

539.211(049.3)

## СВОЕВРЕМЕННАЯ КНИГА О ФИЗИКЕ ПОВЕРХНОСТИ

*Vibrational Spectroscopy of Adsorbates / Ed. R.F. Willis.— Berlin; Heidelberg; New York; Springer-Verlag; 1980.— 184 p.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 15 / Ed. V.I. Goldanskii, R. Gomer, F.P. Schäfer, J.P. Toennies.)*

В связи с запросами физики поверхности в последние годы стали существенно более разнообразными экспериментальные методы исследования электронных и колебательных спектров поверхности.

Рецензируемая коллективная монография содержит одиннадцать весьма интересных и содержательных обзоров, посвященных обсуждению возможностей тех из упомянутых экспериментальных методов, которые в настоящее время используются для изучения колебательных спектров поверхности, в частности, при наличии на них адсорбированных чужеродных молекул. Как это справедливо подчеркивает в Предисловии к книге ее редактор доктор Р. Виллис (Кавендишская лаборатория, Кембридж, Англия) знание особенностей колебательных состояний поверхности в этих условиях имеет фундаментальное значение для многих областей физики и химии поверхности, в особенности для гетерогенного катализа на металлах и сплавах, диэлектриках, полупроводниках и т. д.

В декабре 1979 г. в Кавендишской лаборатории было проведено совещание специалистов, использующих различные методы исследования колебательных спектров поверхности. Содержание рецензируемого тома основано на прочтенных на этом совещании лекциях специально приглашенных докладчиков. Во многих из них описаны экспериментальные методы, родившиеся внутри различных разделов физики (неупругое рассеяние нейтронов и медленных электронов, неупругое рассеяние молекулярных пучков, отражательная ИК-спектроскопия, спектроскопия поверхностных поляритонов, гигантское комбинационное рассеяние).

Естественно, что методы эти обладают различными возможностями. Однако они во многом дополняют друг друга, и их обсуждение в одной небольшой по объему книжке (184 с.) позволяет интересующимся (физикам, химикам и биологам) наиболее простым путем получить обширный объем информации о состоянии и перспективах развития целой области спектроскопии поверхности.

Опубликованные лекции ни в какой степени не являются исчерпывающими обзорами (это потребовало бы нескольких монографий). Они, тем не менее, являются прекрасными «гидами», позволяющими читателю легко понять и освоить физические принципы, лежащие в основе тех или иных экспериментальных методик и уверенно войти в обширный мир уже опубликованной, преимущественно журнальной, литературы. Книга отражает современное состояние исследований, и в ней обсуждаются даже такие методы (например, спектроскопия неупругого рассеяния молекулярных пучков (IMBS), спектроскопия поверхностных поляритонов (SPS), усиленное поверхностью ИКС молекулами на металле (SERS)), которые выходят из младенческого возраста и только сейчас превращаются в широко используемые в лабораторной практике. Обзоры написаны на высоком научном и педагогическом уровне, весьма тщательно и во многих случаях с большой заботой о читателе.

Напомним, что инфракрасная спектроскопия уже давно используется для идентификации типов связей в молекулях. Ее возможности, как известно, обусловлены тем, что каждая связь (например C—O, N—O и т. д.) имеет свою собственную так называемую характеристическую частоту, так что ИК спектр колебаний молекулы фактически несет в себе информацию и о ее структуре. Оказывается, что аналогичная информация может быть получена и в условиях, когда молекула адсорбирована на кристаллической поверхности. Так как характеристические частоты связей зависят от расположения адсорбированной молекулы (в частности, от того, с каким из атомов подложки эта

молекула связана), открываются пути анализа состояний (положения, ориентации) адатомов на поверхности. При этом распределение интенсивностей по спектру дает возможность судить также и о концентрациях тех или иных адсорбированных молекул.

Традиционными и наиболее простыми методами определения колебательных частот молекул в объеме были и остаются методы, основанные на анализе ИК спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния. Когда же речь идет о молекулах, адсорбированных на поверхности конденсированной среды, использование упомянутых методов наталкивается, главным образом, на чисто технические трудности. Эти трудности связаны с относительно малым числом молекул, которые могут разместиться на поверхности, и именно по пути их преодоления идет развитие многих новых методик.

Гл. 2 и 3 посвящены обсуждению теоретических проблем, возникающих при интерпретации энергетических и угловых спектров неупругого отражения медленных электронов (первая энергия электрона  $E$  порядка эВ). Монохроматический пучок таких электронов проектируется под заданным углом на поверхность, содержащую адсорбированные молекулы, и затем с разрешением 2–10 мэВ анализируется спектр и угловое распределение отраженных от поверхности электронов. (Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)). В гл. 2 (M.D. Newns) излагаются результаты теории EELS на адсорбированных молекулах в дипольном приближении. В гл. 3 (R.F. Willis) содержится обзор теорий EELS, в которых наряду с дальнодействующей частью рассеивающего электрона потенциала принимается во внимание также и короткодействие. Подробно обсуждаются особенности угловых распределений рассеянных электронов в том случае, когда энергия налетающего электрона отвечает резонансу с автоионизационным связанным состоянием электрона + адатом (компаунд – состояние), отвечающее основному состоянию отрицательного иона. Такие резонансы в газовой фазе хорошо изучены. В обсуждаемом случае их роль также весьма велика: налетающий электрон на некоторое время захватывается в связанное с адатомом состояние, при этом резко возрастает сечение неупругого рассеяния, а угловая зависимость рассеянных электронов оказывается непосредственно связанной с симметрией состояния отрицательного иона.

Весьма интересен анализ ситуаций, возникающих в таких условиях, когда необходим учет обусловленных наличием сил изображения так называемых ридберговских состояний электрона. При захвате в одно из таких состояний образуется поверхностная электронная волна, и сечение неупругого рассеяния на колебаниях адсорбата резко возрастает. Этот экспериментально наблюдаемый эффект усиления сечения аналогичен влиянию упоминавшихся выше резонансов отрицательного иона. У нас нет здесь возможности сколько-нибудь подробно даже упомянуть о всех интересных эффектах или замечаниях, содержащихся в гл. 3. В целом она содержит довольно полное и глубокое изложение проблемы, конечно же значительно выходящее за рамки обычной лекции.

Адсорбированный монослой модифицирует спектр поверхностных фонопов и может приводить к появлению новых локализованных или резонансных состояний. Этот эффект применительно к оптическим фонопам и в гармоническом приближении обсуждается в гл. 4. (L. Dobrzynski, G. Allan, B. Djafari-Rouhani and B.K. Agrawal). Подробно рассматривается случай водорода на (001) поверхности вольфрама и кислорода на (111) поверхности никеля. Эта область динамики поверхности теснейшим образом связана с фазовыми переходами в адсорбированных монослоях.

Гл. 5 посвящена известному методу спектроскопии неупругого туннелирования электронов (Inelastic Electron Tunelling Spectroscopy (IETS), автор — D.G. Walmsley). В этом обзоре обсуждаются основы метода, его чувствительность и зависимость от степени поверхностного покрытия. На ряде примеров продемонстрированы возможности метода и проведено его сопоставление с методом EELS, а также с методами ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Неупругое отражение молекулярных пучков от поверхности лежит в настоящее время в основе еще одного метода изучения колебательных спектров поверхности (Inelastic Molecular Beam Scattering — IMBS). Метод IMBS делает лишь свои первые шаги, и полученные здесь результаты весьма малоисчисленны. Тем не менее перспективность метода не вызывает сомнений; его обсуждению в книге посвящена гл. 6 (B. Feuerbach). В рассматриваемой главе обсуждаются особенности кинематики рассеяния от поверхности, принципиальные схемы экспериментальных установок, особенности источников и детекторов пучков, правила отбора и многие другие существенные детали метода. Среди обсуждаемых уже полученных экспериментальных результатов большое впечатление оставляет изученная в самое последнее время с помощью пучков Не дисперсионная кривая релеевских волн на (100) поверхности LiF (G. Brusdeylins et al., 1979). Эта содержательная глава заканчивается обзором тенденций развития метода и обсуждением нерешенных проблем.

В гл. 7 (C.J. Wright) обсуждаются результаты исследований колебаний адатомов методом рассеяния нейтронов. Так как нейтроны сравнительно слабо взаимодействуют с ядрами, они, как уже говорилось, обычно используются для изучения спектров объемных возбуждений. Тем не менее этот метод позволяет получать ценную информацию об адатомах в тех случаях, когда удается приготовить образцы с большой эффек-

тивной площадью (типа прессованных порошков) или же при легировании их поверхности сильно рассеивающим нейтронами водородом.

Гл. 8 (P. Hollins, J. Pritchard) посвящена одному из наиболее старых методов изучения колебаний атомов, а именно методу оптической ИК спектроскопии, в котором измеряются спектры отраженного света (Reflection Absorption Infrared Spectroscopy — RAIRS). В этой главе рассмотрены наиболее принципиальные вопросы, возникающие при постановке экспериментальных исследований, а также при интерпретации их результатов. Очень подробно обсуждаются условия оптимизации эксперимента. Главная экспериментальная проблема состоит в необходимости измерить обусловленное монослоем очень слабое поглощение света (уровень этого поглощения примерно в 1000 раз меньше уровня, имеющего место в обычных экспериментах с ИК излучением). Поэтому приходится использовать, в основном, различного рода модуляционные методы (частотную или поляризационную модуляцию) и в первую очередь исследовать атомы, которым отвечают достаточно большие силы осцилляторов. В этом смысле удобной модельной системой оказались монослои CO на меди. Этот случай подробно обсуждается в книге и именно с имеющимися здесь измеренными спектрами, включая спектры для изотопических смесей  $^{12}\text{CO}$  —  $^{13}\text{CO}$ , сравниваются результаты теории. В существующий в настоящее время теории коллективных оптических колебаний в монослоях приходится принимать во внимание поправку на действующее поле, вызванные силами электростатического изображения сдвиги частот колебаний, экранировку металлом взаимодействий между атомами, эффекты хемосорбции и островковую структуру пленки. Не все проблемы интерпретации эксперимента в настоящее время решены, и авторы обзора убедительно разъясняют принципиальную важность возникающих при этом вопросов. К этой же главе примыкает небольшое сообщение (D.A. King, гл. 2), в котором проводится анализ ИК спектров отражения от монослоев  $^{12}\text{CO}$  —  $^{13}\text{CO}$  на монокристалле платины.

Несколько лет назад в ряде работ был обнаружен эффект гигантского усиления сечения комбинационного рассеяния света (КРС) молекулами адсорбированными на огрубленных поверхностях металлов. Этот эффект многократно наблюдался на серебре, меди и золоте. Оказалось, что интенсивность КРС на одну адмолекулу примерно в  $10^6$  раз больше соответствующей интенсивности в неактивном растворителе и именно это обстоятельство позволило зафиксировать колебательные спектры монослоев многих молекул. Явление вызвало большой интерес и сейчас его исследованию уже посвящено огромное количество экспериментальных и теоретических работ. Метод этот используется для изучения колебаний атомов; обсуждению возникающих при этом вопросов посвящена девятая глава монографии (J.A. Greighton).

В десятой главе (N. Sheppard) на ряде важных примеров ( $\text{H}_2$ , CO,  $\text{N}_2$  и NO) обсуждается вопрос о том, в какой мере и каким образом можно судить о характеристических частотах этих молекул в условиях хемосорбции на металле, а также об их структуре, на основе знания соответствующих характеристических частот и структуры моноатомных и двухатомных лигандов в соответствующих комплексах с металлом. Эта глава в значительной мере отражает химическую проблематику. Она, тем не менее, весьма уместна, поскольку позволяет физикам более глубоко осознать значение колебательной спектроскопии адсорбатов для физики и химии поверхности.

Заканчивая на этом рассказ о 15-м томе Шпрингеровской серии по химической физике, подчеркнем, что хотя этот том был посвящен только колебательной спектроскопии адсорбатов, в нем оказался затронутым очень широкий круг фундаментальных проблем. Их наличие не является удивительным. Оно лишь отражает те большие и не-предсказуемые потенциальные возможности, которыми обладает наука о поверхности конденсированных сред.

B. M. Агранович