

УДК 539.12.04.17.172.18

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Е. ГУТМАН, Н. Д. МОРОЗОВА, И. А. МЯСНИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА С КВАРЦЕМ МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ АТОМАРНОГО ПУЧКА *

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 3 I 1971)

Настоящая работа развивает новый метод исследований адсорбента и адсорбированного слоя при помощи полупроводниковых детекторов (¹, ²). Метод основан на измерении интенсивности отраженных атомарных пучков в зависимости от состояния исследуемой поверхности. Для начала мы поставили задачу изучить отражение (рассеивание) атомного пучка водорода от стеклянной (кварцевой) поверхности в зависимости от времени облучения мишени и интенсивности падающего пучка.

Применение атомарных пучков для адсорбционных исследований на мишени — адсорбенте резко повысило требования к чистоте эксперимен-

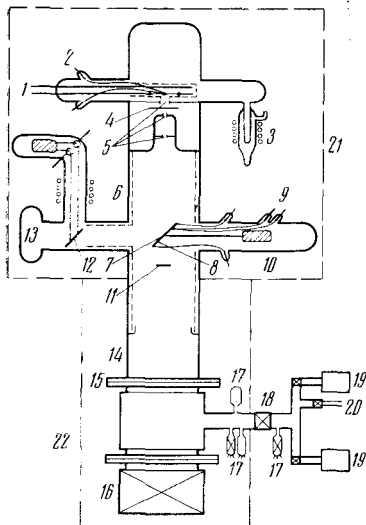


Рис. 1. Схема установки для исследования отражения атомного пучка водорода полупроводниковыми зондами: 1 — пучок накала; 2 — термодатчик; 3 — палладиево-серебряный нагреватель водорода с нагревателем; 4 — никелевая заслонка; 5 — система коллимирующих отверстий; 6 — никелевый экран; 7 — подвижная кварцевая мишень — отражатель; 8 — пленка SnO_2 для прогрева отражателя; 9 — термодатчик; 10 — устройство для перемещения отражателя; 11 — подвижный зонд (кварцевая рамка с пленкой ZnO); 12 — подвижный зонд для регистрации отраженного пучка; 13 — омега-метр ИПДО-2; 14 — переход стекло — ковар; 15 — фланцевое соединение с медной прокладкой; 16 — насос НЭМ-100; 17 — лампы ЛТ-2; ЛМ-2; ИМ-12; 18 — про-рваемый вентиль ДУ-25; 19 — два цеолитовых насоса с непрогреваемыми вентилями; 20 — атмосферный вентиль; 21, 22 — печи для прогрева установки

тальных условий. В частности, полностью исключается применение обычных средств вакуумной техники с использованием масла и ртути в качестве рабочего тела вакуумных насосов. Опыты проводились в установке, представленной на рис. 1. Откачной пост — электроразрядный агрегат ЭРА-100. Для определения парциального состава остаточных газов, чистоты напускаемых газов и десорбируемых с мишени продуктов реакции применяли масс-спектрометр ИПДО-2 (13). Верхняя стеклянная часть установки через коваровый переход (14) соединялась с нижней, металлической частью. Водород вводился в установку непрерывно через нагреватель (3). Стационарное давление молекулярного водорода (10^{-4} тор) в источнике атомов поддерживалось постоянным при помощи нагревателя нагревателя. Атомы водорода получали термическим разложением молекул водо-

* Это исследование в нашей лаборатории было успешно начато И. Н. Пospelовым и И. А. Мясниковым в 1963 г.

рода на раскаленной иридиевой нити (1). Пиролитический метод образования атомов удобен тем, что по заданной температуре нити можно вычислить стационарную концентрацию атомов водорода в пространстве, прилегающем к ее горячей поверхности, и, регулируя температуру нити, плавно изменять концентрацию (3).

Пучок Н-атомов формировался тремя коллимирующими отверстиями (диаметром 3 мм), расположенными на расстоянии ~ 30 мм друг от друга (5), и при помощи никелевой заслонки (4) впускался в рабочую камеру, непрерывно откачиваемую электроразрядным насосом НЭМ-100 (16). Давление в камере ($2 \cdot 10^{-6}$ тор) было достаточно низким для того, чтобы на своем пути к мишени атомы не испытывали соударений друг с другом и с молекулами водорода. Перекрывание пучка осуществлялось также заслонкой (4). Мишенью служила подвижная кварцевая пластинка (7), расположенная под углом 45° к падающему пучку. Мишень прогревалась до 350°C тонкой пленкой двуокиси олова, нанесенной на тыльную сторону мишени (8). Для детектирования прямого и отраженного от мишени пучка Н-атомов служили тонкие полупроводниковые пленки окиси цинка, нанесенные на подвижные кварцевые подложки (11, 12). Для снижения фона Н-атомов, отраженных от стенок реакционного сосуда, внутри сосуда были размещены три стакана из никелевой фольги (6).

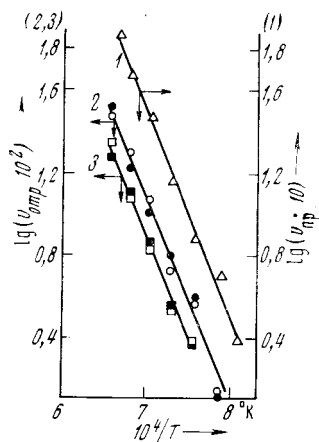


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности пучка Н-атомов от температуры нити в координатах Арениуса; 1 — для прямого (падающего) пучка Н-атомов; 2 — для отраженного пучка от чистой поверхности кварца; 3 — для отраженного пучка от поверхности кварца, предварительно обработанной атомами водорода в течение 30 мин.

например, может иметь место уменьшение доли зеркального отражения мишенью за счет изменения шероховатости поверхности кварца, благодаря химическому взаимодействию Н-атомов с поверхностью кварца.

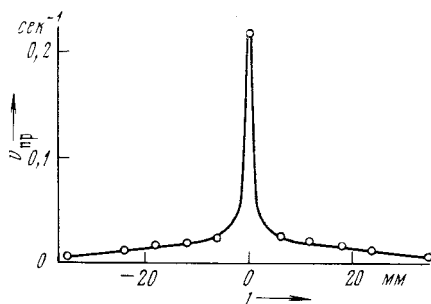


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации Н-атомов пучка от положения полупроводникового детектора по диаметру сосуда. $T_{\text{нити}} = 1250^\circ\text{C}$; давление молекулярного водорода: в источнике $1 \cdot 10^{-4}$, в рабочей камере $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

На рис. 2 показан экспериментально полученный профиль распределения интенсивности прямого коллимированного пучка атомарного водорода по диаметру сосуда на расстоянии 18 см от источника. Видно, что в 6 мм от оси пучка его интенсивность ослабляется больше чем на порядок. При введении кварцевой мишени под пучок на боковом детекторе наблюдается достаточно большой сигнал от отраженных атомов водорода. При этом оказалось, что по мере бомбардировки поверхности кварца Н-атомами имеет место постепенное необратимое уменьшение интенсивности отраженного пучка во времени (снижение сигнала на 50—60% за 15—20 мин.). После прогрева при $300\text{—}350^\circ$ отражательная способность кварцевой мишени восстанавливается.

Наблюдаемый эффект, как мы полагаем, может быть связан либо с прочной хемосорбцией Н-атомов на мишени и последующим уменьшением отражения за счет поверхностной реакции взаимодействия налетающих атомов пучка с хемосорбированными атомами, либо с изменением характера рассеивания пучка обработанной атомами водорода мишенью. В последнем случае,

Варьирование интенсивностью пучка Н-атомов путем изменения температуры приливной ленты в источнике атомов показало, что отражательная (рассеивающая) способность «чистой» поверхности кварца и поверхности этого же кварца после длительной обработки ее Н-атомами в широких пределах изменения потока Н-атомов (от 10^{11} до 10^{12} атом/см² · сек) остается постоянной.

На рис. 3 в аррениусовых координатах приведены результаты исследования зависимости относительной интенсивности падающего потока (1), отраженного от «чистой» поверхности кварца (2) и отраженного от поверхности кварца, предварительно обработанной Н-атомами в течение 30 мин. По наклону прямых Аррениуса найдено, что энергия активации процесса во всех трех случаях одинакова и равна половине энергии диссоциации молекулы водорода, ~ 50 ккал/моль.

Полученные результаты прежде всего означают, что в наших опытах мы действительно имеем дело с пучком атомов водорода, а не каких-либо других частиц, которые могли выделяться из раскаленной ленты. Из этих данных следует также, что в пределах варьирования интенсивности атомарного пучка водорода в наших опытах отраженный поток строго пропорционален падающему потоку. Отсюда можно сделать вывод, что в этих пределах интенсивности падающего пучка Н-атомов взаимодействие частиц между собой на поверхности отражателя либо пренебрежимо мало, либо протекает по первому порядку в отношении падающего пучка. Заметим также, что эти опыты подтвердили применимость полупроводниковых детекторов на Н-атомы в методе атомарных пучков.

Полученные результаты позволяют надеяться, что методом отраженных пучков в будущем удастся исследовать элементарные поверхностные процессы, протекающие на отдельных гранях кристаллов, составляющих те или иные поликристаллические адсорбенты — катализаторы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
26 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, *Кинетика и катализ*, **10**, в. 5, 1097 (1969). ² И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, *Зав. лаб.*, № 10, 1202 (1971). ³ Д. Бреннап, *Физико-химия гетерогенного катализа*, М., 1967, стр. 288.