нём свободных электронов и дырок. Поэтому факторы, вызывающие изменения σ , должны приводить в то же время к изменениям K . Таким образом, различные образцы одного и того же полупроводника, различным образом приготовленные и обладающие различной электропроводностью σ , должны обладать вместе с тем различной активностью K . Должен существовать определённый параллелизм между этими двумя характеристиками.

Следует подчеркнуть, что этот параллелизм согласно электронной теории имеет смысл ожидать лишь в тех случаях, когда изменения σ и K вызываются воздействием на полупроводник одного и того же фактора при сохранении неизменными всех прочих условий. Примером такого фактора является примесь, вводимая в данный полупроводник в тех или иных концентрациях. Нет оснований, однако, ожидать какого-либо параллелизма в изменениях σ и K при сравнении различных полупроводников, различающихся своей химической природой. В этих случаях такой параллелизм может быть полностью завуалирован, поскольку в выражение для каталитической активности входят не только концентрации свободных электронов и дырок, но и другие параметры, характеризующие как природу полупроводника, так и природу молекул, участвующих в реакции.

Среди экспериментальных работ, относящихся к этой группе, отметим доложенную на конференции работу Н. П. Кейер, С. З. Рогинского и И. С. Сазоновой⁴⁷, которые изучали реакцию окисления окиси углерода (1) на различных образцах NiO, отличающихся содержанием примеси. В качестве примеси вводился Li₂O. Согласно де Буру и Вервею⁴⁸ кристалл NiO можно представлять себе построенным из ионов Ni⁺⁺ и O⁻⁻. Как правило, NiO представляет собой дырочный полупроводник. Наличие дырки в таком кристалле означает наличие иона Ni⁺⁺⁺ среди ионов Ni⁺⁺ решётки. Перенос тока обеспечивается перемещением состояния Ni⁺⁺⁺ от одного иона Ni⁺⁺ к соседнему иону Ni⁺⁺:



Кристаллы NiO с добавкой Li₂O, с которыми имели дело Н. П. Кейер, С. З. Рогинский и И. С. Сазонова, представляли собой твёрдые растворы замещения, в которых двухзарядные ионы Ni⁺⁺, принадлежащие узлам решётки, были частично замещены однозарядными ионами Li⁺. Такой ион Li⁺, замещающий ион Ni⁺⁺, представляет собой акцепторный дефект, т. е. дефект, удерживающий около себя дырку, как это изображено на схематическом рис. 13, а. Эта дырка может быть освобождена (вероятность освобождения возрастает с температурой), после чего она, потеряв связь с дефектом, приобретает способность свободно блуждать по кристаллу (рис. 13, б). Таким путём кристалл обогащается дополнительными носителями тока. Следовательно, введение Li в NiO должно приводить и приводит к возрастанию проводимости. Авторами был исследован температурный

ход электропроводности для различных образцов, отличающихся содержанием лития. Закон (10) хорошо выполнялся для всех образцов в широком интервале температур (от комнатной до 350°C). Чем больше было введено лития, тем больше была электропроводность σ образца (при каждой данной температуре) и тем меньше энергия ионизации u в формуле (10).

На тех же образцах была измерена каталитическая активность по отношению к реакции окисления окиси углерода. Чем большей была исходная проводимость образца, тем меньшей оказалась его

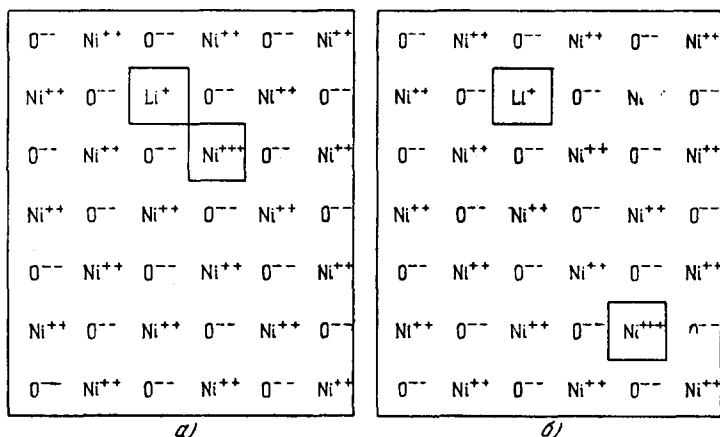


Рис. 13.

активность. Литий, введённый в кристалл, выступал здесь в роли яда, снижающего каталитическую активность полупроводника. На рис. 14 изображена температурная зависимость константы скорости K , удовлетворяющая, как мы видим, закону Аррениуса (7). Различные прямые соответствуют образцам с различным содержанием лития. По мере возрастания содержания лития каталитическая активность K (при данной температуре) падает, а энергия активации E [в формуле (7)] возрастает.

Таким образом обнаруживается отчётливая корреляция между проводимостью σ образца и его каталитической активностью K . Это, повидимому, свидетельствует о том, что каталитическая активность действительно зависит (при прочих равных условиях) от концентрации электронного (в данном случае — дырочного) газа в полупроводнике.

Обратимся теперь к другой группе экспериментальных работ, в которых связь между каталитической активностью и электропроводностью понимается как изменение электропроводности, происходящее в процессе работы катализатора. В исследованиях этого типа изменяются одновременно скорость каталитической реакции, протекающей

на поверхности полупроводника, и электропроводность полупроводника, изменяющаяся в процессе протекания реакции.

Такое изменение электропроводности (возрастание или снижение) под влиянием самой реакции, обнаруженное и исследованное рядом

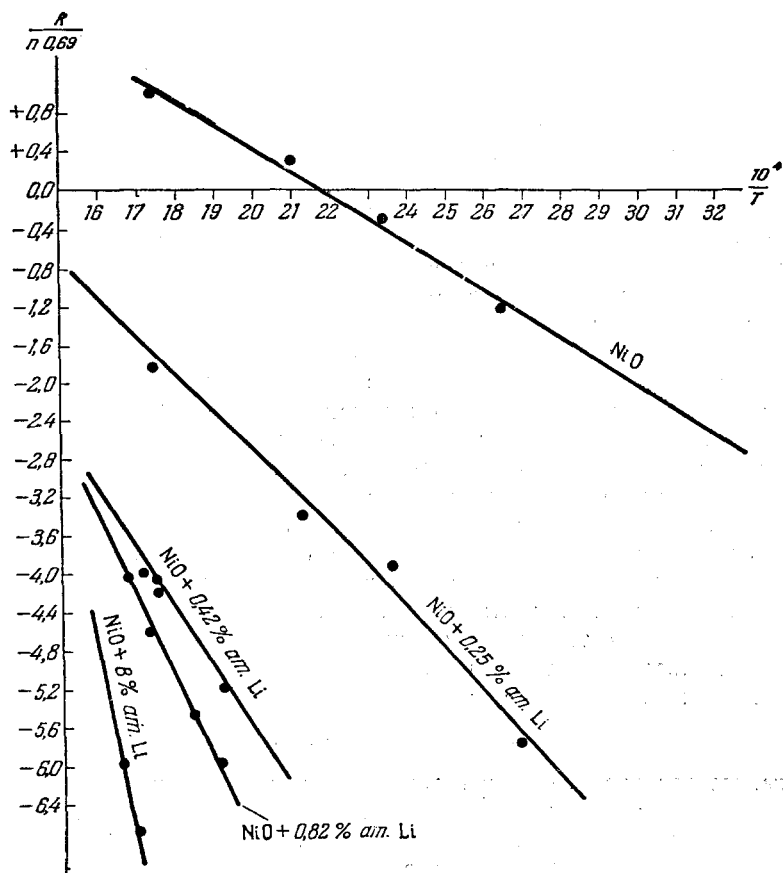


Рис. 14.

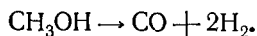
авторов для разных реакций и разных катализаторов, может быть обусловлено двумя естественными причинами.

В процессе реакции изменяется относительное содержание на поверхности адсорбированных молекул, вступающих в реакцию, и молекул, являющихся продуктами реакции. Заполнение поверхности реагентами постепенно убывает, а заполнение продуктами реакции — возрастает. Иначе говоря, изменяется природа и концентрация адсорбтива. Это обстоятельство может вызывать, как мы видели (§ 4),

изменение электропроводности. В данном случае изменение электропроводности, отражающее ход реакции, есть результат влияния адсорбции на электропроводность, механизм которого нами уже был рассмотрен (см. § 4). Этого эффекта можно избежать при соответствующих условиях опыта. Если продукты реакции отводить и давления газов, участвующих в реакции, поддерживать постоянными, так, чтобы заполнение поверхности адсорбированными молекулами (каждого данного сорта) в процессе реакции оставалось неизменным, то изменения электропроводности, обусловленные этой причиной, будут сведены на нет: Значение электропроводности, установившееся в начале реакции, будет сохраняться постоянным в процессе реакции.

Другая причина, могущая вызвать изменение электропроводности под влиянием реакции, заключается в изменении химического состава самого катализатора, происходящем часто во время работы катализатора. Если в первом случае изменение электропроводности обуславливается изменением в составе адсорбтива, то в данном случае оно обусловлено изменением самого адсорбента. Так, многие реакции, катализируемые твердыми окислами, сопровождаются, как правило, окислением или, наоборот, восстановлением катализатора. В процессе протекания реакции постепенно изменяется степень (а иногда и характер) стехиометрических нарушений в полупроводнике, что отражается, конечно, на его электропроводности. Изменение электропроводности, наблюдаемое во время реакции, может быть вызвано, таким образом, вполне тривиальной причиной. Этот эффект может быть устранен при надлежащем выборе системы и условий опыта, при которых была бы обеспечена стабильность катализатора во время его работы (т. е. неизменность его структуры и состава).

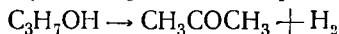
Среди работ этой группы отметим работу Г. К. Борескова и К. И. Матвеева³, которая нами уже упоминалась. Авторы исследовали реакцию распада метилового спирта на ZnO :



Электропроводность образцов возрастала в ходе реакции и приобретала металлический характер (исчезала зависимость электропроводности от температуры). Увеличение проводимости в этих опытах имеет своей причиной восстановление окиси цинка под влиянием паров метилового спирта. В процессе реакции окись цинка обогащалась сверхстехиометрическим цинком, что приводило к вырождению электронного газа (т. е. к металлической проводимости). Увеличение проводимости сопровождалось резким подъемом каталитической активности (для отдельных образцов — более, чем в 100 раз). Это указывает, как отмечают сами авторы, на симбатность изменений каталитической активности и концентрации свободных электронов в окиси цинка. Различные образцы, по-разному приготовленные и сильно различающиеся по величине проводимости, в процессе проведения реакции (т. е. в процессе восстановления) по-

степенно сравнивались как в отношении величины электропроводности, так и в отношении их каталитической активности. Это значит, что процесс приготовления образцов нельзя было считать, строго говоря, законченным к моменту начала реакции. В самом процессе реакции происходило, если можно так выразиться, «доприготовление» образца.

Отметим ещё работу И. А. Мясникова и С. Я. Пшежецкого⁴⁹, которые имели дело с тем же катализатором (окись цинка) и с реакцией того же типа (дегидрирование изопропилового спирта):

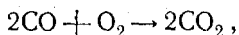


Авторами исследовались параллельно каталитическая активность и электропроводность окиси цинка, изменяющиеся при введении в реакционную смесь небольшого количества кислорода. Введение кислорода приводило к одновременному снижению как каталитической активности (в отношении реакции дегидрирования изопропилового спирта), так и электропроводности. Снижение электропроводности обуславливалось в данном случае адсорбцией кислорода. Действительно, адсорбция кислорода (являющегося акцептором) на окиси цинка (являющейся электронным полупроводником) должна приводить, как мы видели (см. § 4) к снижению электропроводности. Кислород, адсорбированный в том или ином количестве, служил в данном случае фактором, позволяющим варьировать электропроводность образцов. Каталитическая активность изменялась симбатно с электропроводностью, что указывало на то, что в основе этих двух явлений лежит, повидимому, одна и та же причина. Согласно электронной теории, она заключается в изменении числа свободных носителей (в данном случае электронов) в кристалле полупроводника. Работа И. А. Мясникова и С. Я. Пшежецкого в известной степени примыкает как ко второй, так и к первой группе работ по исследованию связи между активностью и электропроводностью.

Отметим, наконец, работы польских исследователей А. Белянского, И. Дерень и Г. Габера^{50, 51}. Они изучали изменения электропроводности катализатора во время его работы и её связь с активностью. Катализаторами служили кристаллы $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ различного состава, являющиеся дырочными полупроводниками. Исследовалась реакция дегидрогенизации этилового спирта⁵⁰. В другой работе изучалась реакция окисления этилового спирта на катализаторах $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁵¹, являющихся электронными полупроводниками. Активность катализатора характеризовалась выходом продуктов реакции. При введении реагирующих газов электропроводность катализатора резко изменялась, устанавливалась на новом уровне и, далее, в процессе реакции оставалась постоянной. Величина этого изменения зависела от температуры и от состава катализатора. От температуры и от состава катализатора зависел также выход реакции, характеризующий активность катализатора. Во всех случаях

наблюдалась строгая симбатность между изменениями активности и изменениями электропроводности.

К этой же группе работ относится работа В. И. Ляшенко и И. И. Степко, результаты которой были доложены на конференции (см. также¹⁴). Авторы исследовали электропроводность CuO , находящуюся в атмосфере газов CO и O_2 , как функцию температуры. Зависимость $\ln \sigma$ от $\frac{1}{T}$ выражалась прямой линией. Однако эта прямая претерпевала излом, и притом как раз в той температурной точке, в которой наступала реакция между CO и O_2 :



что обнаруживалось по появлению продукта реакции CO_2 .

В настоящее время мы имеем уже целый ряд экспериментальных работ, в которых обнаружена и исследована связь (в том или ином понимании этого слова) между электропроводностью и каталитической активностью полупроводников. Все эти работы появились за последние три-четыре года и в той или иной степени подтверждают правильность тех исходных представлений, на которых базируется и к которым приводит электронная теория катализа.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конечная задача, стоящая перед исследователями, занимающимися катализом, это—задача подбора катализаторов. Речь идёт о приготовлении достаточно активных катализаторов для тех или иных конкретных реакций. Важность этой задачи будет очевидной, если напомнить, что почти все современные химические производства основаны на использовании каталитических процессов. Почти вся промышленная химия — это каталитическая химия.

Задача, в конечном счёте, состоит в том, чтобы научиться управлять активностью и селективностью катализаторов, т. е. научиться изменять их в нужной степени и в нужном направлении. Эта задача не сможет быть до конца решена и не сможет быть выведена за пределы грубой эмпирики до тех пор, пока не будет понят механизм действия катализатора. Для решения этой задачи необходимо раскрыть элементарный (микроскопический) механизм каталитического акта.

Факты, приведённые в этой статье, в достаточной степени свидетельствуют о том, что каталитические свойства полупроводников теснейшим образом связаны с электронными процессами, протекающими внутри и на поверхности полупроводника и, в конечном счёте, обусловлены ими. Поэтому проблема катализа, являющаяся химической проблемой, может рассматриваться в то же время как одна из проблем физики полупроводников.

Каталитический процесс, в конечном счёте, имеет электронный механизм. В громадной химической литературе, посвящённой вопро-

сам катализа, это обстоятельство, однако, до самого последнего времени почти не находило отражения. Некоторый интерес к вопросу о связи каталитических свойств с электронными свойствами полупроводников появился у химиков лишь в последние годы в связи, повидимому, с возникновением и развитием электронной теории катализа.

Электронная теория катализа на полупроводниках, имеющая своей целью раскрытие элементарного механизма каталитического акта и базирующаяся, с одной стороны, на теории полупроводников, а с другой стороны, на теории химических связей, в настоящее время ещё только рождается. Когда мы говорим об электронной теории катализа, речь идёт не о какой-либо законченной теории (такой теории ещё не существует), а лишь об определённом направлении теоретических и экспериментальных работ в области катализа.

Это новое направление работ возникло около десяти лет тому назад в лаборатории катализа Института физической химии Академии наук СССР по инициативе С. З. Рогинского. Мы не считаем здесь пионерских работ в этом направлении, принадлежащих Л. В. Писаржевскому и его ученикам, проведённых в двадцатых годах нашего века. Эти работы базировались на теории Бора и, естественно, не выходили за рамки этой теории. Они относятся к тому периоду, когда ещё не существовало квантовой механики и современной теории полупроводников, и в настоящее время представляют для нас лишь исторический интерес. Спустя несколько лет электронное направление получило отклик за границей, и в настоящее время целый ряд зарубежных лабораторий и отдельных исследователей (физиков и физико-химиков) работают в этом направлении.

Для настоящего времени характерно (это особенно характерно для советских работ) некоторое отставание эксперимента от теории. Ряд теоретических прогнозов до сих пор остаётся экспериментально не проверенным. В то же время до сих пор ещё недостаточен тот фактический экспериментальный материал, из которого могла бы исходить и на котором могла бы базироваться теория. Расширение экспериментальных работ в этом направлении остро необходимо. Речь идёт об экспериментальных работах, имеющих своей целью исследование связей между электронными и каталитическими свойствами полупроводников. Связи этого сорта в настоящее время констатированы, но до сих пор ещё недостаточно исследованы.

Теории катализа, имевшие до настоящего времени хождение среди химиков, носили в основном феноменологический характер. Этим, впрочем, отнюдь не умаляется их значение и роль, которую они играли на соответствующих этапах развития учения о катализе. Настоящей физической теории гетерогенного катализа, т. е. такой теории, которая вскрывала бы физический механизм каталитических процессов, до сих пор ещё не существует.

Так называемая электронная теория катализа делает первые шаги в этом направлении. Возникновение электронной теории катализа

знаменует собой вступление современной физики в проблему катализа. Вступая на эту территорию, принадлежавшую до сих пор физической химии, современная физика приносит с собой, естественно, свой аппарат и свои инструменты. Электронная теория катализа, имея дело с физико-химической проблемой, рассматривает, однако, эту проблему как физическую задачу, подходя к ней с позиций современной теории полупроводников.

Существующие теории гетерогенного катализа и будущая, ещё не построенная до конца, физическая теория катализа находятся примерно в таком же отношении друг к другу, как теория химической связи прошлого столетия, которая оперировала валентными чёрточками (и не имела в своих руках ничего, кроме этих чёрточек), и современная квантовомеханическая теория химической связи, которая наполнила валентные чёрточки старой химии физическим содержанием и тем самым раскрыла физическую природу химических сил.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, Сборник «Гетерогенный катализ в химической промышленности», стр. 437, Госхимиздат, 1955.
2. А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковский, ДАН **83**, № 6, 1075 (1953).
3. К. И. Матвеев и Г. К. Боресков, Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 165 (1955).
4. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **27**, 159, 167 (1953); УФН **50**, 253 (1953).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **23**, 917 (1949); Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **7**, 360 (1949).
6. С. З. Рогинский, Теория адсорбции на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, 1948.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **28**, 422 (1954).
8. В. Л. Бонч-Бруевич и Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **28**, 1219 (1954); Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 218 (1955).
9. Leppard-Jones, Trans. Farad. Soc. **88**, 333 (1932).
10. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **22**, 311 (1948).
11. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **23**, 1462 (1952).
12. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **24**, 1068 (1950).
13. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский, Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 189 (1955).
14. В. И. Ляшенко и И. Н. Степко, Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 180 (1955).
15. T. Y. Gray, Disc. Farad. Soc., № 8, 331 (1950); Сборник «Полупроводниковые материалы», стр. 238, ИЛ, 1954.
16. G. Heiland Zeits. f. Physik **138**, 459 (1954).
17. В. И. Ляшенко и И. Н. Степко, Изв. АН СССР, сер. физ., **21** (1952); В. И. Ляшенко, Труды ИФАН УССР, № 4, 33 (1953).
18. С. Ю. Елович и Л. Я. Марголис, Доклад на конференции по полупроводникам, Ленинград, ноябрь, 1955.
19. С. З. Рогинский, Доклад на конференции по полупроводникам, Ленинград, ноябрь, 1955.
20. P. Aigrain und C. Dugas, Zeits. f. Elektrochem. **56**, 363 (1952).
21. P. B. Weiz, J. Chem. Phys. **21**, 1531 (1953).
22. J. E. Germain, C. R. **238**, 236, 345 (1954); J. Chimie phys. **51**, 263 (1954).

23. H. I. Engel und K. Hauffe, Zeits. f. Elektrochem. **57**, 762 (1953); H. I. Engel, Halbleiterprobleme, № 1, 249 (1954); K. Hauffe, Angew. Chem. **67**, 189 (1955).
 24. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **21**, 1317 (1947).
 25. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ **25**, 1033 (1951).
 26. В. Б. Сандомирский, Кандидатская диссертация, ИФХ АН СССР, 1955.
 27. Ф. Ф. Волькенштейн и С. З. Рогинский, ЖФХ **29**, 485 (1955).
 28. Ф. Ф. Волькенштейн, Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 79 (1955).
 29. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семёнов, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», стр. 423, изд. АН СССР, 1955.
 30. J. A. Hedwell u. S. Nord, Zeits. f. Elektrochem. **49**, 467 (1943).
 31. A. Luysckx, J. Bodart, G. Rens, J. Chim. phys. **39**, 139 (1942).
 32. Ф. Ф. Волькенштейн, Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 68 (1955).
 33. А. Н. Теренин, ЖФХ **6**, 189 (1935).
 34. Л. Н. Курбатов, ЖФХ **14**, 1049 (1940).
 35. А. К. Вишневский, Кандидатская диссертация, ГОИ, 1943.
 36. A. Kobayashi and S. Kawaji, J. Phys. Soc. Japan **10**, 270 (1955).
 37. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 34 (1955).
 38. В. Е. Лашкарёв, Сборник памяти С. И. Вавилова, стр. 324, изд. АН СССР, 1952.
 39. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ДАН **77**, 241 (1951).
 40. Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, ЖОХ **18**, 1043 (1948).
 41. О. В. Крылов и Л. Я. Марголис, ЖОХ **20**, 1991 (1950).
 42. Г. М. Жаброва и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 963 (1955).
 43. Г. М. Жаброва, УХ **20**, 450 (1951).
 44. Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, ДАН **53**, 421 (1947).
 45. W. Meyer und Neldel, Phys. Zeits. **38**, 1014 (1937).
 46. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **25**, 1244 (1951).
 47. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский и И. С. Сазонова, Доклад на конференции по полупроводникам, Ленинград, ноябрь, 1955.
 48. J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, Proc. Roy. Soc. (L) **49** (extra part) (1937); J. W. Verwey, P. W. Наатуман, F. C. Rorncin, Chem. Weekblad **44**, 705 (1955).
 49. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Сборник «Проблемы кинетики и катализа» **8**, 175 (1955).
 50. А. Белянский, И. Дерень, Г. Габер, Бюлл. Польск. АН, № 3, 491 (1955).
 51. А. Белянский, И. Дерень, Г. Габер, Бюлл. Польск. АН, № 4, 221 (1955).
-