

ЛИТЕРАТУРА

1. Neel L. «Compt. Rend. Acad. Sci.», 1960, 31, 442.
2. Janiguchi S. «Sci. RITU», 1955, 7, 269.
3. Лесник А. Г. Наведенная намагнитченностью анизотропия. Киев, 1970.
4. West F. «J. Appl. Phys.», 1964, 35, 18.
5. Robinson G. «Proceedings of the international Conference on Magnetism and Crystallography», Kyoto, Japan, 1961 (The Physical Society of Japan, 1962), v. 1, p. 558.
6. Sprain R. «Comp. Rend.», 1963, 256, 3262.
7. Сирота Н. Н., Трофимова Ж. П. Сб. «Механизм и кинетика кристаллизации». Минск, 1969.
8. Телеснин Р. В., Шишков А. Г. и др. «Изв. АН СССР», 1972, 36, № 6, 1155.

Поступила в редакцию
29.1 1975 г.

Кафедра
общей физики для физфака

21

УДК 536.658

Г. Б. ДЕМИДОВИЧ, А. А. СКЛЯНКИН, Ю. А. ЗАРИФЬЯНЦ

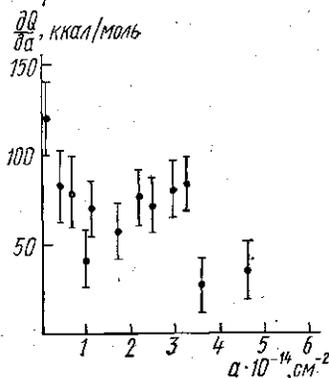
О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С АТОМАРНО-ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ СУЛЬФИДА СВИНЦА

В литературе имеются крайне ограниченные сведения об адсорбционных свойствах системы $PbS+O_2$, хотя исключительно важная роль кислорода в формировании фоточувствительности слоев PbS известна давно [1]. Предыдущие исследования нашей лаборатории [2] впервые позволили определить кинетические характеристики адсорбции O_2 . Очень малые значения энергии активации адсорбции (~ 2 ккал/моль в области низких заполнений) и почти полная ее необратимость позволяют предположить возникновение весьма прочных связей адсорбированных молекул с поверхностью PbS . Представляло интерес в продолжение этих работ провести прямые калориметрические измерения дифференциальной теплоты адсорбции кислорода (dQ/da).

Получение высокодисперсных образцов PbS с атомарно-чистой поверхностью производилось измельчением монокристалла в замкнутом стеклянном объеме в вакууме $\sim 10^{-9}$ мм рт. ст. Далее без нарушения вакуума порошок пересыпался в измерительную ячейку. Дозированные напуски O_2 проводились из калиброванных заготовительных объемов, заполненных при определенных давлениях. Величина адсорбции измерялась объемным методом. Измерения теплоты адсорбции выполнялись на микрокалориметре Кальве.

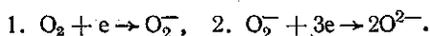
Результаты измерений dQ/da приведены на рисунке. Несмотря на относительно большие погрешности, обусловленные малыми абсолютными величинами адсорбции, можно уверенно утверждать, что начальные значения теплоты составляют ~ 100 ккал/моль. Столь высокие величины dQ/da типичны для валентных химических связей. Из литературы хорошо известно, что адсорбция кислорода на поверхности многих окислов проходит через ион-радикальные формы, поэтому для выяснения механизма адсорбции мы в дополнение к калориметрическим измерениям исследовали спектры ЭПР нашей системы на радиоспектрометре ЭПР-3.

На исходной атомарно-чистой поверхности PbS после измельчения кристалла при 300 или 77К мы не обнаружили никаких парамагнитных центров (с точностью до 10^9 см $^{-2}$) в интервале температур 77—300К. Заметим, что с подобной ситуацией мы столкнулись ранее при исследовании атомарно-чистой поверхности дробного при 300К графита [3]. По-видимому, регбридизация атомных орбиталей поверхностных атомов с переходом в скомпенсированное по спинам состояние в узкозонных соединениях является достаточно общим явлением [4, 5]. После напусков O_2 в диапазоне давлений 10^{-8} —10 мм рт. ст. при 77 и 300К мы также не



Дифференциальные теплоты адсорбции O_2 на атомарно-чистой поверхности PbS как функция заполнения

обнаружили характерных сигналов перекисных радикалов с точностью до 10^9 см⁻². Отсутствие сигналов от O_2^- можно интерпретировать исходя из предложенной в [6] двухстадийной схемы окисления поверхности:



В общем случае O_2^- является лишь промежуточной нестабильной формой, и при избытке электронов на поверхности, как было показано в [6], для восстановленной двуокиси титана скорость стадии 2 много больше, чем 1. Стабилизация нон-радикалов O_2^- наблюдалась только после образования потенциального барьера (слоя истощения) на поверхности. Оценки показывают, что в случае PbS остановка реакции на первой стадии вследствие ограничения потока электронов на поверхность невозможна. Действительно, вычисленное из кинетических параметров [2] эффективное сечение захвата адсорбированной молекулы O_2 поверхностным центром составляет $\sim 10^{-26}$ см², а рассчитанное согласно [7] «критическое» сечение захвата электрона, выше которого наступает ограничение скорости заряжения адсорбированных молекул при любом допустимом барьере, равно $\sim 10^{-17}$ см². Интересно отметить, что в противоположность нам авторы [8] обнаружили довольно высокую концентрацию O_2^- на поверхности PbS. Возможно, причина столь резкого расхождения результатов обусловлена наличием на поверхности образца PbS, полученного в [8] измельчением на воздухе, остатков окисных фаз, создающих необходимый для накопления O_2^- дополнительный потенциальный барьер.

В заключение можно заметить, что начальные значения dQ/da находятся в разумном согласии с величиной выигрыша в энергии при диссоциативной адсорбции O_2 по схеме:

$$E_{Pb=O} + E_{S=O} - E_{O=O} = 94 + 124 - 118 = 100 \text{ ккал/моль.}$$

Интересно отметить, что нам при этом не потребовалось учитывать энергию разрыва Pb-S-связи. Это, по-видимому, свидетельствует о большой степени ионности связи поверхностных атомов, что согласуется с увеличением постоянной решетки на атомарно-чистой поверхности PbS [9], характерным для многих ионных кристаллов. Указанная схема не противоречит представлениям о механизме взаимодействия O_2 с PbS, развиваемым в [10].

Авторы выражают глубокую благодарность В. Ф. Киселеву за интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., 1960.
2. Бажанова А. Е., Зарифьянц Ю. А. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. III, физ., астрон.», 1974, 15, № 3, 360.
3. Zarifyanz Ju. A., Kiselev V. F., Lezhnev N. N., Nikitina O. V. «Carbon», 1967, 5, 127.
4. Miller D. J., Haneman D. «Phys. Rev.», 1971, В 3, 2918.
5. Higinbotham J., Haneman D. «Surf. Sci.», 1972, 32, 466.
6. Казанский В. Б. «Проблемы кинетики и катализа», 1973, 15, 77.
7. Нымм У. Х. «Физика и техника полупроводников», 1974, 8, 2111.
8. Быкова Т. Т., Винокуров И. В. «Физика твердого тела», 1965, 7, 2597.
9. Johnson D. C., Mc. Rae A. V. «J. Appl. Phys.», 1966, 37, 2298.
10. Палатник Л. С., Петренко Л. Г., Волков Ю. А. «Физика твердого тела», 1973, 15, 1427.

Поступила в редакцию
19.6 1975 г.

Кафедра
общей физики для химфака

УДК 539.12.01

Н. В. КРАСНИКОВ, К. Г. ЧЕТЫРКИН

ГЛУБОКОНЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НА СВЯЗАННОМ СОСТОЯНИИ В КВАЗИПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОДХОДЕ

В настоящее время в ряде экспериментов по глубоконеупругому рассеянию лептонов на нуклонах обнаружено точечноподобное поведение формфакторов при больших энергиях и передачах импульса. Для объяснения этого экспериментального факта