

УДК 537.311.31

©1993

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК

В.Н.Богомолов

Рассмотрена физическая модель переходного слоя металл–диэлектрик с использованием экспериментальных данных о капиллярных явлениях в ультратонких каналах и модели ван-дер-ваальсовой связи как слабого эксимерного взаимодействия за счет флуктуаций. Полученная модель слоя сравнивается с его термодинамической схемой. Обсуждаются энергетика взаимодействия металл–диэлектрик в ряде практических случаев, механизм катализа с участием эксимерных состояний, индуцируемых катализатором.

Микроскопическая структура межфазных областей и взаимодействий во многих случаях весьма труднодоступна для экспериментального исследования, поскольку переходные слои между фазами могут быть чрезвычайно тонкими. Переходные межфазные слои — один из наиболее распространенных объектов, от свойств которых зависят гетерогенные равновесия, скорости химических реакций и катализ, геологические процессы, морфогенез и обменные процессы в живой природе, работа многих приборов твердотельной электроники и их стабильность и т.п.

Первоначально в термодинамике Гиббса вводилась просто математическая разделяющая фазы поверхность. В случае искривления межфазной границы разделяющая поверхность становилась такой поверхностью натяжения, для которой межфазное поверхностное натяжение $\sigma_{то}$, межфазное давление P и радиус кривизны r связаны уравнением Лапласа $2\sigma_{то} = Pr$. Для устранения расходимости градиентов была введена такая толщина слоя, на которой свойства изменяются относительно плавно. Возникла проблема исследования этого переходного слоя как самостоятельного физического объекта, для которого характерным размером является атомный диаметр, а эффективная толщина слоя h есть параметр состояния. Например, в однофазной системе в случае сферической поверхности этот слой проявляется в зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны $\sigma(r) \simeq \sigma_0(1 - 2\delta_{po}/r)$. В этом случае поверхность натяжения не совпадает с эквимолекулярной разделяющей поверхностью, а параметр δ_{po} — длина Толмена — есть разность их радиусов кривизны (рис. 1,а) [1].

Наиболее простым случаем взаимодействия двух фаз является, по видимому, контакт жидкий металл–диэлектрик. Механизмы межфазного взаимодействия этого типа могут проявляться при адсорбции и катализе, при гетерогенных равновесиях, в электрокапиллярных эффектах, в композитах, в микроэлектронике и т.п.

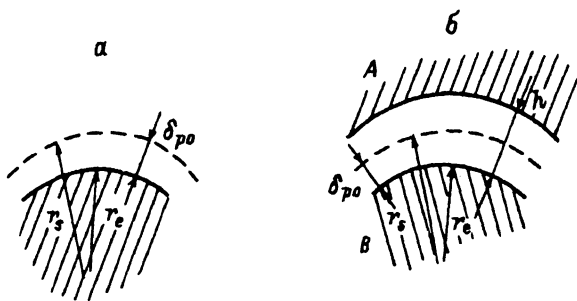


Рис. 1. Термодинамическое представление границы металл-вакуум (а) и слоя между фазами А и В (б).

Наиболее отчетливо межфазные эффекты проявляются в высокодисперсных системах. Макросистемами с почти предельно развитыми поверхностями являются цеолиты. Так, у цеолитов А и X поверхность внутренних каналов достигает $1.5 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, а стенки между каналами почти мономолекулярны. Поверхность каналов не содержит оборванных связей в отличие от поверхностей, получаемых механическими методами. Изучение взаимодействия таких "эталонных" молекулярных поверхностей с поверхностями металлов, впервые начатое с публикаций в настоящем журнале [2,3], позволило установить ряд факторов, объяснение которых можно предложить в настоящее время. Так, между стенкой канала и поверхностью металла имеется зазор $h \simeq (1.2 \div 1.5) \text{ \AA}$ [2,3]. Смачивающие жидкости (вода) заполняют каналы полностью в соответствии с их кристаллографическим объемом. Измерена энергия взаимодействия металла со стенками в зависимости от величины поверхностной энергии металла [4].

Формальная термодинамика гетерогенных систем не зависит от характера взаимодействия фаз, но и не может дать ответа на вопросы о микроструктуре локальных взаимодействий и микропараметрах контактного слоя, как, например, о длине Толмена и толщине переходного слоя. В рамках термодинамики эта задача до сих пор не решена [1,5]. Именно поэтому физический подход к проблеме межфазных переходных слоев представляется оправданным.

Поверхность металла

Простейшим примером является задача о величине и знаке собственной длины Толмена, которая в виде параметра δ_{po} входит в приведенную выше формулу Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа для поверхностного натяжения капли. Физическим вариантом этой задачи является вопрос об энергетической структуре поверхности металла в сторону вакуума (при $T = 0$). Реально длина Толмена могла бы проявиться в зависимости поверхностного натяжения капли от ее радиуса. Но до сих пор обнаружить это экспериментально не удается. Нет даже надежных данных о знаке δ_{po} , определяющем, в какую сторону изменится σ при изменении r [1]. Для физики этот вопрос приобретает актуальность в связи с нарастающим интересом к ультрадисперсным объектам.

В термодинамике ГТКБ параметр $\delta_{po} = r_e - r_s$. Для однофазной системы металл-вакуум ($T = 0$) эта ситуация показана на рис. 1, а. Бла-

годаря хорошо известной универсальности термодинамики можно с уверенностью утверждать, что около поверхности металла должен иметься какой-то слой. Реальное его существование и конкретное расположение относительно поверхности зависят от чисто экспериментального факта наличия или отсутствия роста или падения поверхностного натяжения с изменением диаметра капли. Таких экспериментальных данных до сих пор нет из-за малости δ_{po} . Ее оценку, однако, можно сделать из простых физических соображений. Из формулы ГТКБ и уравнения Лапласа следует, что $\delta_{po} \approx -d\sigma/dP$. Для оценки ее знака и масштаба достаточно записать зависимость поверхностного натяжения от межатомных расстояний в виде $\sigma \sim a^{-n}$ и использовать то обстоятельство, что величина энтропии поверхности $d\sigma/dT = \delta_T$ хорошо известна экспериментально. После простых преобразований можно получить

$$d\sigma/dP = n\sigma\kappa/3,$$

$$d\sigma/dT = -n\sigma\beta/3,$$

$$\delta_{po} = -(\kappa/\beta)\delta_T,$$

где κ и β — объемные сжимаемость и коэффициент теплового расширения. Используя табличные значения для δ_T , можно получить $n \approx 6$, а $\delta_{po} \approx -2\sigma\kappa \approx -(0.2 \div 0.6) \text{ \AA} < 0$. Столь же слабо изменяется по большому ряду металлов и δ_T .

Таким образом, поверхностное натяжение свободной капли металла с уменьшением диаметра растет, хотя и чрезвычайно слабо. Чисто термодинамические соображения позволили установить реальность существования над поверхностью металла слоя δ_{po} , но вопрос о его физической структуре остается открытым. Можно лишь обратить внимание на то, что масштаб δ_{po} соответствует только расщеплению по радиусу атомных орбиталей [6]. В сторону вакуума выходят орбитали возбужденных состояний. Экспериментально эта величина доступна, по-видимому, только спектроскопии.

В случае уменьшения диаметра капли может начаться квантование энергии кластера и над поверхностью этой атомоподобной квантовой ямы, диаметр которой определяется по диаметру занятых орбиталей основного состояния, будут раздвигаться уровни возбужденных состояний, переходящие в пределе малых диаметров в уровни свободного атома.

Когда в такой объект вносится возмущение, изменению энергии будет отвечать и увеличение диаметра, если его определять, например, по положению главного максимума электронной функции распределения [6]. Формально вещество из атомов в возбужденном состоянии (эксимеров) имело бы больший объем, чем вещество из атомов в основном состоянии. Это соображение относится и к поверхности. При взаимодействии поверхностей фаз A и B их границы отодвинуты в соответствии с энергией взаимодействия и образуется переходный слой h . В термодинамике эта ситуация изображается так, как показана на рис. 1,б.

В каналах цеолита диаметром $\sim 10 \text{ \AA}$, заполненных металлом, образуется сплошная трехмерная подрешетка металла, поверхность которого определена с точностью до δ_{po} . Малость δ_{po} — благоприятное обстоятельство при использовании поверхности металла как зонда для изучения поверхности диэлектрика, поскольку экспериментальное значение зазора h около 1.5 \AA .

Поверхность диэлектрика

Слабое взаимодействие жидких металлов с диэлектриками проявляется в смачивании (адгезии). Поверхностные энергии сред (σ_T — твердого тела, σ_o — жидкости, σ_{po} — межфазной, σ_{co} — адгезии), краевой угол α и межфазное давление P_k связаны уравнениями Юнга, Дюпре и Лапласа:

$$\sigma_T = \sigma_{To} + \sigma_o \cos \alpha,$$

$$\sigma_{co} = \sigma_o + \sigma_T - \sigma_{To},$$

$$\sigma_k = \sigma_o - \sigma_{co} = \sigma_o \cos \alpha = P_k r / 2.$$

Для жидкостей при низких температурах по сравнению с критическими полная поверхностная энергия только слегка превышает свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение). Это отличие связано с энтропийным вкладом $Td\sigma/dT$. Для твердых тел появляется вклад от поверхностных напряжений.

Для случая ван-дер-ваальсовых взаимодействий Джирифалко и Гуд [7] распространили соотношение Бергло для констант взаимодействия молекул O и T: $C_{от} = \sqrt{C_{oo}C_{tt}}$ на случай взаимодействия поверхностей двух фаз и для энергии адгезии получили выражение

$$\sigma_{co} = 2M\sqrt{\sigma_o\sigma_T} = \sigma_o' + \sigma_T - \sigma_{To},$$

$$M = 4r_o r_T / (r_o + r_T)^2,$$

где $r_{o,T}$ — средние радиусы частиц в двух фазах.

В случае ковалентных связей выражение, аналогичное соотношению Бергло, ранее использовалось Полингом для построения шкалы электроотрицательностей [8].

Поверхностную энергию, соответствующую твердому телу σ_T , можно определить по контактному углу, либо измеренному непосредственно, либо полученному через капиллярное давление P_k , используя затем формулу ДГ. Ряд таких измерений (используя наблюдение контактного угла) для контакта ртути с телами различной химической природы выполнен в [7]. Другой случай контакта различных металлов с поверхностным натяжением от 100 до 700 эрг/см², но с одним и тем же диэлектриком — цеолитом — исследован в [4]. Этот вариант обладает тем отличием, что определяемая неизвестная величина поверхностной энергии твердого тела остается все время одной и той же, тогда как в первом случае получается набор значений δ_T от нескольких единиц до нескольких десятков эрг/см².

На рис. 2 построены данные по адгезии σ_{co} для ряда жидких металлов и цеолита (точки), полученные путем пересчета данных работы [4] с использованием приведенных выше соотношений. Использование капиллярных каналов в цеолите позволяет получить достаточно объективные данные о смачивании диэлектрика металлом, так как внутренняя поверхность каналов в определенном смысле идеальна, поскольку не содержит оборванных связей. Ее собственная поверхностная энергия, полученная путем калориметрии, около 900 эрг/см². Близкая величина получается и при ее оценке по формуле ДГ и теплоте смачивания водой, равной

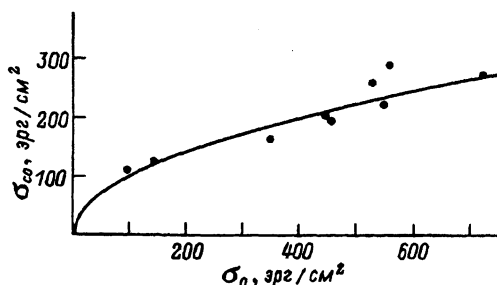


Рис. 2. Зависимость σ_{co} энергии адгезии металлов к цеолиту от величины поверхностного натяжения металлов σ_0 (точки).

Сплошная линия отвечает формуле $\sigma_{co} = 2\sqrt{\sigma_0\sigma_T}$ при $\sigma_T = 25$ эрг/см².

примерно 300 эрг/см². И для такого типа взаимодействия соотношение Бертолю оказывается справедливым.

Сплошная линия на рис. 2 построена по формуле $\sigma_{co} = 2\sqrt{\sigma_0\sigma_T}$ при $\sigma_T = 25$ эрг/см². Эта зависимость удовлетворительно соответствует экспериментальным данным по адгезии жидких металлов к диэлектрику, а величина σ_T того же порядка, что и полученная в [7].

Различие между величиной собственной поверхностной энергии (900 эрг/см²) и полученной из данных по адгезии металлов (25 эрг/см²) говорит о совершенно различных микроскопических механизмах адгезии жидкостей типа воды и металлических жидкостей, хотя их энергии адгезии одного порядка. Такое различие отмечалось и ранее и объяснялось наличием в поверхностной энергии вкладов, не эффективных при межфазном взаимодействии [9]. Однако в опытах с цеолитными капиллярами различие проявляется и в степени заполнения каналов жидкостью. Вода занимает практически весь объем каналов, тогда как жидкие металлы — только около половины за счет появления в этом случае зазора $h \approx 1.5 \text{ \AA}$ [4]. Зазор этот мог стать заметным только в капиллярах атомных диаметров. Учет этого обстоятельства позволяет предложить иную интерпретацию различия в поверхностных энергиях диэлектрика.

Металл своим возмущающим действием изолируется от прямого контакта с собственной поверхностью диэлектрика и не доходит до нее на h . Можно предположить, что на поверхности диэлектрика флуктуационно возникают возбужденные состояния, радиусы которых на h (Å) выходят за границу поверхности диэлектрика в основном состоянии (рис. 3, а). Над поверхностью диэлектрика возникает редкая сетка эксимерных состояний со средней электронной концентрацией $X < 1$ на атом и поверхностной энергией σ_T . Взаимодействие с ними металла определяет, с одной стороны, адгезию, а с другой — изолирует металл от прямого контакта с высокоэнергетической поверхностью диэлектрика. Это типичный случай ван-дер-ваальсова взаимодействия, когда ВВ равновесные расстояния оказываются больше радиусов атомов и обычно определяются потенциалом (6–12) Леннарда-Джонса.

Эталонным объектом ВВ взаимодействия являются конденсированные инертные газы. ВВ радиусы атомов ИГ близки к радиусам орбиталей их возбужденных состояний и к радиусам атомов соответствующих им щелочных металлов. Как известно, плотности жидких ИГ близки к плотностям соответствующих им щелочных металлов. Например, атом натрия — это $[\text{Ne}]^{+1} 3s^{-1}$, а атом неона в возбужденном состоянии имеет конфигурацию, близкую к этой, но с “дыркой” в оболочке $\text{Ne}^{+1} 3p^{-1}$.

Если считать ВВ радиусы радиусами орбиталей возбужденных состояний, то свойства конденсата таких атомов будут зависеть от времени

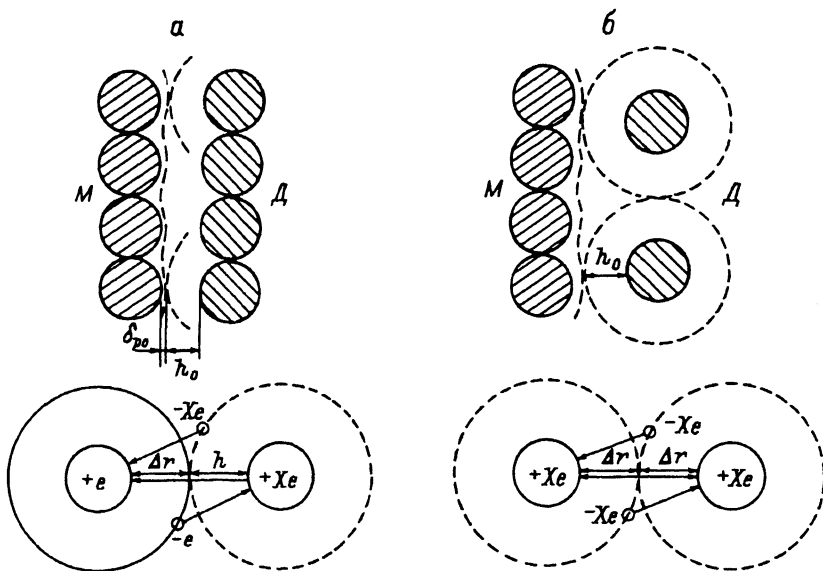


Рис. 3. Схематическое изображение границы раздела металл-диэлектрик и взаимодействий металла с диэлектриком (а) и металл-ВВ конденсат и взаимодействий молекул в ВВ конденсате (б).

жизни возбужденных состояний или от их средней концентрации X . Для ИГ времена жизни порядка 10^{-10} с. Если, однако, каким-либо способом поддерживать высокую концентрацию X , то конденсат таких атомов мог бы считаться хотя бы приближенно эксимерным p -аналогом щелочного металла. При уменьшении времени жизни возбужденных состояний или средней энергии возмущения, имеющего статистический характер, будет падать их средняя концентрация X , возбуждения будут локализоваться и конденсат должен будет перейти в ВВ диэлектрик. При этом энергия связи тоже будет падать.

Переход атомов в возбужденное состояние зависит как от энергии перехода ΔE , так и от средней энергии возмущения ε , действующего в системе. При флуктуационном характере возмущения заполнение возбужденных состояний X можно выразить через фактор, аналогичный больцмановскому $\exp(-\Delta E/\varepsilon)$.

Поэтому конденсирование ИГ можно считать слабыми эксимерными аналогами щелочных металлов (флуктуационное заполнение орбиталей возбужденных состояний $X < 1$). Как и для простых металлов, их энергия связи $q \simeq C_1 e^2 X^2 / r_{\text{ВВ}}$, но, кроме зависимости от межатомного расстояния, имеется зависимость и от X . Заполнение орбиталей возбужденного состояния экспоненциально зависит от разницы энергий и радиусов возбужденного и основного состояний ΔE и Δr через отношение ΔE к кулоновскому возмущению $Ae^2/2\Delta r + Be^2 X/\Delta r = e^2(A+2BX)/2\Delta r = e^2 Z_k/2\Delta r$ (рис. 3,б). Поэтому приблизительно заполнение $X \simeq \exp(-\Delta E 2\Delta r / e^2 Z_k)$, а $q_k \simeq C_1 (e^2 / r_{\text{ВВ}}) \exp(-\Delta E 4\Delta r / e^2 Z_k)$. Поверхностная энергия и энергия конденсации связаны [9]. Поэтому $\sigma_{\text{ВВ}} = C_2 e^2 X^2 / r_{\text{ВВ}}$. В рассматриваемой модели ВВ взаимодействия как флуктуационной эксимерной связи металлического типа энергия адгезии на контакте металл-диэлектрик легко

вычисляется из схематического рис. 3,а

$$\sigma_{co} = C_3(-e)(eX) + C_4(e)(-eX) = 2C_5e^2X = 2\sqrt{C_6e^2C_7e^2X^2} = 2C_8\sqrt{\sigma_o\sigma_{вв}}.$$

Таким образом, в эксимерной модели ВВ взаимодействия металл-диэлектрик выражения для поверхностной энергии автоматически удовлетворяют соотношению Бертло. При этом поверхностная энергия частично заполненных поверхностных возбужденных состояний твердого тела соответствует некоторому эквивалентному ВВ конденсату с эквивалентными параметрами $\sigma_{вв} = C_2e^eX^2/r_{вв}$, ΔE_k и $\Delta r_k \simeq h \simeq 1.5 \text{ \AA}$ (рис. 3,б). Таким эквивалентным конденсатом могут быть ИГ. По ряду Ne-He величина h изменяется от 1.2 до 1.4 \AA , а поверхностная энергия 25 эрг/см² близка к поверхностной энергии Кг, для которого $\Delta E = 9.92 \text{ эВ}$. Только энергии такого масштаба могут эффективно влиять на энергию взаимодействия металл-диэлектрик путем изменения величины X и приводить к химическим реакциям, что, например, может влиять на радиационную стойкость контактов.

Для межфазной энергии $\sigma_{то}$ из приведенных выше соотношений можно получить $\sqrt{\sigma_{то}} = \sqrt{\sigma_o} - \sqrt{\sigma_{т}}$, что для эксимерной модели означает, что $X_{то} = X_o - X_{т}$: межфазная поверхностная энергия определяется просто разностью электронных концентраций поверхности металла и поверхности возбужденных состояний диэлектрика.

Термодинамическая картина межфазного переходного слоя (рис. 1,б) и картина физической модели контакта металл-диэлектрик соответствуют друг другу. Если отождествлять зазор $h_0 = h - \delta_{po}$ с межфазной длиной Толмена δ_{co} , то для диэлектрика она больше, чем δ_{po} металла, и имеет противоположный знак, что отвечает уменьшению межфазной энергии с ростом кривизны или межфазного давления. При больших давлениях или малых радиусах энергетическая граница между фазами может исчезать. Простой расчет дает

$$\delta_{co} = -d\sigma_{то}/dP_k = d\sigma_{co}/dP_k = \Phi(\Delta E, h)\sigma_{co}\kappa_h \simeq h$$

при $\Delta E \simeq 10 \text{ эВ}$ и при сжимаемости зазора $\kappa_h \simeq 5 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$ [4]. И в этом случае формулы эксимерной модели дают разумные выражения.

Рассматриваемая эксимерная модель ВВ взаимодействия приводит и к ряду других выводов относительно контакта металл-диэлектрик. Наличие в кулоновском возмущении членов, зависящих от X , определяет возможность появления неустойчивости относительно X в системе возбужденных состояний при определенном соотношении параметров. Уравнение

$$(A + 2BX) \ln X = -2\Delta E \Delta r / e^2 = -\gamma$$

в координатах $X - \gamma$ имеет график, похожий на кривые ВВ для реальных газов (рис. 4). Численные оценки теплот конденсации ИГ, Н₂, N₂, СО дают значения, близкие к их опытным величинам при A и B порядка 1, тогда как точка неустойчивости (при $B = 1$) появляется при $A = 2/e^2 \simeq 1/37$. К такой неустойчивости, однако, близок кислород, для получения правильной теплоты конденсации которого требуется положить $A = 1/3.6$. В контакте с металлическими поверхностями величина $Z(X)$ модифицируется, но эта неустойчивость может быть причиной перехода физической адсорбции в хемосорбцию и высокой химической активности кислорода.

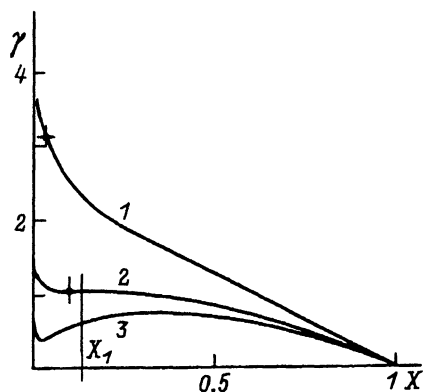


Рис. 4. График зависимости $Z(X) \ln X = -\gamma$ при $B = 1$ и различных значениях A .

$A = 1.09$ (1), $1/3.6$ (2), $1/20$ (3). Точками отмечены параметры H_2 (кривая 1) и O_2 (кривая 2). X_1 — положение точки появления экстремума.

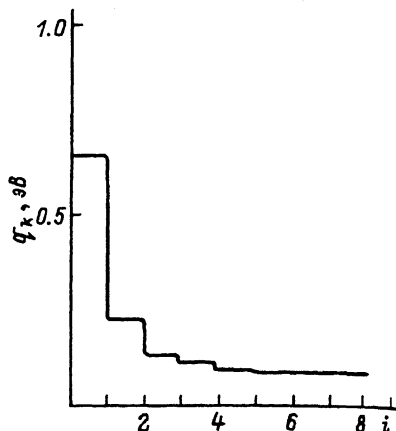


Рис. 5. Расчетные значения по-слойных теплот конденсации на металл слоев атомов Кг.

Энергия, соответствующая теплоте конденсации жидкого криптона, достигается практически после четвертого слоя.

В отличие от остальных перечисленных газов кислород обладает магнитным моментом. Магнитные моменты имеются у молекул серы, оксидов азота. Можно отметить, что эти элементы часто встречаются в соединениях, обладающих фазовыми переходами, особенно при участии металлов с переменной валентностью.

В случае контакта металл-диэлектрик индуцированная металлом электронная плотность X_1 в слое атомов, прилегающих к металлу, в соответствии с возмущением $A_1 e^2 / (\Delta r + h) + B_1 e^2 X / h$ выше, чем во втором слое X_2 , которая определяется возмущением $A_2 e^2 / 2h + B_2 e^2 X_2 / h$ и т.д., пока X_i не станет равно предельной величине X_k для массивного конденсата. Лестнице эксимерных состояний атомов будет соответствовать лестница энергий связи или теплот адсорбции по слоям. Расчет теплот адсорбции Кг на одновалентном металле (рис. 5) дает четыре отчетливых ступеньки в соответствии с четырьмя наблюдаемыми экспериментально ступеньками на изотермах адсорбции Кг на графите [10]. Число отчетливых ступенек зависит от параметров вещества. Например, для кислорода таких ступенек шесть. Вопрос о существовании каких-то сил или возбужденных состояний нового типа, способных к специфическому взаимодействию на довольно большие расстояния путем передачи возмущений от молекулы к молекуле, обсуждается уже давно, поскольку накоплен обширный экспериментальный материал [9].

Физика контакта металл-диэлектрик имеет прямое отношение и к проблеме катализа — протеканию химических реакций в области слоев, адсорбированных на электронно-насыщенных поверхностях, или в самом контактном слое. Большие значения X , индуцируемые металлом, приводят к высоким значениям энергий взаимодействия в слоях, что отвечает большим эквивалентным давлениям при высоких температурах и больших временах удержания реагентов в таком адсорбционном реакторе, где вещества находятся в состоянии слабых эксимеров.

Взаимодействие металл-диэлектрик может играть важную роль в капиллярной энергетике. Капиллярные явления могут быть использованы для создания эффективных аккумуляторов непосредственно механической энергии с энергоемкостями до 200 кдж/л и мощностями до 20 квт/л [2,4]. Толщина межфазного слоя, полученная из капиллярных эффектов, хорошо соответствует величине, вычисленной из электрокапиллярных экспериментов [11]. Межфазная емкость в этом случае около 30 микрофарад/см², поэтому при использовании материалов типа цеолитов можно получить до 400 фарад/см³. Емкость такого сверхконденсатора практически уже соответствует емкости электрохимических аккумуляторов (около 200 кдж/л), но заряд и разряд таких устройств не должен сопровождаться химическими процессами, ограничивающими сроки службы химических аккумуляторов.

Явления на контактах играют важную роль в микро- и наноэлектронике. Столь высокие энергии взаимодействия даже простых металлов с диэлектриками, как и те, что приведены на рис. 2, могут существенно изменять свойства приповерхностных областей и металла, и диэлектрика. При уменьшении размеров электронных структур их свойства могут начать зависеть не только от обычных размерных эффектов, но и от перехода приконтактных областей в эксимерное состояние [12].

Таким образом, эксперименты с капиллярами атомных диаметров позволили сформулировать модель межфазного слоя металл-диэлектрик, соответствующую термодинамической схеме этого слоя. Определены длины Толмена металла и диэлектрика, установлена их связь с энтропией поверхности, а сами они интерпретированы как пространственные расщепления поверхностных уровней. ВВ взаимодействие металл-диэлектрик представлено как взаимодействие металлического типа через уровни возбужденных состояний поверхности, заполнение которых носит флуктуационный характер и индуцируется сближением металла с диэлектриком. В такой модели параметры контакта металл-диэлектрик: адгезия, собственная поверхностная энергия, межфазная энергия, толщины межфазных слоев и энергии электронных переходов соответствуют экспериментальным данным. Выявлена возможность появления неустойчивостей в системе возбужденных состояний в слоях металл-диэлектрик.

Обсуждены ряд возможных практических применений ультрадисперсных систем металл-диэлектрик и механизм катализа через эксимерные состояния, индуцируемые катализатором.

Список литературы

- [1] Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 395 с.
- [2] Богомолов В.Н. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 815-823; 1972. Т. 14 № 4. С. 1228-1230.
- [3] Богомолов В.Н., Задорожный А.И. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1652-1654.
- [4] Богомолов В.Н. // ЖТФ. 1992. Т. 62. № 1. С. 152-157; Поверхность. 1992 (в печати).
- [5] Де Жен П. // УФН. 1987. Т. 151. № 4. С. 619-681.
- [6] Waber J.T., Cromer D.T. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 12. P. 4116-4123.
- [7] Girifalco L.A., Good P. // J. Phys. Chem. 1975. V. 61. № 7. P. 904-907. 1960. V. 64. N 5. P. 561-565.
- [8] Лей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1971. 119 с.
- [9] Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 252 с.

- [10] Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 270 с.
[11] Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Госхимиздат, 1959. 321 с.
[12] Богомолов В.Н. // Препринт ЛФТИ. 1991. № 1536. 19 с.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
27 марта 1992 г.
В окончательной редакции
19 октября 1992 г.

