

### 6.3. Химические методы

С помощью химических методов получают информацию о центрах или состояниях на чистой поверхности или о связях между поверхностью и адсорбатом. Выделение этих методов в класс «химических» условно. Их можно было бы по сути назвать физическими. Эти методы имеют много общего с другими методами, обсуждавшимися ранее. К классу химических относятся такие методы, как поглощение инфракрасного излучения, термостимулированная десорбция, адсорбция газообразных кислот и оснований или индикаторов, электронный парамагнитный резонанс и ряд других методов. Наибольший интерес с точки зрения адсорбат – адсорбент представляют два из них, которые будут рассмотрены ниже.

Поглощение инфракрасного излучения или инфракрасная отражательно-абсорбированная спектроскопия (ИК – спектроскопия [8]. ИК – спектроскопия известна много лет как метод исследования структуры молекул. Она применяется при исследовании газов, а также тех жидкостей и твердых тел, которые прозрачны в ИК – области спектра. Металлы являются интересным объектом исследования, однако они не прозрачны для ИК – излучения. Свободные электроны металла точно следуют за колебаниями электрического поля и не позволяют ему проникать в металл на незначительную глубину. Вместе с тем, ИК – излучение является привлекательным способом зондирования поверхности, поскольку оно вносит минимальное возмущение (в отличие, например, от методов с использованием электронных или ионных пучков, которые вызывают десорбцию или распыление поверхности). ИК – излучение вызывает лишь колебания молекул с небольшими энергиями.

В последние двадцать лет были разработаны методы, основанные на измерении отражения. В частности, успешно применяется метод получения ИК – спектров молекул или тонких пленок на поверхности металла. Такой метод назван отражательно-адсорбционной спектроскопией (поскольку метод дает спектр поглощения отражательного излучения). Теория метода разработана Фрэнсисом и Эллисоном (1958 г.), а также Гринлером (1966, 1969 г.г.).

В основе метода лежит рассмотрение задачи о граничных условиях для тонкого слоя на поверхности (рис. 6.22).

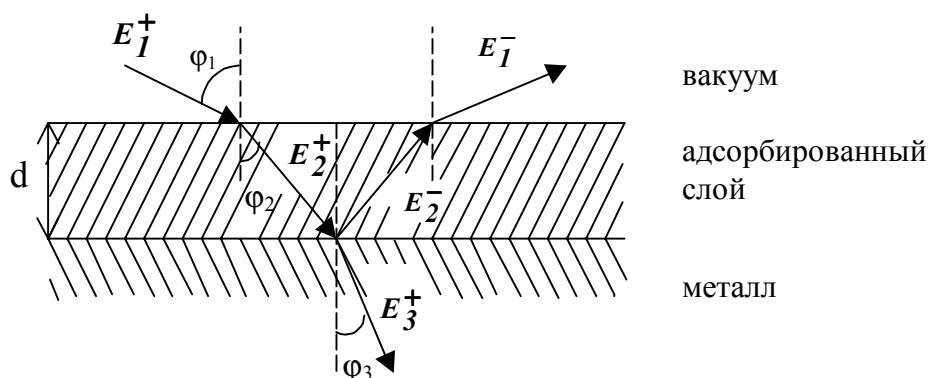


Рис. 6.22. Взаимодействие ИК – излучения с адсорбированным слоем:  $E_2^+$  и  $E_2^-$  - электромагнитные волны, равные сумме всех многократно отраженных волн в адсорбированном слое, идущих в направлении соответствующей стрелки;  $d$  - толщина слоя;  $n$  и  $k$  - оптические константы

В процессе эксперимента измеряются величины интенсивности отраженного и падающего излучения ( $E_1^+$  и  $E_1^-$ ) или коэффициент отражения (отражательная способность)  $R$ , который определяется следующим образом

$$R = \left( \frac{E_1^-}{E_1^+} \right)^2. \quad (6.10)$$

Величина  $R$  зависит от длины волны излучения, угла падения, а также от оптических параметров пленки и металла. Обычно рассматривают относительную разность  $R$  при наличие пленки и при ее отсутствии, т.е.

$$\Delta R = \frac{R_1 + R}{R_1}, \quad (6.11)$$

где  $R_1$  - коэффициент отражения в отсутствие пленки ( $n_2 = n_1, k_2 = 0$ ).

Для организации измерений по методу отражательно-абсорбционной спектроскопии необходимы: источник ИК – излучения, монохроматор, специально подготовленный образец и камера, внутри которой контролируется атмосфера, окружающая образец.

Существует множество вариантов схем, обеспечивающих многократное отражение излучения от образца. На рис. 6.23 приведена одна из реализаций для большого числа отражений.

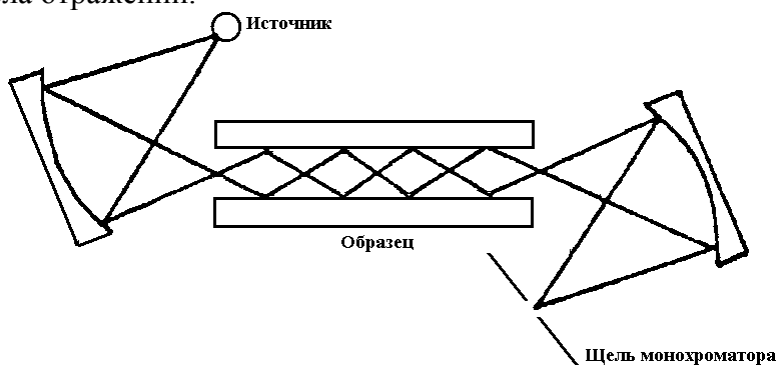


Рис. 6.23. Схема измерений с образцом, обеспечивающим многократное отражение

Метод отражательно-абсорбционной спектроскопии применяется для изучения моноатомных и многослойных образований вследствие адсорбции. Порог чувствительности метода, например, для пленки окиси углерода на поверхности вольфрама достигает  $\sim 4\%$  от монослоя.

Термостимулированная десорбция (ТСД) [13,14]. Метод ТСД является наиболее прямым методом получения информации о концентрации адсорбированных частиц и энергии связи на поверхности. В основе метода лежит явление испарения в вакуум адсорбированных газов с поверхности металлов. Применение металлов обусловлено тем, что нагрев образца может осуществляться путем пропускания электрического тока через него, и тем, что металлы имеют высокую температуру плавления, а температура десорбции для молекул некоторых газов достаточно высока. В простейшем варианте метода ТСД информацию о процессах десорбции получают из анализа зависимостей давления в замкнутом объеме от температуры образца.

В большинстве опытов в качестве парциальных манометров применяют масс-спектрометры. Они позволяют не только контролировать чистоту исследуемых газов, но также продвинуться в область изучения адсорбции

смесей газов и регистрировать потоки конденсирующихся веществ и радикалов. Масс-спектрометры обладают высокой чувствительностью и при использовании в методе ТСД обеспечивают регистрацию до  $10^{-5}$  монослойного покрытия адсорбата, десорбирующегося в виде конденсирующегося вещества при площади поверхности адсорбата  $\sim 1 \text{ см}^2$ .

Обычно анализ термодесорбции ведут с помощью уравнения Поляни – Вигнера, описывающего десорбцию из двумерного гомоядерного поверхностного газа

$$-\frac{dN}{dt} = N^n C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (6.18)$$

где  $N$  - концентрация адсорбированных частиц,  $C$  - предэкспоненциальный (энтропийный) множитель, определяющий характер изменения движения частиц при переходе из адсорбированного состояния в газовую фазу,  $E$  - энергия активации десорбции,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура поверхности,  $n$  - порядок десорбционной кинетики.

Если частицы десорбируются в результате диссоциации каких-то комплексов или в том виде, в котором они находятся на поверхности, то  $n = 1$  (неассоциативная десорбция). Если десорбции предшествует образование двухатомных молекул, то  $n = 2$  (ассоциативная десорбция). В некоторых случаях адсорбированные молекулы могут собираться на поверхности в объемные или плоские островки. Если процесс десорбции лимитируется скоростью отрыва частиц от краев островков, то скорость десорбции пропорциональна радиусу этих островков. Тогда  $n = 1/2$  для плоских и  $n = 1/3$  для объемных островков. Когда происходит послойное испарение твердого тела или когда при постоянном испарении пленки адсорбата на поверхности существует равновесие между островковой фазой адсорбата и поверхностным газом над островками и над голой поверхностью, скорость десорбции не зависит от концентрации адсорбированных частиц и  $n = 0$ .

Из уравнения (6.18) следует, что график зависимости  $\ln\left[\left(\frac{dN}{dt}\right)/N^n\right]$  от  $1/T$ , построенный с помощью экспериментальных кривых десорбции  $\Delta p(t)$  и нагрева  $T(t)$ , при правильном выборе порядка десорбции  $n$  должен давать прямую, из наклона которой может быть вычислена величина  $E$ , а по величине, отсекаемой от оси ординат, -  $\ln C$ . Если энергия активации десорбции  $E$  зависит от концентрации адсорбированных частиц  $N$ , что наблюдается для большинства адсорбционных систем, то даже при правильном выборе параметра  $n$  зависимость  $\ln\left[\left(\frac{dN}{dt}\right)/N^n\right]$  от  $1/T$  нелинейна. В этом случае снимается серия кривых десорбции при различной скорости нагрева адсорбента и строятся графики зависимости  $\ln(dN/dt)$  от  $1/T$  для данного значения концентрации  $N$ . Из наклона этих прямых можно определить величину  $E$  при заданном значении  $N$ . Из серии прямых  $\ln(dN/dt)/_{N = const}$  от  $1/T$  для различных  $N$  можно найти зависимость  $E$  от  $N$ . Такая процедура нахождения величин  $E$ ,  $C$  и  $n$  из экспериментальных кривых десорбции возможна при любой произвольной зависимости температуры адсорбента  $T$  от времени вспышки  $t$ .

Если энергия активации десорбции  $E$  не зависит от концентрации адсорбированных частиц (например, при малой концентрации адсорбированных частиц по сравнению с концентрацией, соответствующей монослойному покрытию), процедура нахождения кинетических характеристик из кривых десорбции существенно упрощается при использовании линейного нагрева адсорбента, т.е.  $T = a + bt$  или  $\frac{1}{T} = a - bt$ . В процессе вспышки вследствие десорбции концентрация  $N$  непрерывно уменьшается, а множитель  $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$  в уравнении (6.18) растет с ростом  $T$ , поэтому скорость десорбции проходит через максимум. Энергия активации десорбции при известном порядке десорбции может быть вычислена путем измерения температуры  $T_m$  в максимуме скорости десорбции  $(dN/dt)_m$ .

Более точный метод определения энергии активации десорбции  $E$  и предэкспоненциального множителя  $C$  основан на вычислении наклонов графиков  $\ln(b/T_m^2)$  от  $1/T$  или  $\ln(dN/dt)_m$  от  $1/T$ , причем в этом случае характеристики десорбции могут быть найдены без предварительных предположений о порядке десорбционной кинетики. Для этого необходимо получить серию кривых десорбций при различной скорости нагрева адсорбента  $dT/dt$ , которая для приемлемой точности определения  $E$  должна изменяться по крайней мере на два порядка величины.