ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ *

Ирвинг Лэнгмюр, Скинектеди, США

Явление адсорбции уже давно известно и привлекает внимание исследователей.

Так, Джемс Дьюор (Dewar) нашел, что древесный уголь, охлажденный в жидком воздухе, способен поглощать очень большие количества таких газов, как кислород и азот. Было известно, что это есть поверхностное явление, зависящее от чрезвычайно высокой степени измельчения древесного угля. Тот факт, что мыло понижает поверхностное натяжение воды, зависит от наличия более высокой концентрации молекул мыла в поверхностном слое, чем в растворе.

Виллард Гиббс (Willard Gibbs) доказал термодинамически, что существует общая зависимость между поверхностной адсорбцией, понижением поверхностного натяжения и концентрацией раствора. Выведенное им уравнение может быть написано в форме:

$$\frac{dF}{d(\ln p)} = \sigma kT, \tag{1}$$

где p есть парциальное давление паров адсорбированного вещества, находящегося в равновесии с поверхностью жидкости, или парциальное осмотическое давление вещества, растворенного в жидкости, σ — число молекул, адсорбированных на поверхности на единицу площади, T — абсолютная температура, k — больцмановская константа, $1{,}37 \cdot 10^{-16}$ эрг-градус$^{-1}$ и F — величина, которая может быть названа силой, вызывающей растекание, и которая дается уравнением:

$$F = \gamma_0 - \gamma, \tag{2}$$

где γ_0 есть поверхностное натяжение чистого растворителя (в *дин/см*), а γ — поверхностное натяжение раствора.

Форма уравнения Гиббса, данная уравнением (1), термодинами-

---

* Эта статья представляет собой речь, прочитанную при получении нобелевской премии в Стокгольме, 14 декабря 1932 г. В ней Лэнгмюр подводит итоги своих исследований и своих теперешних взглядов в этой области, лишь вскользь упоминая работы других авторов. Опубликована в Chemical Reviews, **13**, 147, 1933.

чески справедлива при условии, что пленка находится в равновесии с двумя объемными фазами и что закон идеальных газов

$$p = nkT \tag{3}$$

применим к объемным фазам.

Вплоть до 1910 г. было предложено много различных теорий адсорбции, но ни одна из них не может быть признана особенно удачной. Большинство этих теорий рассматривало повышение концентрации адсорбированного вещества вблизи поверхности как явление, аналогичное удержанию земной атмосферы гравитационным притяжением земли. Таким образом адсорбированный газ рассматривался как нечто вроде атмосферы в миниатюре, распространяющейся на небольшое расстояние от твердого вещества. В общем, эти теории должны были дать объяснение только качественной стороны адсорбции газа на твердых телах. Большинство имевшихся сведений об адсорбции носило эмпирический характер. Даже закон Гиббса не был экспериментально проверен.

Когда в 1909 г. я приступил к работе в промышленной исследовательской лаборатории[1,2], то я нашел, что техника высокого вакуума, разработанная на производстве лампочек накаливания, особенно после введения лампы с вольфрамовой нитью, значительно опередила технику, принятую в университетских лабораториях. Эта новая техника открывала широкие возможности для исследования химических реакций на поверхностях, а также—физических свойств поверхностей при строго определенных условиях. Я решил исследовать эффект, получаемый при внесении очень малых количеств различных газов в лампочку с вольфрамовой нитью, откачанную до высокого вакуума. Манометр Мак-Леода, дающий возможность измерять давления до 10^{-8} *ат*, позволяет наблюдать исчезновение количества газа, меньшее 0,1 *мм*³, измеренного при атмосферном давлении. Применение вольфрамовой нити представляет то преимущество, что последняя может быть нагрета в высоком вакууме до температуры свыше 3000° К, так что всякие примеси могут быть удалены из нее путем испарения. Очень важным достоинством являются также легкость и точность достижения и измерения любой желаемой температуры.

Когда нагретое тело, как, например, нить, входит в соприкосновение с газом при атмосферном давлении в стеклянной лампочке, то объяснение наблюдаемых явлений взаимодействия между нитью и газом значительно затрудняется конвекционными токами и неопределенным распределением температуры в газе.

Между тем, если газ находится под давлением в 100 баров *, то средняя длина свободного пути молекул во много раз больше диаметра обычной вольфрамовой нити. Таким образом каждая моле-

---

* Бар или единица давления в системе *CGS*, 1 *дина/см*$^{-2}$ почти в точности равна 10^{-6} *ат*.

кула, ударяющаяся о нить, с момента своего последнего столкновения испытала столько столкновений с другими молекулами, что эффективная температура газа, соприкасающегося с нитью, может быть принята равной температуре лампочки. Таким образом расстраивающее влияние токов конвекции полностью уничтожается, и скорость, с которой молекулы газа достигают поверхности нити, может быть вычислена согласно законам кинетической теории газов.

Эта теория приводит к уравнению:

$$\mu = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}, \tag{4}$$

где μ есть скорость поступления молекул газа, выраженная в *молекулах см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$, а m — масса молекулы. Подставляя числовые значения, получаем:

$$\mu = 2{,}65 \cdot 10^{19}\ p\sqrt{MT}, \tag{5}$$

где M — молекулярный вес газа (принимая $O = 16$), а p выражено в барах. Применяя нити малого размера и лампы большого размера, удалось экспериментально измерить настолько большие скорости исчезновения газа (clean up), что каждая молекула, ударявшаяся о нить, исчезала. Однако при обычных условиях скорости clean up были значительно меньше этого теоретического максимума. Таким образом удалось определить долю всех падающих молекул, реагировавшую при ударе о нить.

В этом направлении я начал систематическое исследование действия таких газов, как кислород, водород, азот, окись углерода и т. д., и их смесей на вольфрамовые, углеродные, молибденовые и платиновые нити. В дальнейшем я буду упоминать только те из этих опытов, которые способствовали выяснению вопроса о явлении адсорбции.

Исчезновение водорода[3]

При нагревании вольфрамовой нити до 1500° К в атмосфере водорода под давлением, равным около 20 баров, — водород исчезает, причем давление со временем понижается, как показывает кривая *I* на рис. 1 Давление падает до очень низкого значения в течение 10—20 мин. При прибавлении водорода скорость clean-up несколько замедляется, и давление понижается согласно кривой *II*. Хотя анализ и показывает, что остаточный газ представляет собой чистый водород, „вычистка“ (clean-up) постепенно прекращается.

Было найдено, что в случае лампочки с двумя нитями зажигание второй нити не вызывает восстановления прежней скорости вычистки. Это доказывает, что исчезающий газ не поглощается самой нитью. Если держать лампочку в жидком воздухе, то общий размер вычистки повышается. Эти исследования показывают, что исчезающий водород адсорбируется внутренней поверхностью лам-

почки, но что последняя способна адсорбировать только ограниченное количество водорода. Этот адсорбированный на стекле водород способен реагировать с кислородом при комнатной температуре после охлаждения нити. Следовательно, адсорбированный водород находится в химически чрезвычайно активном состоянии. Наконец, было доказано, что нагретая вольфрамовая нить диссоциирует[4,5,6,7,8] небольшую часть попадающих водородных молекул на атомы и что эти последние благодаря их ненасыщенной химической природе обнаруживают склонность к адсорбции на стекле. Однако эти водородные атомы способны реагировать друг с другом и образовывать молекулы. Если стать на эту точку зрения, то ока-

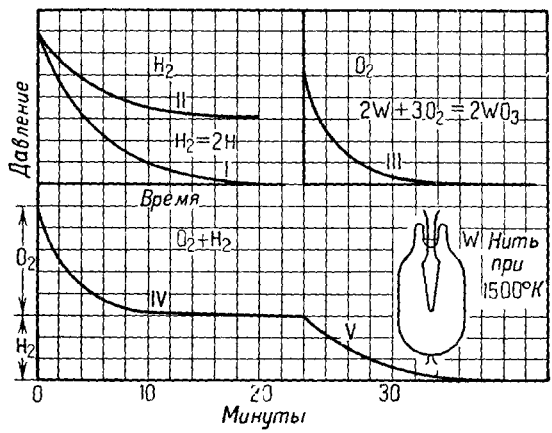

Рис. 1. Clean-up водорода и кислорода при помощи вольфрамовой нити.

жется невозможным удержать на стекле количество водорода больше того, которое необходимо для образования слоя толщиной в один атом.

Адсорбция возрастает при охлаждении лампочки в жидком воздухе. В этих опытах максимальное количество водорода, адсорбированное на стекле, достигало 0,03 *мм*³/*см*², измеренное как молекулярный водород при атмосферном давлении. Это соответствует $\sigma = 1{,}15 \cdot 10^{15}$ атомам водорода на 1 *см*², что равняется числу шаров диаметром в 2,8 Å *, которое может быть уложено на 1 *см*² в компактно уложенной гексагональной решетке. Расстояние между адсорбированными атомами, по всей вероятности, определяется расположением атомов в лежащем под ними стекле, образующем „элементарные участки", в которых могут поместиться атомы. Та-

* Атомные и молекулярные расстояния даны в единицах Ангстрема 10^{-8} *см*, которые ниже будут обозначаться через Å.

ким образом, если средний диаметр атомов стекла может быть принят равным 2,8 Å, то наблюдавшееся максимальное количество адсорбированного водорода хорошо совпадает с тем, которое можно ожидать в моноатомной пленке. Если поверхность стекла, насыщенная атомным водородом, при температуре жидкого воздуха будет нагрета до комнатной температуры, то часть водорода покидает поверхность в виде молекулярного водорода; остальной водород может быть удален нагреванием до температуры в 300° К. Так как адсорбированные атомы водорода при соприкосновении, вероятно, реагируют, образуя молекулярный водород, то наши опыты указывают на то, что подвижность адатомов* вдоль поверхности при комнатной температуре очень мала.

Было показано, что атомный водород может диффундировать на большие расстояния по стеклянным трубкам при комнатной температуре (но не при температуре жидкого воздуха) и восстанавливает металлические окислы [9], как, например, WO_3, CuO, Fe_2O_3, ZnO или PtO_2, а также растворяется в платине в степени, достаточной для того, чтобы повысить ее сопротивление [10]. Он реагирует при комнатной температуре с фосфором, образуя PH_3 [3].

Кислородные пленки на вольфраме

Когда вольфрамовая нить нагревается в кислороде до 1500°К или выше при очень низких давлениях как, например, 100 баров или ниже, то кислород соединяется [11] с вольфрамом, образуя окисел WO_3, который при этих температурах испаряется с нити с той же скоростью, с какой образуется, причем поверхность нити остается, повидимому, чистой. При температурах ниже 2200°К присутствие чрезвычайно малых количеств кислорода (10^{-6} *мм*) понижает электронную эмиссию с вольфрамовой нити до значений, составляющих от 10^{-2} до 10^{-5} эмиссии с чистого вольфрама, в зависимости от температуры, при которой производилось измерение эмиссии.

Это изменение свойств поверхности должно зависеть от присутствия пленки, содержащей кислород. Если температура нити высока, например 2000° К или выше, то эмиссия возвращается к нормальной эмиссии с вольфрама, как только кислород будет полностью истрачен или удален при помощи введения в лампочку „геттера", например паров магния. Если же, однако, температура нити не выше 1500°К, то полное удаление кислорода из газовой фазы, даже путем введения в качестве геттера паров цезия, не в состоянии уничтожить кислородной пленки на вольфраме после того, как она образовалась. Это значит, что при 1500°К не происходит заметного испарения кислорода из такой пленки. Измерения, про-

* Этот термин для обозначения адсорбированных атомов был предложен Беккером. (J. A. Becker, Trans. Am. Electrochem. Soc. **55**, 153, 1929.)

изведенные при более высоких температурах, показывают, что около половины адсорбированного кислорода испаряется в течение 27 мин. при 1860° К и в течение 20 сек. при 2070° К [12]. Из температурного коэфициента при этой скорости испарения можно заключить, что для удаления половины пленки путем испарения при 1500° К потребуется 3 года и что теплота испарения есть величина порядка 160 *б. кал* на грамматом.

Эта теплота испарения гораздо выше теплоты диссоциации кислорода на атомы, так что мы здесь имеем прямое доказательство того, что силы, удерживающие кислород на поверхности вольфрама, могут быть поставлены наравне с сильнейшими из известных нам химических сил. Это дает основание предполагать, что кислородная пленка, так сильно понижающая электронную эмиссию с вольфрама, состоит из одного слоя кислородных атомов, находящихся в химическом соединении с лежащими под ними атомами вольфрама.

Оказывается, что электронная эмиссия с вольфрамовой нити в присутствии кислорода при температурах ниже 1500° К не зависит от давления кислорода, при условии, что последнее превышает 10^{-3} баров. Это должно означать, что поверхность практически вся покрыта кислородом и что увеличение давления кислорода не увеличивает толщины слоя, состоящего из одного ряда атомов.

Кривая *III* на рис. 1 показывает, каким образом давление кислорода в лампочке уменьшается со временем, если вольфрамовая нить поддерживается при температуре в 1500° К. Скорость исчезновения кислорода пропорциональна давлению кислорода, причем не замечается эффекта усталости, наблюдавшегося при clean-up водорода.

Взаимодействие кислорода с водородом, находящихся в соприкосновении с вольфрамовой нитью

Смеси водорода и кислорода при низких давлениях в лампочке с вольфрамовой нитью ведут себя очень странным образом (см. цит. 13, стр. 2271; цит. 14 и цит. 15, стр. 608). Типичные результаты, полученные с нитями при температуре в 1500° К, показаны на кривых *IV* и *V* рис. 1. Эти кривые были получены со смесью из трех частей водорода и пяти частей кислорода. При зажигании нити газ исчезал с той же точно скоростью, как и в случае кривой *III* при наличии только пяти частей кислорода. Приблизительно через 15 мин. практически весь кислород исчез. Это подтвердилось анализом остаточного газа, который оказался чистым водородом. Однако этот водород не разлагается обычным путем на атомы и не исчезает в результате адсорбции на стеклянных стенках, как показано на кривой *I*; давление остается постоянным в течение приблизительно 24 мин., после чего давление начинает резко падать, как показывает кривая *V*.

Между тем эта кривая *V* идентична кривой *I*, характерной для

clean-up водорода в отсутствии кислорода. Повторные опыты с различными количествами кислорода и водорода показывают, что водород не мешает clean-up кислорода, но что ничтожно малое количество кислорода, порядка 10^{-3} баров, полностью приостанавливает диссоциацию водорода на атомы вольфрамовой нитью при 1500° К. Таким образом кислород действует как каталитический яд. Подобные опыты могут служить для точного анализа смесей кислорода и водорода.

Тот факт, что моноатомная кислородная пленка на вольфраме не реагирует с водородом при 1500° К, служит ярким подтверждением того, что кислород находится в состоянии, очень отличающемся от газообразного кислорода. Однако результаты подтверждают наше заключение, согласно которому пленка состоит из атомов кислорода, химически насыщенных атомами вольфрама, с которыми они соприкасаются.

Принимая во внимание, что для испарения кислородной пленки на вольфраме при 1500° К требуется не менее года, нельзя не отметить того факта, что в присутствии водорода clean-up водорода начинается внезапно. Так как кривая *V* в точности совпадает с нижней частью кривой *I*, то, повидимому, как только водород начинает диссоциировать, кислород внезапно полностью исчезает с поверхности; другими словами, водород может удалять моноатомные кислородные пленки с поверхности вольфрама, если количество кислорода на поверхности меньше определенного количества. Это, по всей вероятности, означает, что адсорбированные молекулы кислорода не могут непосредственно реагировать с атомами водорода, но могут реагировать с атомами водорода, адсорбированными на близ лежащей поверхности вольфрама.

Торий на вольфраме [16]

Когда вольфрамовая нить, сделанная из окиси вольфрама, содержащей около 1% окиси тория, ThO_2, нагревается до температуры в 2800° К или выше, то ничтожно малая часть окиси тория восстанавливается в металлический торий. Окись тория заключается в нити в виде крохотных шарообразных частиц, распределенных по всему объему кристаллов вольфрама, а не на границах между кристаллами. Если затем нить в течение нескольких минут нагревается до температуры от 1900 до 2000° К, то металлический торий, образовавшийся при более высоких температурах, медленно диффундирует внутри кристаллических зерен к границам кристалла, далее быстро диффундирует вдоль этих границ к поверхности нити, а затем распространяется по поверхности нити путем поверхностной миграции и образует на ней моноатомную пленку, состоящую из адсорбированных атомов тория. При 2000° К скорость испарения тория с нити настолько мала, что на последней вскоре собирается количество тория, достаточное для образования почти сплошной моноатомной пленки. При повышении температуры до 2200° К

или 2400° К скорость испарения тория с поверхности возрастает настолько быстрее скорости поступления тория изнутри путем диффузии, что поверхностная концентрация значительно падает.

Эти изменения содержания тория в адсорбированной пленке могут быть исследованы путем измерений электронной эмиссии в нити, производимых при стандартной низкой температуре; последняя устанавливается настолько низкой, что ни диффузия к поверхности, ни испарение с поверхности не вызывают заметных изменений в адсорбированной пленке. Удобной температурой оказалось 1500° К. При этой температуре присутствие на поверхности адсорбированного тория может увеличить электронную эмиссию в 10^5 раз по сравнению с таковой с чисто вольфрамовой поверхности.

Подобные опыты делают возможным исследование электрических свойств поверхностных пленок, содержащих известные количества тория. Исходя из предположения, что каждый атом тория на поверхности действует как диполь, обладающий определенным дипольным моментом, можно показать, что логарифм электронной эмиссии должен линейно возрастать с возрастанием числа атомов тория на поверхности. Опыты показали, что для низких концентраций тория это отношение приблизительно оправдывается.

Существует несколько указаний на то, что толщина адсорбированной пленки тория, образованной диффузией изнутри, никогда не превышает одного атома.

Взаимодействие двуокиси углерода с углеродными нитями

Если углеродная нить нагревается до температуры, превышающей 1700° К в присутствии двуокиси углерода при низком давлении, то из каждой молекулы двуокиси углерода освобождается одна молекула окиси углерода (см. цит. 2, стр. 1154). Если откачать из лампочки эту окись углерода и затем нагреть нить до 2300° К, то медленно освобождается объем окиси углерода, равный первоначально образовавшемуся из двуокиси. Это доказывает, что каждая молекула двуокиси углерода, приходящая в соприкосновение и реагирующая с нитью, отдает последней один атом кислорода и, таким образом, образует молекулу окиси углерода. Кислородные атомы, перенесенные таким образом на нить, образуют покрывающую поверхность моноатомную пленку, состоящую из атомов кислорода, химически соединенных, по всей вероятности, двойными связями с атомами углерода, с которыми они находятся в соприкосновении. Эта адсорбированная на нити пленка очень устойчива при 1700° К. Однако нагревание до 2300° К разрушает пленку, и не вследствие испарения атомов кислорода, а благодаря разрыву связей между атомами углерода, связанными с кислородом, и лежащими под ними атомами углерода, с которыми они соприкасаются. Таким образом кислород исчезает в виде окиси углерода.

Мы видим, что с этой точки зрения адсорбированную пленку на углеродной нити можно рассматривать как состоящую из адсорбированного кислорода или же как адсорбированную пленку, состоящую из ориентированных молекул окиси углерода или радикалов карбонила, химически связанных своими углеродными атомами с лежащими под ними углеродными атомами нити. Нужно ожидать, что свойства адсорбированной пленки окажутся совершенно иными, если она состоит из молекул окиси углерода, связанных с лежащей под ней поверхностью при помощи своих кислородных атомов. Таким образом эти опыты привели к мысли, что свойства адсорбированных пленок в общем зависят от ориентации молекул или радикалов в пленке. Автор настоящей статьи считал (в 1915 г.), что подтверждение такой ориентации может быть найдено в данных о поверхностном натяжении чистых жидкостей.

Поверхностная энергия чистых жидкостей [17,18]

Если разделить призму жидкости с поперечным сечением, равным 1 *см*^{2}, на две части воображаемой плоскостью, перпендикулярной к оси призмы, и затем отделить обе части жидкости друг от друга, то поверхность жидкости возрастет на 2 *см*^{2}. Общая энергия на 1 *см*^{2}, теоретически необходимая для того, чтобы вызвать это разделение, может быть названа полной поверхностной энергией γ_0. Последняя связана с свободной поверхностной энергией γ, которая эквивалентна поверхностному натяжению жидкости, отношением

$$\gamma_0 = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT}.$$

Таким образом поверхностная энергия γ_0 может быть измерена путем измерения поверхностного натяжения. Эта величина (γ) представляет собой избыток потенциальной энергии молекул, образующих поверхность жидкости (на 1 *см*^{2}), сравнительно с той, которой они обладают, находясь внутри жидкости.

В табл. 1 приведены данные относительно некоторых веществ, служащие для иллюстрации взаимоотношений [19,20] между ориентацией молекул и другими свойствами жидкостей. Скрытая теплота испарения, которая, согласно правилу Траутона, пропорциональна абсолютной точке кипения T_B, является мерой энергии, необходимой для перевода молекулы из внутренних слоев жидкости в парообразную фазу. Мы уже видели, что поверхностная энергия γ_0 есть энергия на единицу площади, необходимая для образования поверхности.

Молекулярный объем V, приведенный в этой таблице, есть объем жидкости, деленный на число молекул. Молекулярная поверхность S есть поверхность шара, имеющего объем V. Чрезвычайно низкие значения теплоты испарения λ на молекулу для гелия и водорода указывают на то, что силы, с которыми эти молекулы

действуют на своих соседей, необычайно малы. Это вполне согласуется с большой устойчивостью пары электронов, образующих электронную оболочку K и обеспечивающих ковалентную связь. Диаметры атома гелия и молекулы водорода, даваемые кинетической теорией на основании измерений вязкости, а именно 1,9 и 2,4 Å, соответствуют размерам, равным только 3,6 и 7,2 Å^3, которые очень малы сравнительно с объемами, занимаемыми ими в жидкости. Такое рыхлое строение жидкости также указывает на слабость притягательных сил, действующих между этими молекулами.

Поверхностные свойства молекул

Вещество	V объем	S поверхность	T_B точки кипения	λ теплота испарения	λ/S	γ_0
	Å^3	Å^2	°K	эрг · 10^{-14}	эрг-см$^{-2}$	эрг-см$^{-2}$
He	52	68	4,3	0,24	0,35	0,59
H — H	47	63	20,5	1,67	2,7	5,4
H — OH	30	48	373	67	140	118
A	47	63	88	11,3	18	35,3
CH_4	64	78	112	16,3	21	—
n-C_2H_{18}	266	200	398	56	28	50,7
n-$C_8H_{17}OH$	260	198	467	82	41,5	50,7

Замена одного из водородных атомов в молекуле водорода гидроксильным радикалом, в результате чего получается вода, приводит к падению значения V с 47 до 30, что указывает на значительные силы, действующие между гидроксильными группами, сжимающими жидкость. Лучшим мерилом этих сил является возрастание λ в сорок раз от 1,67 до 67. Поверхностная энергия γ_0 возросла в двадцать четыре раза. Данные относительно аргона являются иллюстрацией свойств атома, имеющего законченную электронную оболочку или октет. Тот факт, что, несмотря на значительно более крупную электронную конфигурацию (с диаметром, равным 2,9 по кинетической теории), объем на каждую молекулу в жидкости остается тем же, что и для водорода, — показывает, что силовое поле вокруг молекулы гораздо больше, чем в случае водорода или гелия. Теплота испарения на единицу площади $\frac{\lambda}{S}$ является очень удобной мерой интенсивности этого поля. Для водорода, гелия и аргона последняя равна приблизительно половине поверхностной энергии γ_0.

Данные относительно метана показывают, что для этой молекулы значение $\frac{\lambda}{S}$ приблизительно то же, что для аргона. Эта молекула обладает полным октетом, который имеет общие пары электронов с атомами водорода. Повидимому, присутствие атомов водорода не вносит заметных изменений в силовое поле; основ-

ным результатом является повышение молекулярного объема, следствием чего является повышение λ и точки кипения T_B, почти пропорциональное росту S.

Значения $\frac{\lambda}{S}$ для насыщенных алифатических углеводородов выше пропана, практически постоянны и равны 28. То же постоянство мы видим и для поверхностной энергии γ_0. Данные для октана в табл. 1 являются типичными. Таким образом поверхности молекул высших насыщенных углеводородов очень схожи с поверхностями атомов аргона, причем эффект образования цепей сказывается, главным образом, в возрастании $\frac{\lambda}{S}$ с 18 до 28.

Постоянство $\frac{\lambda}{S}$ также является указанием на то, что молекулы высших углеводородов имеют приблизительно шарообразную форму. Последняя вполне достаточно объясняется известной гибкостью цепи и уменьшением поверхностной энергии вследствие более компактной формы.

Последняя строка таблицы иллюстрирует эффект замещения одного атома водорода в октане радикалом гидроксила на данных для нормального октилового спирта. Замечается большое уменьшение V, параллельное такому же падению для воды, с той разницей, что в данном случае уменьшение объема значительно меньше, так как каждая группа OH в жидкости не может находиться вблизи многих других групп OH. Лучшим доказательством большого силового поля вокруг группы OH является возрастание значения величины λ на 26 единиц. Тот факт, что это возрастание не составляет и половины того, которое наблюдается при переходе от H_2 до H_2O, показывает, что группа OH в молекуле пара октилового спирта способна прятаться, по крайней мере частично, в приблизительно шарообразной молекуле.

Несмотря на значительное возрастание λ и $\frac{\lambda}{S}$ в октиловом спирте, поверхностная энергия γ_0 остается такой же, как для октана. Это может быть объяснено ориентацией молекул в поверхностном слое. Большие притягательные силы, с которыми действуют гидроксильные группы, являются причиной того, что последние оказываются втянутыми внутрь жидкости. Тепловое движение стремится противодействовать этой тенденции. Согласно уравнению Больцмана относительное распределение молекул между двумя участками, обладающими различной энергией, измеряется $e^{\frac{W}{kT}}$, где W есть разность энергий молекулы в обоих состояниях. Сравнивая значения λ для октана и октилового спирта, нужно признать, что энергия, необходимая для перевода одной группы OH из окружения углеводорода в свободное состояние, должна быть равна по меньшей мере $26 \cdot 10^{-14}$ эргов. Энергия, соответствующая kT, при комнатной температуре равна приблизительно

$4 \cdot 10^{-14}$ эргов. Так как W таким образом оказывается более чем в 6,5 раз больше, то мы можем заключить, что почти все молекулы (за исключением $e^{-6,5} = 10^{-3}$) в поверхности октана будут ориентированы так, чтобы помешать гидроксильным группам достичь поверхности.

Теперь нам становится понятным, почему поверхностная энергия октилового спирта такова же, как у октана. Выше мы видели, что γ_0 может быть определено при помощи энергии, необходимой для разделения призмы на две части. Мы можем представить себе, что это разделение происходит в два приема. Молекулы на противоположных сторонах воображаемой плоскости, разделяющей обе части, могут быть сначала ориентированы так, что гидроксильные группы повернуты в стороны, противоположные этой плоскости, причем с плоскостью соприкасаются только углеводородные части молекулы. Тогда обе эти части жидкости оказываются разделенными этой поверхностью, что требует того же количества энергии, как чистый октан. Таким образом, благодаря ориентации молекул, γ_0 в данном случае отличается от таковой в октане, повидимому, лишь на незначительное количество энергии, необходимое для поворота молекул внутри жидкости.

Обращаясь снова к табл. 1, мы видим, что сравнение $\overset{\lambda}{S}$ с γ_0 дает нам меру эффекта ориентации. Вообще для молекул с однородными силовыми полями $\overset{\lambda}{S}$ равно от 0,5 до 0,55 значения γ_0.

Однако, когда одна часть молекулярной поверхности обладает значительно более слабым силовым полем, чем другие части, то поверхность жидкости состоит главным образом или полностью из наименее активных частей, так что γ_0 оказывается ниже нормального. Так, для октилового спирта $\overset{\lambda}{S}$ равно 0,82 γ_0, в то время как для воды оно равно 1,18, что указывает на то, что молекула воды очень несимметрична и сильно ориентирована на поверхности.

Пока этих примеров будет достаточно. В работе, опубликованной в 1916 г., я показал, что эта теория приложима вообще к поверхностному натяжению органических жидкостей, включая и случаи замещенных производных бензола, где значение величины γ_0 в значительной степени зависит от относительных положений замещающих групп. Несколько позднее Гаркинс с сотрудниками исследовали этим путем большое количество органических веществ и окончательно доказали значение ориентации молекул в поверхностном слое жидкостей, состоящем из несимметричных молекул.

Масляные пленки на воде [18,21].

Чистый насыщенный жидкий углеводород, будучи помещен на воду, остается на поверхности в виде капли или шарика, которые не оказывают влияния на поверхностное натяжение окружающей воды. Наоборот, если на поверхность чистой воды по-

местить нерастворимое жирное или маслянистое вещество, как, например, обычное растительное или животное масло, то оно почти мгновенно растекается по поверхности воды в виде тонкой пленки. Если сделать движения поверхности видимыми, посыпая ее порошком талька, то окажется, что при ограниченном количестве масла пленка растекается только до покрытия определенной площади, или же, по крайней мере в том случае, когда площадь превышает определенную величину, масло не оказывает никакого влияния на поверхностное натяжение воды. Сравнение между собой различных нерастворимых органических веществ показало, что тенденция к растеканию зависит от присутствия в органической молекуле известных активных групп или радикалов, стремящихся повысить растворимость органических веществ в воде. Например, пентан C_5H_{12} практически не растворим в воде, между тем, как амиловый спирт $C_5H_{11}OH$ относительно растворим. Таким образом гидроксильные группы в органических молекулах действуют на гидроксильные группы молекул воды с значительной притягательной силой, которая проявляется в повышении растворимости. Подобным же образом карбоксильная группа COOH значительно повышает растворимость в воде низших жирных кислот по сравнению с соответствующими углеводородами.

Углеводороды, обладающие большим молекулярным весом, как, например, $C_{18}H_{38}$, чрезвычайно нерастворимы в воде. Если карбоксильная группа заменяет группу CH_3 на конце цепи, то только один конец молекулы стремится раствориться в воде, в то время как остальная часть сохраняет не растворимость углеводородов. Распространяясь по поверхности воды, молекулы этого рода могут привести свои карбоксильные группы в соприкосновение с водой, не отделяясь друг от друга.

Образованная таким образом масляная пленка должна состоять из одного слоя молекул, компактно уложенных на поверхностном слое воды. Если количество жирной кислоты слишком велико для того ограниченного участка, по которому она может распространиться, то благодаря стремлению карбоксильных групп войти в соприкосновение с водой молекулы оказываются расположенными настолько тесно на поверхности, что стоят рядами почти отвесно. Таким образом площадь, занимаемая каждой молекулой, определяется поперечным сечением углеводородной цепи или же, если голова цепи оказывается шире, то поперечным сечением последней Толщина же пленки определяется длиной углеводородной цепи.

Растворяя определенные весовые части жидких или твердых маслянистых или жирных веществ в летучем растворителе, например в гексане, и помещая известные количества этих разбавленных растворов на поверхность воды, мы можем перевести на последнюю определенное число молекул. Масляная пленка может быть ограничена на определенной части поверхности воды в длинном узком лотке плавающей полоской бумаги, лежащей на воде поперек лотка. Измеряя силы, действующие на полоску бумаги, можно

непосредственно измерить в динах на сантиметр силу F, вызывающую растекание, с которой действует масляная пленка, имеющая данное число молекул масла на 1 *см*² площади. Обозначим эту поверхностную концентрацию символом σ. Измерения, подобные вышеизложенным, при помощи которых F может быть выражено как функция σ и T, дает нам двухмерное уравнение состояния масляной пленки, точно соответствующее трехмерному уравнению состояния, характеризующему обычные газы и жидкости. Действительно, в этих опытах подвижная полоска бумаги соответствует поршню, сжимающему газ в цилиндре.

Наблюдаемые на воде масляные пленки могут существовать в качестве двухмерных твердых тел, жидкостей или газов. Пленка стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}$ COOH на воде представляет собой твердое тело. Когда такая пленка сжимается силой, равной 10 *дин/см*, действующей на полоску бумаги, то эти свойства твердого тела становятся очевидными, если посыпать поверхность порошком талька и наблюдать действие токов воздуха, направленных на эту поверхность. Частицы талька не движутся свободно по поверхности. Будучи смещены сильным ветром, они по прекращении последнего возвращаются на свое место, доказывая этим жесткость и эластичность поверхности, характерную для твердых тел. Другие вещества, как, например, цетиловый спирт или олеиновая кислота, дают жидкие пленки, что очевидно из того, что на них частицы талька свободно перемещаются под действием слабых сил, возбужденных ветром.

Слегка увеличивая площадь, доступную для этих пленок насыщенных жирных кислот, находим, что сила растекания падает почти до нуля. Это доказывает, что эти пленки действуют не как двухмерные газы, но скорее как двухмерные жидкости, обладающие неизмеримо малым двухмерным давлением пара. Однако в случае миристиновой кислоты[22] наблюдается определенное двухмерное давление пара, равное приблизительно 0,2 *дин/см*².

Более низкие жирные кислоты дают типичные „газовые“ пленки, которые, однако, не могут быть исследованы при помощи вышеизложенного метода, так как они настолько легко растворимы в воде, что переходят в раствор под влиянием сил, исходящих от подвижного барьера.

Адсорбированные пленки на растворах[18,21]

Вышеизложенный метод изучения свойств масляных пленок на поверхности воды не применим в тех случаях, когда пленка растворима или летуча. В таких случаях измерения должны производиться в присутствии насыщенного пара или насыщенного раствора. Уравнение Гиббса [уравнение (1)] дает нам возможность определить зависимость между количеством, адсорбированным на поверхности раствора, и силой F, вызывающей растекание в зависимости от парциального давления p паров адсорбированного вещества над жидкостью или парциального осмотического дав-

ления p растворенного вещества в нижележащем растворе. Экспериментально F может быть измерено как уменьшение поверхностного натяжения чистой жидкости, вызванное присутствием растворенного вещества. Путем интегрирования этого уравнения, пользуясь экспериментально полученными значениями F, можно получить уравнение состояния двухмерной пленки независимо от того, является ли последняя газообразной, жидкой или твердой.

Для случаев очень высокой или очень низкой поверхностной концентрации уравнение Гиббса принимает простые предельные формы. При очень низких концентрациях молекулы в адсорбированных пленках расположены настолько далеко друг от друга, что действующие между ними силы не могут быть обнаружены. При таких условиях поверхностная концентрация σ будет пропорциональна объемной концентрации, которая, в свою очередь, пропорциональна p. Если решить уравнение (1), исходя из предположения, что σ пропорционально p, мы находим, что оно приводит к следующему уравнению состояния:

$$F = \sigma kT, \tag{6}$$

которое является двухмерным аналогом уравнения (3),—уравнения состояния идеального газа, и может быть поэтому названо уравнением состояния идеального двухмерного газа.

Силы, действующие между адсорбированными молекулами, стремятся модифицировать это уравнение. Двухмерный аналог уравнения ван-дер-Ваальса может быть написан в форме:

$$F = \frac{\sigma kT}{\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_1}\right)} + a\sigma^2. \tag{7}$$

где a и σ_1 являются величинами постоянными.

Когда газовая или жидкая фаза обладает относительно высокой концентрацией, то концентрация молекул в адсорбированной пленке стремится возрасти до предельного значения σ_1, соответствующего сплошной мономолекулярной адсорбированной пленке, подобной тем, которые мы наблюдали при изучении масляных пленок на воде. Хотя такие пленки обладают поверхностной упругостью, т. е. являются сжимаемыми, однако силы, необходимые для сжатия жидких и твердых пленок, настолько больше тех, которые необходимы для сжатия газообразной пленки, что поверхностной сжимаемостью можно пренебречь в первом приближении, так что мы можем рассматривать σ_1 как величину, приблизительно постоянную, т. е. не зависимую от p и F. Делая такую подстановку в уравнение (1) и интегрируя, получаем следующее уравнение, которое должно быть применимо в случаях концентрированных поверхностных пленок:

$$F = \sigma_1 kT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \tag{8}$$

Эти два предельных уравнения вполне согласуются с общими зависимостями, найденными Траубе [23]. В уравнении (8) p_0 представляет собой константу интегрирования, значение которой не

может быть найдено из уравнения Гиббса. Пользуясь уравнением Больцмана, мы можем оценить изменения энергии λ, затраченной на перевод молекулы из газообразной или жидкой фазы в поверхностную фазу. Таким образом имеем:

$$\frac{\sigma}{p} = \text{const}\ e^{\frac{\lambda}{kT}}. \qquad (9)$$

Траубе нашел, что для молекул алифатических соединений, имеющих различные длины углеводородных цепей, отношение $\frac{F}{p}$ для разбавленных растворов (которое должно быть пропорционально $\left(\frac{p}{\sigma}\right)$ возрастает приблизительно в три раза с прибавлением каждой новой группы CH_2. Истолковывая это в согласии с уравнениями Гиббса и Больцмана, приходим к выводу, что энергия λ, затраченная на адсорбцию этих молекул, возрастает линейно с длиной цепи. Это означает, что каждая группа CH_2 в молекуле должна быть аналогично расположена в поверхностной пленке. Другими словами, в этих разбавленных пленках, где имеется много свободной поверхности воды, углеводородные цепи должны лежать плоско на поверхности. В концентрированных пленках, в которых σ есть величина постоянная, так что к ним применимо уравнение (8), не имеется свободной поверхности воды, и молекулы должны быть поэтому расположены на поверхности в почти стоячем положении.

Случаи, даваемые уравнениями (6) и (8), являются только предельными случаями, и полное уравнение состояния для всего ряда от разбавленных до концентрированных пленок должно быть более сложным, так как должно обнимать промежуточные состояния между тем, в котором молекулы лежат плоско на поверхности, и тем, в котором они находятся в почти стоячем положении. Экспериментальные трудности точных измерений поверхностного натяжения растворов настолько велики, что по вопросу об уравнении состояния этих адсорбированных пленок на растворах сделано мало в сравнении с той большой работой, которая проделана Адамом [22] и другими над уравнениями состояния пленок не растворимых веществ на воде.

Очевидно, что молекулы в адсорбированных пленках на жидкостях могут свободно передвигаться по поверхности жидкости, конечно постольку, поскольку сама пленка не обладает свойствами твердого тела.

Адсорбированные пленки на твердых телах

Адсорбированные пленки на твердых телах могут существовать в трех состояниях, соответствующих двухмерным газам, жидкостям и твердым телам. Однако в этом случае мы встречаемся с новым фактором, отсутствовавшим в случае адсорбированных пленок на жидкостях. Силы, с которыми лежащее под ними твердое тело действует на адсорбированные атомы или молекулы, стремятся удержать молекулы в определенных положениях, определяемых

решеткой твердого тела. Таким образом мы должны рассматривать твердую поверхность как своего рода шахматную доску, содержащую определенные количества определенно расположенных элементарных участков [13,24], из которых каждый способен удержать адсорбированную молекулу. Следовательно, для перемещения молекулы из одного элементарного участка в другой требуется, повидимому, нечто аналогичное энергии активации; только молекулы, обладающие достаточной кинетической энергией для преодоления потенциального барьера, могут перескочить из одного элементарного участка на другой [25]. На этом основании мы должны ожидать, что поверхностная подвижность падает при низких температурах. Логарифм скорости этих движений или коэфициент поверхностной диффузии должен изменяться линейно в зависимости от обратной величины абсолютной температуры, и наклон этой кривой должен быть пропорционален энергии активации.

Вообще коэфициент поверхностной диффузии возрастает с возрастанием σ, так как способность „адатомов" проходить через потенциальный барьер определяется не только тепловым движением молекул, но зависит также от $\frac{dF}{d\sigma}$, так как разности в значении F по поверхности увеличивают подвижность.

Таким образом мы можем принять, что в общем адатомы на твердых телах передвигаются по поверхности, перескакивая с одного элементарного участка на другой. Если адатомы передвигаются почти независимо друг от друга, так что они свободно переходят на все свободные части поверхности, адсорбированные пленки можно рассматривать как двухмерный газ, несмотря на тот факт, что атомы стремятся занять определенные положения. Такие пленки образуют двухмерный кристаллический газ, причем кристаллический характер ему придается лежащей под ним решеткой. Если между адатомами существуют притягательные силы, достаточные для образования из них определенной двухмерной конденсированной фазы, находящейся в равновесии с двухмерной фазой пара, то мы, очевидно, имеем дело также с двухмерной жидкостью или твердым телом. В случае высокой подвижности эта конденсированная пленка может обладать свойствами, характерными для жидкостей; при низкой температуре и отсутствии подвижности условия будут аналогичны таковым для двухмерного стекла. Двухмерное твердое тело, аналогичное обычному трехмерному, может существовать только при том условии, что действующие между адатомами силы могут помешать их скольжению по отношению друг к другу.

Теория, объясняющая адсорбцию на твердых телах конденсацией и испарением

Если молекулы газа, находящегося в соприкосновении с твердым телом, ударяются по одиночке об его поверхность, то они могут либо конденсироваться, либо отскакивать от твердого тела, как при упругом отражении. Конденсирующиеся молекулы могут впослед-

ствии испаряться. Многочисленные теоретические и экспериментальные данные показывают, что истинное отражение молекул в этих условиях является скорее отклонением от нормы, хотя зеркальное отражение молекулярных лучей от некоторых кристаллических поверхностей показывает, что последнее в некоторых случаях возможно. Однако в подавляющем большинстве случаев наблюдаемые явления показывают, что большая часть падающих молекул, раньше чем испариться, конденсируется на поверхности и достигает термического равновесия с последней[26,27]. Для водорода и гелия были найдены коэфициенты аккомодации, значительно меньшие единицы. Они обычно относятся к газам, ударяющимся о твердые тела при температурах, при которых скорость испарения может быть принята настолько высокой, что продолжительность жизни конденсированной молекулы будет порядка величины 10^{-13} сек., т. е. приблизительно равняться времени, необходимому молекуле для совершения одного термического колебания на поверхности. При таких условиях нет ничего удивительного в том, что термическое равновесие оказывается недостигнутым.

Если скорость падения молекул на поверхность равна μ, как следует из уравнения (4), скорость их испарения равна ν (*молекул* $см^{-2}$ $сек^{-1}$), то скорость, с которой они накопляются на поверхности, выражается уравнением:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \alpha\mu - \nu, \tag{10}$$

где коэфициент конденсации α в большинстве случаев равен единице, но никогда не превышает единицы. Скорость испарения ν вообще зависит от температуры и поверхностной концентрации σ. Само собой разумеется, что она зависит также и от природы твердой поверхности, на которой происходит адсорбция. Если поверхность строго однородна, то ν может быть функцией σ и T только для данной поверхности, но возможны случаи, когда различные части поверхности действуют на адатомы с различными силами; в таких случаях ν и σ могут не быть одинаковыми по всей поверхности.

В стационарном состоянии, когда σ не изменяется со временем, основным условием, которое должно удовлетворяться, является

$$\alpha\mu = \nu. \tag{11}$$

Деля скорость испарения ν на σ — число атомов на 1 $см^2$, получаем среднюю вероятность в секунду для испарения отдельного атома. Таким образом обратное значение этого отношения τ представляет собой среднюю продолжительность жизни адатома на поверхности. Отсюда имеем:

$$\tau = \frac{\sigma}{\nu}. \tag{12}$$

Таким образом промежуток времени между конденсацией и испарением адатомов может рассматриваться как основная причина адсорбции газов на твердых поверхностях.

В общем, ν должно быстро возрастать с возрастанием температуры, как это наблюдается для давления паров вещества. Таким образом логарифм ν должен возрастать приблизительно линейно в зависимости от обратной величины абсолютной температуры; наклон этой кривой пропорционален теплоте испарения и служит мерой величины сил, удерживающих адатомы на поверхности. Таким образом ν приближенно выражается уравнением типа

$$\nu = \text{const}\ e^{-\frac{\lambda}{kT}}, \tag{13}$$

где λ есть мера энергии, необходимой для удаления адатома с поверхности. Тот факт, что ν варьирует в широких пределах для различных веществ, объясняется, главным образом, изменениями λ, а не различиями[28] в постоянном множителе уравнения (13). На это указывают такие приближенные правила, как закон Траутона.

Силы между атомами и молекулами действуют нормально на коротких расстояниях[27,29], так что силы, действующие на адатом, определяющие величину λ и, следовательно, ν, зависят, главным образом, от атомов, с которыми каждый данный адатом находится в соприкосновении. Если давление газа повышается или температура понижается, так что σ возрастает настолько, что в первом слое, находящемся в соприкосновении с твердым телом, не остается места для добавочных молекул, дальнейшее повышение σ должно повлечь за собой возрастание числа адатомов во втором слое. А так как эти адатомы во втором слое не могут соприкасаться с твердой поверхностью, на которой происходит первоначальная адсорбция, то для этих атомов λ_2 должно отличаться от значения λ_1, справедливого для адатомов в первом слое. Так как λ встречается в показателе уравнения (13), то сравнительно небольшое изменение λ достаточно для того, чтобы вызвать значительную разницу в величине ν.

Таким образом, когда адсорбированное вещество не является приблизительно идентичным по своим свойствам с веществом, на котором происходит адсорбция, то мы должны ожидать, что значения ν для атомов в первом и во втором слоях будут значительно отличаться друг от друга. Естественно, могут возникнуть два случая: ν_2 может быть больше или меньше ν_1 (см. цит. 28, стр. 2811 и 2815).

Случай 1:

$$\nu_2 < \nu_1.$$

Если ν_2 меньше ν_1, то атомы второго слоя удерживаются атомами первого слоя с большей силой, чем последние удерживаются атомами лежащего под ним твердого тела. Поэтому атомы первого слоя обнаруживают тенденцию к образованию скоплений, на которых начинают формироваться второй, третий слой и т. д. задолго до покрытия всего первого слоя[27]. Такие явления не редки. Например, когда ртуть, кадмий или иод испаряются в вакууме и затем кон-

денсируются на поверхности стекла при не очень низкой температуре, то на стекле образуются отдельные кристаллы конденсированных веществ. Это является прямым указанием на то, что эти атомы действуют друг на друга с большей силой, чем на лежащее под ними стекло. Если поддерживать на стеклянной поверхности настолько высокую температуру, что эти зародыши не могут образоваться, то будет казаться, что эта поверхность отражает все падающие на нее атомы, так как последние испаряются со стеклянной поверхности гораздо быстрее, чем с поверхности кадмия при той же температуре. Подобные наблюдения были сделаны Вудом, который пытался объяснить их высоким коэфициентом отражения. Он считал, что опыты указывают на то, что молекулы ртути, падающие при низких давлениях на холодную поверхность стекла, полностью отражаются при температурах выше —90° С и полностью конденсируются при более низких температурах.

С нашей теперешней точки зрения такая критическая температура не имеет ничего общего с истинным отражением, но зависит от того, что данный поток атомов ртути или кадмия имеет определенную температуру, ниже которой испарение индивидуальных адатомов не может происходить достаточно быстро, чтобы предупредить образование моноатомной пленки, вследствие чего прекращается дальнейшее испарение при этих низких температурах.

Опыты с полной убедительностью доказывают, что атомы ртути конденсируются при всех температурах, но что при благоприятных температурных условиях отдельные атомы снова испаряются со стекла при сравнительно низких температурах.

Поэтому очевидно, что случаи, когда ν_2 меньше ν_1, характеризуются ростом кристаллов из зародышей и ведут к образованию не мономолекулярных пленок, но скорее отдельных кристаллических частиц.

Случай 2:

$$\nu_2 > \nu_1.$$

В этом случае с медленным повышением давления или понижением температуры σ повышается до тех пор, пока не образуется мономолекулярный слой, однако для образования второго слоя требуется значительное повышение температуры или понижение давления. Поэтому в самых различных экспериментальных условиях это приводит к образованию слоев, по своей толщине не превышающих одной молекулы. Следовательно, второй случай характеризуется типичными адсорбированными пленками.

Изотермы адсорбции

Основным уравнением, определяющим количество вещества, адсорбированного на твердой поверхности, является уравнение (11). Для выражения этого в определенной форме, связывающей давление внешнего газа p с поверхностной концентрацией σ, доста-

точно иметь возможность выразить α и ν как функции σ и T. Функциональная зависимость ν от σ зависит не только от сил, вызываемых лежащим под ними твердым телом, но и от сил, действующих между адатомами. Далее, мы должны помнить, что падающие молекулы, соответствующие μ, не все сразу попадают на элементарные участки на голой поверхности, но что многие из них сначала попадают на места, уже занятые адатомами. Одной из важных сторон проблемы изотермы адсорбции является способ, которым эти падающие атомы находят себе место в первом слое. Многие атомы могут временно быть вынуждены занять места во втором слое, из которого они затем могут либо испариться с гораздо большей скоростью, чем из первого слоя, либо передвигаться до тех пор, пока не найдут себе места в первом слое.

При этих условиях является естественным сделать наиболее простые предположения и затем проверить, могут ли найти себе применение выведенные из них уравнения[24]. Таким образом, если адатомы не действуют друг на друга с заметной силой, то мы можем принять, что продолжительность жизни каждого из них не зависит от присутствия на поверхности других атомов. Отсюда, исходя из уравнения (12), ν пропорционально σ.

Вместо поверхностной концентрации σ часто бывает более удобно иметь дело с долей покрытой поверхности, выражаемой уравнением:

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_1}, \tag{14}$$

где σ_1 есть поверхностная концентрация сплошной мономолекулярной пленки. Таким образом мы можем положить

$$\nu = \nu_1 \theta, \tag{15}$$

где ν_1 представляет собой скорость испарения с полностью покрытой поверхности.

Когда атомы, падающие на поверхность, попадают на часть, не занятую другими адатомами, мы можем принять, что доля их α_0 конденсируется. Непокрытая доля поверхности может быть представлена $1 - \theta$. Поэтому число падающих атомов, сразу попадающих в первый слой, может быть положено равным $\alpha_0 (1 - \theta) \mu$. Судьба же других падающих атомов, а именно тех, которые сначала попадают на адсорбированные атомы, зависит от многих факторов, из которых некоторые будут рассмотрены ниже. Очень простым, хотя и не очень вероятным предположением является то, согласно которому все эти атомы снова испаряются настолько быстро, что не успевают найти себе места в первом слое. Исходя из этих предположений, находим:

$$\alpha\mu = \alpha_0 (1 - \theta) \mu. \tag{16}$$

Подставляя это уравнение и уравнение (15) в уравнение (11) и решая по θ, находим следующую простую изотерму адсорбции:

$$\theta = \frac{\alpha_0 \mu}{\nu_1 + \alpha_0 \mu}. \tag{17}$$

Оказалось, что это уравнение с вполне достаточной степенью точности применимо к чрезвычайно большому числу случаев адсорбции на плоских поверхностях. Конечно, принимая во внимание природу упрощающих предположений, допущенных при выводе этого уравнения, его не следует рассматривать как общее уравнение для изотермы адсорбции. Оно оказывается особенно применимым в тех случаях, когда адсорбция происходит только на элементарных участках, отстоящих друг от друга настолько далеко, что находящиеся в них адатомы не оказывают друг на друга никаких сил. Это может явиться оправданием предположения, сделанного в уравнении (15). Представляется вполне вероятным, что в этом случае конденсация может произойти также и согласно уравнению (16), так как, если данный участок занят, вероятность чего пропорциональна θ, то падающий атом не может просто скользнуть на соседний элементарный участок, но должен попасть на участки, где удерживающие его силы настолько слабы, что он испаряется до того, как может передвинуться на какой-либо другой свободный элементарный участок. Эти предположения приводят нас к уравнению, подобному уравнению (17), с той только разницей, что значение θ и коэфициента α_0 несколько модифицировано.

Последние опыты показали, что подвижность играет важную роль в механизме конденсации [30]. А именно, можно предположить, что в большинстве случаев падающая молекула, ударяющаяся об уже покрытую поверхность, проходит заметное расстояние, прежде чем находит себе место в первом слое. Конечно, если поверхность однородна, т. е. все ее части доступны для адсорбции, вряд ли можно считать, что падающая молекула, ударяющаяся об изолированную адсорбированную молекулу, находится, хотя бы временно, во втором слое. Такой атом найдет себе место в первом слое, прежде чем представится случай отскочить или испариться с поверхности. Атом не может находиться, хотя бы временно, во втором слое, если он не поддержан, по крайней мере, тремя, а чаще четырьмя атомами в лежащем под ним слое. Даже при отсутствии подвижности вероятность того, что падающий атом может занимать место во втором слое, была бы пропорциональна θ^n, где n равно, по крайней мере, 3 или 4. При очень большой скорости испарения можно ожидать, что эти атомы испарятся, прежде чем найдут себе место в первом слое. На этом основании скорость поступления атомов в первый слой должна быть выражена не уравнением (16), а следующим выражением:

$$\alpha\mu = \alpha_0 (1 - \theta^n) \mu. \qquad (18)$$

Для выяснения правдоподобности этих выводов было поставлено несколько опытов. Дно лотка было покрыто стальными шариками (диаметром в 0,96 *см*), компактно уложенными в квадратную решетку и укрепленными в этих положениях. Таким образом получилась поверхность, обладавшая многими чертами кристаллической поверхности, причем стальные шарики соответствуют отдельным

атомам. Когда на поверхность были брошены другие шарики того же размера, то последние заняли определенные элементарные участки, причем каждый соприкасался с четырьмя лежащими под ним шариками. Число таких элементарных участков (исключая поправку на крайние положения) было равно числу укрепленных шариков (нулевой слой). Большое количество шариков, достаточное для покрытия доли θ имеющихся в распоряжении мест, было помещено на лоток (в первый слой), причем лоток встряхивался, чтобы обеспечить расположение по закону случая. Затем небольшое количество дополнительных шариков было брошено на поверхность с высоты 5 *см*, и количество шариков, попавших во второй слой, было сосчитано. Оказалось, что вероятность P того, что данный падающий шарик займет положение во втором слое, вполне точно выражается формулой:

$$P = \theta^{4,5}. \tag{19}$$

Таким образом часть падающих шаров, нашедших себе место в первом слое, оказалась равной $1-\theta^{4,5}$. Сравнение этой величины с уравнением (18) дает величину $n = 4,5$. Тот факт, что n больше четырех, — числа нижележащих атомов, — объясняется, повидимому, тем, что кинетическая энергия шаров заставляет некоторые из них скатываться из первоначально занятого ими положения.

Прилагая эти результаты к адсорбции, мы можем ожидать, что в тех случаях, когда θ не очень близко к единице, все атомы, падающие на поверхность, должны занять места в первом слое безо всяких возможностей для улетучивания или отражения, даже если скорость испарения во втором слое очень высока.

Эффект сил, действующих между адатомами [28]

Тот факт, что два адатома не могут одновременно занимать один и тот же элементарный участок, должен означать, что они воздействуют друг на друга силами отталкивания. В уравнении состояния адсорбированных атомов это выражается множителем, подобным $1-\theta$ в знаменателе первого члена правой части уравнения (7). Это означает, что с приближением θ к единице сила, вызывающая растекание, стремится к бесконечному возрастанию. Комбинируя это уравнение состояния с уравнением Гиббса и полагая $\alpha = 1$, получаем для изотермы адсорбции уравнение:

$$\ln \frac{\nu}{\theta} = \ln \frac{1}{1-\theta} + \frac{1}{1-\theta} + \text{const}. \tag{20}$$

Отсюда мы видим, что скорость испарения должна бесконечно возрастать с приближением θ к единице. Это есть именно тот эффект, который в типичных случаях адсорбированных пленок на жидкостях или твердых телах ограничивает количество материала тем, который заключается в мономолекулярном слое.

В характерных случаях адсорбции силы, удерживающие адатомы

на поверхности, обычно гораздо больше сил, действующих между адатомами. Если бы это было не так, то мы нормально имели бы дело со случаями, в которых ν_2 было бы меньше ν_1, так что мы получали бы не адсорбированные пленки, а кристаллические зародыши. Результатом этих больших сил, исходящих из нижележащей поверхности, является поляризация адатомов. Если последние принадлежат все к одному виду, то вследствие вышесказанного они стремятся превратиться в одинаково ориентированные диполи, отталкивающие друг друга с силой, изменяющейся обратно четвертой степени расстояния между ними. Мы можем иметь также и притягательные силы типа ван-дер-ваальсовых сил, но последние будут изменяться с гораздо более высокой степенью расстояния. Дипольные силы будут действовать на гораздо большие расстояния, чем другие силы. Знание этих факторов, имеющих, по всей вероятности, важное значение в большинстве случаев адсорбции, может быть достигнуто лучше всего путем детального исследования какого-нибудь примера, дающего возможность количественного определения всех факторов. Для этой цели мною был выбран случай адсорбции паров цезия на вольфраме, так как в этом случае мы можем с большой точностью измерить поверхностную концентрацию σ, а равно и скорости испарения ν атомов, ионов и электронов[30]. Таким образом мы можем выразить эти значения ν_a, ν_p и ν_e как функции θ и T. Эти измерения позволяют нам определить не только силы, действующие между атомами, но также и электрические свойства адсорбированных пленок.

Цезиевые пленки на вольфраме

Ионизационный потенциал цезия равен 3,9 V, т. е. ниже, чем у какого-либо иного другого элемента. Теплота испарения электронов с вольфрама соответствует 4,6 V. Таким образом энергия, необходимая для того, чтобы оторвать электрон от атома цезия, на 0,7 V меньше энергии, необходимой для отрыва электрона от металлического вольфрама. Поэтому нет ничего удивительного в том, что опыты показывают[31,32], что каждый атом цезия, ударяющийся при высокой температуре о вольфрамовую нить, теряет свой электрон и покидает поверхность как ион цезия. Электрический ток, исходящий, таким образом, от вольфрамовой нити, является мерой числа атомов цезия, ударяющихся о нить. Так как токи в 10^{-17} A могут быть измерены электрометром, то, таким образом, становится возможным определение давления паров цезия, настолько слабого, что только сотня атомов цезия в секунду попадает на поверхность нити.

Исчезновение ионов цезия с поверхности вольфрама представляет собой явление испарения. Если температура равна, приблизительно 1100° K или ниже, то скорость испарения ионов может быть настолько низкой, что начинает отставать от скорости поступления атомов на поверхность, так что получается накопление адсорбированного цезия на поверхности. Действительно, скорость испа-

рения адсорбированного цезия с поверхности при тысяче градусов приблизительно равна скорости испарения металлического цезия при комнатной температуре (300° K). Таким образом, согласно правилу Траутона, мы можем ожидать, что адатомы цезия обладают скоростью испарения, превышающей приблизительно в три раза скорость испарения самого цезия.

Мы можем ожидать такой величины сил, действующих между атомами цезия и лежащим под ним вольфрамом, в результате того, что цезий, находясь близко от поверхности вольфрама, стремится потерять свой электрон. Таким образом положительно заряженный атом цезия индуцирует в проводящей поверхности вольфрама отрицательный заряд, действующий на ион с притягательной силой (сила изображения), равной $\frac{e^2}{4x^2}$, где x есть расстояние иона от поверхности. Величина этой силы изображения достаточно велика для объяснения больших сил, удерживающих цезий на вольфраме.

Если мы имеем нить, покрытую торием, и подвергнем ее термической обработке, необходимой для покрытия ее поверхности сплошной моноатомной пленкой тория, то скорость испарения электронов падает до 3 V, что на 0,9 V ниже ионизационного потенциала цезия. В согласии с этим фактом опыты показывают, что атомы цезия не превращаются в ионы под действием активированной, покрытой торием нити, а также, что цезий не обнаруживает склонности к адсорбции на нити.

Если в случае нити из чистого вольфрама в присутствии паров цезия температура поддерживается достаточно низкой для образования адсорбированной пленки цезия, то положительно заряженные адатомы, которые вызывают положительный контактный потенциал по отношению к чистому вольфраму, понижают теплоту испарения электронов. Если на поверхности скопляется такое количество цезия, что теплота испарения падает значительно ниже 3,9 V, то нить теряет свою склонность отбирать у прибывающих атомов цезия их электроны и превращать их в ионы. Это означает, что по мере возрастания доли θ поверхности, покрытой атомами цезия, ν_p, скорость испарения ионов становится очень малой.

При температурах около 700° K в присутствии паров цезия, насыщенных при комнатной температуре (давление около 10^{-9} *ат*), θ возрастает приблизительно до 0,7, а теплота испарения к этому времени понижается до того, что электронная эмиссия возрастает в 10^{22} раз по сравнению с эмиссией с чистого вольфрама при той же температуре.

В течение последних трех лет д-р Тэйлор и я произвели детальное исследование[28,30] скоростей испарения атомов, ионов и электронов с этих пленок цезия на вольфраме как функции θ и T. С целью измерения θ был выработан метод определения σ числа адсорбированных атомов на 1 *см*² поверхности вольфрама. Были выработаны два метода. Когда θ меньше 0,08, то внезапное нагре-

вание или пережигание нити при температурах выше 1300° K заставляет все адатомы цезия покинуть нить в виде ионов, так что баллистический отброс гальванометра дает непосредственно значение σ. Второй метод, применимый при любых значениях σ (даже в случаях, соответствующих полиатомным слоям), включает испарение адатомов в виде атомов в присутствии замедляющего поля, задерживающего вылетание ионов. Этот пучок атомов попадает на соседнюю параллельную вольфрамовую нить, нагретую до температуры выше 1300° K, которую эти атомы покидают в виде ионов. Таким образом баллистический толчок тока с этой второй нити служит для измерения σ на первой нити. Мы назвали последний метод измерения σ методом двух нитей.

Измерения σ показали, что с повышением давления цезия или с понижением температуры нити σ возрастает до определенной предельной величины σ_1, равной $4{,}8 \cdot 10^{14}$ атомов на 1 *см*^{2} кажущейся поверхности нити. Изучение кристаллической структуры вольфрама показало, что поверхностная решетка поверхностей, травленых испарением, заключает $1{,}425 \cdot 10^{15}$ атомов на 1 *см*^{2}. Так как диаметр атомов цезия почти точно вдвое превышает диаметр вольфрама и так как адатомы под влиянием больших сил, с которыми на них действует вольфрам, обнаруживают тенденцию к занятию определенных элементарных участков на поверхности, заключаем, что максимальное число адатомов цезия равно четверти количества атомов вольфрама и что поэтому истинное значение σ_1 есть $3{,}563 \cdot 10^{14}$ атомов на 1 *см*^{2}. При сравнении этой величины с наблюдаемым или кажущимся значением σ_1 оказывается, что истинная поверхность вольфрамовой нити равна 1,347 кажущейся поверхности; причиной этого различия является легкое травление поверхности нити в результате испарения при высоких температурах.

Изучение переходных состояний, в течение которых θ возрастает или падает со временем, окончательно показало, что явления конденсации и испарения протекают независимо одно от другого, причем конденсация зависит от μ, в то время как испарение ν является исключительно функцией одних только θ и T и не зависит от способа образования пленки.

Опыты показывают, что в пределах ошибки опыта (около 0,5%) коэфициент конденсации α всегда равен единице, даже в тех случаях, когда θ достигает значения 0,98. Это доказывает, что падающие атомы, которые при этих условиях должны почти все попадать на адатомы, могут соскользнуть с них во второй слой до тех пор, пока не найдут себе места в первом слое. Однако опыты показывают, что в каждый момент времени число атомов во втором слое чрезвычайно мало, порядка 10^{-7}. Атомы во втором слое обладают очень высокой поверхностной подвижностью.

Скорость испарения атомов ν_a при любой температуре возрастает чрезвычайно быстро с возрастанием θ. Так, при 1000° K возрастание θ от 0,1 до 0,9 вызывает возрастание ν_a в 10^{11} раз. Это

указывает на наличие очень значительных отталкивательных сил между адатомами, что вполне согласуется с тем фактом, что последние стремятся стать положительно заряженными, как на это указывает эффект влияния пленки на возрастание электронной эмиссии. Оказалось возможным развить эту зависимость между ν_a и ν_e в количественную теорию.

Отдельный адатом цезия на поверхности вольфрама можно рассматривать как ион, удерживаемый на металле при помощи своей силы изображения. Таким образом сила изображения и ион образуют диполь, обладающий электрическим моментом M, и ориентированный своей осью перпендикулярно к поверхности. Благодаря сильным электрическим полям вблизи иона, в то время как он адсорбирован на поверхности, мы должны ожидать, что электроны проводимости окажутся притянутыми к иону, так что дипольный момент должен быть значительно меньше, чем это можно было бы рассчитать для иона цезия, находящегося на расстоянии его радиуса от идеальной металлической поверхности. Действительно, экспериментальные значения для M оказались равными $16{,}2 \cdot 10^{-18}$, в то время как, согласно вычислениям, они должны были быть равны $25 \cdot 10^{-18}$ для шарообразного иона цезия, находящегося в контакте с идеальной проводящей плоскостью.

Сила, действующая между двумя такими диполями-адионами, дана уравнением:

$$f = \frac{3}{2}\frac{M^2}{r^4}, \tag{21}$$

где r есть расстояние между адионами.

Теперь мы можем построить уравнение состояния адсорбированных пленок цезия, учитывая эти силы при помощи уравнения вириала Клаузиуса, которое для поверхностей принимает форму:

$$F = \sigma kT + \frac{1}{4}\sigma \sum (rf), \tag{22}$$

где суммирование должно быть распространено на все адатомы, действующие на любой другой адатом. Силы f могут быть двух родов: во-первых, силы, — действующие на больших расстояниях и соответствующие дипольному отталкиванию уравнения (21), а затем силы, действующие на близких расстояниях, которые действуют между соприкасающимися атомами и предупреждают одновременное занятие одного элементарного участка двумя атомами. Эти силы, действующие на коротких расстояниях, могут быть приняты во внимание путем деления правой части уравнения (6) на $(1 - \theta)$, что уже было сделано в уравнении (7). Таким образом путем интегрирования удалось вывести общее уравнение состояния для адсорбированных атомов, отталкивающихся как диполи. Это есть следующее уравнение:

$$F = \frac{\sigma kT}{1-\theta} + 3{,}34\,\sigma^{1/2} M^2 + 1{,}53 \cdot 10^{-5}\,\sigma^2 T^{1/2} M^{1/2} l, \tag{23}$$

где I есть интеграл, цифровое значение которого никогда не может превзойти 0,89 и который может быть найден по таблицам и кривым из значений M, σ и σ_1.

Сила растекания F, вычисленная таким образом, не может быть измерена непосредственно для твердой поверхности, но может быть связана со скоростью испарения ν_a при помощи уравнения Гиббса:

$$\frac{dF}{d\ln \nu_a} = \sigma kT. \tag{24}$$

Путем подстановки в это уравнение значений F из уравнения (23) мы можем вычислить ν_a в зависимости от M. В действительности же мы обратили этот процесс. Из определенных опытным путем значений ν_a как функций σ и T мы вычислили F при помощи уравнения (24), а из него при помощи уравнения (23) получили M. Эти значения M оказались функциями σ, но не находящимися в заметной зависимости от T, хотя, впрочем, форма уравнения (23) указывает на некоторую зависимость.

Эта теория может быть проверена, так как значения M, полученные из ν_a, могут быть сравнены с значениями M, полученными из контактного потенциала, который, в свою очередь, может быть получен из измерений ν_e. Контактный потенциал V поверхности, покрытой адсорбированной пленкой, в сравнении с поверхностью чистого металла дается уравнением:

$$V = 2\pi\sigma M. \tag{25}$$

Кроме того, электронная эмиссия ν_e связана с контактным потенциалом V уравнением Больцмана:

$$\frac{\nu_e}{\nu_w} = e^{\frac{V_e}{kT}}, \tag{26}$$

где ν_w электронная эмиссия с чистого вольфрама при той же температуре. Сплошная кривая на рис. 2 дает значения V, вычисленные при помощи уравнения (25) из M, определяемого в свою очередь при помощи ν_e. Точки, обозначенные кружками, указывают значения V, полученные из ν_e при помощи уравнения (26).

Значения V, полученные с помощью этих двух независимых методов, почти полностью совпадают при $\theta < 0{,}5$. Отклонения, замечаемые при более высоких значениях θ, повидимому, указывают на то, что для более высоких значений θ силы, действующие на коротких расстояниях, несколько больше тех, которые даются множителем $1-\theta$—знаменателем первого члена правой части уравнения (23). Вычисления показывают, что для значения $\theta = 0{,}75$ часть силы распространения, зависящая от сил, действующих на короткие расстояния, в действительности на 45% выше даваемой первым членом правой части уравнения (23).

Возможно также вычислить контактный потенциал, исходя из данных относительно ν_p — скорости испарения ионов в поверхности.

Значения ν_a, ν_e и ν_p должны находиться между собой в таких отношениях, чтобы даваемые ими концентрации атомов, электронов и ионов в паровой фазе вблизи нити не противоречили требованиям термодинамики для равновесия между этими частицами. Таким образом можем положить:

$$\frac{n_e n_p}{n_a} = K, \tag{27}$$

где K есть константа равновесия, которая может быть определена из ионизационного потенциала согласно уравнению Саха. Затем,

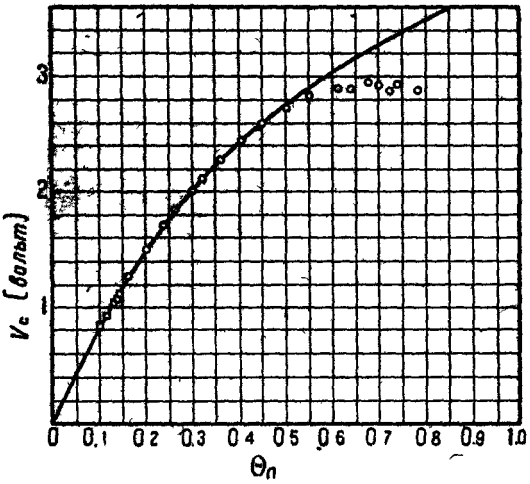

Рис. 2. Контактный потенциал цезиевой пленки на вольфраме по сравнению с чистым вольфрамом.

комбинируя с уравнениями Больцмана и Дешмана для электронной эмиссии с вольфрама, получаем:

$$\ln(2\nu_p) = \ln\nu_a + \frac{e}{kT}(V_w - V_i - V), \tag{28}$$

где V_i — ионизационный потенциал цезия, а V_w — теплота испарения электронов с вольфрама. Значения контактного потенциала V, вычисленные таким путем из ν_p, указаны на рис. 2 при помощи квадратиков. Эти точки лежат на кривой, полученной из ν_a.

Совпадение значений V, полученных при помощи трех вышеизложенных методов, показывает, что наша теория дает полное объяснение электрических и химических свойств умеренно разбавленных цезиевых пленок на вольфраме. Оно также доказывает, что поверхность этих вольфрамовых нитей была в основном однородной, так что вероятность испарения каждого адатома или адиона не зависела от положения атомов на поверхности и определялась исключительно из значений σ в этой точке.

Однако опыты показали, что этот вывод, хотя и справедливый больше чем для 99% всей поверхности, не обладает всеобщей применимостью. Отклонения при очень низких значениях θ указывают на то, что около 0,5% поверхности состоит из того, что может быть названо активными точками, которые адсорбируют цезий гораздо сильней остальной поверхности, так что на этих участках теплота испарения на 37% выше таковой для атомов на нормальной части поверхности. Опыты показали также, что адсорбция на этой части поверхности выражается простым типом изотермы адсорбции, выражаемым уравнением (17). Это означает, что атомы, адсорбированные на активных участках, не действуют друг на друга с заметными силами. Очевидно, что активные точки состоят из отдельных элементарных участков, распределенных на поверхности, по всей вероятности, вблизи границ зерен или на ступеньках в гранях кристалла. Изменение дипольного момента M в зависимости от σ происходит вследствие деполяризующего действия соседних диполей. Электрические поля, вызванные этими диполями, могут быть вычислены путем интегрирования, подобно тому как это проделано при вычислении F, и имеют порядок величины $5 \cdot 10^7$ V-*см*$^{-1}$.

Если вольфрамовая нить нагревается приблизительно до 1100 °K в парах цезия в присутствии ускоряющего поля, высасывающего ионы с поверхности, то мы можем иметь две сосуществующие поверхностные фазы. Для одной из них θ будет равно приблизительно 0,15, для другой же будет очень близким к нулю. Атомы, попадающие на менее концентрированную фазу, испаряются в виде ионов, попадающие же на концентрированную фазу — в виде атомов. При определенной температуре и данном давлении цезия граница фазы абсолютно устойчива и неподвижна. При слабом повышении температуры граница фазы постепенно передвигается в направлении концентрированной фазы, так что вся нить постепенно оголяется; понижение температуры вызывает покрытие всей поверхности концентрированной фазой. Детальный анализ механизма на границе между фазами, включающий диффузию из одной фазы в другую, дает возможность измерения коэфициента поверхностной диффузии D. Результаты показали, что

$$\log D = -0{,}70 - \frac{3060}{T}.$$

Из температурного коэфициента D можно вычислить, что энергия активации поверхностной диффузии равна приблизительно 0,6 V. Это означает, что между каждыми двумя элементарными участками существуют потенциальные барьеры высотой в 0,6 V, через которые адатомы должны перескочить, прежде чем начать передвижение по поверхности.

Экспериментальные методы, применявшиеся нами при вышеизложенных исследованиях цезиевых пленок на вольфраме, отличаются большой точностью и высокой чувствительностью и, пови-

димому, могут открыть широкое поле для детального изучения явлений адсорбции. Д-р Тэйлор и я продолжаем нашу работу в этой области. Мы предполагаем произвести точные сравнения свойств адсорбированных пленок цезия, рубидия и калия. Нами разработан метод введения определенных малых количеств кислорода путем диффузии сквозь нагретую серебряную трубку. Таким образом известное число атомов кислорода сможет быть размещено на поверхности вольфрамовой нити, образуя отрицательные диполи. Последние притягивают положительные диполи цезия, которые стремятся образовать вокруг них скопления, что дает род двухмерного коллоидального распределения цезия. Мы надеемся путем детального изучения подобных систем исследовать эффекты не только отталкивательных, но и притягательных сил, действующих между адатомами. В настоящее время проводятся также опыты для изучения адсорбции цезия на поверхности вольфрама, содержащей известное число адсорбированных атомов тория.

Изложенные методы в соединении с методом, основанным на растекании масляных пленок на воде, дают возможность определить уравнение состояния двухмерных газов с той же степенью точности, как для трехмерных газов, но с тем преимуществом, что в этом случае условия являются особенно благоприятными для определения механизма всех процессов, играющих при этом роль.

Типы адсорбции

Классическая кинетическая теория газов, как ее применяли Сёзерланд в исследовании вязкости и ван-дер-Ваальс в исследовании непрерывности перехода от газа к жидкости, привела к признанию действия притягательных сил между молекулами, находящимися на больших расстояниях, и мощных отталкивательных сил между молекулами на близких расстояниях. Химики давно знают, что особенно большие притягательные и отталкивательные силы ассоциируются с химической связью между соседними молекулами, которые они представляют себе в виде валентной связи (главная валентность), и что более слабые силы, которые они называют силами побочной валентности, обычно соответствуют другим типам химической связи. Физики исследовали силы, действующие между заряженными частицами как ионы и диполи, и в последнее время открыли силы обмена, которые могут быть лучше всего объяснены при помощи квантовой механики.

В строении материи не может быть фундаментального различия между химическими и физическими силами; обычно сила называется *химической*, пока ее изучают химики, а затем эта же сила называется *физической*, после того как физики находят для нее объяснение. Обычно не существует также и твердого разграничения между притягательными и отталкивательными силами и между различными видами отталкивательных и притягательных сил. Однако признание различия типов сил, поддерживающих равно-

весие материи, оказывается удобным при классификации явлений природы. Таким образом с качественной точки зрения мы можем различать следующие типы сил [29].

1. Кулоновские силы, действующие между ионами или ионами и электронами и изменяющиеся пропорционально $\frac{1}{r^2}$, где r есть расстояние между ионами. Лучшие примеры таких сил встречаются в солеобразных веществах.

2. Силы, действующие между диполями, изменяющиеся с $\frac{1}{r^4}$ и зависящие от ориентации диполей.

3. Силы валентности, связанные с делением электронов между атомами.

4. Притягательные силы ван-дер-Ваальса, зависящие от взаимной поляризуемости молекул. Обычно считается, что эти силы изменяются с $\frac{1}{r^7}$.

5. Отталкивательные силы, возникающие вследствие взаимной непроницаемости законченных электронных оболочек. Именно эти силы в первую очередь определяют эффективную площадь отталкивающихся молекул в кинетической теории. Борн и Майер [33] нашли, что потенциальная энергия этих отталкивательных сил, действующих между двумя законченными оболочками, дается уравнением:

$$Ae^{\frac{r_1+r_2-r}{r_0}},$$

где r_1 и r_2 являются эффективными радиусами обеих оболочек, r_0 — универсальная константа, равная 0,435 Å, а A — также универсальная константа. Это означает, что отталкивательная сила этого типа, действующая между двумя атомами, может быть выражена как функция расстояния между поверхностями атомов, причем эта функция является одинаковой почти для всех атомов (или молекул), обладающих законченными оболочками, независимо от их электрического заряда. Исходя из рассмотрения некоторых других свойств твердых и жидких тел, я еще раньше пришел к выводу, что (цит. 20, стр. 529—531) отталкивательные силы должны быть рассматриваемы как „поверхностные силы, которые должны быть выражены как функции расстояний между поверхностями атомов (установленными электронными орбитами), а не с помощью расстояний между центрами атомов". Рассмотрение ван-дер-ваальсовых сил показало, что и для них „интенсивности полей вокруг различных неполярных молекул, будучи рассматриваемы как поверхностные силы, практически идентичны".

Тот факт, что, согласно Борну и Майеру, эти отталкивательные силы уменьшаются до значения $\frac{1}{e}$ при увеличении расстояния

между атомами на 0,435 Å, указывает на то, что они обладают очень незначительным радиусом действия.

6. Электронные давления. Сила, уравновешивающая кулоновское притяжение электронов и ионов в щелочных металлах и, повидимому, также и в других металлах, обязана своим возникновением давлению электронного газа по Ферми.

Так как все эти силы могут проявляться как на поверхности, так и внутри твердых и жидких тел, они должны принимать участие в явлениях адсорбции. Должны существовать различные типы адсорбции, соответствующие различным типам сил, удерживающих атомы или молекулы на поверхности. Рассмотрим несколько примеров.

Цезий на вольфраме. Ионы цезия удерживаются на лежащем под ним металле при помощи кулоновских притягательных сил (в данном случае—измененная сила изображения). Соответствующие отталкивательные силы, удерживающие ион на определенном расстоянии от поверхности (и определяющие этим дипольный момент M), вызываются градиентом давления электронного газа по Ферми, распространяющегося за решетку атомов вольфрама. Силы, действующие между адатомами цезия, являются типичными силами отталкивания диполей.

Кислород на вольфраме или углероде. Притягательные силы являются, по всей вероятности, типичными силами валентности. Что это не есть обычные кулоновские силы, подобные действующим при адсорбции цезия, выясняется из рассмотрения отношения между контактным потенциалом и теплотой испарения адатомов. Цезиевая пленка, оказывающая максимальное действие на электронную эмиссию ($\theta = 0{,}67$), имеет контактный потенциал, равный $+3{,}0$ V по отношению к вольфраму, в то время как теплота испарения адатомов соответствует 1,9 вольт-электронам. В случае кислородной пленки, полученной при соприкосновении вольфрамовой нити при 1600 °K с кислородом при низких давлениях, контактный потенциал по отношению к вольфраму при температуре в 1600 °K равен 1,6 V, но теплота испарения равна приблизительно 7 V.

Адсорбция кислорода, водорода и окиси углерода платиной[36] также является примером адсорбции, зависящей от сил главной валентости.

Масляные пленки на воде. В этих случаях притягательными силами, являющимися причиной распространения активных головок молекул по поверхности, являются, главным образом, дипольные силы, действующие между головами и молекулами воды при некотором участии ван-дер-ваальсовых сил. Поверх голов находится углеводородная фаза, в которой преобладают ван-дер-ваальсовы силы и отталкивательные силы, действующие между законченными оболочками.

Неполярные газы на стекле. Адсорбция таких газов,

как азот, аргон и пр., стеклом или слюдой при низких температурах определяется типичными ван-дер-ваальсовыми силами[24].

Активированная адсорбция

Благодаря существованию различных типов адсорбции один и тот же газ может быть адсорбирован данной поверхностью несколькими различными путями. При достаточно низких температурах для адсорбции достаточно одних только ван-дер-ваальсовых сил (адсорбция ван-дер-Ваальса). При более высоких температурах молекулы на поверхности могут подвергнуться химическим изменениям и, таким образом, будут удерживаться силами валентности. В таких случаях теплота адсорбции гораздо выше той, которая соответствует адсорбции ван-дер-Ваальса. Единственной причиной, почему такая адсорбция не происходит при низких температурах, является то, что в этом случае скорость химической реакции может быть чересчур мала. Так как каждая такая реакция связана с энергией активации, то Тэйлор[34] предложил для адсорбции, связанной с такими химическими изменениями, термин активированной адсорбции.

В некоторых случаях, как, например, при адсорбции атомов цезия на вольфраме, адсорбция связана с переносом только одного атома и поэтому может происходить при очень низких температурах, так что не возникает необходимости в активации и наблюдается только один тип адсорбции.

Различие между ван-дер-ваальсовой и активированной адсорбцией было отмечено автором в 1918 г. (цит. 24, стр. 1399—1400) и иллюстрировано примерами адсорбции окиси углерода и кислорода платиной. При температуре жидкого воздуха и чистой платиновой поверхности, находящейся в соприкосновении с окисью углерода, при давлении, равном 16 барам, поверхностная концентрация σ адсорбированной окиси углерода была равна $3{,}9 \cdot 10^{14}$ *молекул см*$^{-2}$, но при постепенном повышении температуры платины до 20° С σ падала до $1{,}4 \cdot 10^{14}$. Мы заключили, что „при температуре жидкого воздуха платина адсорбирует окись углерода приблизительно таким же образом, как стекло, т. е. при помощи сил побочной валентности. С умеренным ростом температуры этот газ освобождается, но приблизительно при комнатной температуре скорость реакции становится достаточной для реакции (главная валентность) платины с окисью углерода и образования более прочной адсорбированной пленки“.

В дискуссии по вопросу о механизме диссоциации водорода на вольфрамовых нитях в 1916 г. автор[7] рассматривал возможность существования на поверхности адсорбированного водорода в двух формах, а также того, что скорость взаимодействия между этими двумя формами может определять скорость получения атомного

водорода. Данная тогда математическая формулировка приложима ко многим случаям активированной адсорбции.

За последние годы Тэйлор и его сотрудники открыли много случаев активированной адсорбции [34] и показали их важное значение для понимания контактного катализа. Была измерена скорость реакции активации, которая очень часто низка, даже при температурах в несколько сот градусов, и вычислена энергия активации. Другие исследователи пытались найти объяснение этим медленным поверхностным реакциям в предположении растворения адсорбированного газа в лежащем под ним веществе или в медленном проникновении его в трещины или капиллярные пространства.

Что это не может явиться общим объяснением, доказано некоторыми опытами [35], которые д-р Блоджетт и я произвели над коэфициентом термической аккомодации водорода при соприкосновении с вольфрамом. При температурах от 200 до 600° К на вольфраме образуется устойчивая адсорбированная пленка водорода, дающая коэфициент аккомодации α, равный приблизительно 0,22. С повышением температуры эта пленка медленно переходит в гораздо более устойчивую пленку, характеризующуюся значением $\alpha = 0{,}14$. Скорость реакции такова, что образование устойчивой пленки требует нескольких минут при 600° К и небольшой доли секунды при 900° К, что указывает на энергию активации порядка, по крайней мере, 20 *б. кал* на каждую молекулу. Так как коэфициент аккомодации является чисто поверхностным свойством, эти опыты доказывают, что водородные пленки являются в обоих случаях моноатомными пленками, которые, по всей вероятности, представляют собой два рода химического связывания при помощи сил валентности. Несомненно, что при температурах жидкого воздуха чистая поверхность вольфрама показала бы также ван-дер-ваальсову адсорбцию водорода. Это явилось бы, таким образом, третьим видом водородной адсорбированной пленки на вольфраме.

Каталитическое действие поверхностей

Моноатомная кислородная пленка на вольфраме при 1500° К действует, как каталитический яд, на все реакции, которые при других условиях разыгрывались бы в контакте с вольфрамовой поверхностью [15]. Так, диссоциация водорода на атомы при 1500° К приостанавливается в присутствии следов кислорода, так же как и разложение аммиака, метана и циана. Действие кислорода состоит в покрытии поверхности, так что другой газ не может войти в соприкосновение с поверхностью вольфрама.

Подобным же образом водород и окись углерода действуют, как каталитические яды, на платиновые поверхности [36]. Скорость соединения окиси углерода с кислородом в контакте с платиной прямо пропорциональна давлению кислорода и обратно пропорциональна давлению окиси углерода. Скорость реакции зависит от доли по-

верхности платины, не покрытой адсорбированными молекулами окиси углерода. Молекулы кислорода, которые могут быть адсорбированы на этих свободных местах поверхности платины, могут, таким образом, реагировать с прилегающими адсорбированными молекулами окиси углерода.

В многочисленных исследованных случаях катализирующее действие поверхности на газовую реакцию вызывает именно такое взаимодействие между молекулами, адсорбированными на соседних элементарных участках на поверхности. На этом основании можно развить[7, 13, 36] „закон действия масс" для скорости поверхностных реакций, при помощи которых наблюдаемые скорости реакций могут быть количественно объяснены. Было отмечено[15], что реакции этого рода чрезвычайно сильно зависят от действительного расстояния между атомами на поверхности катализатора. Таким образом для многих поверхностей мы имеем только сравнительно небольшую долю поверхности, на которой реакция может протекать с чрезвычайной быстротой, в то время как на большей части поверхности она протекает с ничтожной скоростью. Шерман и Эйринг[37] недавно дали квантово-механическое объяснение важности расстояний между атомами в катализаторе.

Присутствие второго слоя адсорбированных атомов или молекул, даже если он покрывает только ничтожную долю поверхности, часто имеет большое значение для механизма газовых реакций, вызванных поверхностным катализатором.

Так, при окислении нагретой вольфрамовой нити в кислороде при низких давлениях, причем образуется WO_3, молекулы кислорода, падающие на поверхность, уже почти совершенно покрытую моноатомной пленкой кислородных атомов, конденсируются и на одно мгновение существуют во втором адсорбированном слое (цит. 29, стр. 473). Хотя скорость испарения из этого второго слоя настолько велика, что поверхностная концентрация очень низка, адсорбированные атомы или молекулы этого слоя свободно передвигаются по поверхности и, таким образом, заполняют дырки в первом слое, образовавшиеся при испарении молекул WO_3, гораздо скорее, чем это было бы возможно при других условиях. Эти атомы второго слоя могут также взаимодействовать с атомами первого слоя и лежащим под ним вольфрамом, образуя молекулы WO_3, покидающие поверхность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir I., Ind. Eng. Chem., **20**, 332, 1928. В этой статье дается обзор ранних исследований автора над газами в лампочках.

2. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **37**, 1139—1167, 1915. Химические реакции при низких давлениях.

3. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **34**, 1310—1325, 1912. Химически активная модификация водорода.

4. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **34**, 860—877, 1912. Диссоциация водорода на атомы.

5. Langmuir I. and Mackay, G. M. J., J. Am. Chem. Soc. **36**, 1708—172, 1914.

6. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **37**, 417—453, 1915.

7. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **38**, 1145—1156, 1916. Эти три работы посвящены описанию определения степени диссоциации водорода при высоких температурах.

8. Langmuir I., Gen. Elec. Rev. **29**, 153, 1926. Пламя атомарного водорода и пересчет степени диссоциации.

9. Langmuir I., Trans. Am. Electrochem. Soc. **29**, 294—295, 1916, а также Gen. Elec. Rev. **16**, 962, 1913.

10. Freeman A. E., J. Am. Chem. Soc. **35**, 927, 1913.

11. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **35**, 105, 1913. Clean-up кислорода в лампочке с вольфрамовой нитью.

12. Langmuir I. and Villars D. S., J. Am. Chem. Soc. **53**, 495, 1931.

13. Langmuir I., J. Chem. Soc. **38**, 2221—2295, 1916. Строение и основные свойства жидкостей и твердых тел, часть I.

14. Langmuir I, Trans. Am. Electrochem. Soc. **29**, 262, 1916.

15. Langmuir I., Trans. Faraday Soc. **17**, 607, 1921. Химические реакции на поверхностях.

16. Langmuir I., Phys. Rev. **22**, 357, 1923. Электронная эмиссия с вольфрамовых нитей, покрытых торием.

17. Langmuir I., Chem. Met. Eng. **15**, 468, 1916.

18. Langmuir I, J. Am. Chem. Soc. **32**, 1848—1906, 1917. Строение и основные свойства жидкостей и твердых тел, часть II.

19. Langmuir I., The Distribution and Orientation of Molecules. Third Colloid Symposium Monograph, p. 48. Chemical Catalog Co № Y, 1925.

20. Статья Langmuir I., „Влияние диссимметрии молекул на свойства материи" в книге Jerome Alexander „Colloid Chemistry", т. I., 54 стр. 525—257. Chemical Catalog Co № Y, 1926.

21. Langmuir I., Proc. Nat. Acad. Sci. **3**, 251—257, 1917. Формы молекул, образующие поверхность жидкостей.

22. Ряд работ Н. Адама (N. K. Adam) в Proc. Roy Soc., Лондон; см. Adam N. K., Physics and Chemistry of Surfaces, Clarendon Press. Oxford 1930.

23. Traube J., Ann. Physik **265**, 27—55, 1891.

24. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361—1403, 1918. Адсорбция газов на плоских поверхностях стекла, слюды и платины.

25. Langmuir I., Phys. Rev. **40**, 463, 1932. Подвижность атомов, адсорбированных на вольфраме.

26. Langmuir I., Phys. Rev. **8**, 149—176, 1916. Испарение, конденсация и адсорбция.

27. Langmuir I., Proc. Nat. Acad. Sci. **3**, 141, 1917. Конденсация и испарение газовых молекул.

28. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **54**, 2798, 1832. Давление пара, испарение, конденсация и адсорбция.

29. Langmuir I., Chem. Rev. **6**, 451, 1929. Силы вблизи поверхности молекул.

30. Taylor J. B. and Langmuir I. Скорость испарения атомов, ионов и электронов из пленок цезия на вольфраме будет напечатана в Phys. Rev.

31. Langmuir I., Science **57**, 58, 1923.
32. Langmuir I. and Kingdon K. H., Proc. Roy. Soc., London **A 107**, 61, 1925. Термоионные эффекты, вызванные парами щелочных металлов.
33. Born M. und Mayer J. E., Z. Physik **75**, 1932.
34. Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc. **53**, 578, 1931.
35. Blodgett K. B. and Langmuir I., Phys. Rev. **40**, 78—104, 1932. Коэфициенты аккомодации и поверхностные пленки.
36. Langmuir I., Trans. Faraday Soc. **17**, 621, 1925. Каталитическое окисление водорода и окиси углерода платиной.
37. Sherman A. and Eyring, Henry, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2661—2674, 1932. Квантовая механика активированной адсорбции.