

06; 11

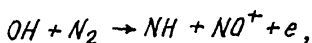
© 1993

РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИЗА, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

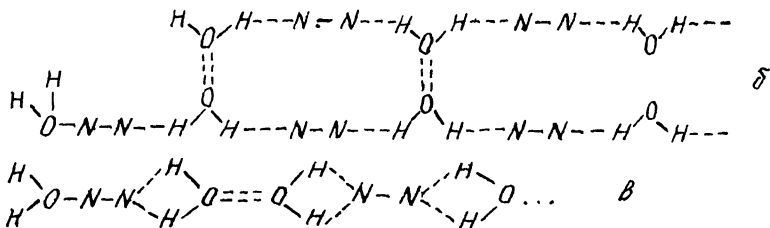
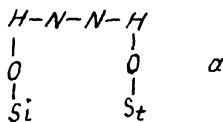
Б.М. Т р а х б р о т, Л.И. Е л и г у л а ш в и л и

В работе [1] методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии показано, что на поверхности кристалла кремния осуществляется при 100 К физическая адсорбция молекул H_2O . На основании же анализа ИК-спектров пропускания обнаружено образование при 90–100 К радикалов NH , NH_2 и ионов NO^+ , H_2^- в результате взаимодействия молекул азота и воды на поверхностях (100) и (111) монокристаллов Si , а также на поверхности (100) монокристалла хлористого калия [2]. Реакции с образованием указанных радикалов и ионов протекают качественно одинаково на поверхности Si независимо от типа проводимости и концентрации носителей в образце и аналогично на поверхности KCl . Обнаружены водородные связи между радикалами, ионами, характер которых сильно изменяется при повышении температуры [2]. На основании того факта, что поглощение, за которое ответственны эти радикалы и ионы, исчезают при температурах, близких к комнатным, высказывается предположение, что происходит их десорбция.

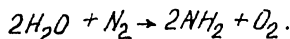
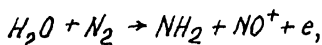
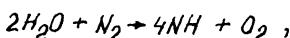
В данной работе проведен качественный анализ некоторых результатов работы [2]. Предложены возможные механизмы образования радикалов NH , NH_2 , ионов NO^+ с учетом того факта, что в одних и тех же условиях на поверхности полупроводника и диэлектрика протекают качественно одинаковые процессы. В работе [2] были предложены реакции:



Действительно, на поверхности кристалла Si имеются нейтральные группы OH , связанные с атомами кремния [3]. Поэтому можно предположить образование связей типа, представленного на рисунке, а. Что же касается кристалла KCl , то в процессе выращивания в нем образуются ионы замещения OH^- [4]. Образование на поверхности нейтральных OH -групп не зафиксировано. К тому же в работе [2] показано, что интенсивность образования радикалов увеличивается с ростом концентрации воды в парах азота. Поэтому более вероятными представляются следующие реакции:



а - возможная связь молекулы азота с группами OH , расположенными на поверхности кристалла кремния, б, в - предполагаемые водородные связи между молекулами воды и азота, возникающие при 90-100 К на поверхности кристаллов Si и KCl .



Механизм этих реакций представляется следующим. Молекулы воды и азота за счет водородных связей образуют цепочки, расположенные вдоль поверхности кристалла. Возникновению водородных связей между молекулами воды и азота способствуют их индукционные взаимодействия с локальными электрическими полями на поверхности кристалла. В результате этих взаимодействий, в частности, происходит деформация и ослабление внутримолекулярных связей в N_2 и H_2O . На рисунке, б и в представлены предполагаемые типы связей, возникающих на поверхности кристалла. Пунктиром обозначена водородная связь. Между атомами кислорода соседних молекул воды возникают обменные взаимодействия, обозначенные двойным пунктиром. В предложенных структурах должна иметь место полярная связь, в которой протон оттянут к атому азота. Это один из типов водородных связей, рассматриваемых в работе [5]. Структуры, представленные на рисунке, б и в должны быть неустойчивы.

Количественно оценить энергию индукционного взаимодействия практически невозможно даже в более простых задачах, чем данная, поскольку необходимо учитывать результат действия адсорби-

руемых молекул на адсорбент и действие поля адсорбента на адсорбируемые молекулы, изменение структуры поверхности под влиянием адсорбируемых молекул с учетом температуры образца. При этом необходимо принять во внимание тот факт, что вся система находится под воздействием широкого спектра электромагнитного излучения (инфракрасная и видимая области).

Энергия диссоциации свободной молекулы азота - 10 эВ, а молекулы H_2O - около 2,5 эВ [6]. Надо думать, что в предполагаемых структурах (рисунок, б и в) связь между атомами азота ослаблена в несколько раз относительно величины, характерной для свободной N_2 и может быть разорвана за счет поглощения соответствующего кванта электромагнитного излучения, в результате чего возникают молекулы O_2 , свободные радикалы NH , NH_2 и ионы NO^+ . Эти радикалы и ионы, образующие за счет Н-связи ассоциаты, наблюдались методом ИК-спектроскопии [2]. Индукционные силы взаимодействия удерживают их вблизи поверхности кристалла в концентрации, достаточной для их обнаружения данным методом. Повышение же температуры до комнатной оказывается достаточным для их испарения.

Изучение условий образования NH -групп и их способности принимать участие в Н-связях может оказаться полезным с точки зрения изучения возможных конфигураций белков.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] S c h m e i s s e r D. // Surface Sci. 1984. V. 147. N 1. P. 197-210.
- [2] Т р а х б р о т Б.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1662-1665.
- [3] А б р а м е н к о в А.Д., Ф о г е л ь Я.М., С т р и х а В.И., З а б а ш т а В.М. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 8. С. 2395-2396.
- [4] A n g e r J., F r i t z B. and L u t y F. // Z. Phys. 1963. V. 174. N 2. P. 240-244.
- [5] П и м е н т а л Дж., М а к-К л е л л а н О. // Водородная связь, М.: Мир. 1964. 462 с.
- [6] К р а с н о в К.С., Т и м о ш ж и н В.С., Д а н и л о в а Т.Г., К о н д о ж к о С.В. // Молекулярные постоянные неорганических соединений, Л., 1968. 253 с.

Поступило в Редакцию
2 марта 1993 г.